

А.О. Шийчук¹, С. Ліс²

Оптимізація параметрів методу золь-гель Пекіні для синтезу нанолюмінофора $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка 57, 76025, м. Івано-Франківськ, Україна

²Університет Адама Міцкевича вул. Грюндвальдська, 6, 60-780, м. Познань, Польща

Мішаний ортоборат стронцію та ітрію $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ легований іонами Eu^{3+} отримано методом золь-гель Пекіні. Підбрано кількості лимонної та борної кислот, оптимальні для отримання даного мішаного ортоборату. За даними електронної мікроскопії утворені наночастинки схильні до спікання при 1173 К.

Ключові слова: нанолюмінофор, нанотехнологія, Eu^{3+} , ортоборати.

Стаття поступила до редакції 29.10.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Сучасні плазмові панелі та люмінесцентні лампи потребують спеціальних люмінофорів, які здійснюють конверсію ультрафіолетового випромінювання у видиме світло. Відомо багато різних люмінофорів на основі лантанідів – оксиди, силікати, алюмінати (гарнети), фосфати і борати [1]. Остання група - борати рідкоземельних металів – привернула увагу дослідників відносно недавно і виглядає досить перспективною. Ці матеріали бути домішковані Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} та іншими йонами лантанодів [2]. Одним із популярних методів синтезу неорганічних наноматеріалів є золь-гельний метод Пекіні (ital. Pechini) [3], який полягає у додаванні до "стандартної" реакційної суміші йонів металів та кислот деякої кількості комплексотвірних та полімеризуючих агентів. Структура і хімічний склад кінцевого продукту залежать від співвідношень та кількостей цих речовин. У даній статті йдеться про підбір оптимальних кількостей борної та лимонної кислот для отримання перспективного люмінофора $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$. Досліджень на тему цього ортоборату практично обмаль [4-9], а у нанокристалічній формі він ще не був отриманий та досліджений.

I. Експериментальна частина

1.1. Синтез

Синтез мішаного борату стронцію та ітрію $Sr_3Y_2-xEu_x(BO_3)_4$ за методом золь-гель Пекіні виконано за наступною схемою. Розраховані об'єми водних

розчинів нітратів $Sr(NO_3)_2$, $Y(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$ і борної кислоти (всі з концентрацією 0,25 моль/л) а також етиленгліколь (0,0038 моль) були послідовно додані до попередньо відваженої сухої лимонної кислоти (0,012 моль) і перемішані. Розрахунок робився на 0,0004 моль отриманого борату. Послідовність додавання реагентів була такою самою в усіх випадках, а саме: $HOOC(C-OH)(CH_2-COOH)_2$ (тв.), $Sr(NO_3)_2$, H_3BO_3 , $Y(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$, $(CH_2OH)_2$. До отриманих розчинів додавали 10 мл дистильованої води і повільно нагрівали до 353 К із випаровуванням води до утворення гелів. Гелі витримувались при 353 К до утворення твердої білої піни (ксерогелю), після чого зразки нагрівали до 1173 К із швидкістю 10 К/хв і витримували за цією температурою протягом трьох годин з наступним охолодженням до 293 К протягом 3-4 годин.

Загальна формула зразків $Sr_3Y_{2-x}Eu_x(BO_3)_4$. Значення x змінювали від 0,01 до 0,4, що відповідало вмісту домішки від 0,5 до 20 мол. %.

1.2. Властивості

X-променеві дифрактограми були записані на дифрактометрі BRUKER D8 Advance, оснащеному монохроматором Johansson та стрічковим детектором LynxEye на хвилі $Cu K_{\alpha 1}$ довжиною $\lambda=0,15406$ нм. Електронні мікросвітліни тримані за допомогою електронного трансмісійного мікроскопа JEM 1200 EXII JEOL при 80 кВ.

II. Результати та обговорення

2.1. Структура та морфологія зразків

X-променеві дифрактограми отриманих зразків відповідають базі даних JCPDS (картка 00-54-1120) [10], що підтверджує їхню хімічну будову - $Sr_3Y_2(BO_3)_4$. Кристалічна ґратка характеризується просторовою групою симетрії $Pc2_1n$ [9]. Йони ітрію займають дві різні кристалографічні позиції, кожна з яких має координаційне число 8. Йони стронцію, натомість, займають три різні кристалографічні позиції з координаційними числами 8, 9 та 10 [9]. Як показали дослідження, така структура залишається незмінною навіть при 20 % домішки Eu^{3+} .

Морфологія матеріалу є скоріше мікрокристалічною, ніж нанокристалічною. Електронні мікросвітлина (рис.1) вказують на присутність частинок розміром 20-50 нм об'єднаних у агрегати розміром 100-300 нм. Характер цих агрегатів вказує на ймовірну причину агломерації вихідних наночастинок – високотемпературне спікання.

