

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.1

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ

© 2023 г. Л. О. Козлова^а, *, Ю. В. Иони^а, ^с, А. Г. Сон^а,
Г. А. Бузанов^а, Г. П. Муравьева^б, И. В. Козерожец^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское шоссе, 4, Москва, 125993 Россия

*e-mail: kozzlova167@gmail.com

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 11.08.2023 г.

Принята к публикации 18.08.2023 г.

Описан новый способ получения высокодисперсного алюмината стронция с заданными свойствами (низкая насыпная плотность, размер и форма частиц). Сущность метода заключается в последовательной многостадийной термической обработке концентрированного водно-углеводного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и D-глюкозы. В конечном продукте мольное соотношение $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$. Методами РФА, СЭМ и ПЭМ охарактеризованы основные этапы синтеза. Выявлены начальные этапы кристаллизации SrAl_2O_4 при прогреве на 1400°C .

Ключевые слова: алюминат стронция, золь-гель метод, термическая обработка, заданные свойства, гидротермальная обработка

DOI: 10.31857/S0044457X23601232, EDN: BVIVFX

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема синтеза высокодисперсных алюминатов стронция приобретает большую актуальность за счет их широкого применения в различных областях промышленности: в строительной (изготовление различных конструкционных материалов, в том числе при производстве цемента для огнеупорного бетона) [1]; электротехнической (в качестве люминофора в люминесцентных лампах) [2]; текстильной (окрашивание ткани флуоресцирующими красителями) [3], в медицине (новый вид маркера для биомедицинского применения) [4], а также при изготовлении радиационных барьеров [5]. Согласно работам [6–14], люминофоры на основе алюминатов стронция обладают интенсивным излучением в зависимости от процента ввода легирующего элемента. Они применяются при изготовлении светящихся красок для разметки автомобильных дорог, взлетно-посадочных полос, керамических изделий, предупреждающих знаков и путей эвакуации, циферблатов часов, аварийного освещения помещений, шахт, лестниц, а также проекционных экранов и т.д. [15, 16]. Применение алюмината стронция для искусственного освещения снижает потребление электроэнергии, что способствует

экологическому преимуществу при световом загрязнении [17].

Алюминатные люминофоры на основе стронция имеют длительное время послесвечения, высокую квантовую эффективность, химическую стабильность, а также превосходные люминесцентные свойства, что делает их подходящими претендентами на смену общеизвестным люминофорам на основе редкоземельных элементов [18]. Алюминаты стронция стали объектами углубленных исследований из-за своих превосходных люминесцентных свойств и длительного сохранения фосфоресценции при низких температурах [19]. Кроме того, хорошо известна роль редкоземельных элементов в качестве эффективного излучателя в различных твердотельных матрицах [20].

В промышленности алюминат стронция получают различными модификациями высокотемпературного твердофазного синтеза [21]. В настоящее время за счет увеличения выброса CO_2 в атмосферу при высокотемпературном сжигании методы “мягкой химии” [22, 23] становятся приоритетными [24]. К таким методам относятся золь-гель метод [25], экстракционно-пиролитический [26] и метод гидротермальной обработки [27–29].

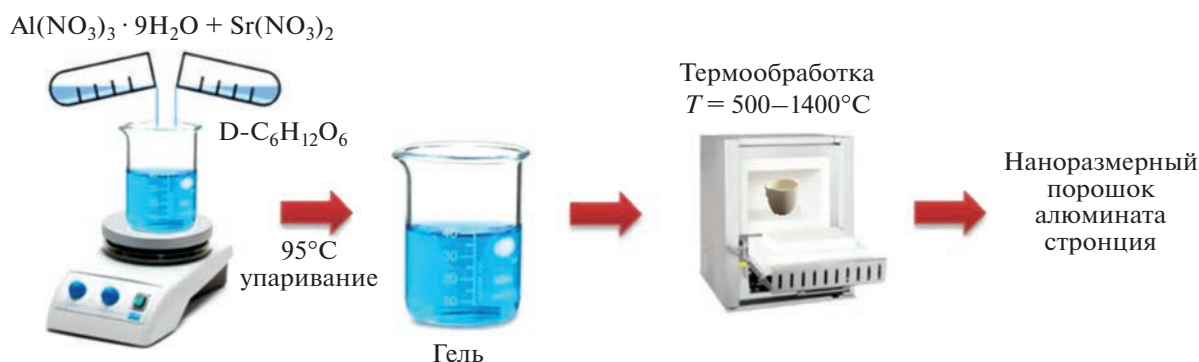


Рис. 1. Схема синтеза высокодисперсных алюминатов стронция.

