

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.05'62'43

DOI: 10.17223/24135542/3/2

Е.Е. Кузнецова, Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
(г. Томск, Россия)*

Золь-гель синтез алюмината бария с использованием СВЧ-излучения

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ 114051370021)
Минобрнауки РФ (проект № 1432).

Алюминат бария получен золь-гель методом с использованием СВЧ-излучения для высушивания геля с последующей термической обработкой при температуре до 1 200°C. Для выявления динамики фазовых и структурных превращений при синтезе алюмината бария использован комплекс исследований: основные стадии формирования $BaAl_2O_4$ определены методом термического анализа (ТА); эволюция фазового состава и кристаллической структуры изучены при помощи рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии; морфология поверхности алюмината бария исследована на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Ключевые слова: алюминат бария; золь-гель метод; СВЧ-излучение; фазообразование; люминофор.

Введение

В настоящее время большое значение уделяется алюминатам щелочно-земельных металлов, являющихся основой люминесцентных материалов. Важное место среди соединений этого класса занимает алюминат бария, активированный ионами редкоземельных элементов. Большой интерес к люминесцентным материалам на основе алюмината бария связан с их термической стабильностью, экологической безопасностью, интенсивным излучением и длительным временем послесвечения [1,2]. Наиболее распространенным методом их синтеза является твердофазное спекание оксидов, гидроксидов, карбонатов, которое характеризуется простотой эксперимента и отсутствием токсичных продуктов реакции. Однако у этого метода есть недостатки, такие как необходимость поддержания высокой температуры, приводящей к укрупнению частиц во время отжига исходных веществ, а также получение многофазных и часто нестехиометричных продуктов. Одним из решений проблемы фазовой неоднородности является использование золь-гель метода. Введение органической составляющей

приводит к снижению температуры синтеза и отсутствию спекания частиц. Это позволяет получать частицы определенного размера, что способствует увеличению интенсивности люминесценции. Кроме того, золь-гель синтез 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.

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 определении оптимальных условий, позволяющих получить однофазный продукт.

Экспериментальная часть

Для синтеза алюмината бария в качестве источников металлов использовали карбонат бария и свежесажженный гидроксид алюминия; в качестве хелатообразующего и полимеризующего агента – лимонную кислоту. Выбор мольного соотношения исходных реагентов $\text{Me}^{2+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit}$ делали на основе данных фазовой диаграммы [3], на которой наблюдаются три химических соединения $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{19}$, BaAl_2O_4 , $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, плавящихся конгруэнтно при 2 188, 2 088 и 1 893°C соответственно, и четыре эвтектических точки при 2 148, 1 893, 1 753, 1 698°C. Моноалюминат бария образуется при мольном соотношении оксидов $\text{BaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, равном 1:1. Таким образом, исходные компоненты, содержащие катионы бария и алюминия, брали в стехиометрическом соотношении, мольное соотношение H_4Cit : суммарное количество катионов ($\text{Ba}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) составило 2 : 1 [4]. Для высушивания геля использовали микроволновое воздействие мощностью 90, 360, 600 Вт, СВЧ излучение 2450 ± 49 МГц. Время воздействия на образец объемом 10 мл составило 15 мин.

Для установления основных стадий формирования конечного продукта проводили термический анализ на приборе NETZSCH STA 449C и масс-спектрометрический анализ при скорости нагрева 10°/мин в воздушной атмосфере в интервале температур 25–1 000°C, нагревание проводили в тиглях из Al_2O_3 .

Эволюцию фазового состава и кристаллической структуры изучали при помощи ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Agilent Technologies Cary 600. Для определения качественного и количественного состава кристаллических фаз конечного и промежуточных продуктов синтеза использовали метод рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku MiniFlex: CuK_α – излучение, диапазон углов 2θ 3–80°, скорость съемки 2°/мин.

Анализ фазового состава проводили с использованием базы данных PDF-2. Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца 30–50 Па).

