

СИНТЕЗ ОРТОВАНАДАТОВ ИТТРИЯ И ВИСМУТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Е. В. Томина¹, Н. И. Бойков¹, Л. С. Зеленина¹, В. О. Миттова², С. И. Алферова³

¹Воронежский государственный университет

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко

³Воронежский государственный педагогический университет, г. Воронеж

Поступила в редакцию 24.12.2015 г.

Аннотация. Под влиянием микроволнового излучения синтезированы нанопорошки ванадатов YVO_4 и $BiVO_4$. Однородность нагрева в сочетании с высокой скоростью, а также «нетермические» эффекты микроволнового излучения значительно ускоряют процесс разложения прекурсоров и синтез YVO_4 и $BiVO_4$. Средний размер частиц образцов YVO_4 составляет 24 нм, $BiVO_4$ – 13 нм (данные РФА). По данным просвечивающей электронной микроскопии синтезированный образец $BiVO_4$ представляет собой мало агломерированный нанопорошок с размером частиц в интервале 5-30 нм.

Ключевые слова: микроволновое излучение, ортованадат иттрия, ортованадат висмута, люминофор.

Abstract. Nanopowders of orthovanadates YVO_4 and $BiVO_4$ were synthesized under the microwave radiation influence. Uniformity of heating in combination with a high speed and non-thermal effects of microwave radiation vastly accelerate the decomposition process of precursors and synthesis of YVO_4 and $BiVO_4$. The average size of YVO_4 particles is 24 nm, $BiVO_4$ – 13 nm (XRA data). According to transmission electron microscope data synthesized sample of $BiVO_4$ is fractionally agglomerated. Nanopowder size of particles is in the range of 5-30 nm.

Keywords: microwave radiation, yttrium orthovanadate, bismuth orthovanadate, phosphor.

Люминофоры на основе ванадиевых соединений представляют интерес в связи с высокой химической инертностью и прозрачностью в широком оптическом диапазоне. Перспективным является использование ортованадата иттрия для изготовления люминесцентных источников света, панелей, экранов и индикаторов, скрытых меток для защиты документов, преобразователей УФ излучения светодиодов [1-4]. А ортованадат висмута широко используется в приготовлении фотокатализаторов, люминофоров, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических материалов, сверхпроводящей керамики, оптических стекол и др. [5].

Твердофазный способ синтеза ортованадатов, заключающийся в механическом смешивании прекурсоров с последующим длительным отжи-

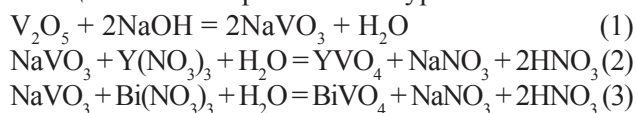
гом при температуре выше 1100°C с многократным промежуточным дроблением в ходе синтеза, достаточно продолжителен по времени [1]. Для увеличения скорости твердофазного взаимодействия большое значение имеет величина и обновление поверхности контакта реагирующих оксидов. Метод Печини как метод синтеза гомогенных высокодисперсных оксидных материалов, в том числе и YVO_4 , заключается в промежуточном получении полимерного геля. Недостатки метода Печини включают использование токсичного этиленгликоля и большой массы органических реагентов в расчете на единицу массы получаемого материала [6].

В связи с этим цель данной работы – разработка простого и доступного метода синтеза ортованадатов, позволяющего увеличить скорость получения конечного продукта в наноразмерном состоянии.

© Томина Е. В., Бойков Н. И., Зеленина Л. С., Миттова В. О., Алферова С. И., 2016

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции осаждения ортованадатов иттрия и висмута проводили из растворов прекурсоров под воздействием микроволнового излучения (P_{\max} источника – 800 Вт, рабочая частота – 2450 МГц). Оксид ванадия (V) V_2O_5 (чда, ТУ 6-09-4093-88) растворяли в эквивалентном количестве и в избытке 20% раствора NaOH (чда, ГОСТ 432877), в результате реакции образовывался метаванадат натрия $NaVO_3$. Для получения YVO_4 к полученному раствору добавляли раствор, содержащий стехиометрическое количество $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (чда, CAS 13494-98-9), а при получении $BiVO_4$ – раствор, содержащий стехиометрическое количество $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (чда, CAS 10035-06-0). Затем воздействовали микроволновым излучением мощностью 600 Вт в течение 5, 10 и 25 мин. Реакции синтеза протекают по уравнениям:



После охлаждения до комнатной температуры соответствующие осадки YVO_4 и $BiVO_4$ отделяли от раствора с помощью центрифугирования, промывали, сушили и отжигали при температурах 300°C, 800°C (YVO_4) и 400°C ($BiVO_4$) в течение 1-2 часов в муфельной печи (SNOL 8,2/1100).