В системе SrO–Al₂O₃ может присутствовать множество различных модификаций алюмината стронция, среди них термодинамически устойчивыми являются SrAl₁₂O₁₉, SrAl₄O₇, Sr₃Al₂O₆, SrAl₂O₄ и Sr₄Al₂O₇ [30]. Sr₄Al₂O₇ имеет две модификации: высокотемпературную α-Sr₄Al₂O₇, устойчивую в области температур 1320–1690°C, и низкотемпературную β-Sr₄Al₂O₇, устойчивую в области температур 1125–1320°C. Известно, что низкотемпературная модификация β-Sr₄Al₂O₇ образует твердые растворы с глиноземом (Sr₃Al₂O₆) [31].

Моноклинный α-SrAl₂O₄ является уникальным среди других алюминатов стронция, так как может проявлять люминесценцию при упругой деформации [32]. Это связано с наименьшей симметрией в моноклинной структуре, что требуется для совершенствования оптико-механических устройств [30]. Данное открытие было применено в качестве руководства для разработки прочных люминесцентных материалов с упругой деформацией.

Целью настоящего исследования является разработка нового низкотемпературного подхода к синтезу высокодисперсного алюмината стронция с воспроизводимыми и заданными свойствами, такими как низкая насыпная плотность, размер и форма частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение алюмината стронция при низкотемпературном синтезе. В основе разработанного подхода лежит метод сжигания концентрированного водно-углеводного раствора, предложенный в работах [21, 22, 28, 29, 33]. Общая схема синтеза алюминатов стронция представлена на рис. 1.

Для получения водно-углеводного раствора 20.79 г нитрата алюминия Al(NO₃)₃ · 9H₂O и 4.02 г нитрата стронция Sr(NO₃)₂ растворяли в 200 мл дистиллированной воды. После добавления D-глюкозы (*m*(C₆H₁₂O₆) = 16 г) полученный раствор упаривали при 95°C в течение 4 ч до получения ге-

ля. При использовании данных навесок в конечном продукте молярное соотношение SrO : Al₂O₃ составляло 1 : 1.

Введение D-глюкозы в реакционный раствор препятствует агломерации частиц алюминатов стронция за счет вспенивания и создания углеродной матрицы вокруг частиц. Многостадийная термическая обработка на воздухе при температуре до 1400°C в течение 6 ч способствует выгоранию избытка углерода.

Исследование образцов. Определение фазового состава полученных образцов проводили на приборе Bruker D8 Advance в режиме отражения на CuK_α-излучении (40 кВ, 40 мА, λ = 1.54056 Å) с шагом сканирования 4°/мин. Морфологию частиц изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss Supra 40. Образцы размещали на держателе, который помещали внутрь камеры с вакуумом 10–6 мбар. Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных рассеянных электронах составляло 1–10 кВ, апертура – 30 мкм. Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) осуществляли на приборе JEOL Jem-1011 при ускоряющем напряжении 80 кВ. Образцы наносили на медные сетки, покрытые углеродной пленкой, путем распыления водной суспензии ультразвуком, а затем помещали внутрь камеры с вакуумом 6–10 мбар. ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне 400–4000 см^{–1}, шаг сканирования 4 см^{–1}. Анализ полученных ИК-спектров выполняли на основании литературных и справочных данных.

Флуоресцентную спектроскопию проводили на однолучевом спектрометре Perkin Elmer LS 55. Рабочие параметры: источник возбуждения – ксеноновая лампа мощностью 150 Вт, работающая в пульсирующем режиме с частотой 50 Гц, монохроматор типа Монка-Джиллисона, область длин волн 200–700 нм с шириной спектральных щелей 4 нм (возбуждение), 4 нм (испускание) и

