

СИНТЕЗ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОРЕАКТОРА СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

© 2021 г. Ю. С. Кудряшова^{1, *}, А. В. Здравков¹, Р. Ш. Абиев^{1, 2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: kadulinajul@mail.ru

Поступила в редакцию 07.09.2020 г.

После доработки 13.01.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Наночастицы иттрий-алюминиевого граната были синтезированы методом соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями с последующей термической обработкой продуктов соосаждения. По результатам рентгенофазового анализа соосажденные гидроксиды являются рентгеноаморфными. Анализ продукта термической обработки гидроксидов при 1000°C в течение 10 мин указывает на образование кристаллов $Y_3Al_5O_{12}$. Разработанный нами метод позволяет провести синтез за короткое время, обеспечивает низкие энергозатраты и не требует трудоемких операций, является технологичным и легко масштабируемым.

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, соосаждение, микрореактор со свободно сталкивающимися струями, наноструктурированные порошки

DOI: 10.31857/S0132665121030070

ВВЕДЕНИЕ

Чистый и допированный ионами редкоземельных элементов иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) проявляет интенсивные люминесцентные свойства и обладает стабильной кристаллической структурой, повышенной радиационной устойчивостью, высокой теплопроводностью, стойкостью к деформации и окислению, а также низкой электропроводностью [1, 2]. Благодаря этому, такие материалы могут использоваться в качестве активных сред в твердотельных лазерах, оптоволоконных телекоммуникационных системах, катодных трубках, томографах, люминесцентных дозиметрах, детекторах и дисплеях [3, 4]. В связи с этим, исследования, направленные на выбор метода синтеза, обеспечивающего требуемый размер частиц люминофора, являются весьма актуальными.

Методы синтеза гранатов достаточно разнообразны, однако каждый из них имеет свои достоинства и существенные недостатки. Например, твердофазный синтез ИАГ из-за оксидов иттрия и алюминия требует высоких температур ($>1600^\circ\text{C}$), поэтому чистоту и гомогенность порошков ИАГ, синтезируемых в этих условиях, трудно контролировать [5, 6]. Ряд растворных способов получения ИАГ, таких как соосаждение [7, 8], золь-гель метод [9, 10], гидротермальный и сольвотермальный синтез [11, 12], горение

[13], спрей-сушка [14] и спрей-пиролиз [15] также имеют определенные недостатки. Поэтому разработка новых методов синтеза гранатов, позволяющих снизить температуру обработки и контролировать размеры частиц, имеет важное значение.

Одна из новых идей для синтеза таких веществ заключается в использовании микрореактора со свободно сталкивающимися струями на стадии получения соосажденных гидроксидов, что интенсифицирует данный процесс и после термической обработки гидроксидов позволяет получать ультрадисперсные оксидные наночастицы [16–18].

Сочетание большой кинетической энергии струй реакционных растворов с очень малым реакционным объемом делает микрореакторные подходы незаменимыми для получения новых веществ и материалов с ценными функциональными свойствами. Они способны создавать область сверхбыстрого микросмешения, длительность которого составляет порядка нескольких миллисекунд [19]. Этот эффект может быть и высокой интенсификацией процесса перемешивания по сравнению с обычными типами реакторов и, тем более, с традиционным соосаждением гидроксидов. В микрореакторах со свободно сталкивающимися струями концентрация рассеянной кинетической энергии в месте, где встречаются две струи реагентов, чрезвычайно высока, и достигает, по некоторым оценкам, 10^6 – 10^8 Вт/кг. Согласно концепции турбулентного перемешивания, это приводит к интенсификации перемешивания, что способствует лучшему распределению реагирующих молекул в реакционной зоне [20]. В случае процедуры соосаждения этот подход позволяет синтезировать наночастицы гидроксидов с меньшими размерами, чем при использовании традиционного метода. Это, в свою очередь, открывает возможность после дополнительной термической обработки получать ультрадисперсные наночастицы простых и сложных оксидов с высокой морфологической однородностью и узким распределением по размерам.

