

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED YTTRIUM OXIDES DOPED WITH CERIUM IONS BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS*Irina Vladimirovna Krutikova^{1a}, Ksenia Valeryevna Nefedova²*

¹ Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Amundsen str. 106, Yekaterinburg, 620016, Russia

² Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Pervomaiskaya str. 91, Yekaterinburg, 620990, Russia

^a ivjkhina@iep.uran.ru

ABSTRACT

Yttrium oxide doped with cerium ions ($\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$) is a promising material for ceramic scintillators, while the use of nanosized particles during its sintering can reduce optical losses in the obtained ceramics. The method of solution combustion synthesis for the synthesis of nanoparticles, has the following advantages: organic compounds are usually used as fuel, which are easily oxidized and introduce minimal pollution into the product, and gaseous products are released during the combustion, which makes it possible to obtain ceramic substances in a finely dispersed state. Experiments were carried out to obtain nanopowders of yttrium oxide doped with cerium ions by combustion in solutions using glycine / (glycine and citric acid) as a reducing agent/fuel. Yttrium nitrates were the initial components for the preparation of aqueous solutions. The characteristics of the synthesized particles of yttrium oxide doped with cerium ions are presented. X-ray phase analysis of the obtained materials after annealing at $t = 600$ °C showed that all samples are powders with a single-phase structure. In accordance with the data of scanning electron microscopy and particle size distribution of aggregates, the peak distribution of $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ particle aggregates is at 10÷12 nm. It has been shown that the method of combustion in solutions can be successfully used for the synthesis of metal oxide nanoparticles.

KEYWORDS

Ceramics; nanoparticles; solution combustion synthesis; yttrium oxide.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ИТТРИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ, МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ В РАСТВОРАХ*Ирина Владимировна Крутикова^{1a}, Ксения Валерьевна Нефедова²*

¹ Институт электрофизики УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

² Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

^a ivjkhina@iep.uran.ru

АННОТАЦИЯ

Оксид иттрия, допированный ионами церия ($\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$), перспективен в качестве материала керамических сцинтилляторов, при этом, использование наноразмерных частиц при его спекании может снизить оптические потери в получаемой керамике. Метод горения в растворах для синтеза наночастиц обладает следующими преимуществами: в качестве топлива обычно используют органические соединения, которые легко окисляются и вносят минимальные загрязнения в продукт, а также, при сжигании растворов выделяются газообразные продукты, что позволяет получить керамические вещества в мелкодисперсном состоянии. Проведены эксперименты по получению нанопорошков оксида иттрия, допированных ионами церия, методом горения в растворах с применением глицина / (глицина и лимонной кислоты) в качестве восстановителя/топлива. Исходными компонентами для приготовления водных растворов были нитраты иттрия. Представлены характеристики синтезированных частиц оксида иттрия, допированных ионами церия. Рентгенофазовый анализ полученных материалов после отжига при $t = 600^\circ\text{C}$ показал, что все образцы представляют собой порошки с однофазной структурой. В соответствии с данными сканирующей электронной микроскопии и распределения частиц по размерам агрегатов, пик распределения агрегатов частиц $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ приходится на $10\div 12$ нм. Показано, что метод горения в растворах можно успешно использовать для синтеза наночастиц оксидов металлов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Керамика; наночастицы; синтез горения в растворах; оксид иттрия.

Введение

Оксид иттрия, допированный ионами церия ($\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$), является одним из перспективных материалов для изготовления керамических сцинтилляторов из-за его высокой термической и химической стойкости, хороших оптических и механических свойств [1] в любой заданной форме. В качестве активаторов для обеспечения быстрого и эффективного свечения сцинтилляторов хорошо применим церий, в котором разрешенные переходы $5d-4f$ работают как радиационные [2, 3]. Распределение легирующих примесей в керамических материалах может быть неоднородным из-за сегрегации активатора на границах зерен. В результате образующиеся дефекты часто ведут себя как ловушки или каналы для безызлучательной релаксации энергии. Они уменьшают быстродействующую люминесцентную составляющую и общий световой выход по сравнению с монокристаллом.

Согласно результатам работ [4, 5], вклад процессов сегрегации в концентрационное тушение активатора свечения сильно зависит от приготовления керамики, а именно от концентрации активатора, связующих добавок и условий спекания керамики. Использование наноразмерных частиц при спекании керамического материала может снизить оптические потери в керамике [4, 6] и температуру спекания, что позволит получать керамику с субмикронным размером зерна. Способы получения нанопорошков приведены в работах [7, 8], все они несовершенны и не всегда позволяют получать однородные по составу и структуре частицы.

