

Е. Н. Подденежный, д-р хим. наук

А. А. Бойко, д-р техн. наук

О. В. Давыдова, ст. препод.

Н. Е. Дробышевская

(ГГТУ им. П. О. Сухого, г. Гомель)

Н. В. Борисенко, канд. хим. наук

(ИХП им. А. А. Чуйко НАНУ, г. Киев)

**ПОЛИМЕРНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ
ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА,
АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ**

Многолетние исследования, увенчавшиеся Нобелевской премией по физике 2014 года, привели к разработке нового класса осветительных приборов на основе полупроводниковой структуры InGaN, покрытой желтым люминофором, излучение которой для глаза воспринимается как белый свет. В качестве желтого люминофора чаще всего используются микрокристаллические порошки иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce), распределенные равномерно в полимерном компаунде [1–3]. Новая идея удаления люминофора от поверхности InGaN дает возможность более гибких подходов к конструированию фотолюминесцентных преобразователей, которые могут быть изготовлены на основе композиционных полимерных материалов.

Недавно начались разработки принципиально нового метода синтеза YAG:Ce, основанного на процессах взаимодействия азотнокислых солей металлов с различными органическими соединениями (горючими) [4].

Однако, этот метод еще не получил достаточного развития. Целью данной работы является изучение физико-химических основ нового варианта синтеза иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, с использованием в качестве горючего смеси карбамида и гексаметилентетрамина и их применение для изготовления люминесцирующих композитов на основе полимерных матриц.

В качестве исходных ингредиентов для синтеза YAG:Ce были использованы $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, чда, ТУ 6-09-4676; $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, чда, ГОСТ 3757-75; $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, чда, ТУ 6-09-4081-84; карбамид

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, (ГОСТ 2081-2010); гексаметилентетрамин (ГМТА), $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, (ГОСТ 1381-73).

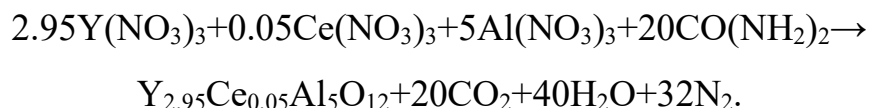
Фазовый состав полученных порошков изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 (Буревестник, Россия). Термическую деструкцию образцов исследовали с помощью дериватографа Q-1500D (Венгрия). Величину удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона. Размер частиц оценивали по формуле $d=6/(\rho S_{\text{уд}})$ [5], где ρ – плотность YAG:Ce (4.56 г/см^3). Для изучения морфологии и распределения частиц по размерам использовали растровый электронный микроскоп TESCAN (Чехия). Спектры люминесценции полученных порошков регистрировали с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2.

Последовательность процесса синтеза иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, заключается в смешении расчетных количеств исходных компонентов с добавлением дистиллированной воды, до состояния однородного геля.

Далее следует термическая обработка геля в сушильном шкафу при $80\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$, где он концентрируется, после чего помещается в муфельную печь. В печи под воздействием быстрого нагрева проходит бурная химическая реакция окисления–восстановления, температура самопроизвольно повышается до $1200\text{--}1300 \text{ }^\circ\text{C}$.

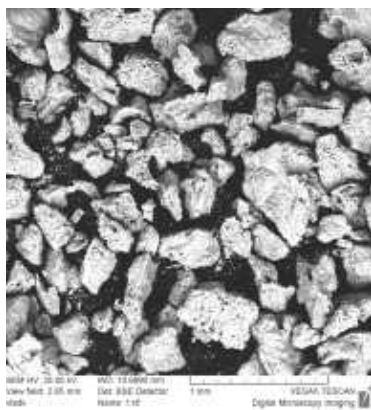
Далее полученный прекурсор выдерживали в печи при $650 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. За это время удаляется связанная вода и выгорают органические остатки. После остывания печи извлекали губчатый продукт ярко желтого цвета, который размалывали в ступке или на планетарной мельнице. После операции размола прекурсор прокаливали на воздухе при температурах от 650 до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Суммарная реакция синтеза граната с использованием карбамида в качестве горючего представлена в следующем виде:

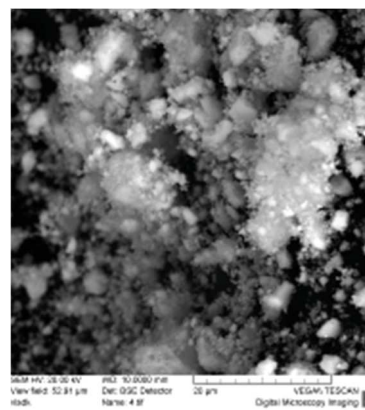


Удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) порошков YAG:Ce зависит от температуры прокаливания, причем при нагреве от 650 до $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ она колеблется незначительно – от $0,6$ до $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$, а размер агрегированных частиц находится в микронном диапазоне – от $0,98$ до $1,56 \text{ мкм}$.

Микрофотографии порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, до размола и после размола в планетарной мельнице приведены на рис. 1.



