Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра неорганической химии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
канд. хим. наук, доцент
_____ В. В. Шелковников
«16» 06 2016 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЯ

по основной образовательной программе подготовки бакалавров
направление подготовки 04.03.01 – Химия

Кузнецова Екатерина Евгеньевна

Зав. кафедрой
неорганической химии
профессор, д-р техн. наук
_____ В. В. Козик
«17» 06 2016 г.
Руководитель ВКР
доцент, канд. хим. наук
_____ Л. Н. Мишенина
Автор работы
студент группы №08211
_____ Е. Е. Кузнецова

Томск – 2016

РЕФЕРАТ

УДК 546.05’62’43

Фазообразование и формирование кристаллической структуры при золь-гель синтезе алюмината бария и люминесцентных материалов на его основе с использованием СВЧ-воздействия (бакалаврская работа) / Кузнецова Е.Е., Томский государственный университет, – Томск, 2016. – 50 с. Библиогр. 26 назв. Табл. 6. Рис. 19.

Получен алюминат бария золь-гель методом с использованием СВЧ излучения и термической обработки на стадии формирования геля. Установлено влияние способа синтеза на температурный диапазон промежуточных стадий, температуру формирования конечного продукта, а также его свойства.

Методами термического, рентгенофазового анализов, ИК- и масс-спектроскопии изучены процессы фазо- и структурообразования алюмината бария при синтезе с различными условиями высушивания геля, при помощи растровой электронной микроскопии исследована морфология поверхности данных образцов, методом микрорентгеноспектрального анализа определен количественный состав полученных веществ.

Получены люминофоры с различным количеством активатора золь-гель методом на основе алюмината бария при различных условиях синтеза материала.

Проведена оценка люминесцентных характеристик по спектрам люминесценции и возбуждения. Определено влияние СВЧ воздействия на люминесцентные свойства материала.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНАТА БАРИЯ 7
1.1 Фазовые равновесия в системе $BaO–Al_2O_3$ 7
1.2 Кристаллическая структура и физико-химические свойства алюминатов бария 8
1.3 Свойства алюмината бария 9
1.4 Люминесцентные свойства алюмината бария 10
1.5. Методы получения алюмината бария 12
1.5.1. Метод химического осаждения 12
1.5.2 Золь – гель метод 13
1.5.3 Твердофазный синтез 15
1.5.4. Синтез с применением метода горения 15
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ 17
2.1 Характеристика исходных веществ 17
2.2 Методика получения алюмината бария золь-гель методом при помощи СВЧ излучения и термической обработки на стадии формирования геля 17
2.3 Методика получения люминофоров на основе алюмината бария золь-гель методом при помощи СВЧ излучения и термической обработки на стадии формирования геля 19
2.4 Термический анализ 21
2.5 Рентгенофазовый анализ 24
2.6 ИК – спектроскопия 25
2.7 Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ 26
2.8 Спектральные исследования люминесценции 27
ГЛАВА 3. СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМИНАТА БАРИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНОФОРОВ 29
3.1 Изучение фазообразования при синтезе алюмината бария методами термического анализа, ИК и масс-спектрометрии 29
3.2 Исследование фазообразования методом РФА 35
3.3 Исследование формирования структуры алюмината бария 36

3.4 Исследование формирования структуры люминофоров 39

3.4 Исследование люминесцентных свойств 40

ВЫВОДЫ 46

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 47

ВВЕДЕНИЕ

Алюминат бария является широко используемым алюминатом. Его применяют в качестве огнеупорных материалов, индустриальных катализаторов, как составляющую структурной керамики в высокотемпературных областях.

Большой интерес к люминесцентным материалам на основе алюмината бария возникает в связи с их экологической безопасностью, интенсивным излучением, термической стабильностью и длительным временем послесвечения. Литературные данные показали, что самый распространенный метод получения алюминатов щелочноземельных металлов в промышленности является твердофазный синтез с использованием в качестве исходных реагентов оксидов, гидроксидов, карбонатов металлов. Твердофазным метод характеризуется отсутствием токсичных продуктов реакций и простотой эксперимента. Однако у этого метода есть недостатки, такие как необходимость поддержания высокой температуры, приводящей к укрупнению частиц, а также получение многофазных и нестехиометричных продуктов. Использование золь-гель метода – одно из решений проблемы фазовой неоднородности. Введение органической составляющей приводит к отсутствию спекания частиц и снижению температуры синтеза. Это позволяет получать частицы определенного размера, что способствует увеличению интенсивности люминесценции. Кроме того, золь-гель синтез также позволяет управлять свойствами конечного продукта за счет изменения параметров процесса, таких как состав и соотношение исходных реагентов, температура синтеза, время термической обработки и т.д.

Свойства вещества во многом определяются способом его получения. От состава исходной смеси, порядка добавления их в реакционную смесь, концентрации компонентов, скорости нагрева, кислотности среды, продолжительности и температуры отдельных стадий, наличия добавок и т.п. зависят структурные характеристики веществ и фазовый состав.

Развитие различных сфер производств привело к спросу люминесцентных веществ, например, применение явления люминесценции, лежащее в основе научно-технического направления квантовой электроники, конкретно находящее своё применение в усилителях света и генераторах стимулированного излучения (лазерах),использование люминесценции в анализе химических веществ, изготовлении экономичных и безопасных люминесцентных ламп – это только часть областей применения люминесцентных веществ, полученных на основе алюминатов различных щелочноземельных металлов.

Для получения алюминатов металлов широко используются такие методы как золь-гель, полимерный процесс осаждения и горения в растворе, микроволновой синтез [1]. В

работе для синтеза алюмината бария применили золь-гель метод и микроволновый синтез на стадии высушивания геля.

Данная работа посвящена изучению процессов фазо- и структурообразования, происходящих при синтезе алюмината бария при помощи СВЧ воздействия и термической обработки, а также синтезу и изучению свойств люминесцентных материалов. Объектами исследования являются алюминат бария и люминофоры на его основе, активированные Eu (III). Предмет исследования – процессы, протекающие при синтезе вещества.

Цель данной работы заключалась в разработке способа получения гексагонального моноалюмината бария золь-гель методом с использованием микроволнового излучения на стадии высушивания геля, исследовании процесса фазообразования целевого продукта и сравнение свойств, полученного образца с образцом, высушенным термической обработкой. Получение люминесцентных веществ на основе алюмината бария при помощи термической обработки и СВЧ воздействия, определение влияние СВЧ воздействия на люминесцентные характеристики материала.

Для реализации цели, поставлены следующие задачи:

– получение алюмината бария $BaAl_2O_4$ золь-гель методом при помощи СВЧ-излучения и термической обработки, сравнение поверхности и свойств полученных образцов;

– определение основных стадий формирования продукта с применением термического анализа;

– изучение фазового состава и кристаллической структуры при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и ИК- и масс-спектроскопии;

– исследование формирования структуры с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА);

– получение люминофоров различного состава на основе алюмината бария золь-гель методом при помощи СВЧ-излучения и термической обработки, сравнение люминесцентных свойств полученных образцов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНАТА БАРИЯ

1.1 Фазовые равновесия в системе $BaO–Al_2O_3$

Диаграмма состояния системы BaO — Al_2O_3, построенная по кривым плавкости, была детально опубликована Тороповым и Галаховым (рисунок 1).

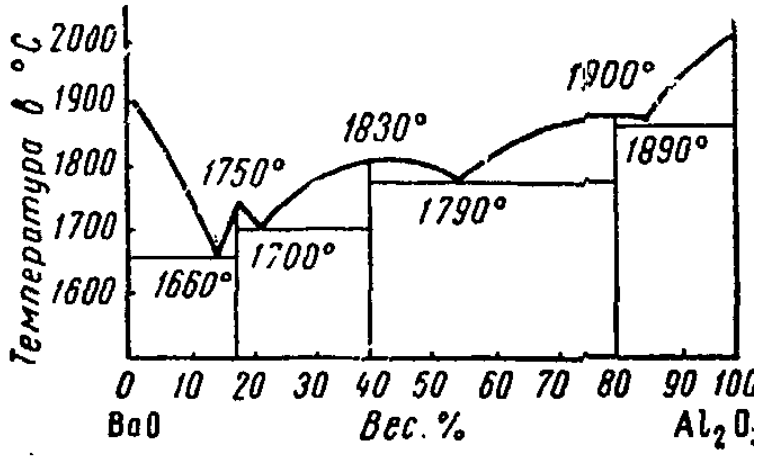


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы $BaO-Al_2O_3$[2]

В системе присутствуют три химических соединения, устойчивых при обычной температуре: $BaOAl_2O_3$, $BaO–Al_2O_3$ и $BaO–6Al_2O_3$, плавящиеся конгруэнтно. Что касается последнего соединения – гексаалюмината бария, то, учитывая близость его кристаллической решетки к решетке β-Al_2O_3, Торопов высказал предположение, что в данном случае, возможно, мы имеем твердый раствор BaO в Al_2O_3.

Соединения BaR_2O_4 в природе неизвестны, их получают искусственным путем. Алюминат бария $BaAl_2O_4$ синтезирован как путем реакции в смеси кристаллических тел, так и с помощью плавления. Соединение $BaAl_2O_4$ является первичным, а при нагревании примерно до 1050°C и единственным продуктом реакции в смесях окиси бария с окисью алюминия. Взаимодействие этих оксидов с образованием алюмината протекает довольно интенсивно при температурах ниже 900°C.

$BaAl_2O_4$ может быть получен также и путем реакции, изученной Августинником и Мчедловым-Петросяном:

$BaSO_4 + Al_2O_3 = BaAl_2O_4 + SO_2 + 1/2O_2$[3]

Эта реакция протекает с заметной скоростью при температуре более 1000 °С. Ее тепловой эффект равен 143,54 ккал/моль, тогда как теплота реакции

$BaO + \gamma\text{-}Al_2O_3 = BaAl_2O_4$ составляет всего лишь 4,24 ккал/моль.

$BaAl_2O_4$ кристаллизуется в гексагональной системе, его показатель преломления составляет около 1,683. Характерной особенностью соединений системы $BaO – Al_2O_3$ является их сравнительно высокая температура плавления (1750°С для $3BaO–Al_2O_3$, 1830°С для $BaO–Al_2O_3$, по Вартенбергу, 2000°С и 1900°С для $BaO–6Al_2O_3$) и наличие вяжущих свойств у трехбариевого и монобариевого алюминатов.

1.2 Кристаллическая структура и физико-химические свойства алюминатов бария

Структура кристалла $BaAl_2O_4$ при комнатной температуре впервые определена в 1937 году, используя рентгенографический анализ [4]. Она состоит из тетраэдров AlO_4, связанных вершинами, которые образуют структуру тридимита, и являются фундаментом каркаса. Ионы Ba^{2+} расположены в каналах этого каркаса. (рис. 2б). По сравнению с идеальной структурой тридимита (пространственная группа $P6_3/mmc$), в алюминате бария каждый тетраэдр AlO_4 отклоняется на 30° относительно оси *c*. (рис. 2 а и б). Это приводит к структуре с пространственной группой симметрии $P6_322$ с приблизительно такими же параметрами элементарной ячейки (a = 5,209 Å и c = 8,761 Å). $P6_322$ – энантиоморфна структуре $P6_3/mmc$. Вращение тетраэдров вокруг оси c (рис. 1а) может быть по часовой стрелке или против. Такая кристаллическая структура для $BaAl_2O_4$ позже была подтверждена нейтронной дифракцией.