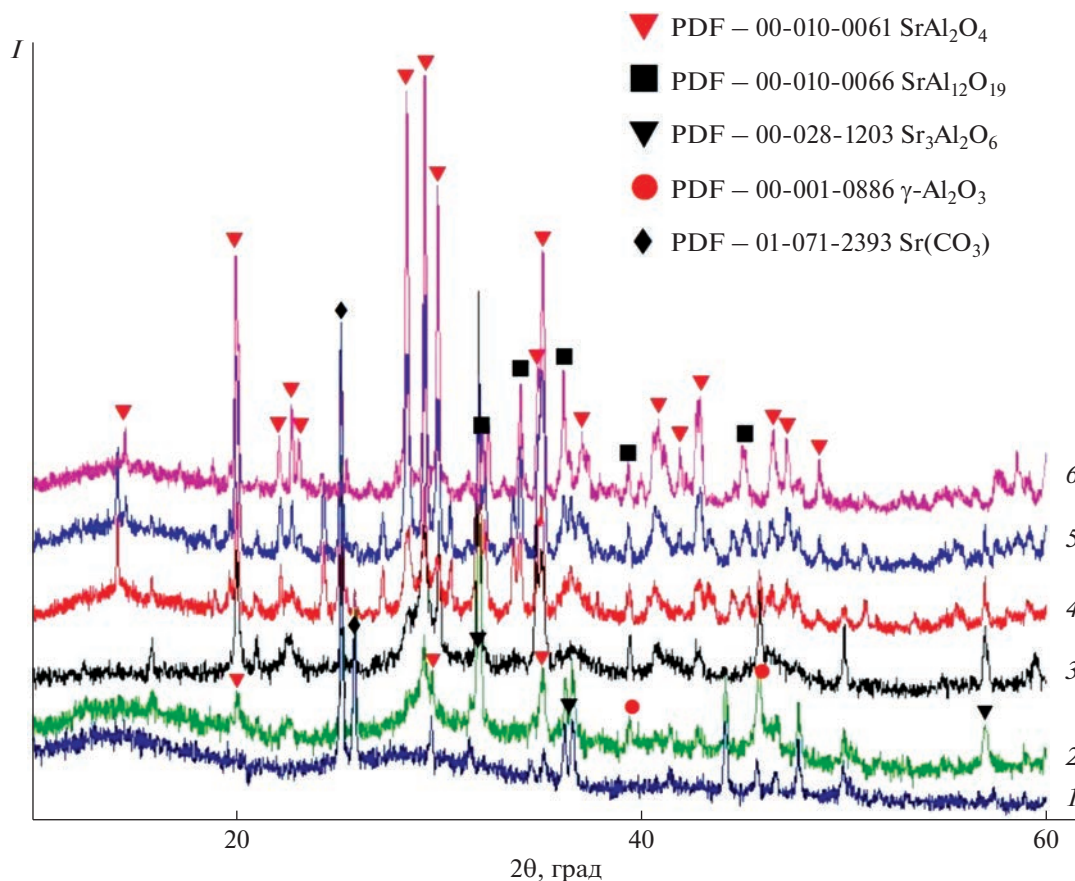


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при 500 (1), 900 (2), 1000 (3), 1100 (4), 1200 (5) и 1400°C (6).

скоростью сканирования 300 нм/мин. Длину волны возбуждения выбирали, опираясь на данные спектра электронного поглощения образца.

Пробы анализировали на содержание С, Н и N на анализаторе EA1108 CarloEbra Instruments (Италия). Горение образцов, полученных при разных температурах обжига, обеспечивали добавлением в капсулу Co_2O_3 . Образец массой <1 мг сжигали в автоматическом режиме в реакционной трубке анализатора при 980°C с импульсной подачей кислорода. Полный анализ продуктов сгорания проводили при помощи детектора по теплопроводности с компьютерной обработкой полученных хроматографических данных.

Теплопроводность измеряли на приборе ИТП-МГ4 “Зонд” СКБ “Стройприбор”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов, полученных при сжигании водно-углеводного раствора соли Sr^{2+} и Al^{3+} при 500 (1), 900 (2), 1000 (3), 1100 (4), 1200 (5) и 1400°C (6). Согласно дифрактограмме (рис. 2, кривая 1), образец 1 яв-

ляется рентгеноаморфным со следовыми включениями SrCO_3 (PDF-01-071-2393), который формируется при прогреве элементсодержащей Sr^{2+} -матрицы на воздухе в условиях доступа CO_2 и избытка углеродсодержащих соединений при сжигании D-глюкозы. На СЭМ-изображении (рис. 3а) образца 1 видны укрупненные блоки элементсодержащей органической матрицы со средним размером 100 мкм, при этом ПЭМ-изображение показывает, что блоки состоят из более мелких скоплений частиц со средним размером 1 мкм.

При последующем прогреве при 900°C, согласно РФА (рис. 2, кривая 2), образец представляет собой смесь SrAl_2O_4 (PDF-00-010-0061) и $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (PDF-00-028-1203), а также сохраняются следовые включения SrCO_3 . По данным СЭМ (рис. 4а), синтезированный образец 2 также представляет собой укрупненные агломераты, которые, согласно ПЭМ (рис. 3б), состоят из сферических наноразмерных частиц со средним размером 30–70 нм.