Одним из перспективных методов синтеза наночастиц различного применения является метод горения в растворах (SCS – solution combustion synthesis), обладающий преимуществами по сравнению с другими методами [9, 11]. Метод основан на термообработке смесей необходимых исходных компонентов

и топлива, в качестве которого обычно используют такие органические соединения, которые легко окисляются и не вносят загрязнений в получаемый продукт (глицин, лимонная кислота, мочеви́на и др). В процессе сжигания растворов происходит выделение большого количества газообразных продуктов, которые разрыхляют исходные компоненты, позволяя получить керамические вещества в мелкодисперсном состоянии.

Выбор глицина в качестве топлива является оптимальным, поскольку он взаимодействует с ионами металлов в растворе, включая их в свою структуру, что повышает растворимость нитратов металлов, из которых синтезируются конечные вещества, предотвращает выпадение осадков при испарении воды, способствует одновременному формированию оксидов металлов в едином температурном интервале. В тоже время, в методе SCS для получения оксидов, в состав которых входят *d*- и *f*-элементы, в качестве второго восстановителя-комплексона широко используется лимонная кислота [12, 15]. Смесь глицина и лимонной кислоты позволяет снизить температуру реакции горения и уменьшить выброс оксидов азота.

Метод горения в растворах в получении разных материалов успешно применяется исследователями по всему миру [16–20]. Так, в Институте химии твердого тела УрО РАН ведутся системные разработки и исследования влияния различных факторов на протекание реакции горения [10, 14]. Тем не менее, исследований в области получения керамических наночастиц оксидов металлов, таких как оксид иттрия, допированный редкоземельными элементами, методом горения в растворах, недостаточно.

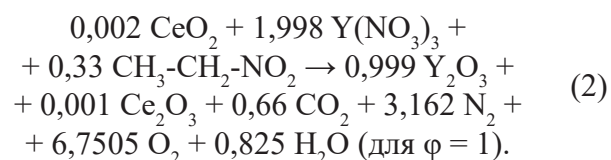
Таким образом, цель данной работы состояла в изучении возможности получения наноразмерного керамического $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ методом горения в растворах с применением глицина / (глицина и лимонной кислоты) в качестве топлива и влияния условий получения на фазовый состав и размеры частиц $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$.

1. Экспериментальная часть

Синтез проводился в расчете на получение нанопорошка $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ с содержанием CeO_2 – 0,1 моль %. В качестве органического восстановителя и комплексообразующего агента выбраны: глицин / (глицин и лимонная кислота). Оксид церия (+4) с азотной кислотой при нагревании образует гидроксид-тринитрат церия, который в водном растворе гидролизует с образованием CeO_2 , согласно уравнению (1).



Глицин, как и лимонная кислота, является комплексообразователем и восстановителем в реакциях горения одновременно:



Исходные реактивы растворяли в минимальном количестве азотной кислоты с целью получения азотнокислых растворов, необходимых для синтеза методом горения. Реакционные растворы нагревали в алюминиевом цилиндрическом реакторе объемом 2 дм³.

Фазовый состав синтезированных порошков определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Анализ выполняли с помощью рентгеновского автоматизированного дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Рентгенограммы снимались в $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ -излучении, $2\theta = 10\div 80^\circ$. Обработку данных и анализ фазового состава образцов проводили в соответствии с картотекой PDF4 (ICDD, USA, Release 2009). Размер частиц и их морфология были определены методом анализа микрофотографий, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM 6390LA (JEOL, Япония). Перед определением распределения размеров частиц порошки подвергались ультразвуковой

обработке на мощности 600 Вт в течение 2-х минут. Распределение частиц по размерам было определено с помощью анализатора Horiba LA-950 в воде. Принцип работы прибора основан на рассеянии и детектировании отраженного/преломленного лазерного света красного и синего спектров (650 и 405 нм), в соответствии с ISO 13320-1.