Перотта и Смит, предположили, что кислородный ион O_1 не является структурным фрагментом винтовой оси идеальной структуры $P6_322$, и находится вне её симметричного преобразования (рис. 2б и в) [5]. Из-за беспорядочного расположения кислорода предположено, что равенство осей a_p и b_p могло возникнуть как результат коллективного вращения каркаса вокруг основной оси. Позже, проанализировав данные рентгеноструктурного анализа, предложили, что кристаллическая структура имеет пространственную группу $P6_3$ (¼ $2a_p$ ¼ 10,470Å и c ¼ c_p ¼ 8,819 Å) к R ¼ 12%. Это привело к кристаллической структуре, где 3/4 из тетраэдров AlO_4 значительно наклонены к основной оси, а 1/4 из этих тетраэдров нет. Углы Al–O–Al в 3/4 части тетраэдров снижены до 156°, что значительно меньше чем 180°, в идеальной структуре $P6_322$, но 1/4 часть кристалла сохраняет углы 180°.

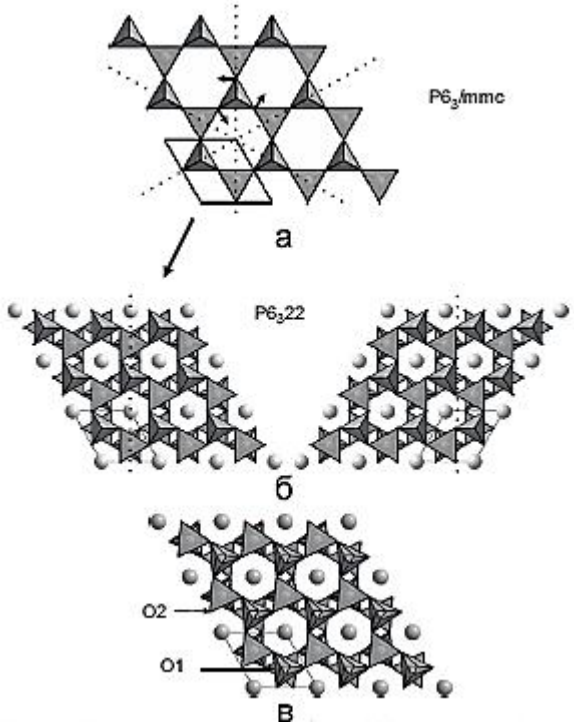


Рисунок 2 – Кристаллическая структура алюмината бария

1.3 Свойства алюмината бария

$BaAl_2O_4$- бесцветные кристаллы, взаимодействующие с водой с образованием гидроалюминатов бария. Свойства алюминатов бария различного состава приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Свойства алюмината бария [6]

Показатель		$BaAl_{12}O_{19}$	$BaAl_2O_4$	$Ba_3Al_2O_6$
Сингония		гексагональная	гексагональная	кубическая
Параметрыэлементарнойячейки	a, нм	5,56	10,47	16,49
	c, нм	22,65	8,82	
Пространственнаягруппа		$P6_3/mmc$	$P6_322$	$P2_13$
Плотность, г/см^3		4,075	4,080	5,0008
Температураплавления, ºС			1820	
C_p^0,Дж/(моль К) $C_p = a + bT + cT^{-2}$ Дж/моль К	a	738,22	148,32	247,86
	b	70,5	35,44	48,53
	c	221,75	29,25	17,41
$\Delta H^0_{обр}$кДж/моль		10740,33	2334,17	3537,91
S^0_{298}Дж/(моль К)		376,56	123,43	267,78
$\Delta G^0_{обр}$кДж/моль		10151,81	2190,25	3309,36

1.4 Люминесцентные свойства алюмината бария

У твердых тел наблюдается люминесценция двух типов, принципиально различных по своим свойствам [7]. Первый тип – свечение, имеющее молекулярный характер. Таким свечением обладают твердые растворы красителей: родамина, флуоресцеина и эозина.

Наибольший интерес представляет второй тип люминесценции, наблюдаемый только у кристаллических веществ, к числу которых относится алюминат бария, активированный ионами РЗЭ. Эти вещества могут обладать длительным свечением, и называются кристаллофосфорами. После прекращения возбуждения свечение кристаллофосфоров затухает со временем не по экспоненте, а по более пологой кривой (рис. 3).

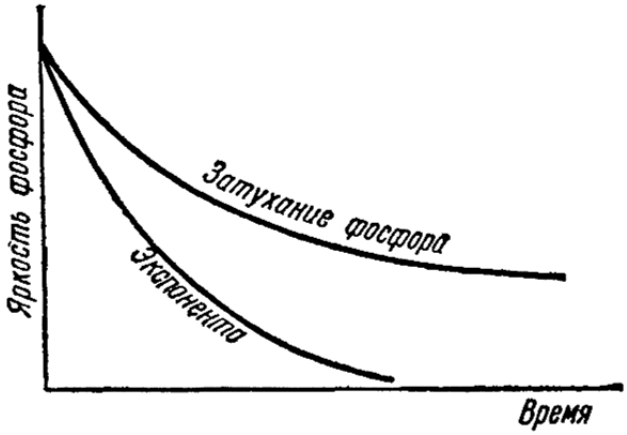


Рисунок 3 – Затухание свечения кристаллофосфоров

Полное количество света, испущенное фосфором за время его затухания, называется световой суммой и определяется площадью, ограниченной кривой затухания. Путем нагрева можно ускорить высвечивание фосфора, но большой нагрев вызывает тушение люминесценции.

Спектр люминесценции кристаллофосфоров похож на спектр жидких люминофоров, положение полос в спектре сильно зависит от структуры люминофора и слабо от длины волны возбуждающего света.

Такие люминофоры имеют вид мелкокристаллических порошков. Кристаллическое строение этих веществ представляет собой необходимое условие существования у них люминесценции. Но одновременно выявлено, что идеальные кристаллы почти не люминесцируют.

Для появления люминесценции необходимо нарушить идеальную структуру кристалла. Для увеличения нарушения структуры и придания им нужного характера

применяются искусственные способы. Наиболее важным является введение в решетку кристалла небольших количеств чужеродных атомов, обычно тяжелых металлов: европия, тербия и др.(рисунок 4). Такие атомы называются активаторами. Концентрации активатора колеблются от 10^{-4} до 10^{-2} долей основного вещества.

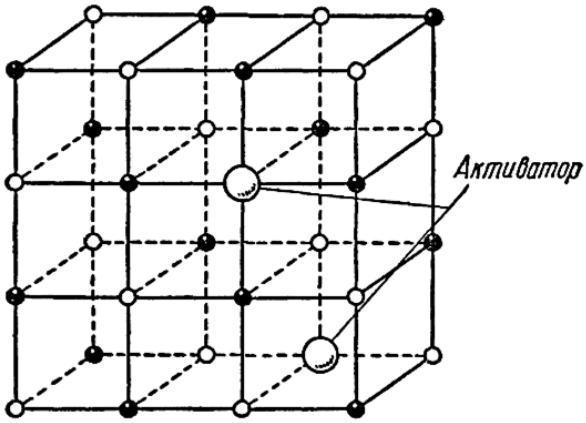


Рисунок 4 – Атом активатора в решетке кристалла

Вследствие большой продолжительности жизни возбуждающего состояния кристаллофосфоры очень чувствительны к тушащему действию различных вредных примесей. Поэтому при изготовлении кристаллофосфоров должна соблюдаться их исключительная чистота.

В большинстве случаев первым этапом возбуждения люминесценции кристалла служит внутренний фотоэффект, вызванный возбуждающим светом. Само свечение связано с попадание свободных электронов, возникающих в результате фотоэффекта, в центры свечения.

Присутствие активатора приводит к появлению промежуточных дозволенных уровней энергии в широкой запрещенной зоне между нижней - заполненной электронами зоной и верхней - свободной зоной проводимости. Без активатора внутренний фотоэффект мог заключаться только в перебросе электронов из заполненной зоны в зону проводимости. Для этого нужны фотоны с огромной энергией, соответствующие далеким ультрафиолетовым или рентгеновским частотам.

Введение активатора делает возможным фотоэффект, связанный с перебросом электронов с промежуточных уровней в зону проводимости, для чего достаточны фотоны меньшей энергией (ультрафиолетовый и даже видимый свет).

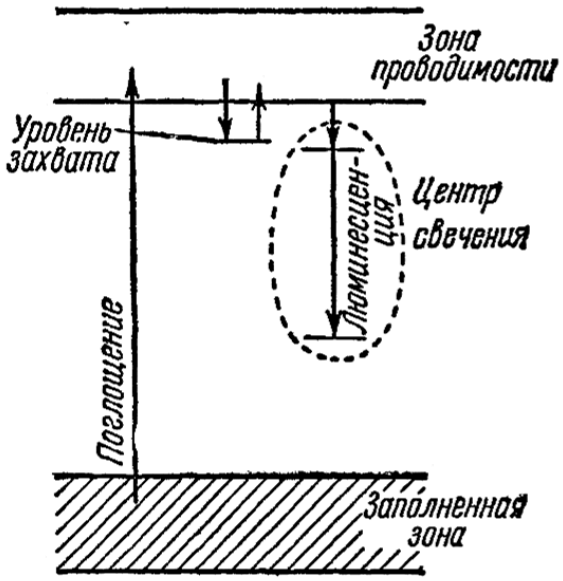


Рисунок 5 – Схема энергетических уровней кристаллофосфоров

Затем активатор участвует в образовании уровней захвата, лежащих близко к зоне проводимости, и с ним связано образование центров свечения (рисунок 5).

Алюминат бария, активированный европием, дает красный люминофор, т.е. он обладает красным свечением. Широко используется в промышленности, электронике и различной технике.

1.5. Методы получения алюмината бария

Более перспективны по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза, так называемые методы «мягкой химии», или растворные методы: золь-гель и экстракционно-пиролитический. В последнем случае возможно синтезирование различных форм простых и сложных по составу оксидов на основе РЗЭ, в том числе наноразмерных, как в виде порошков, так и тонкопленочных покрытий на различных подложках при низкотемпературном пиролизе органических экстрактов.

1.5.1. Метод химического осаждения

Методы химического осаждения заключаются в совместном осаждении (соосаждении) компонентов продукта из раствора в виде нерастворимых солей или

гидроксидов [8]. Наиболее распространены три типа химического осаждения – гидроксидный, оксалатный и карбонатный методы.

Для осаждения гидроксидов в качестве исходных реагентов используются нитраты или ацетаты, а в качестве осадителя – растворы аммиака или щелочи. Для осаждения оксалатов в качестве исходных реагентов используются нитраты или ацетаты, а в качестве осадителей – смеси щавелевая кислота – аммиак, щавелевая кислота – триэтиламин, либо избыток насыщенного раствора оксалата аммония при фиксированной кислотности раствора, либо водный раствор диметилоксалата.