Обобщенная схема превращений алюминатов стронция при термической обработке до 1400°C представлена на рис. 5. Прогрев водно-углевод-

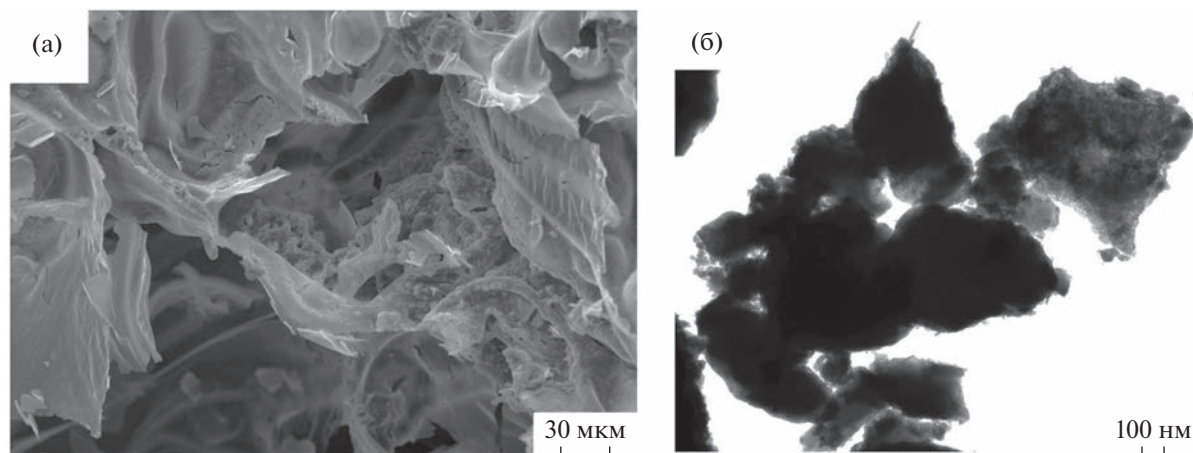


Рис. 3. СЭМ- (а) и ПЭМ-изображение (б) образца, полученного после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при температуре 500°C .

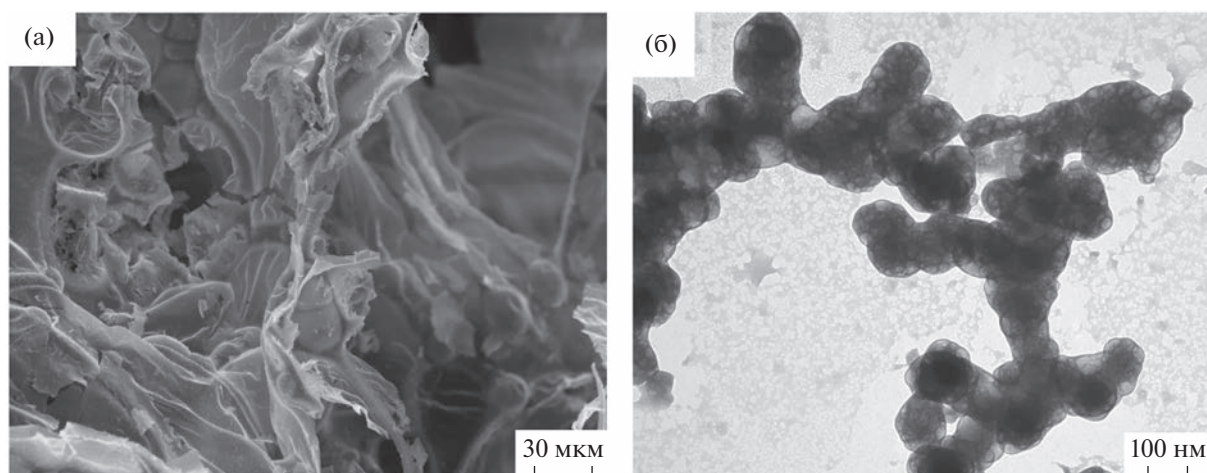


Рис. 4. СЭМ (а) и ПЭМ (б) образца, полученного после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при температуре 900°C .

ного раствора соли Sr^{2+} и Al^{3+} при 1100°C приводит к появлению в доминирующей фазе SrAl_2O_4 включений SrAl_4O_7 . При последующем прогреве фаза $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ переходит в фазу $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, которая сохраняется в качестве включения до 1400°C .

Таким образом, согласно результатам РФА, при увеличении температуры прогрева в образце начинают формироваться фазы с повышенным содержанием алюминия по отношению к стронцию.

Результаты РФА подтверждаются данными ИК-спектроскопии (рис. 6). В ИК-спектре образца, полученного при термической обработке при 1000 и 1100°C , присутствуют полосы при 672 и 731 см^{-1} , которые, по-видимому, соответствуют колебаниям SrAl_4O_7 , фаза которого исчезает при прогреве до 1400°C .