а



б

Рисунок 1 – Морфология порошков YAG:Ce, полученных методом горения в смеси карбамида и ГМТА: а – порошок сразу после синтеза; б – после размола в планетарной мельнице

Для уточнения природы физико-химических процессов, проходящих в реакционном сосуде при горении был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) геля, полученного в термошкафу (рис. 2).

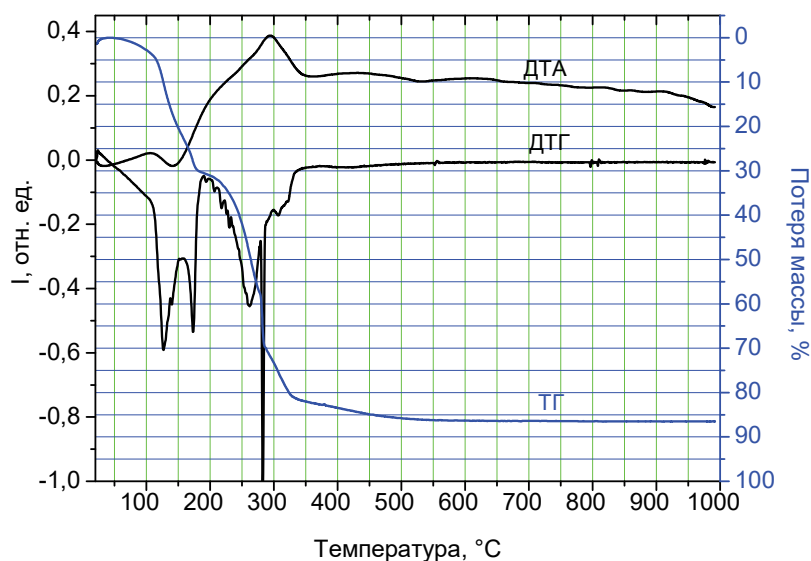


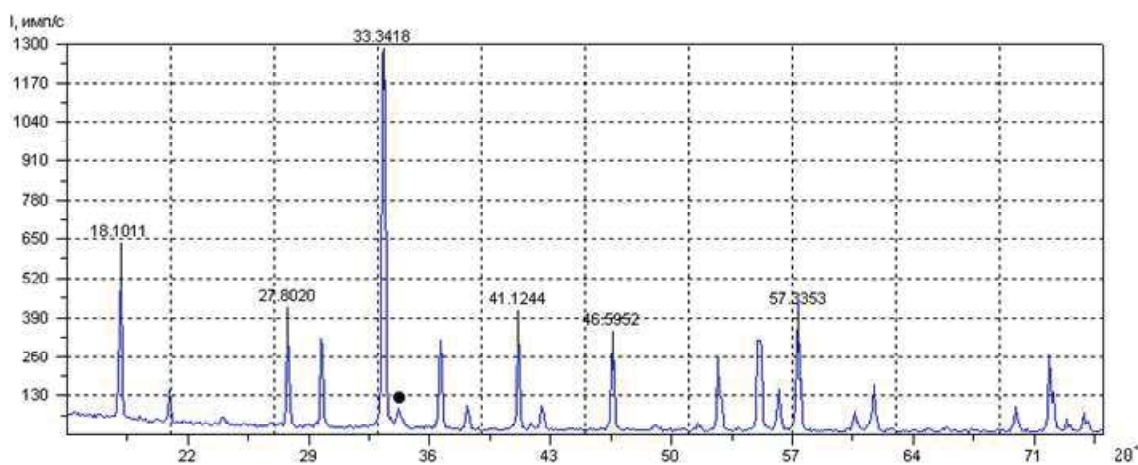
Рисунок 2– Дериwатограмма прекурсора-геля

На кривых потери массы имеется четыре ступени, границы которых можно определить на 120, 180, 300 и около 450 °C. На первом участке в интервале 20–120 °C происходит удаление воды (эндотермический процесс), на втором и третьем участке (180–280 °C) – распад карбамид-оксидных комплексов иттрия и алюминия (эндотермический процесс) и далее начинается экзотермическая реакция горения

(экзотермический пик) при 300–350 °С, затем происходит удаление азотнокислых остатков и выгорание органических примесей (350 – 450 °С). Масса образцов при этом резко уменьшается, а после 450 °С остается 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 алюмо-иттриевого граната.

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, при температуре поджига смеси 350 °С, с последующей обработкой при T=650 °С, в течение 1 часа, после размола продукта в фарфоровой ступке с пестиком приведена на рис. 3.

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). Имеется также незначительная доля перовскито-подобной примеси $YAlO_3$, которая практически не влияет на свойства получаемых порошков.



● – $YAlO_3$

Рисунок 3 – Дифрактограмма порошка YAG:Ce

Спектрально-люминесцентные исследования проводили при возбуждении образцов синим светом ($\lambda_{\text{возб.}} = 455 \text{ нм}$) при комнатной температуре. На рис. 4 приведены спектры люминесценции образцов, полученных без использования ГМТА и в добавлении инициатора поджига смеси. Очевидно, что порошки, синтезированные методом

горения в карбамиде и смеси карбамид-ГМТА люминесцируют идентичным образом в диапазоне 470–720 нм с максимумом в желто-зеленой области спектра 550–560 нм, однако интенсивность люминесценции для порошков, полученных при использовании ГМТА выше примерно в 2,5 раза.