Осаждение карбонатов аналогично оксалатам. В качестве осадителя при осаждении карбонатных солей используются избыток гидрокарбоната аммония, избыток карбоната натрия либо карбонат тетраметиламмония. Осаждение проводят при pH>8, создаваемом добавлением раствора аммиака или гидроксида натрия. Однако приходится уделять особое внимание стадии промывки осадка, поскольку примеси щелочных металлов могут изменять свойства получаемых материалов.

В качестве достоинства метода следует отметить его чрезвычайную доступность (не требуется никакой сложной дорогостоящей аппаратуры). Однако этим методом получаются порошки с размером зерен не менее сотни нанометров; получение частиц меньшего размера невозможно, т.к. заключительной стадией метода является отжиг прекурсора (гидроксида, оксалата, карбоната) при температуре 600 – 800°C, в ходе которого происходит спекание частиц.

1.5.2 Золь – гель метод

Широкое распространение получили методы синтеза неорганических материалов из специально приготовленных коллоидных растворов на основе солей металлов. Впервые этот метод был использован Эбелманомеще в 1846 г. для получения силикагеля, и с тех пор находит все более широкое применение для получения как простых, так и сложных оксидов [9]. Преимущество коллоидного раствора перед истинным раствором, заключается, с одной стороны, в том, что в нем могут сосуществовать элементы, которые не сосуществуют вместе в истинных растворах, например, бор или кремний (в виде боратов или силикатов) и переходные металлы. С другой стороны, в коллоидном растворе часто можно более свободно изменять соотношение компонентов; низкая растворимость больше не является препятствием, поскольку и само понятие «растворимость» к коллоидным системам, в строгом смысле, не применимо. Кроме того, коллоидные

системы состоят из очень мелких частиц (10 – 100 Å), которые при высушивании по-разному распределяются в пространстве, и, таким образом, можно получить самые разнообразные по свойствам материалы. Простое высушивание таких растворов дает мелкие, очень реакционно-способные порошки с большой площадью удельной поверхности, что используется для приготовления катализаторов или получения плотных (иногда даже прозрачных) керамических изделий или стекол. Собирательное название этих методов – золь-гель-технология – подчеркивает, что в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю). Гелеобразование может быть организовано различными способами и может приводить либо к мицеллярным, либо к полимерным гелям. В первом случае условия осаждения определяются наличием в растворе электролитов, которые нейтрализуют двойной электрический слой на поверхности мицелл, или пространственными факторами, связанными с ассоциацией и слипанием частиц (оба процесса затрудняют мицеллообразование). Во втором случае определяющими параметрами являются глубина и скорость протекания химических реакций, регулирующих рост и разветвленность полимерной цепи. В полимерных системах гель построен из длинноцепных молекул, которые и далее постепенно сшиваются друг с другом, давая плотные сетки. Мицеллярные гели состоят из отдельных коллоидных частиц, образующих за счет водородных связей или электростатического взаимодействия разветвленные цепи. Для получения полимерных гелей необходимо избегать присутствия в растворе электролитов, так как адсорбция ионов на поверхности частиц создает двойной электрический слой и способствует формированию и стабилизации мицелл. Для того чтобы гель превратился в оксидный материал, он должен пройти несколько этапов обработки. Первый из них – «старение», то есть превращение, происходящее во времени. Оно неизбежно, так как коллоидный осадок – гель - система неравновесная. Далее следует формование, высушивание, термообработка.

Основные факторы, влияющие на синтез алюмината для способствования образования $MeAl_2O_4$ при более низкой температуре:

1) оптимальное соотношение лимонная кислота/Me $[H_3Cit]/Al^{3+}+Me^{2+}$ = 1:1. Это более эффективно, чем $[H_3Cit]/Al^{3+}+Me^{2+}$ = 2:1.

2) pH = 5 более эффективно, чем pH = 0.

3) Возможная температура прокаливания 600-700°C.

Метод довольно прост и не требует сложного оборудования, при этом он позволяет получить порошки как простых, так и сложных оксидов, высокопористые твердые вещества.

1.5.3 Твердофазный синтез

При твердофазном синтезе в качестве исходных компонентов используется карбонат бария и оксид алюминия [10]. Эти реагенты раздельно размельчали и составляли смесь из карбоната бария и оксида алюминия, взятых в стехиометрических отношениях, в соответствии с уравнением реакции:

$BaCO_3 + Al_2O_3 = BaAl_2O_4 + CO_2$

Из тщательно перемешанной смеси оксидов стехиометрического состава прессуют таблетки и подвергают их высокотемпературной обработке в интервале температур 1450 – 1500°С.

Для выявления последовательности образования кристаллических фаз термообработку осуществляли ступенчато от 900 до 1500°С с интервалом температур - 100°С. Продолжительность изотермической выдержки проб составляет около 5часов, после чего следует резкое охлаждение – закалка. Условия обжига и охлаждения проб постоянные.

При твердофазном синтезе получение кристаллической основы люминофора осуществляется за счет протекания твердофазных реакций, а распределение активаторов в составе матрицы – за счет неравновесных диффузионных процессов. Таким образом, на протяжении всего синтеза стадия диффузии является лимитирующей, это оказывает существенные влияния на характеристики люминофора в целом и на энергоэкономические показатели.

Результаты исследования образцов, синтезированных при температурах выше 1450°С, показывают, что в этой системе образуется непрерывный ряд твердых растворов со структурой гексагонального типа.

Недостатки данного способа получения заключаются в необходимости поддержания высокой температуры, приводящей к агрегированию частиц в процессе отжига прекурсоров, а также получении многофазных, а часто и нестехиометричных продуктов, неравномерное распределение активатора в алюминате бария.

1.5.4. Синтез с применением метода горения

Метод основан на термообработке смесей необходимых исходных компонентов, взятых в легко-восстановительной форме и «горючего», в качестве которого обычно используют такие органические соединения, которые легко окисляются и не вносят

загрязнений в получаемый продукт (глицин, лимонная кислота, мочевина и др.). В процессе сжигания происходит выделение большого количества газообразных продуктов, которые разрыхляют исходные компоненты, позволяя получить вещество в мелкодисперсном состоянии [11].

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯМАТЕРИАЛОВ

2.1 Характеристика исходных веществ

При синтезе алюмината бария, в качестве источников металлов использовали свежеосажденный гидроксид алюминия и карбонат бария, в качестве хелатообразующего и полимеризующего агента – лимонную кислоту. Выбор мольных соотношений исходных реагентов Me^{2+}:Al^{3+}:H_4Cit проводили на основе данных фазовой диаграммы [12], на которой наблюдается три химических соединения $BaAl_{11}O_{19}$, $BaAl_2O_4$, $Ba_3Al_2O_6$, плавящихся конгруэнтно при 2188, 2088 и 1893ºС соответственно и четыре эвтектических точки при 2148, 1893, 1753, 1698ºС. Моноалюминат бария образуется при мольном соотношении оксидов BaO:Al_2O_3 равном 1:1. Характеристики исходных веществ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики исходных веществ для синтеза $BaAl_2O_4$ [13]

Соединение	Марка	Цвет	Кристал-лическая структура	Температура плавления, °С	Плотность, г/см^3
$Al(OH)_3$ свежеосажденный	ХЧ	Бц.	Монокл.	180	2,42
$BaCO_3$	ХЧ	Бел.	Ромб.	1450	4,43
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	ХЧ	Бел.	Ромб.	73,6	-
$NH_3 \cdot H_2O$	ХЧ	Бц.	-	-77.73	-
$C_6H_8O_7$	ХЧ	Бел.	Ромб.	153	1,460

2.2 Методика получения алюмината бария золь-гель методом при помощи СВЧ излучения и термической обработки на стадии формирования геля

Чистые $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $BaCO_3$ были использованы как источники катионов. Массы исходных солей были рассчитаны на 1 моль алюмината бария.

Навеску нитрата алюминия массой 7,5 г растворили в минимальном количестве воды и прилили аммиак 12 мл до выпадения осадка $Al(OH)_3$. Полученный осадок промыли водой до pH = 7 при использовании центрифуги.

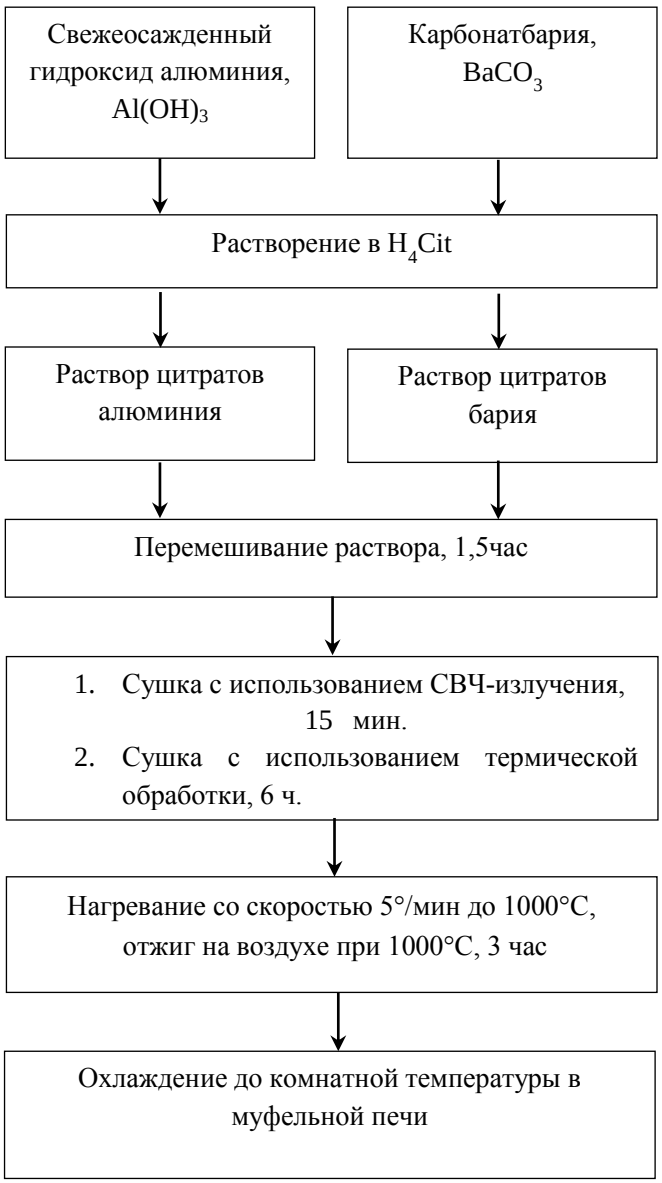


Рисунок 6 – Схема синтеза $BaAl_2O_4$

Для получения цитратных комплексов взяли избыток лимонной кислоты в количестве 9 моль, так как цитраты редкоземельных элементов образуются только при ее избытке, и растворили в минимальном количестве воды.

Затем растворили полученный гидроксид алюминия в 6 частях раствора лимонной кислоты, карбонат бария массой 1,97 г в 3 частях раствора кислоты.

Полученные прозрачные растворы смешали в течение 1,5 часов для завершения реакций комплексообразования. После перемешивания половину раствора поставили сушиться в сушильный шкаф при 130ºС до образования ксерогеля, а вторую половину высушивали при помощи микроволнового воздействия мощностью 90, 360, 600 Вт с частотой СВЧ излучения 2450 ± 49 МГц. Время воздействия на образец объемом 10 мл

составило15 мин. Затем оба раствора подвергли термической обработке в интервале температур 100 – 1200ºС.