СЭМ- и ПЭМ-изображения (рис. 7) образца, полученного при прогреве водно-углеводного раствора соли Sr^{2+} и Al^{3+} при 1400°C , позволяют зафиксировать начальные этапы плавления SrAl_2O_4 с выкристаллизацией на поверхности игольчатых кристаллов $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. ПЭМ-изображения (рис. 7в) показывают, что зародыши кристаллизации на начальных этапах находятся в наноразмерном диапазоне. Согласно данным [24], температура плавления SrAl_2O_4 составляет $\sim 1800^\circ\text{C}$, таким образом, получение исходных компонентов в наноразмерном диапазоне позволяет снизить температуру плавления SrAl_2O_4 .

В табл. 1 представлены свойства алюмината стронция, синтезированного при прогреве кон-

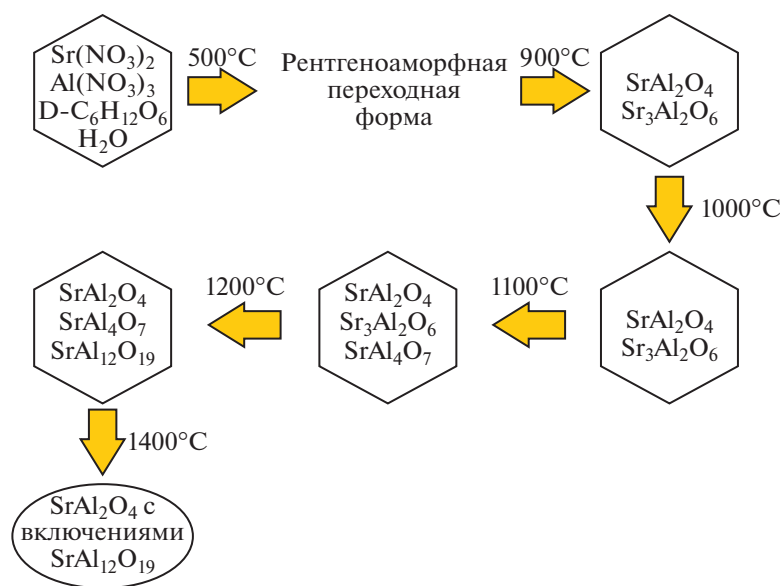


Рис. 5. Обобщенная схема превращений алюминатов стронция при термической обработке до 1400°C .

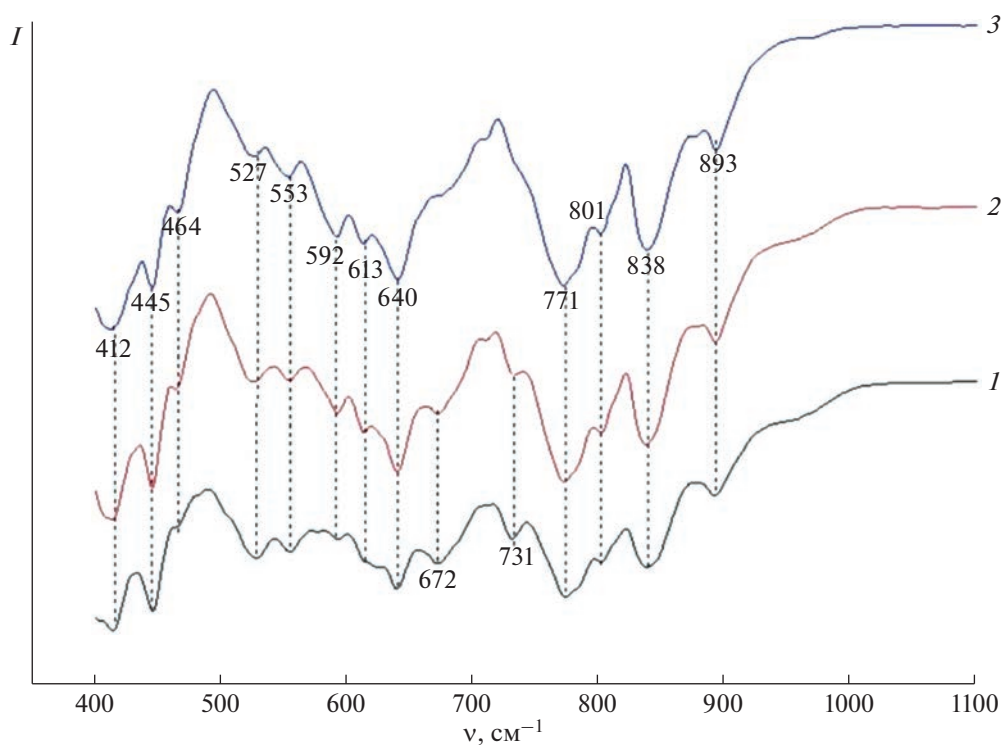


Рис. 6. ИК-спектры алюминатов стронция, полученных после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при температурах 1000 (1), 1100 (2), 1400°C (3).