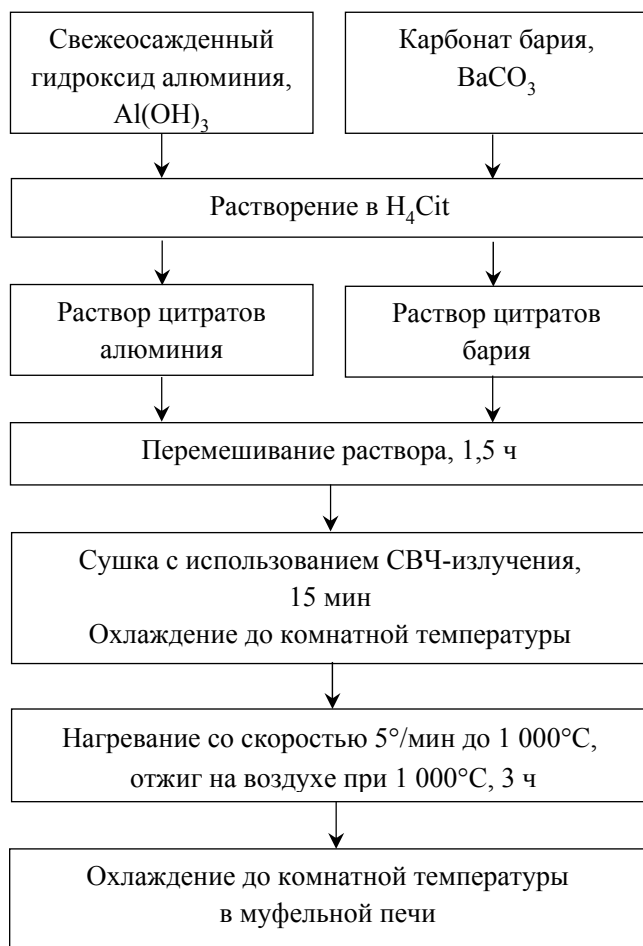


Рис. 1. Схема синтеза BaAl_2O_4

Элементный анализ проводили на приставке для энергодисперсионного микроанализа Quantax-70. С целью формирования кристаллического алюмината синтезированный прекурсор отжигали в муфельной печи при температуре до $1\,200^\circ\text{C}$. Схема синтеза приведена на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Особенностями микроволнового излучения являются 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. Наилучшего результата удалось достигнуть с использованием микроволнового воздействия мощностью 360 Вт. Данные растровой электронной микроскопии свидетель-

ствуют об образовании хорошо сформированных гранул округлой формы размером 350–550 нм. В связи с этим дальнейшие исследования фазообразования проводили для системы с использованием именно этой мощности.

Для определения динамики фазовых превращений исходный раствор высушили при использовании СВЧ-излучения мощностью 360 Вт и подвергли термической обработке в интервале температур 100–1 200°C (рис. 2).