Лучшего результата удалось достигнуть использованием микроволнового воздействия мощностью 360 Вт. Данные растровой электронной микроскопии свидетельствуют об образовании хорошо сформированных гранул округлой формы размером 350–550 нм. В итоге дальнейшие исследования фазообразования проводили для системы с использованием этой мощности.

Особенность микроволнового излучения – хорошая проникающая способность и взаимодействие излучения с молекулами и ионами по всему объему облучаемого объекта, что приводит к формированию однородных по размеру частиц конечных продуктов.

2.3 Методика получения люминофоров на основе алюмината бария золь-гель методом при помощи СВЧ излучения и термической обработки на стадии формирования геля

Для синтеза люминофора использовали в качестве источников металлов карбонат бария и свежеосажденный гидроксид алюминия, в качестве хелатообразующего и полимеризующего агента – лимонную кислоту, вводили оксид европия в различном мольном соотношении. В таблице 3 приведены различные концентрации вводимых реагентов.

Таблица 3 – Массовое и мольное соотношение компонентов при синтезе люминофоров

****
****
****
****

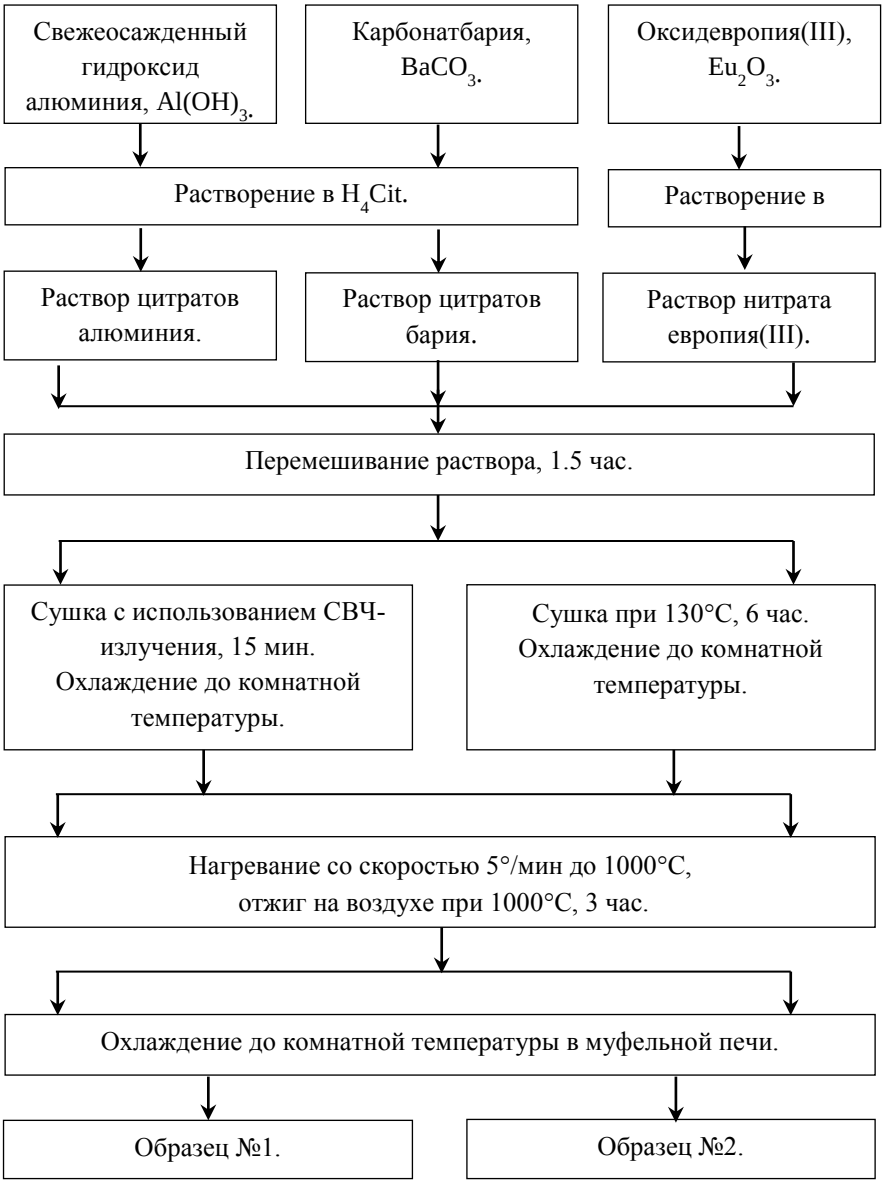


Рисунок 7 – Схема синтеза люминофора $Ba_{(1-n)}Eu_nAl_2O_4$

Определенную массу оксида европия(III) растворяли в 5 мл концентрированной HNO_3 при помощи магнитной мешалки.

Затем растворили полученный гидроксид алюминия в 6 частях раствора лимонной кислоты, карбонат бария определенной массы - в 3 частях раствора кислоты.

Полученные прозрачные растворы смешали в течение 1,5 часов для завершения реакций комплексообразования. После перемешивания половину раствора всех пяти

образцов подвергли термической обработке в сушильном шкафу при 130ºС до образования ксерогеля, а вторую половину образцов высушивали при помощи микроволнового воздействия мощностью 360 Вт. С целью формирования кристаллической структуры, синтезированные продукты отжигали в муфельной печи при температуре до 1000 ºС.

2.4 Термический анализ

Термические методы анализа – методы, в которых контролируется изменение различных физико-химических свойств изучаемой системы в зависимости от температуры [14].

1.Термогравиметрия (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры.

Получаемая ТГ-кривая позволяет судить:

– о термостабильности и составе образца в начальном состоянии;

– о термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса;

– о составе остатка (если такой имеется).

2.Дифференциальная термогравиметрия – в этом методе регистрируется производная изменения массы по времени как функция времени или температуры. Вместо ступенчатой кривой получают ряд пиков, площадь под которыми пропорциональна абсолютному изменению массы исследуемого вещества.

Термогравиметрия по производной имеет большую точность в начале реакции, когда изменения массы малы, позволяет различить перекрывающиеся стадии реакции, используется для более точного определения температуры максимальной скорости процесса.

3. Дифференциальный термический анализ (ДТА) - метод основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона.

Регистрируемым параметром служит разность их температур, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью. Отклонения температуры образца связаны с протеканием в нем при нагревании физических переходов и химических реакций, связанных с изменением энтальпии.

4. Обнаружение выделенного газа (ОВГ) и анализ выделенного газа - группа термических методов, в которых обнаруживается и анализируется газообразное вещество, выделяющееся в процессе химической реакции.

В методе ОВГ непрерывно регистрируется относительное количество выделенного газа с использованием масс-спектрометров.

5. Высокотемпературная спектроскопия отражения (ВТСО) - базируется на измерении спектра диффузного отражения исследуемого вещества при различных постоянных температурах (изотермический метод). В основе метода лежит теория Мунка и Кубелка

6. Динамическая спектроскопия отражения (ДСО) - измерение изменения отражательной способности образца при изменении температуры:

– широкое применение эти методы нашли при изучении фазовых переходов и химических превращений координационных соединений;

– расшифровка и сравнение полученных данных в этом методе основаны на выявлении характеристических частот, анализе изменения их интенсивности с изменением температуры.

7. Фототермический анализ (ФТА) - оптический метод, в котором анализируется изменение интенсивности излучения определенной длины волны от температуры при прохождении через анализируемое вещество

Кривые ФТА содержат данные, которые нельзя получить другими методами. В сочетании с ДТА или термогравиметрией фототермический анализ позволяет получить значительный объем информации. Одновременно регистрируется изменение теплосодержания системы или массы образца и оптической плотности, оцениваемой с помощью фотоэлемента.

8. Термомеханический анализ (ТМА) – дилатометрия - метод заключается в определении изменения длины или объема образца в зависимости от температуры.

Используется при исследовании металлов, керамики, полимеров. ТМА позволяет изучать фазовые переходы в твердых телах, определять степень усадки, коэффициент линейного расширения, температуры спекания и размягчения.

9. Термическая электрическая спектроскопия - исследуется температурное изменение электрофизических свойств: электропроводности, удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь, электрической прочности

Электрофизические свойства связаны с важной термодинамической функцией твердых веществ — уровнем Ферми и шириной запрещенной зоны. В основе термической электрической спектроскопии лежит зонная теория твердых веществ. По температурной

зависимости изменения концентрации и подвижности носителей заряда можно судить об электронной и кристаллической структуре вещества.

Термическая электрическая спектроскопия применяется для:

- изучения физико-химических свойств веществ;
- исследования топохимических реакций;
- исследования процессов, идущих на поверхности и границе раздела фаз.

Следует отметить, что информативность различных методов термического анализа может быть значительно повышена, если одновременно применять несколько методов. Например, очень распространено комбинирование методов, когда одновременно фиксируется изменение массы образца (ТГ), скорость этого изменения (ДТГ), температура образца (Т) и скорость её изменения (ДТА) в зависимости от температуры окружающей среды. Изменения такого рода проводят с помощью различных термовесов или многофункционального прибора (дериватографа). На графиках, получаемых в результате работы дериватографа, одновременно фиксируется температура печи, изменение веса образца, скорость изменения веса и разность температур образца и эталона.

На форму кинетических кривых влияют самые различные факторы, которые условно можно разделить на три основные группы:

- факторы, связанные с конструкцией измерительной установки и методикой работы;
- факторы, обусловленные физическими свойствами образца;
- факторы, влияющие на температурную и концентрационную зависимость скорости реакции, т.е. кинетические параметры процесса.

Зависимость формы и положение кривых от первой и второй группы факторов подробно описаны в специальных руководствах, изучение влияния третей группы факторов – одна из главных задач неизотермической кинетики [15]. Если исследуемый объект представляет собой механическую смесь кристаллов двух или нескольких веществ, возможны качественный и количественный варианты термографического анализа. Качественный анализ заключается в определении температурных остановок на кривых нагревания или охлаждения, характерных для каждого индивидуального соединения этой смеси. Очевидно, что такая разновидность термического анализа возможна только при отсутствии химического взаимодействия между фазами системы.

Метод ДТА нашел широкое распространение при изучении материалов, построении диаграмм плавкости, анализе механических смесей и т.д. В целом ДТА имеет большой диапазон возможностей, его используют для решения следующих задач:

– идентификация отдельных химических соединений (по температурам плавления, полиморфным переходов и термическому разложению);

– качественный, а в некоторых случаях и количественный анализ механических смесей нескольких ходов взаимодействия между фазами си веществ;

– измерение температур фазовых переходов индивидуальных веществ и систем, а также построение на основе диаграмм состояния (диаграмм плавкости);

– установление кинетических и термодинамических параметров фазовых и химических превращений;

– определение теплофизических свойств веществ.

Для установления стадий формирования материала был проведен термический анализ на приборе для термического анализа NETZSCHSTA449C с масс-спектрометрическим анализом, при скорости нагрева 10 °/мин в воздушной атмосфере в интервале температур 25 – 1000°С, нагревание проводили в тиглях из Al_2O_3.