2.2. Оптимізація умов синтезу

Кількість лимонної та борної кислот у початковій суміші реагентів впливає на кристалічну структуру продукту. Як відомо, борати рідкісноземельних первнів отримують у присутності надлишку борної кислоти [11]. В даній роботі отримано зразки із надлишками 0, 25, 50 і 100 мольних відсотків борної кислоти у початковій суміші. X-променеві дифрактограми зразків представлено на рис. 2 разом

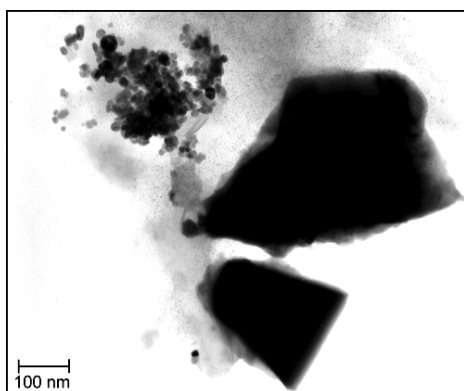


Рис. 1. Трансмісійна електронна мікросвітлина зразка $Sr_3Y_2(BO_3)_4:5\% Eu^{3+}$.

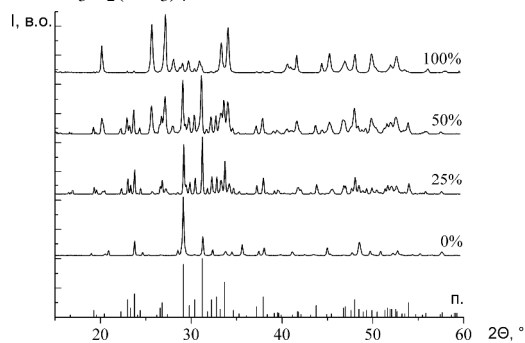


Рис. 2. X-променеві дифрактограми зразків, отриманих із різним надлишком борної кислоти (надлишок у % вказаний над кривими, порівняльну картку з бази даних позначено «п.»).

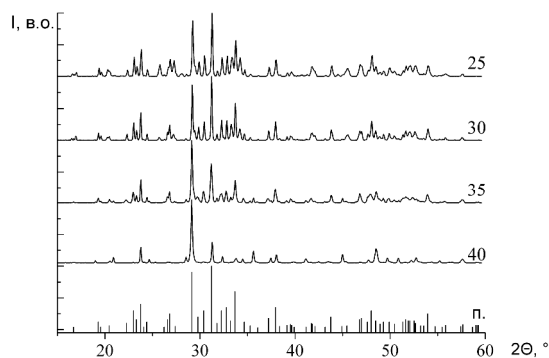


Рис. 3. X-променеві дифрактограми зразків, отриманих із різною кількістю лимонної кислоти (кількості у молях на 1 моль $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ вказані над кривими, порівняльну картку з бази даних позначено «п.»)

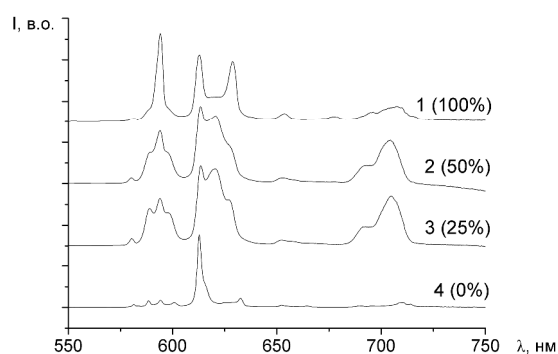


Рис. 4. Спектри емісії зразків отриманих із різним надлишком борної кислоти. (надлишок у % вказаний над кривими).

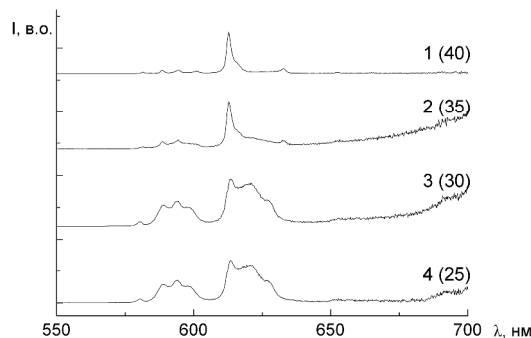


Рис. 5. Спектри емісії зразків отриманих із різною кількістю лимонної кислоти. (кількості у молях на 1 моль $Sr_3Y_2(BO_3)_4$ вказані над кривими).

із порівняльною дифрактограмою з бази даних.

Як видно з рис. 2, зразок, отриманий при еквімолярному співвідношенні компонентів (надлишок борної кислоти 0%), може бути ідентифікований як майже чистий оксид ітрію Y_2O_3 . При надлишку 25% борної кислоти кристалічна структура отриманого зразка якнайкраще відповідає бажаній. Зразок, отриманий при 50% надлишку містить багато побічних фаз, а зразок із надлишком 100% майже цілком складається з YBO_3 і $Sr(BO_2)_2$.