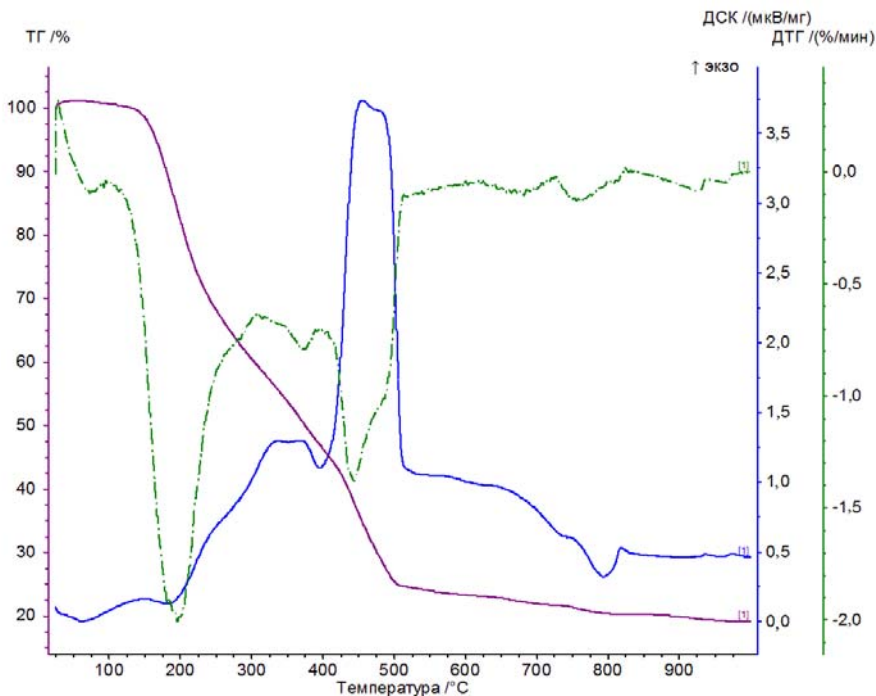


Рис. 2. Данные термического анализа

Анализ ТГ и ДСК кривых и результаты масс-спектрометрического и ИК-спектроскопического анализов (рис. 2) показали, что формирование алюмината бария протекает в несколько стадий, хорошо разделенных между собой. При температуре до 200°C происходит удаление растворителя и легколетучих компонентов, что подтверждается наличием осколков на масс-спектре, принадлежащих газам CO, CO₂, NO₂, H₂O, и появлением полос поглощения в ИК-спектрах при 1 385, 1 744, 829 см⁻¹, соответствующих нитрат-иону, которые исчезают к 250°C, и снижением интенсивности полос при 3 600–3 100 и 1 360 см⁻¹, принадлежащих адсорбированной и кристаллизационной воде. Широкий экзотермический пик в интервале температур 350–500°C свидетельствует о разрушении полимерного каркаса с одновременным окислением органических веществ. В ИК-спектрах при

этом происходит увеличение интенсивности полос поглощения, соответствующих группам —COO^- при $1\,578\text{ см}^{-1}$. Выделившийся углекислый газ образует с парами воды карбонат-ионы, наличие которых связано с колебаниями при частоте $1\,100$ и $1\,500\text{ см}^{-1}$. Формирование алюмината бария начинается выше 800°C , о чем свидетельствует появление колебаний тетраэдров $[\text{AlO}_4]$, а также увеличение интенсивности и разрешения полос поглощения, характерных для связи Al—O—Al в алюминате бария. Отнесение полос ИК-спектров алюмината бария и промежуточных продуктов синтеза приведены в табл. 1 [5–9]. На кривой ДСК появляется при этом эндотермический эффект, свидетельствующий о формировании новой фазы.

Таблица 1

**Отнесение полос ИК-спектров алюмината бария
и промежуточных продуктов синтеза**

Температура, $^\circ\text{C}$						Тип колебания
250	350	650	700	900	1 000	
Частота колебаний см^{-1}						
3 600– 3 100 1 640– 1 615	3 600– 3 100 1 640– 1 615	3 600– 3 100 1 640– 1 615	3 600– 3 100 1 640– 1 615	3 600– 3 100 1 640– 1 615	3 600– 3 100 1 640– 1 615	Кристалл. вода
3 444	3 450	3 450	3 450	3 450	3 450	–OH
1 744,13 84, 815	–	–	–	–	–	NO_3^-
1 605	1 578	1 578	–	–	–	COO^-
1 500, 1 100	1 500, 1 100	1 500, 1 100	–	–	–	CO_3^{2-}
1 419,5	1 419,5	1 413,2		–		$\text{C}=\text{C}$
1 074	1 074	1 074,4, 1 023,7		–		O—C—O
906,6, 874,9	906,6, 874,9	897,1	868,6	872	897,1	Al—O—Al
814,8	814,8	820	820	820	820	Al—OH концевые
691	675	669	700	654	681,8	Al—OH
567,8	567,8	564,6	561,5	570	571, 5	Al—O
			–	443	437	$[\text{AlO}_4]$

Рентгенофазовый анализ промежуточных продуктов синтеза, определенных по результатам термического анализа, позволил проследить динамику структурообразования алюмината бария (рис. 3). По полученным дифракционным картинам видно, что до 800°C образцы являются рентгеноаморфными, поэтому определить фазовый состав продуктов данным методом не представляется возможным. Однако появление наиболее интенсивного пика, соответствующего фазе BaAl_2O_4 , свидетельствует о зародышеобразовании основной фазы уже при 650°C. Формирование алюмината бария гексагональной модификации происходит при температуре 800°C, при этом в исследуемом образце присутствует 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 наблюдается (табл. 2).