2.5 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ – качественное или количественное определение числа соотношений кристаллических фаз в системах различной сложности. Метод основан на том, что каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную картину расположения дифракционных пиков и их интенсивностей [16]. Поэтому при изучении смеси кристаллов различных веществ дифракционная картина будет представлять сумму их дифрактограмм, интенсивность которых пропорциональна количественному содержанию каждого из них в смеси.

Для проведения рентгенофазового анализа исследуемый кристаллический образец помещают на пути рентгеновского луча с длиной волны от 0,07 до 1 нм, который взаимодействует с кристаллом. В результате получаем дифракционную картину, регистрируемую специальным электронным детектором. Анализируют её и находят пространственное расположение атомов в узлах кристаллической решетки, определяют размеры элементарных ячеек кристалла, число частиц в них и их симметрию. При изучении дифракционного спектра используют закон Вульфа-Брегга:

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

где d – межплоскостное расстояние, Å;

θ – угол между направлением падающих лучей и отражающей их атомной плоскостью;

λ – длина волны рентгеновского излучения, нм;

n – целое число - порядок дифракции.

Для идентификации кристаллических фаз необходимо снять дифрактограммы эталонных кристаллических образцов или воспользоваться специальной картотекой, содержащей сведения о межплоскостных расстояниях и относительных интенсивностях линий рентгенограмм кристаллических веществ. При использовании картотеки нужно сопоставить рентгенометрические данные, полученные при исследовании образца со стандартными данными для небольшого количества возможных химических соединений. Присутствие веществ в смеси устанавливается надежно, если все яркие и большинство слабых линий, приведенных в карточке данного вещества, присутствуют на рентгенограмме исследуемого образца.

Для определения качественного и количественного состава кристаллических фаз конечного и промежуточных продуктов синтеза использовали метод рентгенофазового анализа на дифрактометре RigakuMiniFlex: CuKα – излучение, диапазон углов 2θ 3 – 80°, скорость съемки 2 °/мин. Анализ фазового состава проводили с использованием базы данных PDF-2.

2.6 ИК – спектроскопия

Метод исследования инфракрасных спектров поглощения [17] основывается на возникновении характеристических полос поглощения при прохождении инфракрасных лучей через вещество, что связано с возбуждением собственных колебаний атомных групп в исследуемом веществе. Преимущество инфракрасного спектрального анализа в том, что для получения полного спектра поглощения жидкостей и твердых тел нужно иметь небольшое количество вещества – толщина слоя исследуемого вещества от нескольких микрон до нескольких десятых миллиметра. Воздействие инфракрасного излучения не приводит к каким-либо химическим или физическим изменениям исследуемого объекта. Рентгеноструктурный анализ, являющийся основным методом исследования строения кристаллических веществ, в ряде случаев становится недостаточно чувствительным: он не фиксирует легкие атомы, тогда как с помощью инфракрасного спектрального анализа они легко обнаруживаются. По сравнению с трудоемкими рентгеновскими исследованиями из анализа инфракрасных спектров можно достаточно быстро получить ряд сведений о присутствии в структуре тех или иных атомных группировок. В связи с этим исследование инфракрасных спектров и спектров

комбинационного рассеяния можно рассматривать как дополнение к рентгеноструктурному анализу для более полного изучения строения веществ.

Изменение фазового состава и кристаллической структуры изучали на ИК-Фурье спектрометре фирмы Nicolet.

2.7 Растровая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ

Растровый электронный микроскоп – один из наиболее универсальных приборов для исследования и анализа микроструктурных характеристик твердых тел. Основной причиной широкого использования РЭМ является высокое разрешение при исследовании массивных объектов, достигаемое в серийных приборах 10 нм. На лучших лабораторных приборах реализуется разрешение 2,5 нм. Другой важной чертой полученных с помощью РЭМ изображений, является их объемность, обусловленная большой глубиной фокуса прибора. Ряд источников информации в РЭМ, например: рентгеновское излучение, оже-электроны, дают полезную информацию о составе вблизи поверхности образца. Другие явления, которые могут получаться путем взаимодействия электронов с образцом, например, вторичная электронная эмиссия, дают кристаллографические, магнитные и электрические характеристики образца.

РЭМ, как и традиционный микроскоп, имеет линзовую систему, но функция этой системы состоит в том, чтобы получить пучок электронов предельно малого свечения (зонд), обеспечивающий достаточно большую интенсивность светового сигнала от участка объекта, на который падает этот пучок [18]. Чтобы получить информацию о микроструктуре достаточно большой области, которая представляла бы характерную структуру объекта, ответственную за микроскопические, физические или механические свойства, зонд заставляют сканировать данную плоскость объекта по заданной программе. В результате взаимодействия электронного пучка с поверхностью образца возникают вторичные электроны, отраженные электроны, характерное рентгеновское излучение, оже-электроны и фотоны различных энергий. Они рождаются в определенныхобъемах образца и используются для измерения многих его характеристик. В РЭМ основной интерес представляет вторичная электронная эмиссия, которая обусловлена разницей в топографии поверхности при развертке электронного пучка в растр по поверхности образца.

Выход вторичных электронов ограничен областью вблизи площадки, на которую попадает пучок, и это позволяет получить изображение с относительно высоким разрешением. От того же генератора развертки работает катод – лучевая трубка, яркость электронного луча этой трубки моделируется сигналом от приемника сигналов, подаваемого через усилитель видеосигнала. Масштаб изображения на экране катодо-лучевой трубки определяется отношением размера сканирования на поверхности образца и размера изображения на экране. Разрешающая способность зависит от вида используемого сигнала и вида объекта.

Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HitachiTM-3000, при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: 5·10-2 Па; камера для образца: 30 – 50 Па). Элементный анализ проводили на приставке для энергодисперсионного микроанализа Quantax–70.

2.8 Спектральные исследования люминесценции

Люминесценция — излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением, испускаемым веществом при данной температуре, и продолжающееся после поглощения энергии возбуждения в течение времени, которое значительно превышает период световых волн.

Люминесценция, в отличие от теплового свечения, является неравновесным излучением [19]. Для того чтобы вызвать люминесценцию вещества, к нему необходимо подвести извне определенное количество энергии. Частицы вещества (атомы, молекулы), поглощая поступающую извне энергию, переходят в возбужденное энергетическое состояние. Возбужденные частицы довольно быстро теряют избыточную энергию и переходят в основное состояние. Такой переход может совершаться с излучением фотонов люминесценции или безызлучательно, путем передачи энергии окружающим частицам в виде тепла. Для возникновения люминесценции необходимо, чтобы вероятность излучательных переходов превышала вероятность безызлучательных переходов. Таким образом, явление люминесценции связано с преобразованием поглощенной частицами вещества энергии внешнего источника в энергию их собственного излучения.

Основным условием люминесценции является наличие у веществ дискретных энергетических спектров. Вещества с непрерывным энергетическим спектром (например, металлы в конденсированном состоянии) не люминесцируют, поскольку энергия возбуждения у них непрерывно переходит в теплоту.

Общее название веществ, обладающих способностью люминесцировать — люминофоры. Так же называются неорганические люминофоры. Сложные неорганические кристаллические люминофоры с дефектной структурой, вызванной внедрением в их кристаллическую решетку ионов тяжелых металлов (активаторов), называют кристаллофосфорами. Органические люминофоры принято называть органолюминофорами.

Важнейшими характеристиками фотолюминесценции частиц вещества являются их спектры поглощения, люминесценции и возбуждения.

Спектры поглощения частиц обусловлены электронными переходами из основного состояния в возбужденное, а спектры их люминесценции — электронными переходами из возбужденного состояния в основное. Спектры поглощения представляют в виде зависимости величины поглощения от частоты или длины волны. Величина поглощения может быть выражена процентом пропускания, оптической плотностью или коэффициентом молярного поглощения.

Спектры возбуждения характеризуют активное поглощение люминесцирующих частиц. Их представляют в виде зависимости интенсивности люминесценции от частоты или длины волны возбуждающего света. У веществ, люминесцирующих по типу дискретных центров, спектры возбуждения идентичны спектрам поглощения и могут отличаться от них только вследствие инструментальных искажений. У частиц с рекомбинационным механизмом свечения спектры возбуждения, как правило, существенно отличаются от спектров поглощения.

Люминесценция частиц вещества возникает за счет поглощения энергии возбуждения. Однако в энергию люминесценции превращается не вся поглощенная ими энергия. Эффективность преобразования энергии возбуждения в энергию люминесценции характеризуют выходом люминесценции [20].

Энергетический выход люминесценции определяется отношением излучаемой частицами вещества энергии Ее к поглощенной ими энергии возбуждения Еа:

$$\Phi_E = \frac{E_e}{E_a}$$

Люминесцентные характеристики полученных люминофоров оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции, полученных на флуоресцентном спектрофлуориметре Solar 2203.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРО- И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ АЛЮМИНАТА БАРИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛЮМИНОФОРОВ

Физико-химические свойства веществ определяются рецептурными и технологическими параметрами их синтеза, поскольку именно условия процессов, протекающих при получении веществ, оказывают влияние на структуру материала, количество и распределение дефектов, размер зерна и морфологию поверхности частиц, что в свою очередь определяет концентрацию оптически активных центров, от которых зависят оптоэлектронные свойства вещества.

Состав исходных реагентов и способ получения материала определяют характер, количество последовательных стадий, каждая из которых по-своему влияет на физические и химические свойства целевого продукта.

Цель работы: разработке способа получения гексагонального моноалюмината бария золь-гель методом с использованием микроволнового излучения на стадии высушивания геля, исследовании процесса фазообразования целевого продукта и сравнение свойств, полученного образца с образцом, высушенным термической обработкой. Получение люминесцентных веществ на основе алюмината бария при помощи термической обработки и СВЧ воздействия, определение влияние СВЧ воздействия на люминесцентные характеристики материала.

В данной работе для выявления динамики фазовых и структурных превращений при синтезе алюмината бария применен следующий комплекс исследований: изучена эволюции фазового состава и кристаллической структуры при помощи РФА, ИК-спектроскопии и термического анализа; морфология поверхности исследована при помощи растрового электронного микроскопа. Для исследования люминофоров на основе алюмината бария были проведены следующие исследования: оценка люминесцентных свойств при помощи спектров люминесценции и спектров возбуждения; морфология поверхности исследована при помощи растрового электронного микроскопа.

3.1 Изучение фазообразования при синтезе алюмината бария методами термического анализа, ИК и масс-спектрометрии

Поведение прекурсора в процессе синтеза изучено при помощи термического анализа. На рисунке 8 приведены кривые ТГ и ДСК соответствующие образцу,

полученному из карбоната бария, гидроксида алюминия и лимонной кислоты золь-гель методом. Для определения динамики фазовых превращений исходный раствор высушили при использовании СВЧ излучения мощностью 360 Вт и подвергли термической обработке в интервале температур 100 – 1200 ºС. Формирование алюмината бария протекает в несколько стадий, которые хорошо разделены между собой. По данным термического анализа определили, что при температуре до 200 ºС происходит удаление растворителя и легколетучих компонентов, например, нитрат-ионов, что подтверждается небольшим эндотермическим эффектом на кривой ДСК и потерей массы на ТГ кривой. Затем в интервале температур 350 – 500 ºС происходит сгорание органических веществ, которые дают большой экзотермический эффект на кривой ДСК и также наблюдается потеря массы на ТГ кривой. При температуре 800ºС происходит формирование алюмината бария, о чем свидетельствует эндотермический эффект на кривой ДСК, но изменение массы не наблюдается. Таким образом, выделяющаяся энергия способствует снижению температуры формирования алюмината бария.

