

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 22052

(13) С1

(46) 2018.08.30

(51) МПК

C 30B 29/28 (2006.01)

C 01F 7/02 (2006.01)

C 01F 17/00 (2006.01)

(54)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРОШКА ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ

(21) Номер заявки: а 20160193

(22) 2016.05.30

(43) 2017.12.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого" (ВУ)

(72) Авторы: Давыдова Ольга Владиславовна; Дробышевская Наталья Евгеньевна; Подденежный Евгений Николаевич; Бойко Андрей Андреевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого" (ВУ)

(56) ВУ 14779 С1, 2011.

ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н. и др. Физика и химия стекла. - 2011. - Т. 37. - № 5. - С. 697-701.

УРЕЦКАЯ О.В. и др. Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. - 2013. - № 3. - С. 50-57.

ДАНЧЕВСКАЯ М.Н. и др. Сверхкритические флюиды: Теория и практика. - 2010. - Т. 5. - № 4. - С. 90-105.

RU 2137867 С1, 1999.

US 7022262 В2, 2006.

CN 101113011 А, 2008.

CN 102229437 А, 2011.

CN 104326501 А, 2015.

(57)

Способ получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, включающий приготовление водного раствора смеси кристаллогидратов азотнокислых солей алюминия, иттрия и церия и гексаметилентетрамина, отличающийся тем, что кристаллогидраты азотнокислых солей иттрия, алюминия и церия берут в соотношении 1,0:1,65:0,043 соответственно, гексаметилентетрамин вводят в количестве 3,9 мас. % от общей массы кристаллогидратов азотнокислых солей, в водный раствор смеси дополнительно вводят карбамид в количестве 34,8 мас. % от общей массы кристаллогидратов азотнокислых солей, полученный водный раствор упаривают до состояния геля и осуществляют нагрев до начала термохимической реакции синтеза, производят обжиг полученного продукта при температуре 650 °С в течение 1 ч и после остывания полученную массу размалывают.

Изобретение относится к области получения высокодисперсных люминесцентных оксидных порошков, а именно наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием.

ВУ 22052 С1 2018.08.30

Известен способ производства оксидного порошка иттрий-алюминиевого граната путем горения, где используется смесь азотнокислых солей в водорастворимой аминокислоте - глицине $[\text{HOOCCH}_2\text{-NH}_2]$ [1]. Для осуществления процесса горения в качестве окислителей используются азотнокислые соли иттрия, алюминия и церия, а в качестве восстановителя - органическое соединение - аминокислота. Процесс получения включает формирование гомогенного прекурсора - водной смеси растворимой в воде соли металла (нитрата металла) и аминокислоты. Нитрат металла при нагреве и разложении дает кислород для горения аминокислоты. Обжиг промежуточного продукта на воздухе приводит к удалению органической фазы при горении, в результате чего формируется субмикронный порошок оксида металла. При прокаливании продукта при температуре 1000-1100 °С формируется тонкий порошок оксида с размерами частиц не более одного микрона, а именно с размерами от 20 до 1000 нм. Недостатком данного способа является то, что при горении часто происходит нарушение стехиометрии формируемого химического соединения, образование побочных продуктов синтеза в виде алюмоиттриевого перовскита и моноклинной фазы, а также широкий разброс размеров получаемых частиц в порошке от 20 до 1000 нм. Кроме того, недостатком являются большие затраты энергии, т.к. способ требует прокаливания получаемого продукта при температуре 1000-1100 °С в течение 6 ч.