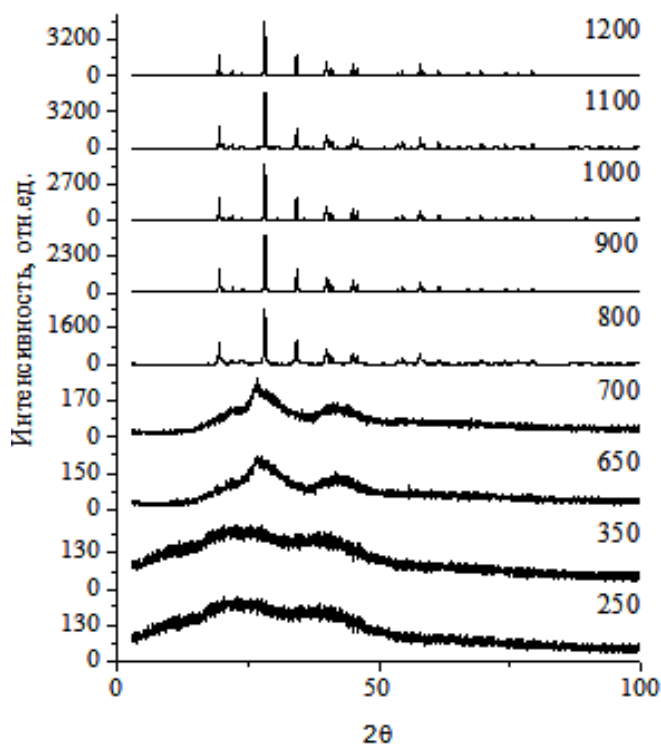


Рис. 3. Дифрактограммы алюмината бария и промежуточных продуктов синтеза

По данным растровой электронной микроскопии видно, что продукт представляет собой мелкокристаллический порошок, из которого состоят крупные агломераты частиц (рис. 4). Микрорентгеноспектральный анализ

показал равномерное распределение всех элементов по поверхности полученного образца. Количественное содержание элементов соответствует составу моноалюмината бария (рис. 5).

Т а б л и ц а 2

Данные рентгенофазового анализа

Температура отжига, °С	I, %	d, Å	Параметры ячейки, Å	ОКР, Å
800	100	4,523	a = 5,22 c = 8,80	289
	43	4,393		
	38	4,029		
900	100	4,513	a = 5,220 c = 8,800	365
	41	4,392		
	38	4,016		
1 000	100	4,524	a = 5,224 c = 8,803	434
	35	4,400		
	26	4,139		
1 100	100	4,513	a = 5,223 c = 8,805	463
	40	4,392		
	33	4,127		
1 200	100	4,525	a = 5,224 c = 8,800	476
	43	4,399		
	35	4,024		