2. Результаты и их обсуждение

В настоящем исследовании было проведено три опыта, в каждом конечный продукт был разделен на две части: часть неотожженного порошка и часть порошка, отожженного при 600 °С в течение 5 часов. На рис. 1 представлены СЭМ изображения синтезированных порошков до и после отжига. В первом опыте синтез вели из азотнокислого раствора иттрия и церия при выборе глицина ($\varphi = 0,6$) в качестве топлива. Реакция происходила с выбросом продукта за пределы реактора. В ходе синтеза выделяется большое количество оксидов азота, что может быть следствием неполного связывания исходных нитратов в составе соединений. Процессы в системе (опыт № 2) с топливом глицин и

лимонная кислота – протекали спокойно. Замена части глицина на лимонную кислоту положительно влияет на реакционный процесс, обеспечивает снижение его энергичности и уменьшение количества выбросов из реактора. В третьем опыте реакция горения с глицином при $\varphi = 1$ протекала бурно, без выноса оксида азота, но наблюдался вынос продукта за пределы реактора. Характеристики полученных в первом и третьем экспериментах порошков $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ представлены в табл. 1. В порошке, полученном во втором опыте, были обнаружены исходные компоненты с фазовым составом нитрата иттрия. Далее этот порошок исследован не был.

Увеличение удельной площади поверхности (табл. 1) совместно с микрофотографиями полученных образцов до и после отжига позволяют сделать предположение о том, что в губчатой структуре материала во время отжига возникают дополнительные пустоты. При этом, образец № 1 с $\varphi = 0,6$ характеризуется как большей изначальной удельной поверхностью, так и увеличением удельной поверхности в большей степени в результате отжига.

Таблица 1. Характеристики синтезированных порошков

Table 1. Synthesized powders characteristics

№ образца / Sample No.	Восстановитель / Reducing agent	$S_{\text{БЭТ}}$ (после синтеза), $\text{m}^2/\text{г}$ / $S_{\text{ВЭТ}}$ (after synthesis), m^2/g	$S_{\text{БЭТ}}$ ($t = 600$ °С), $\text{m}^2/\text{г}$ / $S_{\text{ВЭТ}}$ ($t = 600$ °С), m^2/g
1	Глицин ($\varphi = 0,6$) / Glycine ($\varphi = 0,6$)	47,9±0,4	181±1,5
3	Глицин ($\varphi = 1$) / Glycine ($\varphi = 1$)	11,5±0,3	19,4±0,5