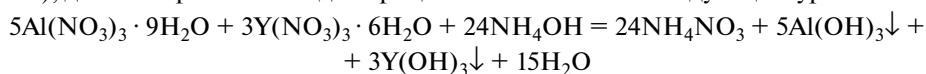
При интенсивном перемешивании, характерном для жидкостной пелены в МРСС, характеризуемой как высоким уровнем скорости диссипации турбулентной кинетической энергии, так и высокими числами Рейнольдса и Вебера, роль конвективного переноса существенна, а линейные размеры и временные характеристики турбулентности чрезвычайно высоки. Это, по-видимому, и приводит к практически идеальной равномерности распределения ионов в растворе, а в дальнейшем — к образованию гидроксидов металлов, которые, по-видимому, формируют некие аморфные агрегаты, переходящие в кристаллы при последующей термической обработке.

В данной работе описанный выше микрореакторный подход был использован для синтеза наночастиц иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$), и проведены исследования их структурных и морфологических особенностей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соосаждение гидроксидов алюминия и иттрия

Для синтеза ИАГ были использованы следующие реагенты: нитрат алюминия девятиводный “ч. д. а.”, нитрат иттрия шестиводный “ч. д. а.”, аммиак водный (“ос. ч.” “23–5”), дистиллированная вода. Процесс можно описать следующим уравнением:



Состав исходных растворов представлен в табл. 1. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака разной концентрации.

Таблица 1. Состав исходных растворов при синтезе образцов 1–4

Номера образца	Расходы растворов, мл/мин	$m(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}),$ г/м($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), г/м(H_2O), г	$m(\text{NH}_4\text{OH}),$ г/м(H_2O), г
1	200	9.375/5.745/100	4.2/100
2	200	9.375/5.745/100	6.2/100
3	500	9.375/5.745/100	4.2/100
4	500	9.375/5.745/100	6.2/100

Для получения смеси гидроксидов в микрореактор со свободно сталкивающимися струями, описанный ранее в работах [20, 21], перистальтическими насосами Heidolph 5206 через сопла диаметрами 0.8 и 0.85 мм подавали водные растворы нитратов иттрия, алюминия и аммиака с расходами 200–500 мл/мин. При столкновении струй в центре аппарата образовывалась устойчивая жидкостная пелена, в которой происходило интенсивное перемешивание растворов (расчетное время микросмешения составляло примерно 5–10 мс). Суспензия с образовавшимися частицами аморфных гидроксидов иттрия и алюминия сливалась из реактора в приемную емкость. Отметим, что жидкостная пелена не касалась стенок, т.е. стенки аппарата не препятствуют течению суспензии с образовавшимися в нем частицами, что позволяет работать даже при образовании гелеобразной суспензии.

Необходимо отметить, что величина расходов не оказывала заметного влияния на конечный продукт. Этот вопрос еще следует изучить более подробно в дальнейшем.

На следующем этапе полученную суспензию сушили, а затем прокаливали до 1000–1250°C и анализировали.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков проводили с использованием порошкового дифрактометра D8-Advance (Bruker), CuK_α -излучение, в диапазоне $2\theta = 20^\circ$ – 80° . Микрофотографии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH. ИК-спектры исходных порошков и продуктов их термообработки записаны на фурье-спектрометре СФ-1202. Термический анализ выполнен на приборе STA 429 CD фирмы NETZSCH (скорость нагревания $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, масса навески ~ 10 мг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК-спектры исходной системы (2), на которых хорошо видны полосы поглощения, соответствующие нитратам (1500 – 1370 см^{-1}), воде и гидроксильным группам (3500 и 1600 см^{-1}). При прокаливании до 600°C указанные полосы все еще присутствуют на спектрах. Полосы колебаний связей $\text{Al}-\text{O}$ и $\text{Y}-\text{O}$ появляются при обжиге до температуры 1000°C . Образцы, обработанные при 1100°C характеризуются уже только полосами поглощения при 788 (колебания связей $\text{Al}-\text{O}$), 722 , 566 , 461 ($\text{Y}-\text{O}$) см^{-1} , типичными для соединений данного класса и не содержат полос поглощения гидроксидов и нитратов. Таким образом, формирование фазы граната происходит при температуре около 1000°C .