Известен способ получения порошка иттрий-алюминиевого граната [2], в котором используется смесь азотнокислых солей иттрия, алюминия и церия и гидролизованного раствора поливинилового спирта (ПВС). Для осуществления процесса горения в качестве окислителей используются азотнокислые соли иттрия, алюминия и церия, а в качестве восстановителя - органическое соединение - поливиниловый спирт. Гидролизированный раствор ПВС был получен путем длительного перемешивания твердого ПВС в дистиллированной воде при температуре 68 °С. Количество ПВС в смеси с нитратами алюминия и иттрия было рассчитано таким образом, что мольное отношение катионов металлов было в четыре раза больше, чем отрицательно заряженных функциональных групп гидратированного ПВС. Смесь азотнокислых солей и ПВС в растворе затем нагревают до испарения растворителей на горячей плите, после чего в сосуде формируется аэрогель светлорыжевато-коричневого цвета. Во время перехода раствора в гель не было замечено образования осадка. Этот твердый гель был размолот в ступке и прокален на воздухе при температуре от 900 до 1100 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин. В результате получен агломерированный порошок иттрий-алюминиевого граната с размерами агломератов 10-20 мкм, состоящих из первичных частиц диаметром 50-100 нм. Недостатками этого способа являются сложность получения гидролизованного раствора ПВС и необходимость точного дозирования отношения количества катионов составляющих смесь азотнокислых солей и отрицательно заряженных функциональных групп ПВС, а также длительность процесса получения порошкообразного продукта (до 24 ч).

Известен способ получения порошка иттрий-алюминиевого граната с размерами частиц от 30 до 60 нм, легированного ионами редкоземельных элементов, с использованием термохимической реакции горения [3]. В качестве исходных компонентов применяются азотнокислые соли алюминия и иттрия в смеси с окисляющим и восстанавливающим реагентами. Процесс приготовления порошка заключается в следующем. Азотнокислые соли алюминия и иттрия растворяют в дистиллированной воде, в мольном отношении алюминия и иттрия, равном 3:5, добавляют к этой смеси окисляющий агент (нитрат аммония) и восстанавливающий агент (аланин), в соотношении 1,4-1,5 к соли иттрия, затем нагревают смесь до температуры 200-220 °С, при которой смесь загорается. Полученный порошок размалывают в планетарной мельнице и затем прокаливают при температуре 800-1000 °С на воздухе в течение времени, необходимого для формирования кубической фазы иттрий-алюминиевого граната. Для осуществления процесса горения в качестве окислителей используются азотнокислые соли иттрия, алюминия и церия, а в качестве восстановителя - органическое соединение - аланин. Недостатками процесса являются необходимость ис-

пользования точного дозирования компонентов (окислителя и восстановителя) для поддержания реакции горения, необходимость применения нагрева для запуска реакции горения на первой стадии (200-220 °С), необходимость прокаливания прекурсора при высокой температуре, необходимость размола порошка прекурсора перед операцией прокаливания, длительность всего процесса получения порошка иттрий-алюминиевого граната в связи с необходимостью процесса испарения воды до начала протекания реакции горения и процесса размола продукта реакции горения (24 ч); еще одним неблагоприятным фактором является опасность возникновения экзотермической реакции взрывного типа в связи с применением в качестве восстанавливающего агента нитрата аммония (селитры).

При получении порошка иттрий-алюминиевого граната методом окислительно-восстановительных реакций используется смесь азотнокислых солей иттрия, алюминия, церия и лимонной кислоты [4]. При их смешивании в течение 6 ч образуется гель, который разлагается при горении, начиная с 600 °С, и кристаллизуется, начиная с 800 °С, с образованием гексагональной фазы перовскита $YAlO_3$, которая полностью трансформируется в кубическую фазу граната $Y_3Al_5O_{12}$ при температуре 1000 °С и выше (900 °С - 6 ч, 1000 °С - 2 ч или более). Размол полученного порошка в аттриторе в течение 2 ч приводит к получению продукта - $Y_3Al_5O_{12}$ с размером частиц 0,55 мкм. Недостатками процесса являются необходимость длительного размола получаемого спека в аттриторе, необходимость дополнительного прокаливания прекурсора при высокой температуре, длительность всего процесса, которая составляет более 24 ч.

Известен процесс синтеза порошка иттрий-алюминиевого граната YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), легированного церием, через формирование комплекса азотнокислых солей с лимонной кислотой [5]. Для осуществления процесса горения в качестве окислителей используются азотнокислые соли иттрия, алюминия и церия, а в качестве восстановителя - органическое соединение - лимонная кислота. Формирование комплекса проходит через золь-гель процесс, с образованием вначале прозрачного золя, затем геля при температуре 80 °С, который после сушки при 120 °С в течение 12 ч превращается в ксерогель, который подвергается горению при температуре 240 °С с получением вспененного прекурсора. Прекурсор затем извлекается, размалывается и прокаливается вначале при температуре 700 °С в течение 4 ч, а затем при температурах 800-1300 °С в течение 5 ч. Прохождение всех стадий процесса синтеза привело к получению субмикронных агломерированных порошков, люминесцирующих в желтой области спектра. Предложенный способ получения люминесцентного порошка граната отличается сложностью, плохой воспроизводимостью и длительностью (около 24 ч).