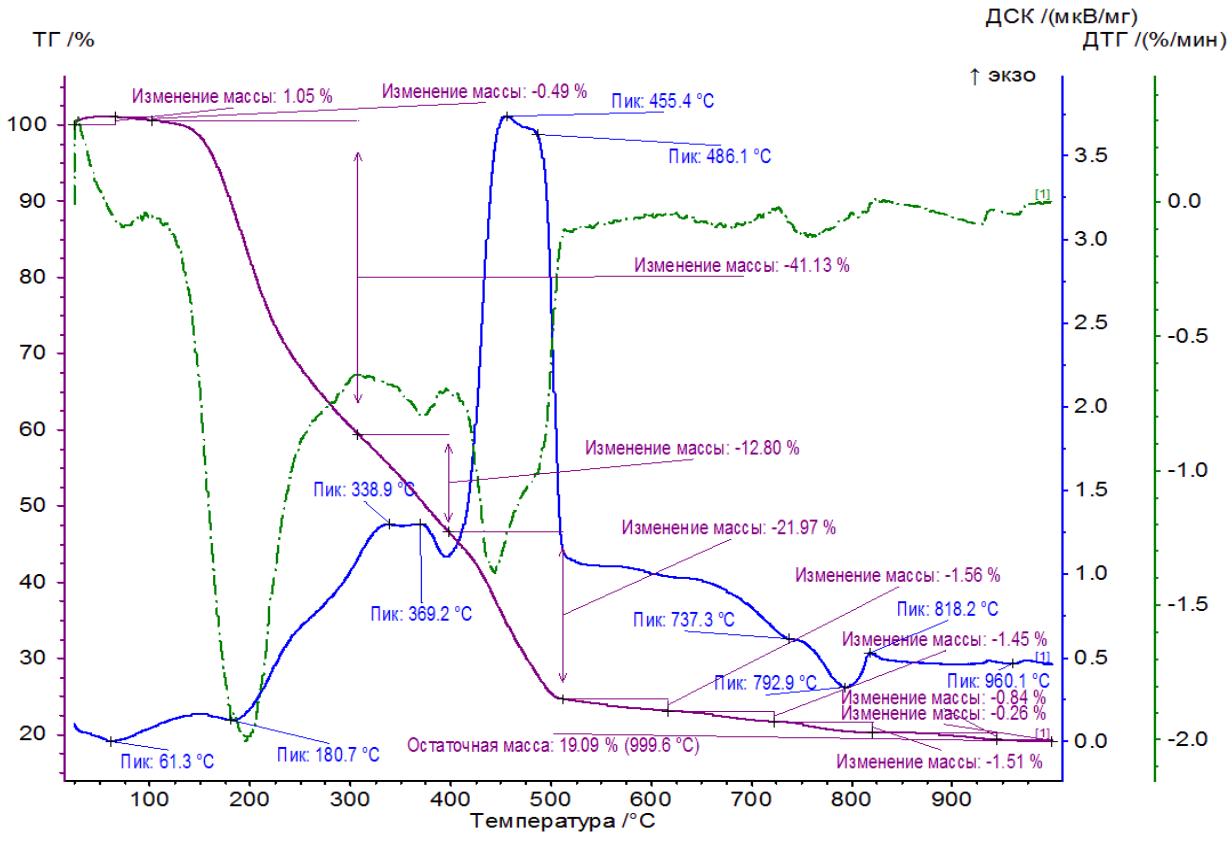
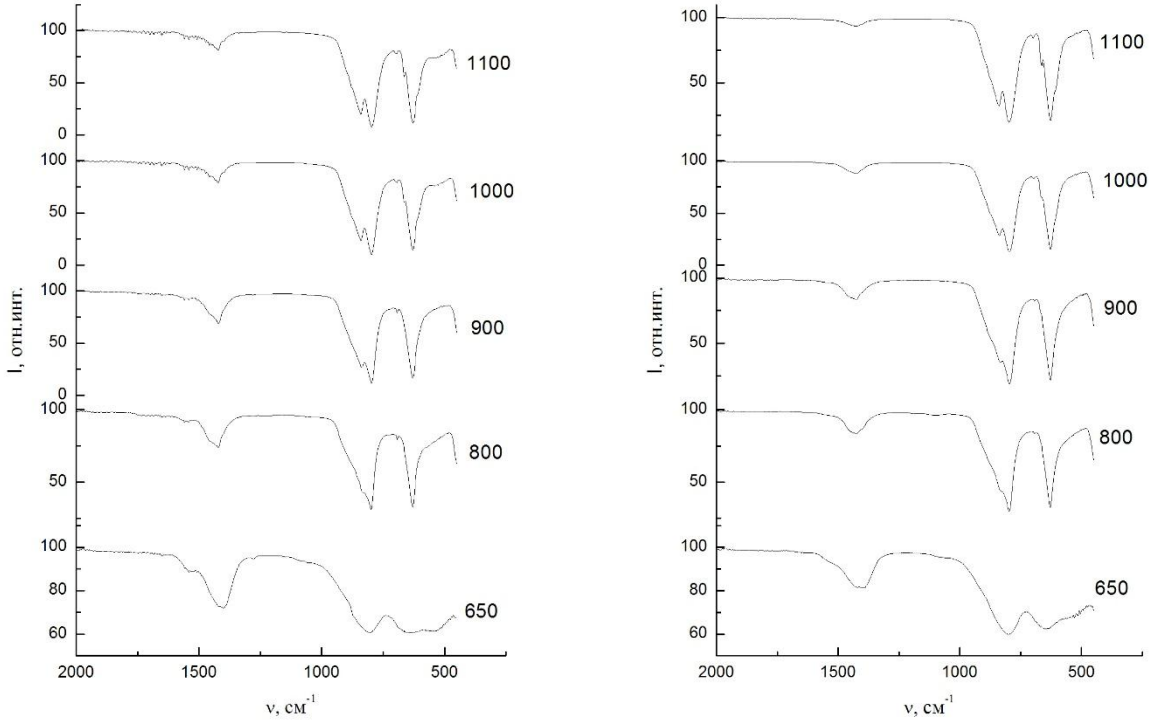


Рисунок 8 -Термограмма образца, полученного золь-гель методом из карбоната бария, гидроксида алюминия и лимонной кислоты, высушенного при помощи СВЧ излучения

****
****
****
****
****
****
****
****
****
****



а б

Рисунок 9 – ИК-спектры, полученные при различных температурах: а – образца, высушенного при помощи СВЧ воздействия; б – образца, высушенного при 130 ºС

Таблица 4 - Отнесение полос ИК-спектров алюмината бария, полученного при разных условиях, и промежуточных продуктов синтеза