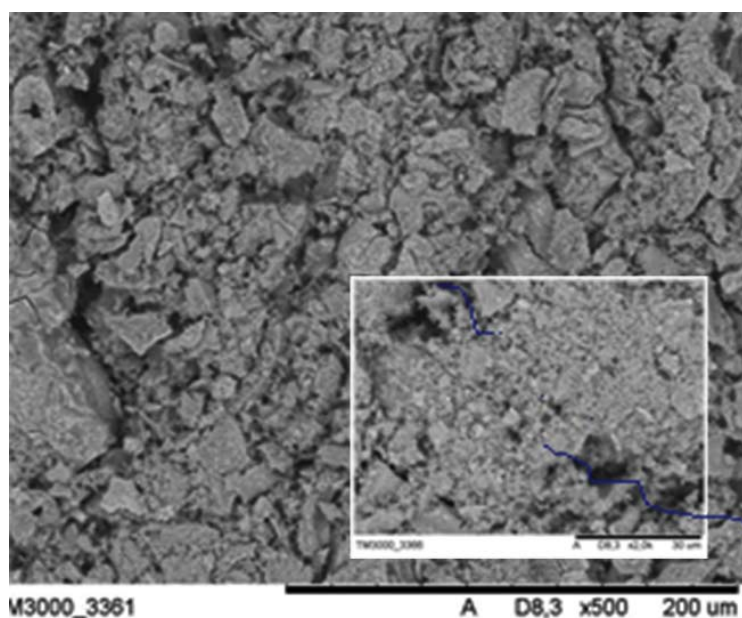


Рис. 4. Морфология поверхности синтезированного алюмината бария

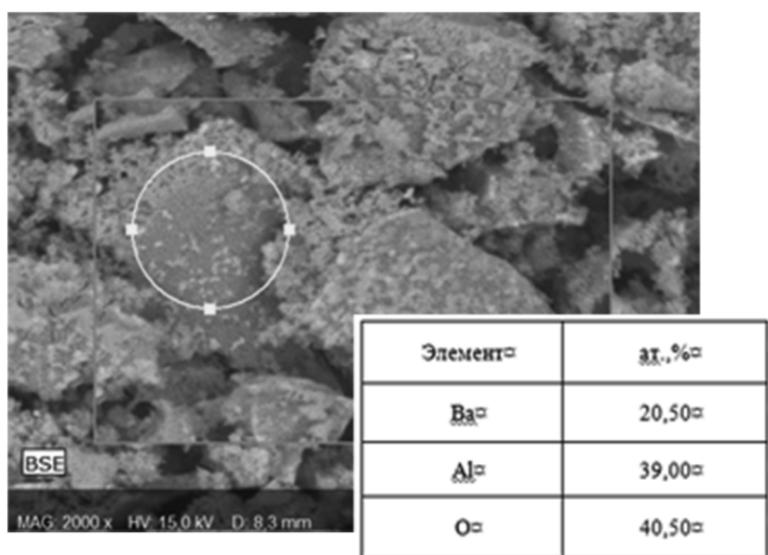


Рис. 5. Данные элементного анализа

Заключение

Таким образом, в работе получен однофазный гексагональный алюминат бария состава BaAl_2O_4 золь-гель методом с использованием СВЧ-излучения. При использовании СВЧ-излучения время синтеза сокращается в несколько раз, при этом структура продукта не нарушается.

Формирование алюмината бария представляет собой многостадийный процесс, включающий растворение исходных реагентов, образование золя, разложение прекурсора, формирование алюмината бария. По результатам рентгенофазового анализа формирование алюмината бария начинается при температуре 650°C . Кристаллический однофазный продукт получается при температуре выше 800°C . С увеличением температуры кристаллическая решетка не деформируется, размер кристаллитов изменяется от $289 \text{ \AA}$ при 800°C до $476 \text{ \AA}$ при 1200°C .

Литература

1. Mari B., Singh K.C., Verma N., Mollar M., Jindal J. Luminescence Properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ Activated Barium Aluminate Phosphors with Gd^{3+} Concentration Variation // Trans. Ind. Ceram. Soc. 2015. Vol. 74, Is. 3. P. 157–161.
2. Kaur J., Jaykumar B., Dubey V., Shrivastava R., Suryanarayana N.S. Optical properties of rare earth-doped barium aluminate synthesized by different methods-A Review // Res Chem Intermed. 2015. Vol. 41. P. 2317–2343.
3. 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.

4. Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н., Кузнецова Е.Е., Козик В.В. Синтез алюмината бария с использованием золь-гель технологии // Известия Томского политехнического университета. 2014. Т. 324, № 3. С. 67–72.
5. P.N.M. dos Anjos. Study 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.
6. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. М. : Высш. шк., 1971. 264 с.
7. 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.
8. 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.
9. 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.