Наиболее близким к заявляемому является способ получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, включающий приготовление водного раствора смеси кристаллогидратов азотнокислых солей алюминия, иттрия, церия и гексаметилентетрамина, в котором в качестве горючего используется насыщенный водный раствор углевода (сироп), выбранный из ряда: сорбит, глюкоза, фруктоза, сахароза и азотсодержащее химическое соединение гексаметилентетрамин - $(CH_2)_6N_4$ [6]. Берут навески азотнокислых солей $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, смешивают, добавляют в смесь твердый углевод - сорбит, глюкозу, фруктозу или сахарозу, далее добавляют навеску гексаметилентетрамина (ГМТА) и все ингредиенты при перемешивании растворяют в воде до полного растворения сухой массы. Полученную смесь ставят в сушильный шкаф с температурой 75-85 °С на 15-30 мин, где под воздействием температуры проходит бурная химическая реакция и образуется мелкодисперсный порошок коричневого цвета. Затем полученный порошок прекурсора извлекают, размалывают и ставят в термостойкой посуде в муфельную печь, прокаливают при температуре 800-1000 °С в течение 60 мин. Далее печь остывает до температуры 20 °С, и вынимают наноструктурированный агломерированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, желтого цвета.

Таким образом, весь процесс получения легированного порошка длится около 12 ч. Недостатками данного способа являются его сложность, длительность процесса синтеза (более 12 ч), прокаливание при температуре 800-1000 °С в течение 60 мин.

Задачей настоящего изобретения является упрощение способа получения, уменьшение длительности процесса синтеза, а также снижение температуры термообработки при получении наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, включающем приготовление водного раствора смеси кристаллогидратов азотнокислых солей алюминия, иттрия, церия и гексаметилентетрамина, согласно изобретению кристаллогидраты азотнокислых солей иттрия, алюминия и церия берут в соотношении 1,0:1,65:0,043 соответственно, гексаметилентетрамин вводят в количестве 3,9 мас. % от общей массы кристаллогидратов азотнокислых солей, в водный раствор смеси дополнительно вводят карбамид в количестве 34,8 мас. % от общей массы кристаллогидратов азотнокислых солей, полученный водный раствор упаривают до состояния геля и осуществляют нагрев до начала термохимической реакции синтеза, производят обжиг полученного продукта при температуре 650 °С в течение 1 ч и после остывания полученную массу размалывают.

При использовании смеси карбамида и ГМТА развивается температура, достаточная для синтеза соединения $Y_3Al_5O_{12}$ и вхождения ионов церия в структуру граната, а слабовосстановительная среда, возникающая при горении органической смеси карбамида и ГМТА в азотнокислых солях, способствует формированию ионов Се в трехзарядовом состоянии, обеспечивающем яркую желтую люминесценцию, что позволяет упростить его получение, уменьшить время приготовления по сравнению с прототипом примерно в 2 раза, снизить температуру обжига до 650 °С, обеспечивая при этом получение субмикронных частиц материала с низкой себестоимостью и заданными характеристиками.

Фиг. 1 - морфология порошков YAG:Ce, полученных методом горения: порошок сразу после синтеза.

Фиг. 2 - морфология порошков YAG:Ce, полученных методом горения: порошок после размола в ступке.

Фиг. 3 - дифференциально-термический анализ процесса нагрева гелевой смеси азотнокислых солей, карбамида и ГМТА в интервале 20-1000 °С.

Фиг. 4 - дифрактограмма порошка YAG:Ce, температура термообработки 650 °С.