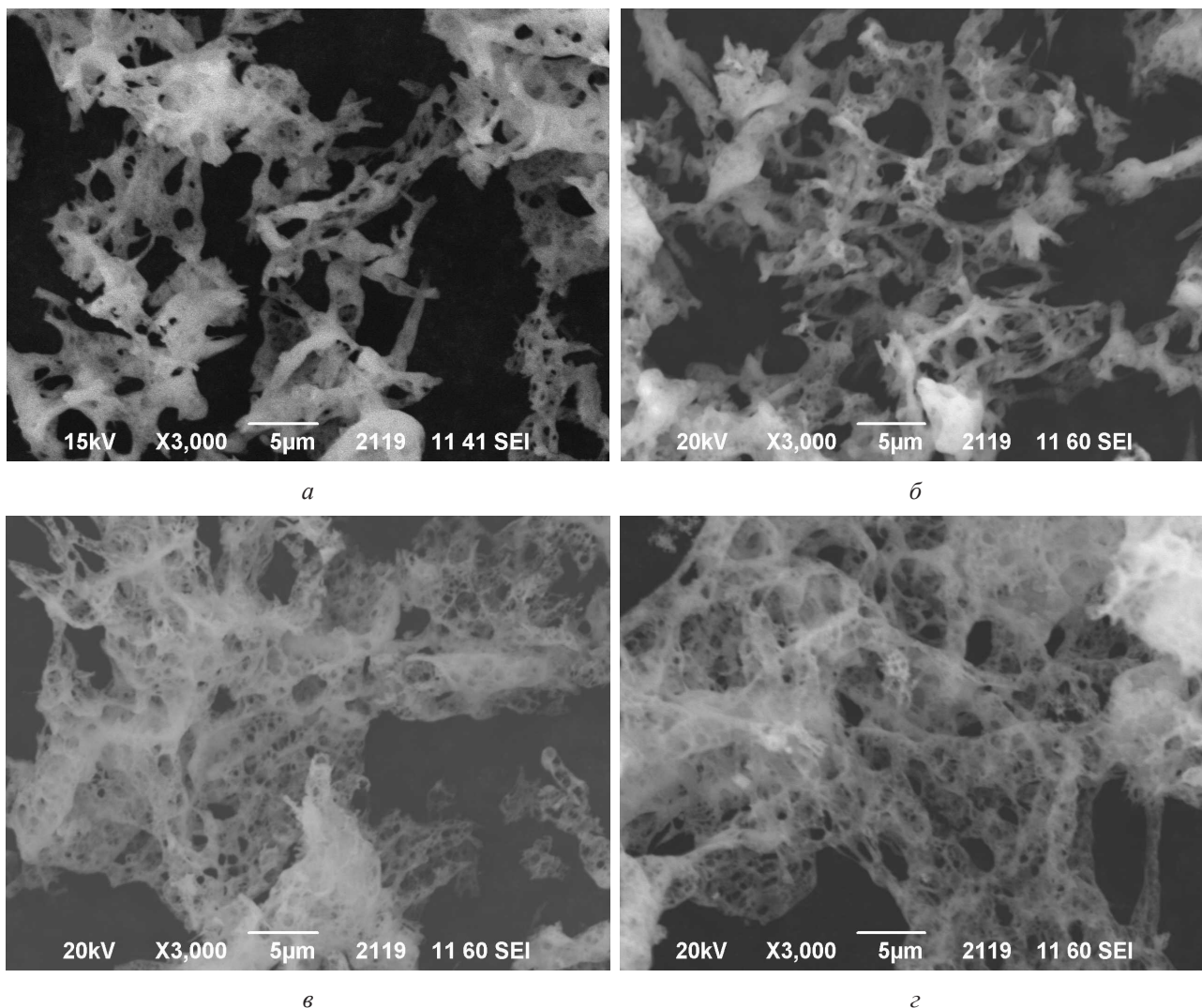


Рис. 1. СЭМ изображения синтезированного $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$:
a – после синтеза (образец № 1); *б* – после отжига при $t = 600$ °C в течение 5 часов (образец № 1);
в – после синтеза (образец № 3); *г* – после отжига при $t = 600$ °C в течение 5 часов (образец № 3)

Fig. 1. SEM image of the $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ synthesized:
a – after synthesis (sample 1); *б* – after annealing at $t = 600$ °C for 5 hours (sample 1); *в* – after synthesis (sample 3);
г – after annealing at $t = 600$ °C for 5 hours (sample 3)

Дифрактограммы всех образцов синтезированных порошков после синтеза и отжига при 600 °C (рис. 2) показали, что все образцы были однофазны. Распределение частиц по размерам агрегатов (рис. 3) показало, что для обоих полученных образцов порошков $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ максимум распределения агрегатов частиц по размерам приходится на диапазон 10÷12 нм. Из рис. 3 видно, что применение ультразвуковой обработки водной суспензии порошка позволяет разбить агрегаты

частиц и получить достаточно однородные по размеру частицы. Это распределение может быть аппроксимировано логнормальным распределением:

$$f(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln d - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (3)$$

где $\ln \mu$ – среднее значение логарифма диаметра частиц ($\ln d$), а σ – дисперсия нормального распределения логарифма диаметра.

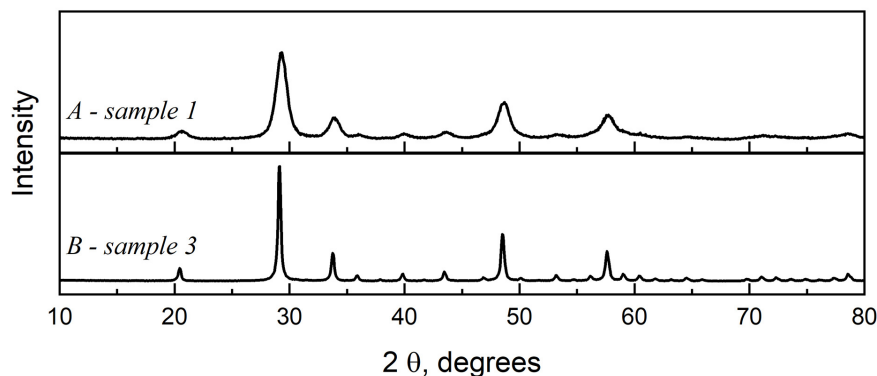


Рис. 2. РФА образцов синтезированного $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ после отжига при $t = 600^\circ\text{C}$