Подтверждение этих данных дает рентгенофазовый анализ гранатов. На рис. 2 показаны рентгенограммы образцов серий 1 и 2, прокаленных при 1000 , 1100 и 1250°C .

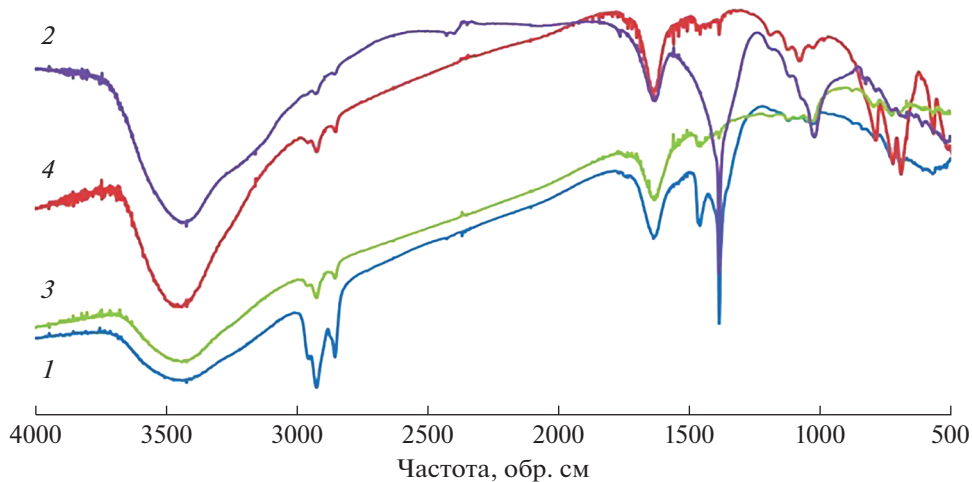


Рис. 1. ИК-спектры образцов. Исходная смесь гидроксидов 2, полученная при соосаждении в МРСС (1), образцы, прокаленные до 600 (2), 1000 (3) и 1100°C (4).