Фиг. 5 - спектры люминесценции порошкообразных образцов YAG:Ce, полученных методом горения в зависимости от отсутствия или наличия в смеси ГМТА: кривая 1 - порошок YAG:Ce, полученный по примеру 2; кривая 2 - порошок YAG:Ce, полученный по примеру 1.

Заявляемый способ осуществляют следующим образом.

Пример 1.

Взвешивают ингредиенты в следующем соотношении:

23,0 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6-09-4676-83,

38,0 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ЧДА, ГОСТ 3757-75,

1,0 г $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6-09-4081-84,

21,6 г карбамида - CH_4N_2O , ЧДА, ГОСТ 6691-77,

растворяют ингредиенты в 30,0 мл дистиллированной воды и добавляют в смесь 2,4 г гексаметилентетрамина $(CH_2)_6N_4$ (ЧДА, содержание аминов 99,9 %, код CAS # 100-97-0).

В термостойкую неметаллическую емкость - выпарительную чашку № 4 фарфоровую емкостью 150 мл диаметром 107 мм (ГОСТ9147-80), вносят все компоненты, перемешивают неметаллической мешалкой до полного растворения осадка и ставят в сушильный шкаф СНОЛ-3,5 с температурой 75-85 °С на 60-90 мин. При помешивании концентрируют раствор до состояния вязкого геля (1,5 ч). Затем выпарительную чашку с гелем накрывают

алюминиевой фольгой, проделывают в фольге отверстия площадью 3-5 % от площади фольги для выхода газов, ставят накрытую чашку в другую выпарительную чашку № 5 емкостью 250 мл диаметром 123 мм (ГОСТ9147-80), а затем ставят обе чашки в муфельную печь СНОЛП.6.2.5.1/13, нагретую до температуры 350 °С. В печи под воздействием быстрого нагрева проходит термохимическая реакция синтеза, и далее температуру в печи повышают со скоростью подъема 800 °С/ч до температуры 650 °С. Полученный продукт (прекурсор) выдерживается в чаше, закрытой алюминиевой фольгой с отверстиями, в печи при температуре 650 °С в течение 1 ч. За время выдержки удаляются остаточные молекулы воды, выгорают органические остатки. Печь выключают. После остывания печи до комнатной температуры выпарительную чашу извлекают, снимают фольгу. В результате получают пенообразный губчатый продукт ярко желтого цвета.

Полученную массу размалывают до порошкообразного состояния в фарфоровой ступке с пестиком и получают наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, со средними размерами агломератов 0,980 мкм. Длительность всего процесса получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, составляет около 6 ч.

Пример 2 (исходная смесь готовится без гексаметилентетрамина).

Взвешивают ингредиенты в следующем соотношении:

23,0 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6-09-4676-83,

38,0 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ЧДА, ГОСТ 3757-75,

1,0 г $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА; ТУ 6-09-4081-84,

21,6 г карбамида - CH_4N_2O , ЧДА, ГОСТ 6691-77.

Получение наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, осуществляют по примеру 1.

Полученную массу размалывают до порошкообразного состояния в фарфоровой ступке с пестиком и получают наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, со средними размерами агломератов 3,9 мкм. Длительность всего процесса получения субмикронного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, составляет около 6 ч.

Пример 3.

Способ осуществляют так же, как и в примере 1, с тем отличием, что увеличивают массу всех исходных ингредиентов в два раза. Взвешивают ингредиенты в следующем соотношении:

46,0 г $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА, ТУ 6-09-4676-83,

76,0 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ЧДА, ГОСТ 3757-75,

2,0 г $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ЧДА; ТУ 6-09-4081-84,

43,2 г карбамида - CH_4N_2O , ЧДА, ГОСТ 6691-77,

растворяют ингредиенты в 60,0 мл дистиллированной воды и добавляют в смесь 4,8 г гексаметилентетрамина $(CH_2)_6N_4$. (ЧДА, содержание аминов 99,9 %, код CAS # 100-97-0).

Получение наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, осуществляют по примеру 1.

Получают наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, со средними размерами агломератов 0,980 мкм. Длительность всего процесса получения субмикронного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, составляет около 6 ч.

Микрофотография наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, полученного в соответствии с примером 1, приведена на фиг. 1, 2.