Фазовый состав порошков устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометрах THERMO ARL X'TRA (Cu $K_{\alpha 1}$ с $\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$) и Empyrean B.V. PANalítica 2013 (Mo $K_{\alpha 1}$ с $\lambda = 7,13788 \text{ \AA}$). Размер частиц образцов YVO_4 и $BiVO_4$ определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Carl Zeiss Libra-120.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По сравнению с термическим нагревом микроволновый имеет несколько преимуществ: направленная активация реагирующих молекул; отсутствие побочных процессов деструкции на стенках сосуда; перегрев растворителя выше температуры кипения; совмещение во времени и пространстве нескольких операций, например, растворения исходных веществ и непосредственно переноса энергии к реакционной смеси [7, 8]. В данном случае микроволновое излучение стимулирует синтез ортованадатов как за счет однородности и высокой скорости микроволнового нагрева, так и ускорения процессов «зародышеобразования» под влиянием «нетермических» эффектов. Эффективное поглощение микроволнового излучения веществом осуществляется при наличии либо диполей, способных переориентироваться и вращаться под микроволновым воздействием, либо свободных носителей зарядов, способных перемещаться при наложении микроволнового поля [9]. В работе в качестве прекурсоров используются кристаллогидраты нитратов иттрия и висмута, которые являются активными компонентами по отношению к микроволновому излучению, поскольку молекулы воды, находящиеся в кристаллической решетке, обладают значительным дипольным моментом. Разложение используемых кристаллогидратов в микроволновом поле идет до оксидов, так как образование оксидного продукта начинается до удаления всей содержащейся в системе воды.

Увеличение времени микроволнового воздействия с 5 до 10 мин позволяет значительно снизить содержание примесных фаз в синтезируемых порошках. Повышение времени до 25 минут слабо сказывается на химической однородности об-

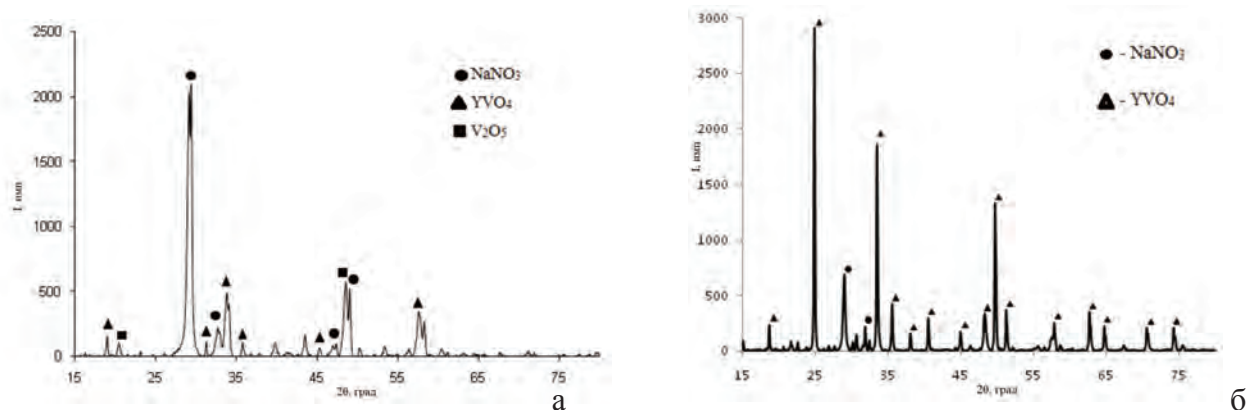


Рис. 1. Дифрактограммы нанопорошков YVO_4 синтезированных с использованием эквивалентного количества NaOH (а) и избытка NaOH (б) после отжига при 800°C, 2 часа