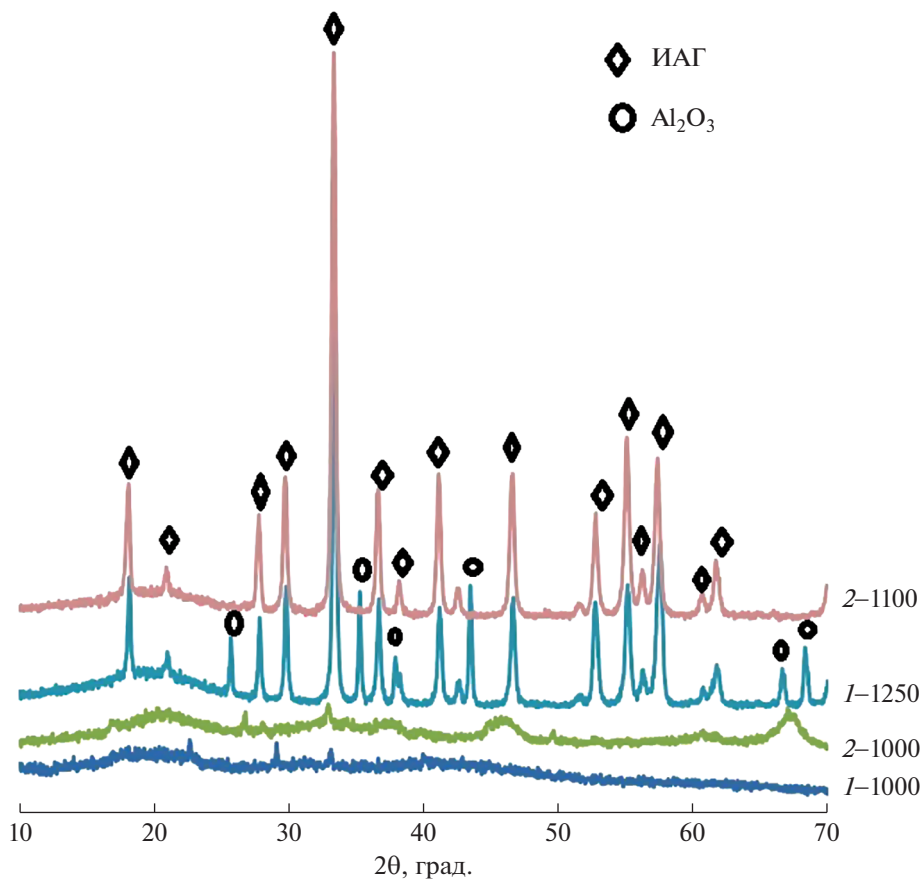


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: 1000 (1), 1250 (1), 1000 (2), 1100 (2).

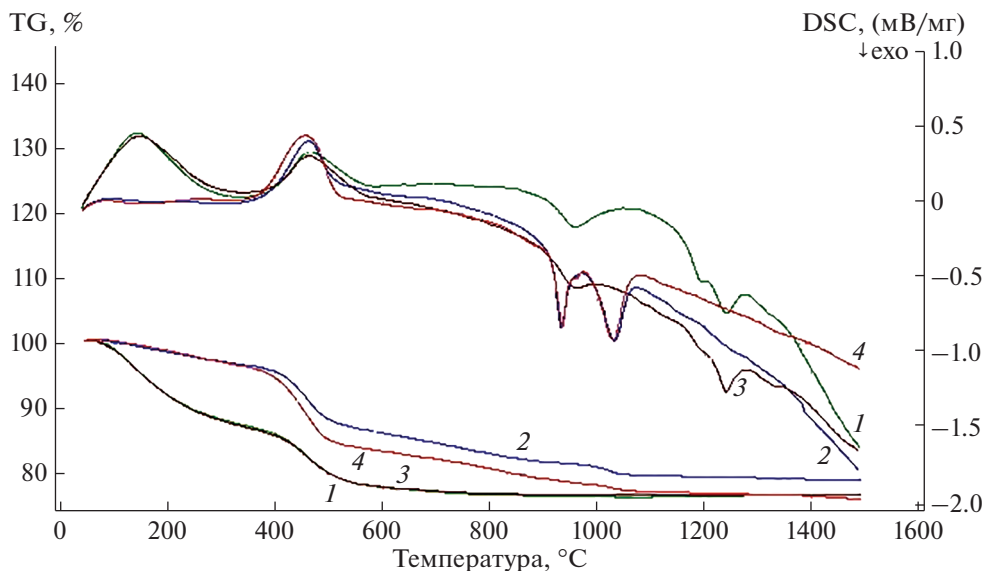


Рис. 3. Кривые потери массы и дифференциальной сканирующей калориметрии образцов 1–4.

Хорошо видно, что образцы, термообработанные до 1000°C , еще не содержат фазу иттрий-алюминиевого граната, которая появляется только при 1100°C . При прокаливании образца 1 при 1250°C начинается формирование примеси оксида алюминия. На рис. 3 представлены кривые потери массы и дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные при нагревании образцов 1 и 2 со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в динамической атмосфере воздуха.

На кривых потери массы всех образцов имеются четыре ступени (рис. 3). На первом участке потери массы от 20 до 300°C происходит эндотермическое удаление сорбированной воды, на втором участке (от 300 до 580°C) — эндотермическое удаление химически связанной воды и разложение остаточных количеств органических примесей. При 900 – 1000°C происходит образование кристаллической фазы, сопровождающееся существенным экзотермическим эффектом, и, наконец, при температуре выше 1100°C наблюдается рост кристаллов (слабый экзотермический эффект) с незначительной потерей массы за счет удаления остаточных гидроксил- и азотсодержащих компонентов. При этом четные образцы, полученные при двукратном избытке осадителя (водного раствора аммиака), демонстрируют последовательное формирование двух фаз, при этом высокотемпературная является иттрий-алюминиевым гранатом, а при эквимольном количестве осадителя в нечетных образцах при 1250°C формируется примесная фаза оксида алюминия (экзотермический эффект на кривой ДСК).