Авторский коллектив:

Кузнецова Екатерина Евгеньевна – студентка 4-го курса химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета. E-mail: katerina94_nsk@mail.ru

Селюнина Лилия Александровна – канд. хим. наук., старший преподаватель кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета. E-mail: SelyuninaLA@mail.ru

Мишенина Людмила Николаевна – канд. хим. наук., доцент кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета. E-mail: lnm@chem.tsu.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 1, 00-00. DOI: 10.17223/24135542/3/

E.E. Kuznetsova, L.A. Selyunina, L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

The sol-gel synthesis of barium aluminate using microwave radiation

Currently, much importance is given to alkaline earth metal aluminate, which are the basis of luminescent materials. Prominent among this class of compounds take barium aluminate doped with rare earth elements. Sol-gel synthesis is a promising method to obtain materials with desired properties. In recent years many scientific schools are engaged in its improvement. The main advantage of this method is the ability to control of the desired product formation. The aim of this work was to develop a method for preparing a hexagonal barium monoaluminate sol-gel method using microwave radiation, to study the process of phase formation of the desired product and determine the optimal conditions that allow to obtain a single-phase product..

The composition of the final and intermediate products was estimated using Rigaku Mini-Flex 600 X-ray diffractometer (Japan) (CuK α radiation) (measurements were taken at room temperature with the range of angles 2 θ from 3 to 80) and Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR Spectrometer (made in USA) for IR-spectroscopy. The surface morphology of the final compounds was studied by scanning electron microscopy (SEM) on a Hitachi TM 3000 (Japan) equipment at accelerating voltage of 15 kV while removing the charge from the sample (electron gun 5 · 10⁻² Pa. specimen chamber: 30–50 Pa). Termoanalytical measurements

of thermally untreated xerogels were performed using a NETZSCH STA 449C thermoanalyser ("NETZSCH" Germany).

When using microwave radiation decreased the synthesis of time, the product structure is not disrupted. Formation of barium aluminate is a multistep process involving dissolution of the starting reactants, formation of sol, decomposition of precursor, formation of barium aluminate. According to the results of X-ray analysis of the formation of barium aluminate begins at a temperature of 650°C. Single-phase crystalline product are obtained at temperatures above 800°C. With an increase in the crystal lattice is not deformed temperature, crystallite size ranges from 289 Å at 800°C to 476 Å at 1200°C.

Keywords: barium aluminate, sol-gel method, microwave radiation, phase formation, the phosphor.

References

1. Mari B., Singh K. C., Verma N., Mollar M., Jindal J. Luminescence Properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ Activated Barium Aluminate Phosphors with Gd^{3+} Concentration Variation // *Trans. Ind. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 74, Is. 3. P. 157–161.
2. Kaur J., Jaykumar B., Dubey V., Shrivastava R., Suryanarayana N.S. Optical properties of rare earth-doped barium aluminate synthesized by different methods-A Review // *Res Chem Intermed.* 2015. Vol. 41. P. 2317–2343.
3. 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.
4. Selyunina L.A., Mishenina L.N. Kuznetsova E.E., Kozik. V.V. Sintez alyuminata bariya s ispolzovaniem zol-gel tekhnologii // *Izvestiya Tomskogo politechnicheskogo universiteta.* 2014. T. 324, № 3. S. 67–72.
5. P.N.M. dos Anjos Study 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.
6. Kazitsyna L. A. *Primenenie UF, IK- i YaMR-spektrskopii v organicheskoy khimii* / L. A. Kazitsyna, N. B. Kupletskaya. M. : Vyssh. shk., 1971. 264 s.
7. 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.
8. 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.
9. 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.

Information about authors:

Kuznetsova Ekaterina E., 4th year student, Department of Chemistry, National Research Tomsk State University, katerina94_nsk@mail.ru

Selyunina Liliya A., PhD, Lecturer, Department of Inorganic Chemistry of the National Research Tomsk State University, SelyuninaLA@mail.ru

Mishenina Lyudmila N., Ph.D., Associate Professor, Department of Inorganic Chemistry of the National Research Tomsk State University, lnm@chem.tsu.ru