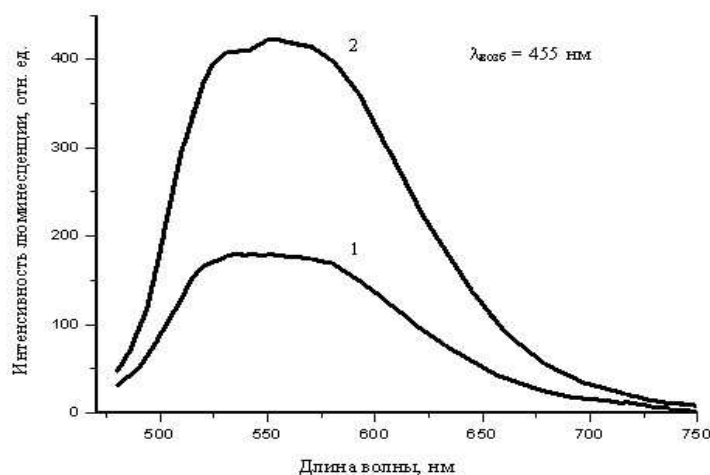


Рисунок 4 – Спектры люминесценции порошкообразных образцов YAG:Ce, полученных методом горения в зависимости от отсутствия или наличия в смеси ГМТА: кривая 1 – порошок YAG:Ce, полученный без ГМТА; кривая 2 – порошок, полученный с добавлением инициатора горения

Этот эффект связан с более высокой температурой, развивающейся при горении азотнокислых солей в смеси карбамида и гексаметилен-тетрамина (выше 1200 °С), чем при наличии в смеси только карбамида (около 1100 °С).

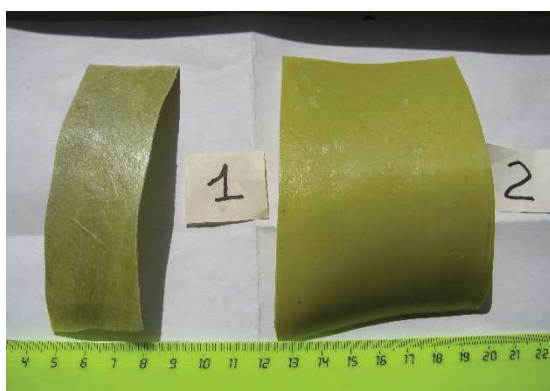


Рисунок 5 – Люминесцирующие полимерно-кристаллические композиты: 1 – без введения светорассеивающих частиц волластонита; 2 – с добавлением 5 мас.% волластонита

чатый – Миволл (Россия). Концентрация порошка YAG:Ce в обоих случаях составляла 20 мас. %.

Люминесцирующие полимерно-кристаллические композиты получены методом экструзии в виде лент при 145 °С (рисунок 5). В качестве прозрачной матрицы был использован полиэтилен высокого давления ПЭВД, в качестве прозрачного светорассеивающего наполнителя применяли волластонит микроркристаллический игольчатый

Разработан новый вариант термохимического синтеза ультрадисперсных порошков граната, легированного ионами церия (желтого люминофора), с использованием в качестве горючей смеси карбамида и ГМТА.

Установлено, что при использовании такого комплексного горючего развивается температура, достаточная для синтеза соединения $Y_3Al_5O_{12}$ и вхождения ионов церия в решетку граната, а слабовосстановительная среда, возникающая при горении, способствует формированию ионов Се в трехвалентном состоянии.

Размеры формируемых частиц, рассчитанные по результатам измерений удельной поверхности порошков, находятся в интервале от 0,98 до 1,56 мкм в зависимости от температуры прокаливания (700–1200 °С).

Получены экструзионные ленты люминесцирующих композитов на основе полиэтилена высокого давления, наполненные 20% порошком $YAG:Ce$, которые люминесцируют с максимумом на длине волны 560 нм (желто-зеленое излучение) при возбуждении на длине волны 465 нм. Такие композиционные материалы могут быть использованы для создания плоских источников белого света большой площади.

Литература

1. Серова, В. Н. Нанокompозиты на основе прозрачных полимеров / В. Н. Серова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9. – С. 221–227.
2. Полупроводниковая лампа – источник освещения, альтернативный лампам накаливания и электролюминесцентным лампам / В. Н. Гридин [и др.] // Компьютерная оптика. – 2008. – Т. 32, № 4. – С. 375–383.
3. Полимерная люминесцентная композиция для получения белого света, возбуждаемая синим светодиодом: патент 2405804 РФ: МПК С09К11/80, С09К11/78, С09К11/02, С08К3/18 / Т. К. Лазарева, Т. И. Андреева, В. С. Осипчик. – опубл. 2010.
4. Fu, Y.-P. Preparation of $Y_3Al_5O_{12}: Ce$ powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties / Y.-P. Fu // J. Alloys Compd. – 2006. – V. 414, N 1–2. – P. 181–185.
5. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.