Исследование морфологии образцов говорит о наличии в них как малых, так и больших агломератов, размер которых находится на уровне 200 нм (рис. 4а)—200 мкм (рис. 4б). По данным элементного анализа химическая чистота продукта составляет более 95%.

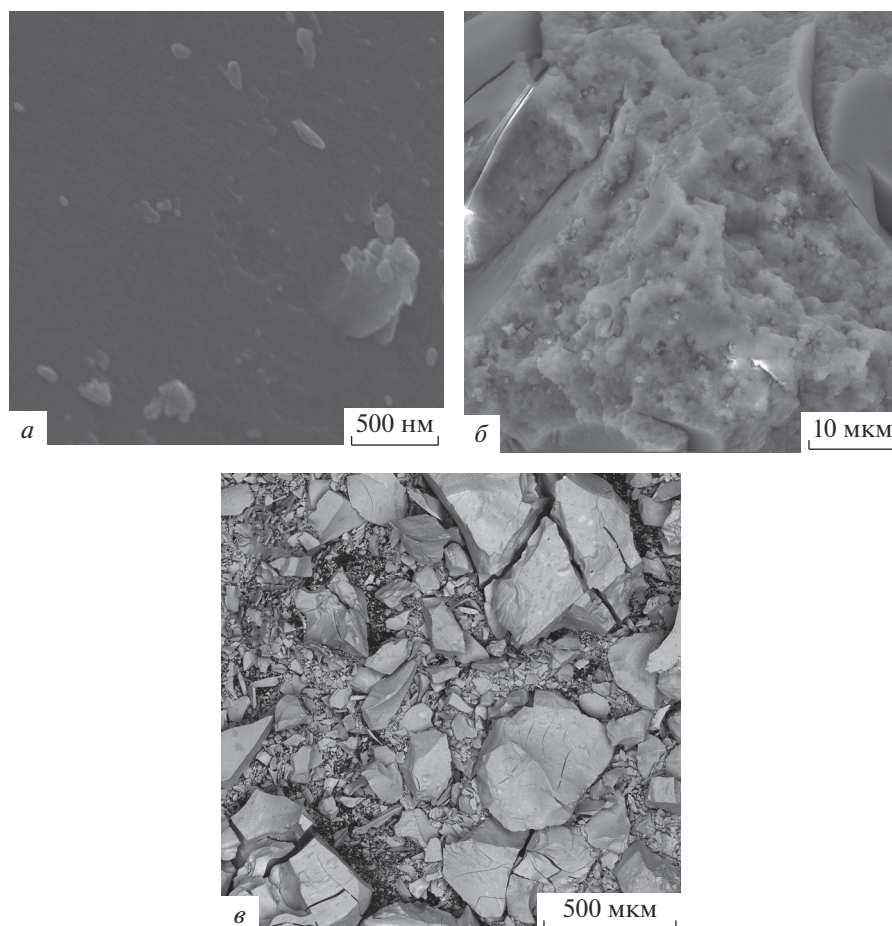


Рис. 4. Микрофотографии образца 4 при разном увеличении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом соосаждения гидроксидов иттрия и алюминия в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями и последующей термообработкой до 1000–1100°C (и выдержкой при указанной температуре в течение 10 мин) получены образцы ИАГ. На получение образцов в МРСС при расходе 200 мл/мин было затрачено менее 1 мин. С целью установления влияния концентрации систем и осадителя на образование кристаллической фазы ИАГ был проведен комплексный термический анализ порошков прекурсоров. Было показано, что двукратный избыток количества осадителя критически необходим для формирования фазы ИАГ. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что формирование кристаллической структуры граната завершается при 1100°C, а в интервале 1000–1100°C полностью удаляются примеси других фаз.