центрированного водно-углеводного раствора соли Sr^{2+} и Al^{3+} при 1400°C .

В табл. 2 приведен анализ содержания C, H, N в мас. % в зависимости от температуры обработки концентрированного водно-углеводного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

На рис. 8 и 9 представлены результаты исследования флуоресцентных свойств порошков алюминатов стронция, синтезированных при температурах до 1400°C . Как видно из графика (рис. 9), при длине волны возбуждения 253 нм в спектре присутствуют полосы при 447 нм, соответствующие

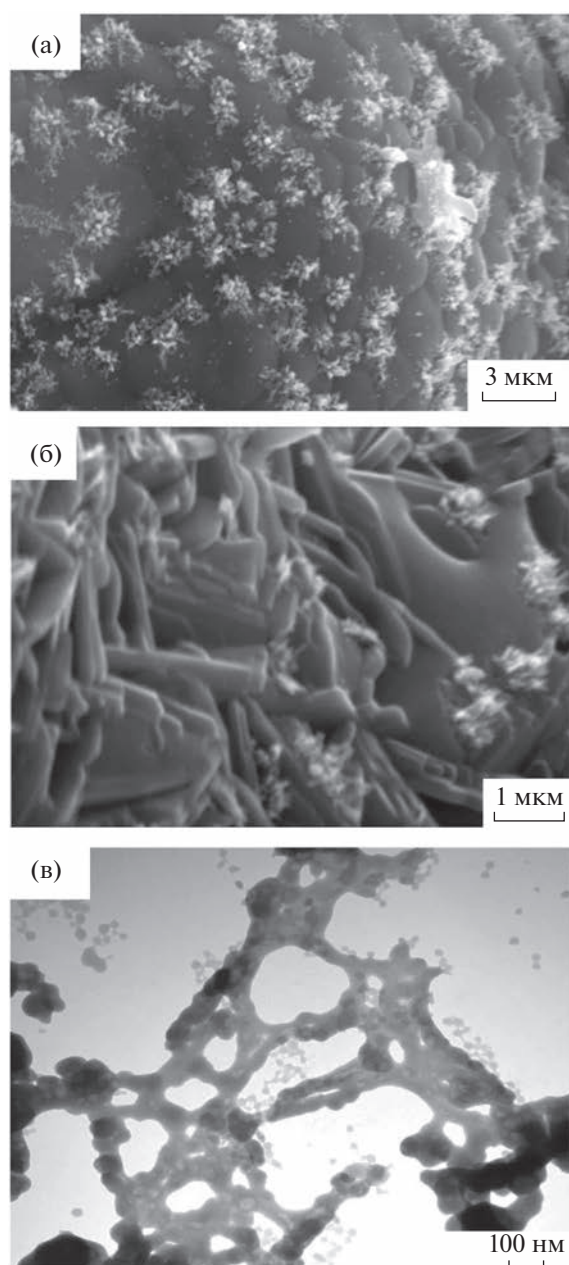


Рис. 7. СЭМ- (а, б) и ПЭМ-изображение (в) образца, полученного после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при температуре 1400°C .

щие фиолетовому цвету, при 459 нм — синему цвету, при 484 нм — голубому, при 529 и 542 нм — зеленому. При возбуждении в видимой области

Таблица 1. Свойства алюмината стронция, синтезированного после термической обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} при 1400°C

Насыпная плотность, г/см^3	0.0015
Размер частиц, нм	30–70
Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м}^2\text{ К})$	0.03

спектра 400 нм (рис. 8) сохраняются все те же полосы. Однако полоса при 447 нм расщепляется на две: при 440 и 446 нм . Как показано на графиках (рис. 8, 9), наиболее интенсивно флуоресценция проявляется в образце алюмината стронция, полученного при сжигании элементсодержащей полимерной матрицы при 1100°C .