Для уточнения природы физико-химических процессов, проходящих в реакционном сосуде при горении, были проведены дифференциально-термический анализ (ДТА), дифференциально-термическая гравиметрия (ДТГ) и термогравиметрия (ТГ) навески исходной смеси азотнокислых солей с карбамидом и ГМТА в виде геля, полученного после

проведения процесса упаривания в термошкафу. Исследования проводили в интервале температур 20-1000 °С (фиг. 3).

На кривых потери массы при горении азотнокислых солей в смеси карбамида и ГМТА (фиг. 3), в отличие от горения в сахарозе, имеются четыре ступени, границы которых можно определить на 120, 180, 300 и около 450 °С. На первом участке в температурном интервале 20-120 °С происходит удаление свободной и сорбированной воды (эндотермический процесс), на втором и третьем участке (180-280 °С) - распад карбамид-оксидных комплексов иттрия и алюминия (эндотермический процесс), далее начинается экзотермическая реакция горения (экзотермический пик) при 300-350 °С, далее проходят реакция удаления азотнокислых остатков и выгорание органических примесей (350-450 °С). Масса образцов при этом резко уменьшается, а после 450 °С остается практически неизменной, что доказывает отсутствие каких-либо термических эффектов до температуры 1000 °С. Потеря массы гелевой смеси составляет более 90 %. Таким образом, дериватографические исследования подтверждают формирование фазы алюмо-иттриевого граната при горении смеси азотнокислых солей и азотсодержащих органических соединений - карбамида и ГМТА.

Рентгенофазовый анализ (РФА) применяли с целью определения фазового состава исследуемых образцов. Дифрактограмма образца порошка YAG:Ce, полученного горением в смеси нитраты иттрия, алюминия и церия - карбамид-ГМТА по примеру 1, при температуре поджига смеси 350 °С, с последующей обработкой при T = 650 °С, в течение 1 ч, после размола продукта в фарфоровой ступке с пестиком приведена на фиг. 4.

Данные анализа РФА-спектров говорят о том, что в процессе горения формируется основная кристаллическая фаза - иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ пространственной группы Ia3d кубической сингонии (карточка PDF 33-0040 по каталогу JCPDS-1996) [7].

Спектрально-люминесцентные исследования порошков проводились при возбуждении синим светом ($\lambda_{возб.} = 455$ нм) при комнатной температуре. На фиг. 5 приведены спектры люминесценции образцов иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, полученных по примеру 1 и 2. Из рассмотрения фиг. 5 видно, что наноструктурированные порошки на основе иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, синтезированные методом горения в карбамиде и смеси карбамид-ГМТА, люминесцируют идентичным образом в диапазоне 470-720 нм с максимумом в желтозеленой области спектра 550-560 нм, однако интенсивность люминесценции для порошков, полученных при использовании для горения смеси карбамида и ГМТА, выше примерно в 2,5 раза (по примеру 1). Этот эффект связан с более высокой температурой, развивающейся при горении азотнокислых солей в смеси карбамида и гексаметилентетрамина (выше 1200 °С), чем при наличии в смеси только карбамида (около 1100 °С).

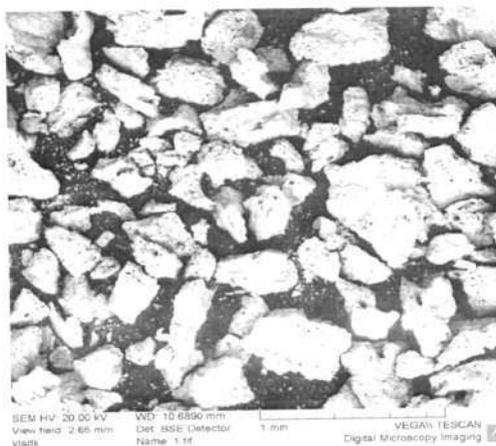
Из рассмотрения фиг. 5 можно констатировать, что при получении порошка YAG:Ce³⁺ методом горения в смеси карбамида и ГМТА развивается температура, достаточная для синтеза соединения $Y_3Al_5O_{12}$ и вхождения ионов церия в структуру граната, а слабо восстановительная среда, возникающая при горении органической смеси карбамида и ГМТА в азотнокислых солях, способствует формированию ионов Ce в трехзарядовом состоянии, обеспечивающем яркую желтую люминесценцию.