Работа выполнена в рамках государственного задания (Проект № 0097-2019-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fadlalla H.M.H., Tang C.C., Wei S.Y., Ding X.X.* Preparation and properties of nanocrystalline powders in $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ system // *J. Lumin.* 2008. V. 128. № 10. P. 1655–1659.
2. *Phosphor Handbook / Editors Shionoya Sh., Yen W.M., CRC Press: Boca Raton, Boston, London, New York, Washington DC, 1999. 241 p.*
3. *Eijk C.W.E.* Inorganic-scintillator development // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 2001. V. A 460. № 1. P. 1–14.
4. *Hreniak W., Strek W., Mazur P., Pazik R., Waclawek M.Z.* Luminescence properties of $Tb^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ nanocrystallites prepared by the sol–gel method // *Opt. Mater.* 2004. V. 26. № 2. P. 117–121.
5. *Pan Y., Wu M., Su Q.* Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor // *Mater. Sci. Eng.* 2004. V. B 106. № 3. P. 251–256.
6. *Warshaw I., Roy R.* Stable and Metastable Equilibria in the Systems $Y_2O_3-Al_2O_3$, and $Gd_2O_3-Fe_2O_3$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1959. V. 42. № 9. P. 434–438.
7. *Xu G., Zhang X., He W., Liu H., Li H., Boughton R.I.* Preparation of highly dispersed YAG nano-sized powder by co-precipitation method // *Materials Letters.* 2006. V. 60. № 7. P. 962–965.
8. *Fadlalla H.M.H., Tang C.C.* YAG:Ce³⁺ nano-sized particles prepared by precipitation technique // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 114. P. 99–102.
9. *Fadlalla H.M.H., Tang C.C., Elssafah E.M., Zhang J., Ammar E., Lin J., Ding X.X.* Synthesis and characterization of photoluminescent cerium-doped yttrium aluminum garnet // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. № 12. P. 3457–3462.
10. *Hreniak D., Strek W.* Synthesis and optical properties of Nd³⁺-doped $Y_3Al_5O_{12}$ nanoceramics // *J. Alloy Comp.* 2002. V. 341. № 1–2. P. 183–186.
11. *Li X., Liu H., Wang J., Cui H., Han F., Zhang X., Boughton R.I.* Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method // *Materials Letters.* 2004. V. 58. № 19. P. 2377–2380.
12. *Hakuta Y., Haganuma T., Sue K., Adschiri T., Arai K.* Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water // *Mater. Res. Bull.* 2003. V. 38. № 7. P. 1257–1265.
13. *Fu Y., Wen S., Hsu C.* Preparation and characterization of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ and $Y_2O_3:Eu$ phosphors powders by combustion process // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 458. № 1–2. P. 318–322.
14. *Lee H., Cheng C., Huang C.* The synthesis and optical property of solid-state-prepared YAG: Ce phosphor by a spray-drying method // *Mater. Res. Bull.* 2009. V. 44. № 5. P. 1081–1085.
15. *Kang Y.C., Lenggono I.W., Park S.B., Okuyama K.* YAG:Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis // *Mater. Res. Bull.* 2000. V. 35. № 5. P. 789–798.
16. *Kumar D.V.R., Prasad B.L.V., Kulkarni A.A.* Impinging Jet Micromixer for Flow Synthesis of Nanocrystalline MgO: Role of Mixing/Impingement Zone // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. P. 17376–17382.
17. *Abiev R.S., Almyasheva O.V., Izotova S.G., Gusarov V.V.* Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by means of confined impinging-jets reactors // *J. Chem. Technol. Appl.* 2017. Iss. 1. P. 7–13.
18. *Proskurina O.V., Nogovitsin I.V., Il'ina T.S., Danilovich D.P., Abiev R.S., Gusarov V.V.* Formation of BiFeO₃ Nanoparticles Using Impinging Jets Microreactor // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. V. 88. № 10. P. 2139–2143.
19. *Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O., Sirotkin A.A., Abiev R.S., Gusarov V.V.* Formation of rhabdophane-structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging-jets microreactor and rheological properties of sols based on them // *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2019. V. 10. № 2. P. 206–214.
20. *Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V.* Formation of nanocrystalline BiFeO₃ during heat treatment of hydroxides co-precipitated in an impinging-jets microreactor // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2019. V. 143. P. 107598.
21. *Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш.* Получение фотокатализаторов на основе диоксида титана, синтезированных с использованием микрореактора со сталкивающимися струями // *Физика и химия стекла.* 2020. № 4. С. 427–434.