Конструкционные материалы на основе синтезированного алюмината стронция обладают высокими огнеупорными свойствами и могут служить

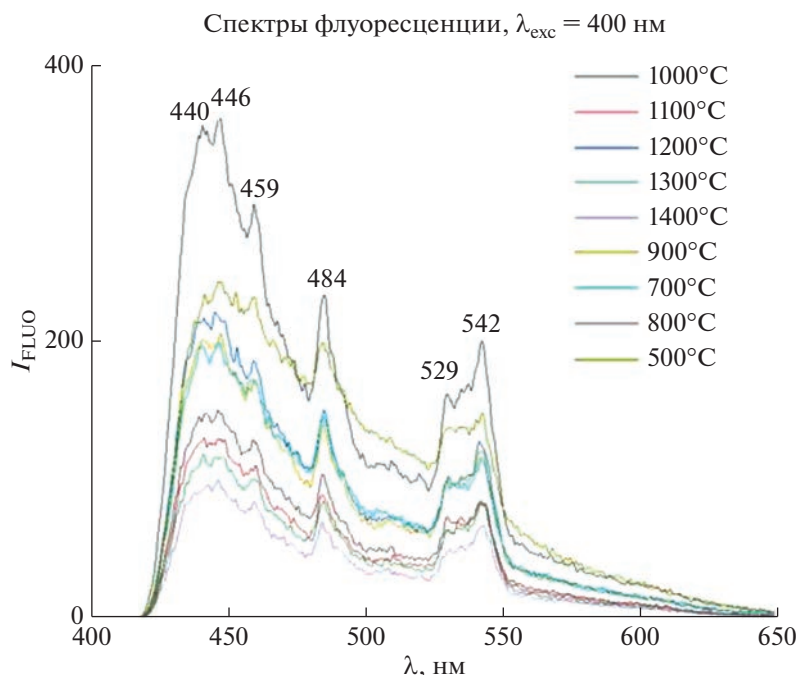


Рис. 8. Спектры флуоресценции образцов алюминатов стронция при $\lambda_{\text{exc}} = 400$ нм.

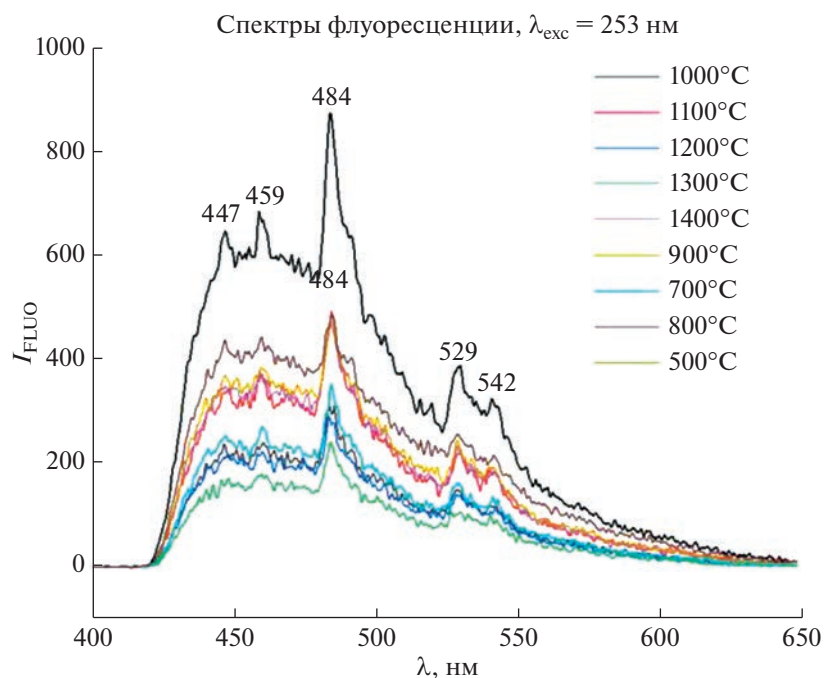


Рис. 9. Спектры флуоресценции образцов алюминатов стронция при $\lambda_{\text{exc}} = 253$ нм.

Таблица 2. Содержание С, Н, N в зависимости от температуры обработки углеродсодержащего геля Sr^{2+} и Al^{3+} , мас. %

Элемент	$t, ^\circ\text{C}$								
	150	250	350	450	550	650	750	850	950
С	22.91	37.62	34.51	8.93	5.72	1.16	0.35	—	—
Н	5.03	2.56	2.54	2.42	2.39	0.26	0.24	0.11	—
N	5.71	2.25	2.19	0.72	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерк — не определяли.