Fig. 2. XRD analysis of the $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ synthesized after annealing at $t = 600^\circ\text{C}$

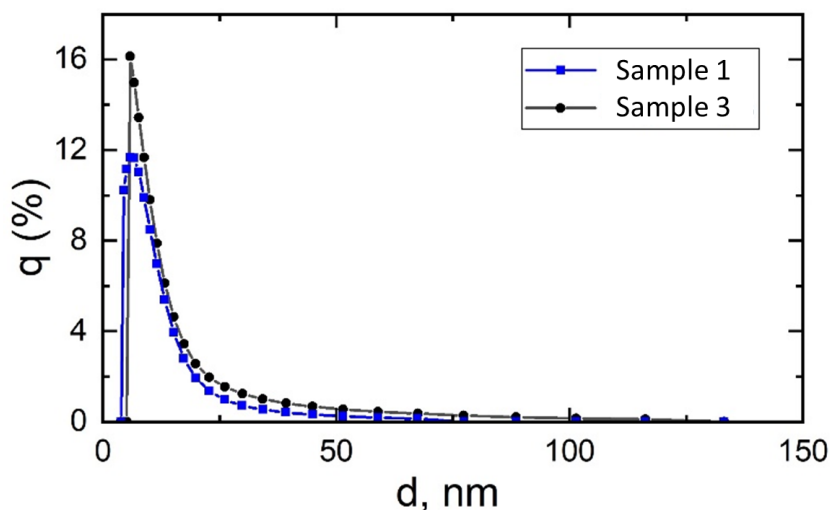


Рис. 3. Распределение частиц по размерам агрегатов образцов порошка $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ после синтеза и отжига ($t = 600^\circ\text{C}$)

Fig. 3. Particle size distribution of $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ aggregates after synthesis and annealing ($t = 600^\circ\text{C}$)

Выводы

Исследована возможность получения керамических порошков $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ методом горения в растворах (SCS) с применением глицина / (глицина и лимонной кислоты) в качестве восстановителя/топлива. Исходным веществом для приготовления водных растворов был нитрат иттрия. Рентгенофазовый анализ полученных материалов после отжига при $t = 600^\circ\text{C}$ показал, что все образцы представляют собой порошки с однофазной структурой. В соответствии с данными сканирующей электронной микроскопии и распределения частиц по размерам агре-

гатов, пик распределения агрегатов частиц $\text{Ce}^{4+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ приходится на $10\div 12$ нм. Проведенные исследования показывают, что метод горения в растворах может быть успешно применен для синтеза наночастиц оксидов металлов, что дает вклад в развитие методов получения керамических наноматериалов.

Благодарности / Acknowledgments

Исследование выполнено в соответствии с Государственным заданием ИЭФ УрО РАН по теме № 122011200363-9 и Государственным заданием ИХТТ УрО РАН по теме № 0320-2019-0005.