****
****
****
****
****
****
****
****
****

****
****
****
****
****
****
****
****
****

****
****
****
****
****
****
****
****
****

****
****
****
****
****
****

****

****

****

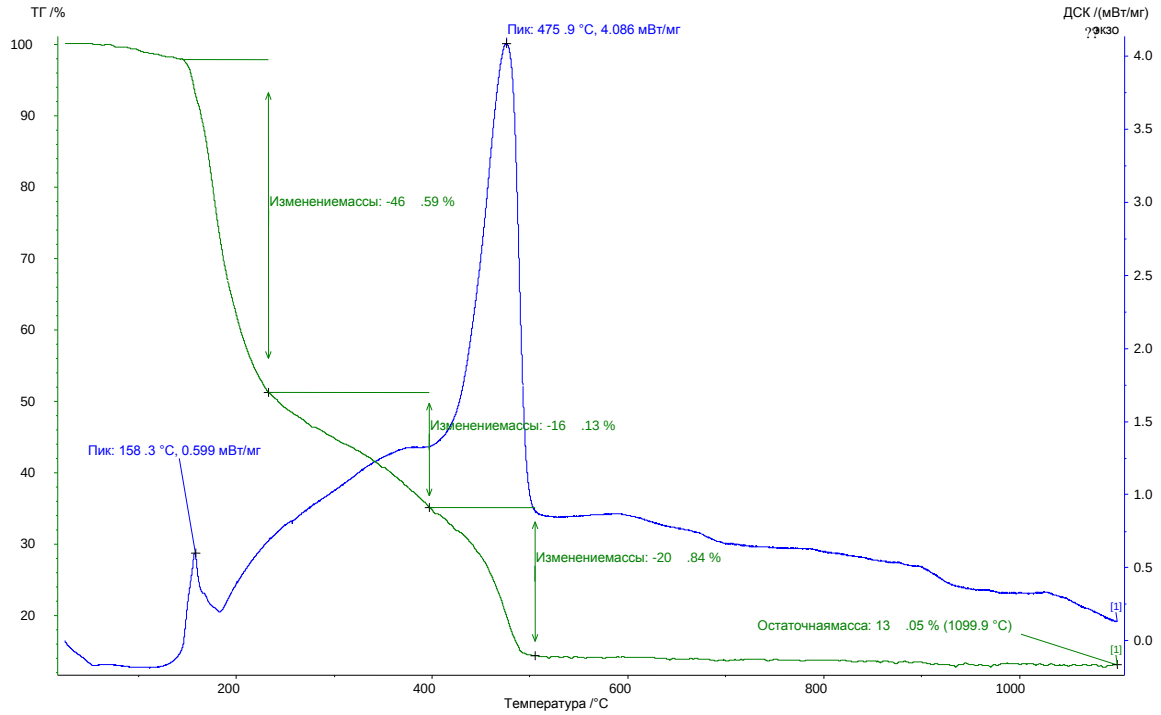


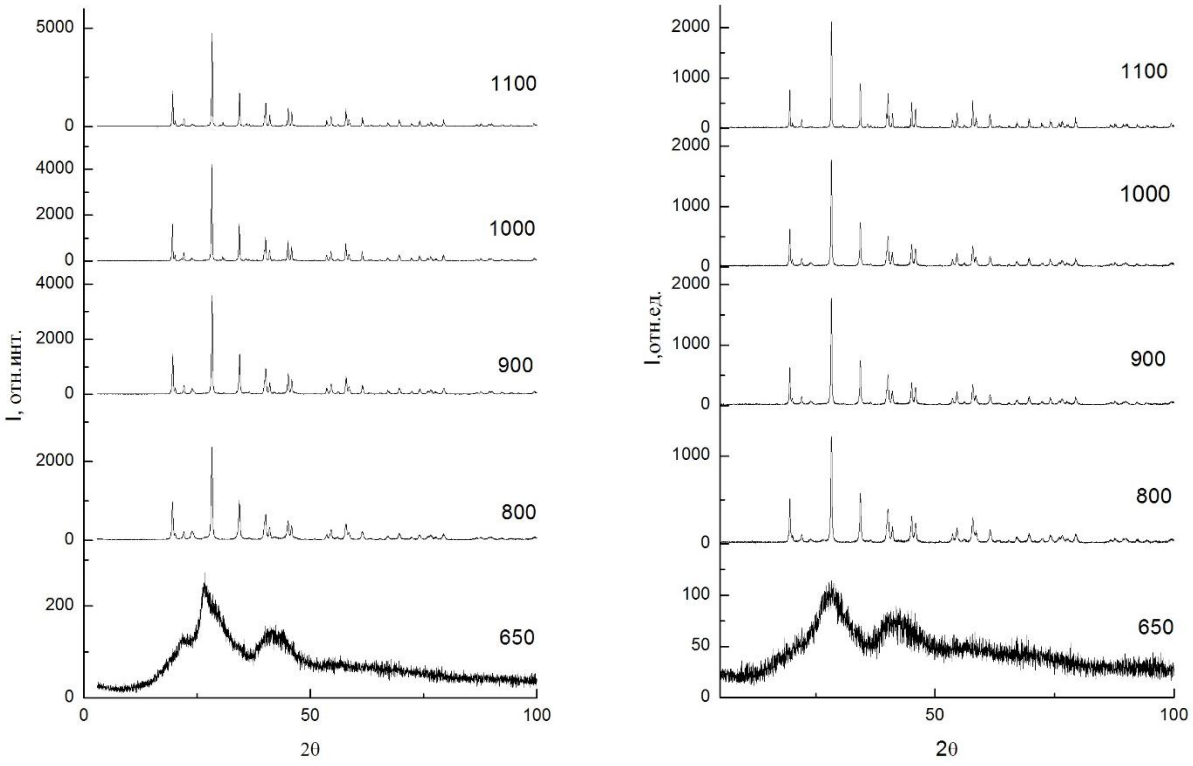
Рисунок 10 – Термограмма образца, полученного золь-гель методом из карбоната бария, гидроксида алюминия и лимонной кислоты, высушенного при 130 ºС

3.2 Исследование фазообразования методом РФА

Исследование полученных прекурсоров рентгенофазовым анализом позволило проследить динамику структурообразования алюмината бария. По полученным данным видно, что до 800°С образцы, полученные при различных условиях высушивания на стадии формирования геля, являются рентгеноаморфными, поэтому определить точный фазовый состав веществ данным методом невозможно (рис. 11).

Однако, при 650 – 700 °С появляется наиболее интенсивный пик, соответствующий фазе $BaAl_2O_4$, что свидетельствует о зародышеобразовании основной фазы уже при этой температуре. Формирование алюмината бария гексагональной модификации происходит при температуре 800ºС при этом присутствует в исследуемом образце небольшое

количество примеси карбоната бария, который при дальнейшем увеличении температуры исчезает. Увеличение температуры отжига сопровождается увеличением размеров кристаллитов, изменение фазового состава и кристаллической структуры при этом не происходит. Для всех полученных прекурсоров независимо от метода высушивания наблюдается одинаковые параметры ячейки и схожие значения межплоскостных расстояний и ОКР (табл. 5).



а б

Рисунок 11 - Дифрактограммы алюмината бария и промежуточных продуктов синтеза: а – образца, высушенного при помощи СВЧ воздействия; б – образца, высушенного при 130 ºС

3.3 Исследование формирования структуры алюмината бария

Для изучения структурных характеристик использовали метод растровой электронной микроскопии. В качестве объектов исследования брали прекурсоры, высушенные при помощи СВЧ излучения и при термической обработке 130 °С на стадии формирования геля.

Таблица 5 – Данные рентгенофазового анализа алюмината бария, полученного при разных условиях

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

****

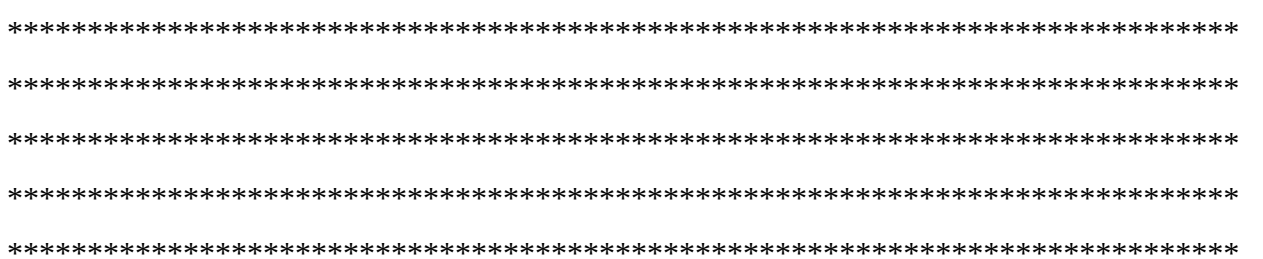
****

****

****

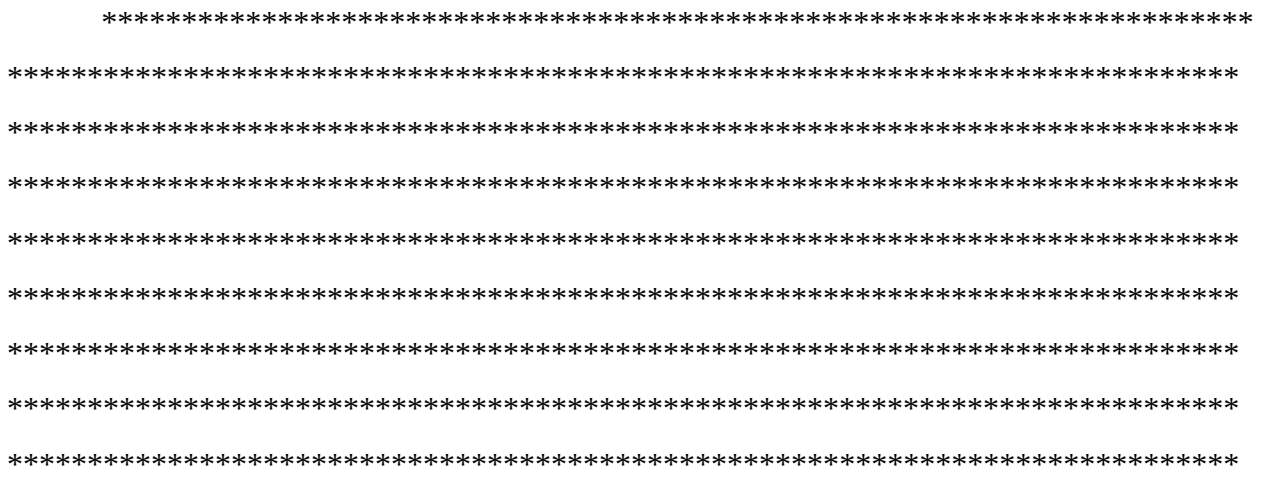
****

****



а б

Рисунок 12



а б

Рисунок 13

3.4 Исследование формирования структуры люминофоров

****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****
****

а б

Рисунок 14

3.4 Исследование люминесцентных свойств

****
****
****
****
****

****
****
****
****
****

****
****
****
****
****

****
****
****
****
****

а б

в г

д е

Рисунок 15

а б

в г

д е

Рисунок 16

а б

Рисунок 17

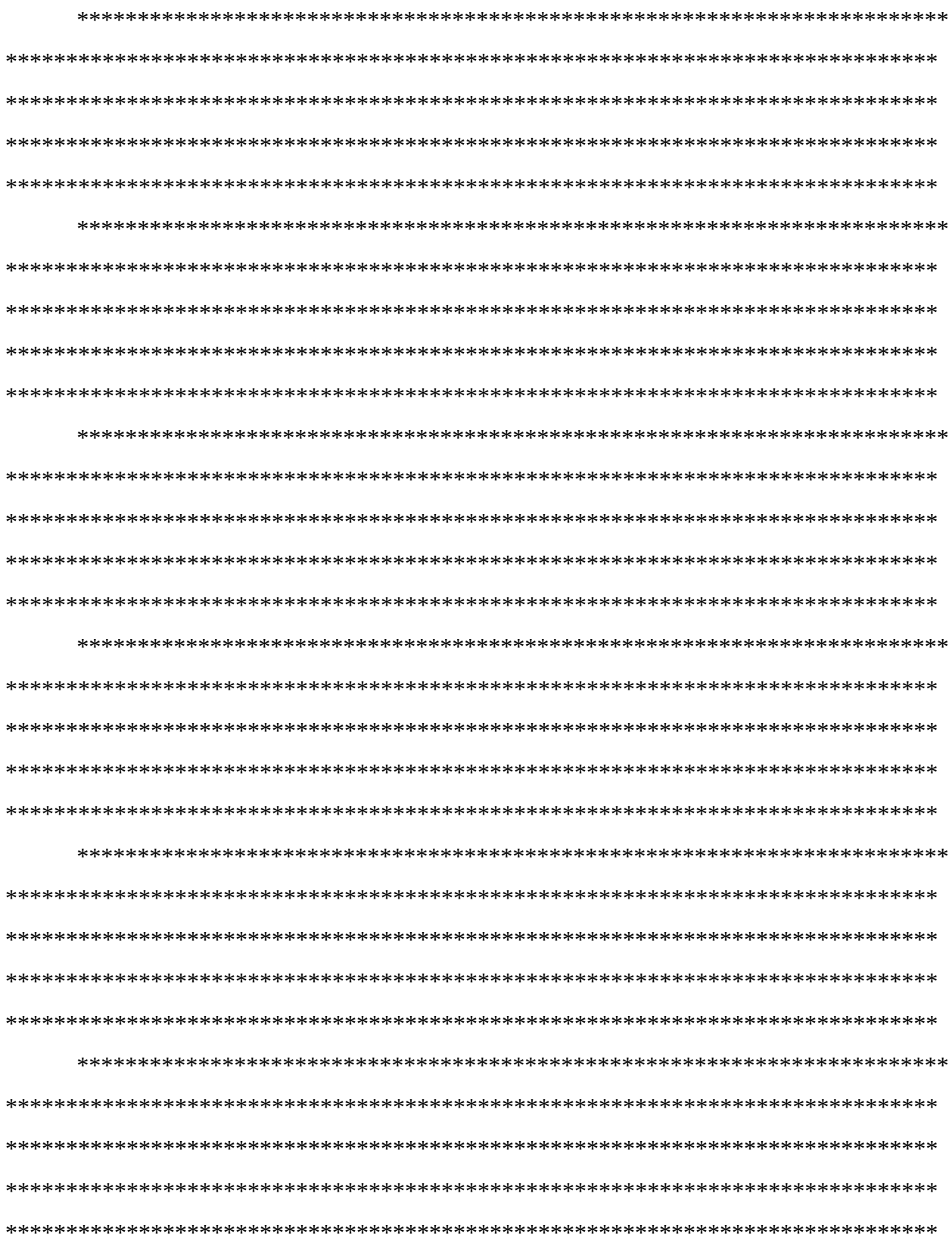


Таблица 6 – Отношение интенсивности фотолюминесценции ($I_{ФЛ}$) при $\lambda_{возб.}$ = 254 нм