разцов, но значительно усиливает агломерацию нанопорошков. Поэтому в дальнейшем все образцы синтезировали при времени микроволнового воздействия 10 мин. Важными факторами, влияющими на состав синтезируемых нанопорошков ортованадатов иттрия и висмута, являются количество гидроксида натрия, необходимое для образования метаванадата натрия, и режим термического отжига образцов после микроволнового синтеза. Если для синтеза ортованадатов брать гидроксид натрия в стехиометрическом соотношении согласно уравнению реакции (1), то на дифрактограммах образцов помимо основных рефлексов ортованадатов присутствуют также пики, отвечающие V_2O_5 (рис. 1, а). Таким образом, часть оксида ванадия (V) остается непрореагировавшей, поэтому в дальнейшем для синтеза образцов брали избыток NaOH по сравнению со стехиометрическим, то есть создавали пересыщение для полного расходования V_2O_5 в реакции (1). Увеличение температуры отжига YVO_4 с 300 °C до 800 °C приводит к исчезновению на дифрактограммах пиков, отвечающих оксиду ванадия и значительному росту интенсивности трех основных пиков ($d=3,562$; $d=2,675$; $d=1,832$), отвечающих ортованадату иттрия. Увеличение времени отжига нанопорошков с 1 до 2 часов также позволяет уменьшить содержание примесных фаз в образцах (рис. 1, б).

Температура отжига образцов $BiVO_4$ была снижена до 400 °C, поскольку выше этой температуры для ортованадата висмута осуществляется переход от тетрагональной структуры типа циркона к моноклинной [1]. При этом синтезированный порошок представляет собой практически однофазный образец (рис. 2). По формуле Шерера

$$\beta = \frac{m\lambda}{D\cos(\theta)}$$

(где β – физическое уширение, рад; θ – угол дифракции, рад; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; $m \approx 1$ – фактор, учитывающий форму частиц) рассчитали средний диаметр D частиц, который составил 13 нм.

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы $BiVO_4$ имеют сферическую форму, не агломерированы (рис. 3), преобладающая фракция находится в интервале 20-30 нм, средний размер составляет порядка 17 нм (рис. 4). Данное значение несколько выше определенного по формуле Шерера (13 нм), но является величиной того же порядка.

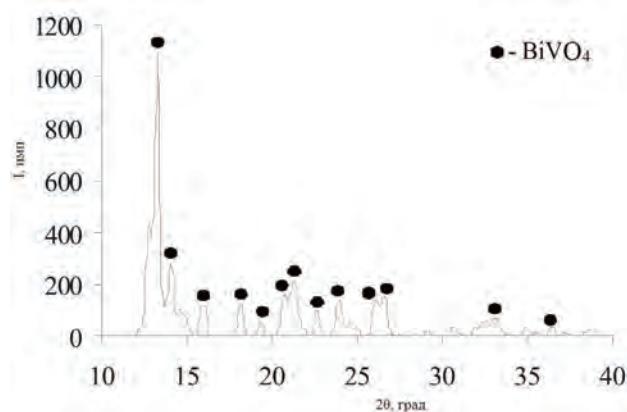


Рис. 2. Дифрактограмма порошка $BiVO_4$ после отжига при 400°C, 2 часа

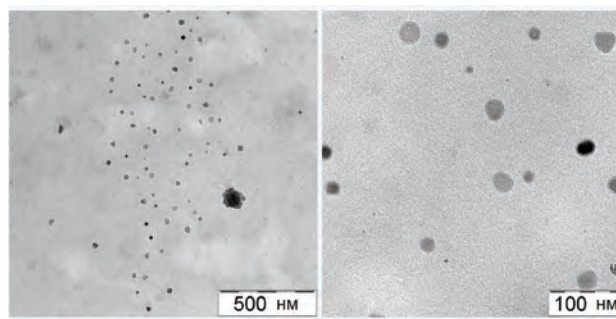


Рис. 3. Микрофотографии порошка $BiVO_4$, синтезированного под действием микроволнового излучения

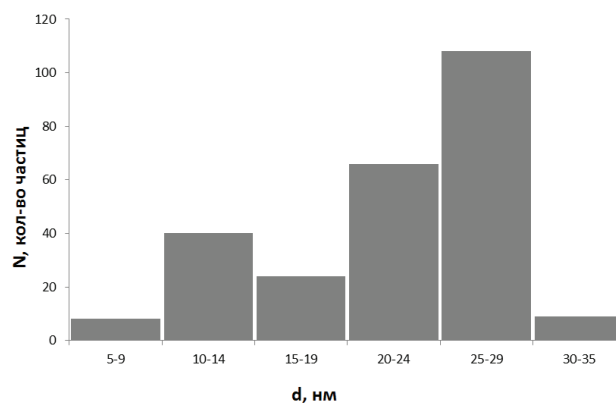


Рис. 4. Распределение частиц порошка $BiVO_4$ по размерам

Таким образом, варьируя параметры синтеза YVO_4 и $BiVO_4$ можно получать практически однофазные образцы с размером частиц нанометрового диапазона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза ортованадатов иттрия и висмута под действием микроволнового излучения. Выявлено, что создание пересыщения

NaOH и увеличение времени отжига позволяют получать образцы YVO_4 и $BiVO_4$, не содержащие оксида V_2O_5 . По данным РФА средний размер частиц YVO_4 составляет 24 нм, а $BiVO_4$ – 13 нм. Методом ПЭМ установлено, что синтезированные порошки $BiVO_4$ представляют собой сферические частицы со средним размером порядка 17 нм, не образующие агломератов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225).