основой для получения люминофоров с длительным временем послесвечения при низких температурах [8–13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен новый низкотемпературный подход к синтезу высокодисперсных порошков алюмината стронция, который заключается в последовательной многостадийной термической обработке до 1400°C концентрированного водно-углеводного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и D-глюкозы. Охарактеризованы промежуточные этапы синтеза. Установлена роль D-глюкозы в синтезе порошков с низкой насыпной плотностью. Выявлены начальные этапы кристаллизации SrAl_2O_4 при температуре прогрева 1400°C. Исходя из спектров флуоресценции, наноразмерные частицы алюмината стронция показали хорошую реакцию в широком волновом диапазоне, что позволяет предположить проявление устойчивых люминесцентных свойств при комнатной температуре при допировании редкоземельными элементами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом РФА выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН; для проведения СЭМ использовали оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проведены в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ptáček P., Šoukal F., Opravil T. et al. // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 9971.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.02.095>
2. Smets B.M.J. // *Mater. Chem. Phys.* 1987. V. 16. P. 283.
[https://doi.org/10.1016/0254-0584\(87\)90103-9](https://doi.org/10.1016/0254-0584(87)90103-9)
3. Khattab T. A., Rehan M., Hamdy Y. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 11483.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01594>
4. Calatayud D.G., Jardiel T., Cordero-Oyonarte E. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. P. 3410.
<https://doi.org/10.3390/ijms23063410>
5. Madej D., Silarski M., Parzych S. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. V. 260. 124095.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124095>
6. Clabau F., Rocquefelte X., Jobic S. et al. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 3904.
<https://doi.org/10.1021/cm050763r>
7. Sharma S., James J., Gupta S. et al. // *Materials*. 2023. V. 16. № 236.
<https://doi.org/10.3390/ma16010236>
8. Tseng H., Tzou W., Wei S. et al. // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. V. 9. P. 14051.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.003>
9. Terraschke H., Suta M., Adlung M. et al. // *J. Spectrosc. (Hindawi)*. 2015. V. 2015. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2015/541958>
10. Li J., Wang J., Yu Y. et al. // *J. Rare Earths*. 2017. V. 35. P. 530.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60944-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60944-X)
11. Zhang Y., Li L., Zhang X. et al. // *J. Rare Earths*. 2008. V. 26. P. 656.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60156-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60156-8)
12. Jin Y., Long X., Zhu Y. et al. // *J. Rare Earths*. 2016. V. 34. P. 1206.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60155-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60155-2)
13. Chen L., Zhang Z., Tian Y. et al. // *J. Rare Earths*. 2017. V. 35. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60890-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60890-1)
14. Zhao R., Pang R., Li H. et al. // *J. Rare Earths*. 2014. V. 32. P. 797.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60143-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60143-5)
15. Kumar A., Kedawat G., Kumar P. et al. // *New J. Chem.* 2015. V. 39. P. 3380.
<https://doi.org/10.1039/c4nj02333a>
16. Xu J., Tanabe S. // *J. Lumin.* 2019. V. 205. P. 581.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.047>
17. Castaing V., Arroyo E., Becerro A. et al. // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 130. 080902.
<https://doi.org/10.1063/5.0053283>
18. Ayvaci M., Ege A., Yerci S. et al. // *J. Lumin.* 2011. V. 131. P. 2432.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.05.051>
19. Rojas-Hernandez R.E., Rodriguez M.A., Rubio-Marcos F. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. P. 1268.
<https://doi.org/10.1039/c4tc02262a>
20. Kochergina T.A., Aleshkina S.S., Khudyakov M.M. et al. // *Quantum Electron.* 2018. V. 48. P. 733.
<https://doi.org/10.1070/QEL16740>
21. Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 7522.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.296>
22. Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. P. 929.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090139>
23. Бучинская И.И., Сорокин Н.И. // *Журн. неорганической химии*. 2023. Т. 68. № 7. С. 877.

24. *Solovieva A.Y., Ioni Y.V., Baskakov A.O. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 711.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617060225>
25. *Tatumi S.H., Soares A. de F., Tudela D.R.G. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 157. P. 15.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.12.013>
26. *Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 275.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617030160>
27. *Sera M., Yamamoto M., Tomita K. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2021. V. 780. 138916.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138916>
28. *Kozerozhets I.V., Avdeeva V.V., Buzanov G.A. et al.* // Inorganics. 2022. V. 10. № 11. P. 212.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10110212>
29. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // Powder Technol. 2023. V. 413. 118030.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118030>
30. *Jacob K.T., Shreyas V.* // J. Mater. Sci. 2017. V. 53. P. 1723.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-1634-0>
31. *Kim S., Won H., Hayk N. et al.* // Mater. Sci. Eng., B. 2011. V. 176. P. 1521. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.09.014>
32. *Xu C.-N., Yamada H., Wang X. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 3040.
<https://doi.org/doi/10.1063/1.1705716>
33. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1384.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090090>