Лимонна кислота, яка виступає гелеутворюючим

та комплексотвірним агентом, теж впливає на структуру продукту. На рис. 3 показано X-променеві дифрактограми зразків отриманих із різною кількістю лимонної кислоти в початковій суміші (моль на 1 моль продукту). Зменшення кількості лимонної кислоти призводить до збільшення вмісту основної фази і зменшення домішки Y_2O_3 . Кількість 30 моль лимонної кислоти на 1 моль продукту є оптимальною.

Всі отримані зразки містили домішку йонів Eu^{3+} . Аналіз спектрів емісії [12] цих зразків підтверджує висновки, що зроблені за даними X-променевого структурного аналізу. Як відомо, спектри йонів Eu^{3+} чутливі до координаційного оточення та інших параметрів речовини-матриці. Тим самим спектри емісії являють собою „відбитки пальців” при аналізі кристалічної структури матриці люмінесцентійних йонів. Так, на рис. 4, лінія 1 є типовим спектром $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [13], а лінія 4 – типовий спектр $YVO_3:Eu^{3+}$ (кристалічна структура ватеріту) [14], тоді як лінії 2 і 3 – типові для досліджуваного мішаного борату $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$. Аналогічно, з рис. 5, бачимо, що і кількість лимонної кислоти, взята при синтезі, впливає на люмінесцентні властивості досліджених зразків посередництвом впливу на хімічну будову матриці – лінії 3 і 4 є типовими спектрами емісії йонів Eu^{3+} , домішкованих до мішаного борату $Sr_3Y_2(BO_3)_4$, тоді як лінії 1 і 2 відповідають емісії домішки йонів

Eu^{3+} в оксиді ітрію Y_2O_3 .

Люмінесцентні властивості цих зразків детально обговорені в іншій нашій праці [15].

Висновки

1. Методом золь-гель Пекіні синтезовано серію люмінофорів $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$ з різним вмістом домішки. Склад отриманих речовин підтверджено методом X-променевого дифрактометричного та фотоемісійного аналізу.
2. Оптимізовано умови синтезу методом золь-гель Пекіні з метою отримання цільової речовини. Оптимальний надлишок борної кислоти складає 25%, а рекомендована кількість лимонної кислоти – 30 моль на 1 моль $Sr_3Y_2(BO_3)_4$.
3. Метод золь-гель Пекіні є цілком придатним для отримання нанолюмінофора $Sr_3Y_2(BO_3)_4:Eu^{3+}$. Однак, з огляду на схильність досліджуваних наночастинок до спікання, слід оптимізувати температуру та час термообробки зразків.

Шийчук А.О. – магістр, аспірант;
Ліс С. – д.х.н., професор.

- [1] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang. Mater. Sci. Eng. R 71(1), 1 (2010).
- [2] C.-H. Kim, I.-E. Kwon, C.-H. Park, Y.-J. Hwang, H.-S. Bae, B.-Y. Yu, C.-H. Pyun, G.-Y. Hong. J. Alloys Comp. 311(1), 33 (2000).
- [3] M. P. Pechini. US Patent 3,3306,97 (1967).
- [4] Zh. Rui, W. Xiang. J. Alloys Comp. 509(4), 1197 (2011).
- [5] Y. Zhang, Zh. Lin, Z. Hu, G. Wang. J. Solid State Chem. 177(9), 3183 (2004).
- [6] T.-W. Kuo, T.-M. Chen. J. Lumin. 130(3), 483 (2010).
- [7] P. Li, Zh. Yang, Zh. Wang, Q. Guo. Mater. Let. 62(10-11), 1455 (2008).
- [8] L. He, Y. Wang. J. Alloys Comp. 431(1-2), 226 (2007).
- [9] Y. Zhang, Y. Li, J. Alloys Comp. 384(1-2), 88 (2004).
- [10] Y. Xu, Y. Zhang, X. Chen. Inst. of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, P.R.China, ICDD Grant-in-Aid (2003).
- [11] B. Yan, C. Wang. Solid State Sci. 10(1), 82 (2008).
- [12] G. Jia, P. A. Tanner, Ch.-K. Duan, J. Dexpert-Ghys. J. Phys. Chem. C 114(6), 2769 (2010).
- [13] P.-F. Ai, Y.-L. Liu, L.-Y. Xiao, H.-J. Wang, J.-X. Meng. Sci. Technol. Adv. Mater. 11(3), 035002 (2010).
- [14] J. Zhang, J. Lin. J. Cryst. Growth 271(1-2), 207 (2004).
- [15] A.A. Shyichuk, S. Lis. J. Rare Earth – in press (2011).

A.A. Shyichuk¹, S. Lis²

Optimization of Parameters of Pechini Sol-Gel Method for Synthesis of Nanoluminophore $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian national university, Shevchenko str. 57, 76025, Ivano-Frankivsk, Ukraine.*

²*Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka str. 6, 60-780 Poznań, Poland*

Mixed orthoborate of composition of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ doped with Eu^{3+} ions was obtained via sol-gel Pechini method. Optimal quantities of citric and boric acid were found. According to TEM, obtained nanoparticles tend to agglomerate due to high-temperature furnacing.

Key words: nanoluminophore, nanotechnology, Eu^{3+} , borate.