This investigation was fulfilled within State program IEP UrB RAS No. 122011200363-9 and State program ISSC UrB RAS No. 0320-2019-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lu J., Takaichi K., Uematsu T., Shirakawa A., Musha M., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A. A. Yb³⁺:Y₂O₃ ceramics - a novel solid-state laser material // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41. P. L1373–L1375. DOI: 10.1143/JJAP.41.L1373.
- Dorenbos P. Scintillation mechanism in Ce³⁺ doped halide scintillators // *Phys. Status Solidi A.* 2005. V. 202, Iss. 2. P. 195–200. DOI: 10.1002/pssa.200460106.
- Mares J. A., Nikl M., Beitlerova A., D'Amdrosio C., De Notaristefani F., Blazek K., Maly P., Nejezchleb K. Scintillation photoelectron N_{phels}(E) and light LY(E) yields of YAP:Ce and YAG:Ce crystals // *Opt. Mater.* 2003. V. 24, Iss. 1–2. P. 281–284. DOI: 10.1016/S0925-3467(03)00135-6.
- Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. P. 1033–1040. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x.
- Dujardin C., Auffray E., Bourret-Courchesne E., Dorenbos P., Lecoq P., Nikl M., Vasil'ev A. N., Yoshikawa A., Zhu R.-Y. Needs, Trends, and Advances in Inorganic Scintillators // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* 2018. V. 65, Iss. 8. P. 1977–1997. DOI: 10.1109/TNS.2018.2840160.
- Yanagida T., Fujimato Y., Kamada K., Totsuka D., Yagi H., Yanagitani T., Futami Y., Yanagida S., Kurosawa S., Yokota Y., Yoshikawa A., Nikl M. Scintillation properties of transparent ceramic Pr:LuAG for different Pr concentration // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* 2012. V. 59, Iss. 5. P. 2146–2151. DOI: 10.1109/TNS.2012.2189583.
- Dejonghe L., Rahaman M. Sintering of ceramics // *Handbook of advanced ceramics.* 2003. P. 187–264. DOI: 10.1016/B978-012654640-8/50006-7.
- Lu J., Song J., Ramachandran M. P., D Xu J. Ph., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Kudryashov A. V. High-power Nd: Y₃Al₅O₁₂ ceramic laser // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. V. 39, No. 10B. P. L1048–L1050. DOI: 10.1143/JJAP.39.L1048.
- Ikesue A., Aung Y. L. Synthesis and performance of advanced ceramic lasers // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. P. 1936–1944. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01043.x.
- Khaliullin Sh. M., Nefedova K. V., Zhuravlev V. D. Nanocomposites mAl₂O₃-nYSZ by Impregnation Combustion Synthesis with Urea as a Fuel // *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2019. V. 28, Iss. 1. P. 1–9. DOI: 10.3103/S1061386219010072.
- Mukasyan A. S., Epstein P., Dinka P. Solution combustion synthesis of nanomaterials // *Proc. Combust. Inst.* 2007. V. 31, Iss. 2. P. 1789–1795. DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.052.
- Vasei V. H., Masoudpanah S. M., Adeli M., Aboutalebi M. R. Photocatalytic properties of solution combustion synthesized ZnO powders using mixture of CTAB and glycine and citric acid fuels // *Adv. Powder Technol.* 2019. V. 30, Iss. 2. P. 284–291. DOI: 10.1016/j.apt.2018.11.004.
- Xanthopoulou G., Vekinis G. An overview of some environmental applications of self-propagating high-temperature synthesis // *Adv. Environ. Res.* 2001. V. 21, Iss. 6. P. 18445–18449. DOI: 10.1016/S1093-0191(00)00048-4.
- Zhuravlev V. D., Pachuev A. V., Nefedova K. V., Ermakova L. V. Solution-Combustion Synthesis of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ as a cathode material for lithium-ion batteries // *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2018. V. 27, Iss. 3. P. 154–161. DOI: 10.3103/S1061386218030147.
- Журавлев В. Д., Ермакова Л. В., Неведова К. В. Способ получения порошка оксида кобальта // Патент РФ 2680514, МПК (51) МПК C01G 51/04 (2006.01), B22F 9/16 (2006.01), H01M 4/52 (2010.01). Оpubл. 21.02.2019.
- Zhuravlev V. D., Bamburov V. G., Beketov A. R., Perelyaeva L. A., Baklanova I. V., Sivtsova O. V., Vasil'ev V. G., Vladimirova E. V., Shevchenko V. G., Grigorov I. G. Solution combustion synthesis of α-Al₂O₃ using urea // *Ceramics International.* 2013. V. 39, Iss. 2. P. 1379–1384. DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2012.07.078.
- Tahmasebi K., Paydar M. H. The effect of starch addition on solution combustion synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposite powder using urea as fuel // *Materials Chemistry and Physics.* 2008. V. 109, Iss. 1. P. 156–163. DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2007.11.009.
- Jolly B. M., Ravi S. K., Ipe S., Bhattacharya S. S. Effect of process parameters on the characteristics of nanocrystalline alumina particles synthesized by solution combustion process // *Trans. Indian Inst. Met.* 2015. V. 68, Iss. 2. P. 147–151. DOI: 10.1007/s12666-015-0534-8.
- Reddy B. S. B., Mal I., Tewary Sh., Das K., Das S. Aqueous combustion synthesis and characterization of nanosized tetragonal zirconia single crystals // *Metall. Mater. Trans. A.* 2007. V. 38, Iss. 8. P. 1786–1793. DOI: 10.1007/s11661-007-9219-1.
- Goretta K. C., Gutierrez-Mora F., Picciolo J. J., Routbort J. L. Joining alumina/zirconia ceramics // *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. V. 341, Iss. 1–2. P. 158–162. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00212-5.