****

****

****

****

****

****

****

****

****

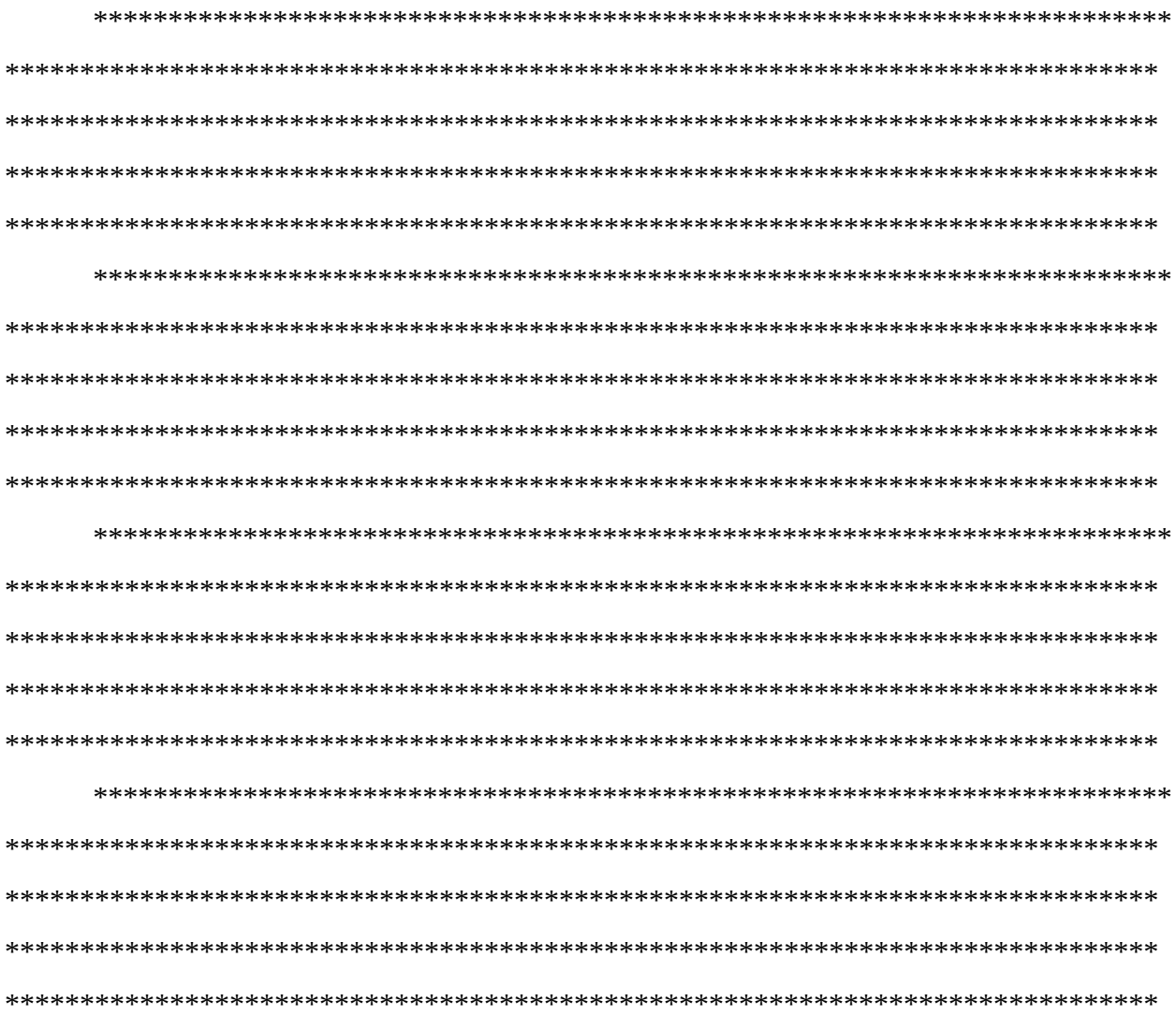
****

****

Рисунок 18

а б

Рисунок 19



ВЫВОДЫ

1. Золь-гель методом с использованием СВЧ-излучения и термической обработки на стадии высушивания геля получен однофазный гексагональный алюминат бария состава $BaAl_2O_4$.

2. По результатам рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии определены основные стадии формирования алюмината бария, установлено, что формирование алюмината бария начинается при температуре 650ºС. Кристаллический однофазный продукт образуется при температуре выше 800ºС. С увеличением температуры кристаллическая решетка не деформируется, способ высушивания геля не оказывает влияние на фазообразование и формирования структуры.

3. Получены люминофоры на основе алюмината бария состава: $Ba_{(1-x)}Eu_xA_{l2}O_4$, где x = *****, имеющие по данным МРСА равномерное распределение всех элементов по поверхности, наибольшей интенсивностью обладает кристаллофосфор *****, синтезированный при использовании термической обработки геля.

4. Установлено, что люминофоры, полученные при СВЧ-воздействии, имеют меньшую интенсивность излучения полосы **** нм, но большую – при **** нм, и интенсивность указанной полосы увеличивается с увеличением концентрации активатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wallmark S., Westgren A. // Ark. Kemi, Mineral. Geol. – V. 12. – P.1-4.
2. Dinh C. Do, Bertaut C. // Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr.- 1965. – V. 88. P.413-416.
3. Horkner V.W., Muller-Buschbaum H., // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1979. - V. 451. – P. 40-44
4. On the microstructure and symmetry of apparently hexagonal $BaAl_2O_4$ / A.-K. Larsson, [and e.t.] // Journal of Solid State Chemistry – 2008. – V. 181. – P. 1816 – 1823.
5. Методы получения наноразмерных материалов: курс лекций; Уральский гос. ун-т им. А.М. Горького – Екатеринбург, 2007. – 79 с.
6. Торопов Н.А., Галахов Ф.Ю. // Доклады Академии наук СССР – 1952. – Т. 82. – С. 69.
7. Августиник А. И., Мчедлов-Петросян О. П. // ЖПХ – 1947 – Т. 584 – С. 1125
8. Wallmark S., Westgren A. // Ark. Kemi, Mineral. Geol. – V. 12. – P. 1–4.
9. Perrotta A.J., // Smith, Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr. – 1968. – V. 91. – P. 85–87.
10. Путилов К.А., Фабрикант В.А. Курс физики Том III. Оптика, атомная физика, ядерная физика. Москва, 1963 г. – 634 с.
11. Mohapatra M., Pattanaik D.M., Anand S., Das R.P.. Effect of barium to aluminium ratio on phasesleading to barium aluminates // Ceramics International – 2007. – V. 33. – P 531–535.
12. Ye X., Zhuang W., Deng C., Yuan W., Qiao Z. Thermodynamic investigation on the Al_2O_3–BaO binary system // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2006. – Vol. 30. – P. 349–353.
13. Химическая энциклопедия: в 5 т./ под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Большая российская энциклопедия, 1992. – Т.2 – 626 с.
14. Методы исследования неорганических веществ / под ред. Серебренникова В.В. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1984. – 183с.
15. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе/ М.Б.Фиалко; под ред. Лукиной Е.В. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1981. – 106 с.
16. Васильев В. П. Комплексы и комплексонаты. // Соросовский общеобразовательный журнал. – 1996. – № 4.

17. dos Anjos P.N.M., Pereira E.C., Gobato Y. G. // J. of Alloys and Compds – 2005 – V. 391 – P. 277–283.

18. Teng X., Zhuang W., Hu Y, Zhao C, He H. // J of Alloys and Compounds – 2007 – V.3 – P. 1–4.

19. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектро-флуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. М.: Гидрометеоиздат, 1981. – 215 с.

20. Головина А.П., Рунов В.К., Садвокасова С.К., Трещалова И.М. / Собственная люминесценция неорганических ионов и ее аналитическое использование // Определение малых концентраций элементов. М.: Наука, 1986. С. 205–225.

21. P.N.M. dos AnjosStady of structure and optical properties of rare-earth-doped aluminate particles prepared by an amorphous citrate sol-gel process / P.N.M. dos Anjos, E.C. Pereira, Y. G. Gobato // J. of Alloys and Compd. – 2005. № 391. – P. 277 – 283.

22. Казицына Л.А. Применение УФ, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. М.: Высш. шк., 1971. – 264 с.

23. Meher T. Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form / T. Meher, A.K. Basu, S. Ghatak // Ceramics International, 2005. – Vol.31. – P.831 – 838.

24. Zawraha M.F. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications / M. F. Zawraha, A. B. Shehata, E. A. Kishar, N. R. Yamani // C. R. Chimie, 2011. – Vol.14. – P.611 – 618.

25. Mukhopadhyay S. Nanostructured cementitious sol gel coating on graphite for application in monolithic refractory composites / S. Mukhopadhyay, G. Das, I. Biswas // Ceramics International, 2012. – Vol.38. – P.1717 – 1724.

26. Zawraha M.F. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications / M. F. Zawraha, A. B. Shehata, E. A. Kishar, N. R. Yamani // C. R. Chimie, 2011. – Vol.14. – P.611 – 618.

27. Mukhopadhyay S. Nanostructured cementitious sol gel coating on graphite for application in monolithic refractory composites / S. Mukhopadhyay, G. Das, I. Biswas // Ceramics International, 2012. – Vol.38. – P.1717 – 1724.

Exactus Like (/index.php)

(/index.php/ru/) (/index.php/en/)

Поиск заимствований в научных текстах$^{\beta}$

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран... **Выбрать файл...**

Укажите год публикации: 2016

Выберите коллекции

Все		
Рефераты	**Википедия**	**Российские журналы**
Авторефераты	**Российские конференции**	**Энциклопедии**
Иностранные конференции	**Иностранные журналы**	**Англоязычная википедия**

Анализировать

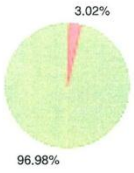
Обработан файл:
Диплом Кузнецова Е.Е..docx.

Год публикации: 2016.

Оценка оригинальности документа - 96.98%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 3.02%



Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 23 с.

Документы из базы

Источники заимствования	В списке литературы	Источники Заимствования
1. СИНТЕЗ АЛЮМИНАТА БАРИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ (http://cyberleninka.ru/article/n/sintez-alyuminata-bariya-s-ispolzovaniem-zol-gel-tehnologii) Авторы: СЕЛЮНИНА ЛИЛИЯ АЛЕКСАНДРОВНА, МИШЕНИНА ЛЮДМИЛА НИКОЛАЕВНА, КУЗНЕЦОВА ЕКАТЕРИНА ЕВГЕНЬЕВНА, КОЗИК ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ. Год публикации: 2014. Тип публикации: статья научного журнала. http://cyberleninka.ru/article/n/sintez-alyuminata-bariya-s-ispolzovaniem-zol-gel-tehnologii (http://cyberleninka.ru/article/n/sintez-alyuminata-bariya-s-ispolzovaniem-zol-gel-tehnologii) Показать заимствования (10)	–	2.89%
2. Химия, элементы таблицы Менделеева (http://files.referats.net/rkr/dvpm-5197.zip) Год публикации: 2015. Тип публикации: реферат. http://files.referats.net/rkr/dvpm-5197.zip (http://files.referats.net/rkr/dvpm-5197.zip) Показать заимствования (2)	–	0.13%

Дополнительно

Значимые оригинальные фрагменты

Библиографические ссылки

Искать в Интернете

© 2015 2016 Институт системного анализа Российской академии наук (http://www.isa.ru/index.php?lang=ru)