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванадиевые кристаллофосфоры. Синтез и свойства / А.А. Фотиев [и др.]. — М. : Наука, 1976. — 205 с.
2. Люминофоры для вакуумных флуоресцентных экранов на основе оксидов, оксосульфидов и ванадатов иттрия, гадолиния и лантана, активированных европием / Т.А. Акмаева [и др.] // Журн. Цветные металлы. — 2009. — № 11. — С. 39-41.
3. Рюмин М. А. Синтез сложных молибдат-фосфатов калия-иттрия $K_2Y_1-xEu_x(MoO_4)(PO_4)_{0,9}(VO_4)_{0,1}$ и исследование их люминесцентных свойств / М.А. Рюмин, В.В. Пухкая, Л.Н. Комиссарова // Журн. неорганич. химии. — 2011. — Т.56, №9. — С. 1415-1422.

4. Синтез наночастиц $YVO_4:Eu$ в солевом расплаве и их люминесцентные свойства / М.Д. Михайлов [и др.] // Современные проблемы науки и образования. — 2012. — №5. — С. 325.

5. Pookmanee P. Bismuth Vanadate ($BiVO_4$) Powder Prepared by the Sol-gel Method / P. Pookmanee, S. Kojinok, S. Phanichphant // Journal of Metals, Materials and Minerals. — 2012. — V. 22, № 2. — P. 49-53.

6. Luminescence spectroscopy of $YVO_4:Ln^{3+}, Bi^{3+}$ ($Ln^{3+} = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}$) phosphors / Enrico Cavalli [etc.] // Optical Materials. — 2014. — Vol. 36, Issue 10. — P. 1642–1648.

7. Бальмаков М.Д. Управление синтезом наноструктурированных материалов с помощью лазерного и микроволнового излучений / М.Д. Бальмаков, Г.М. Мурадова // Физика и химия стекла. — 2010. — Т.36, №1. — С. 140-143.

8. Получение наноразмерного порошка $\gamma-Al_2O_3$ методом микроволнового синтеза / Ван Цин Шен [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2011. — № 4-68. — С. 100-104.

9. Третьяков Ю.Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов / Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. — 2004. — Т. 73, №9. — С. 899-914.

*Воронежский государственный университет
Томина Е. В., к.х.н., доцент, доцент кафедры
материаловедения и индустрии наносистем
Тел.: (473) 2208-356
E-mail: tomina-e-v@yandex.ru*

*Бойков Н. И., студент кафедры материаловедения и индустрии наносистем
Тел.: (920) 4362-260
E-mail: boykov-hfmm@bk.ru*

*Зеленина Л. С., магистрант кафедры материаловедения и индустрии наносистем
Тел.: (952) 5554-235
E-mail: lidiya.zelenina@yandex.ru*

*Voronezh State University
Tomina E. V., PhD (chemical sciences), Associate
Professor, Dept. of Materials Science and Industry of
Nanosystems
Ph.: (473) 2208-356
E-mail: tomina-e-v@yandex.ru*

*Boykov N. I., Undergraduate student of the
Department of Materials Science and Industry of
Nanosystems
Ph.:(920) 4362-260
E-mail: boykov-hfmm@bk.ru*

*Zelenina L. S., Graduate student of the Department
of Materials Science and Industry of Nanosystems
Tel.: (952) 5554-235
E-mail: Lidiya.Zelenina@yandex.ru*

Томина Е. В., Бойков Н. И., Зеленина Л. С., Миттова В. О., Алферова С. И.

Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко

Миттова В. О., PhD (кандидат биологических наук), ассистент кафедры биохимии

Тел.: (473) 2530-338

E-mail: vmittova@mail.ru

Voronezh N.N. Burdenko State Medical University

Mittova V. O., PhD (Candidate of Biological Sciences), assistant of the Department of Biochemistry

Ph.: (473) 2530-338

E-mail: vmittova@mail.ru

Воронежский государственный педагогический университет

Алферова Светлана Ивановна, к.х.н., доцент кафедры химии

E-mail: alfyorowasv@yandex.ru

Voronezh State Pedagogical University

Alferova Svetlana I., PhD (chemical sciences), associate professor, department of Chemistry

E-mail: alfyorowasv@yandex.ru