Таким образом, заявленный способ изготовления порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, позволяет упростить его получение, уменьшить время приготовления по сравнению с прототипом примерно в 2 раза, снизить температуру обжига до 650 °С, обеспечивая при этом получение субмикронных частиц материала с низкой себестоимостью и заданными характеристиками. Способ допускает масштабирование, т.е. при увеличении массы исходных ингредиентов в 2-3 раза результат получается равноценным.

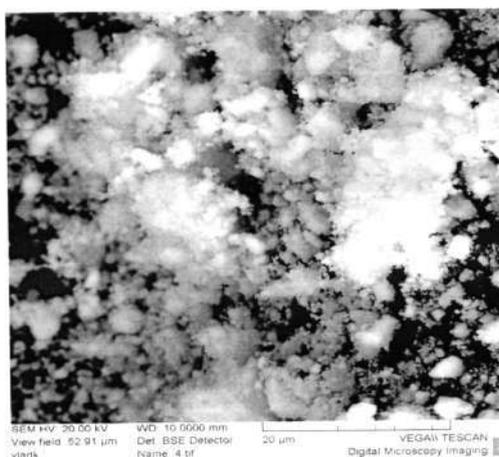
BY 22052 C1 2018.08.30

Источники информации:

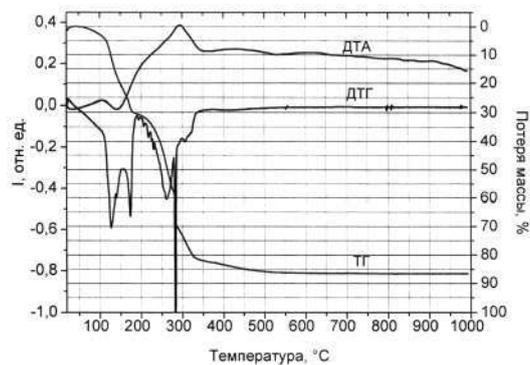
1. Патент США 5114702, МПК С 01В 013/14, 1992.
2. Патент США 6482387, МПК С 01G 43/00, 2002.
3. Патент США 7022262, МПК С 04В 35/44, 2006.
4. В-J Chyng, J-Y Park, S-M Sim. Synthesis of yttrium aluminium garnet powder by a citrate gel method // Journal of Ceramic Processing & Research. - 2003. -Vol. 4. - No. 3. - P. 145-150.
5. Xing-Luang Y. et al. Preparation of YAG:Ce³⁺ phosphor by sol-gel low temperature combustion method and its luminescent properties // Journal of Materials Science. - 2008. - Vol. 18. - P. 648-653.
6. Патент РБ 14779, МПК⁷ С 30В 29/28, 2011.
7. База данных "PDF.dat" программного комплекса "PDF2.dat" ГНУ "ИПМ НАН Б". - Минск.



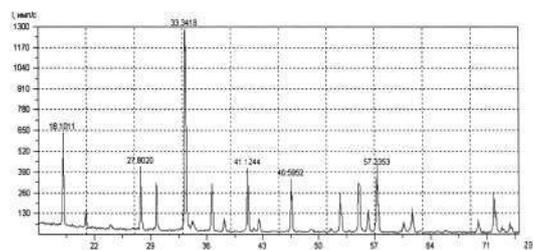
Фиг. 1



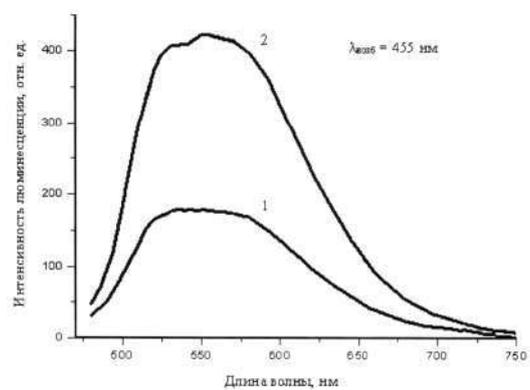
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5