

УДК 546.641'621.07

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА ИТТРИЙАЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Ю. Д. Ивакин, М. Н. Данчевская, П. А. Янечко, Г. П. Муравьева

(кафедра физической химии)

Изучены кинетика и механизм образования мелкокристаллического иттрийалюминиевого граната (ИАГ) при гидротермальной и термопаровой обработке стехиометрической смеси оксидов в области температур 200–400° и давлений 1,5–26 МПа. Установлено, что образование ИАГ протекает через промежуточную стадию формирования структуры  $Y(OH)_3$ , при этом глиноземная составляющая рентгеноаморфна. Кинетика образования ИАГ описывается уравнением твердофазного превращения с лимитирующей стадией зародышеобразования. Образующийся ИАГ содержит 7–5 % воды, что соответствует структуре гидрограната. Параметры элементарной ячейки синтезированных образцов ИАГ увеличены и после прогрева до 1200° уменьшаются.

Иттрийалюминиевый гранат (ИАГ)  $Y_3Al_5O_{12}$  обычно [1–3] получают путем прогрева стехиометрической смеси оксидов иттрия и алюминия в интервале температур 1000–1800°. При этом за счет преимущественной диффузии алюминия в оксид иттрия происходит последовательное образование соединений  $Y_4Al_2O_9$ ,  $YAlO_3$  по мере накопления алюминия в продуктах взаимодействия [1, 2].

В гидротермальных условиях синтез ИАГ из смеси оксидов проводят [4–7] при температуре 500–600° и давлении 70–170 МПа в 6–10%-х растворах минерализаторов (карбонатов калия и натрия). Нижняя граница температур синтеза ИАГ при давлении 130 МПа в среде воды или раствора  $Na_2CO_3$  составляет 280–300° [4].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия оксидов иттрия и алюминия в термопаровых [8] и мягких гидротермальных условиях: в области температур 200–400° и давлении паров воды 1,5–26 МПа.

Кристаллы ИАГ, легированные неодимом, используются в качестве лазерного материала, свойства которого хорошо изучены. В связи с этим синтез ИАГ проводили из смеси оксидов, содержащей 1 ат.% неодима.

### Экспериментальная часть

В работе использовали порошкообразные реактивы: оксид неодима марки «ос.ч.», оксид иттрия марки «ос.ч.» с размером частиц менее 5 мкм и оксид алюминия марки «ос.ч.», представляющий собой слабокристаллизованную  $\theta$ -модификацию  $Al_2O_3$  с размером частиц менее 3 мкм. Термопаровую и гидротермальную обработку проводили в лабораторных автоклавах с внутренним объемом около 16 см<sup>3</sup>, изготовленных из нержавеющей стали.

Для нагрева и выдержки автоклавов с веществом при повышенных температурах использовали электропечь сопротивления СНОЛ-3,5.3.5.3,5/3-ИЗ совместно с силовым и управляющим блоками РИФ-101. Навеску стехиометрической смеси оксидов (с содержанием 1 ат.% неодима) массой 0,7 г помещали во вкладыш из нержавеющей стали. Вкладыш устанавливали в автоклаве на подставке. Для создания давления паров воды в автоклаве использовали дистиллированную воду, которую наливали внутрь вкладыша и смешивали с порошком до образования суспензии или наливали на дно автоклава вне вкладыша, оставляя смесь оксидов сухой. В воду

добавляли активаторы процесса синтеза в количестве 0,5–5 мас.%. Коэффициент заполнения водой свободного пространства автоклава составлял 0,16.

Герметизированные автоклавы помещали в предварительно нагретую печь и выдерживали при температуре в интервале 250–400°. Время достижения автоклавом заданной температуры составляло 0,7–1 ч. Продолжительность изотермической выдержки отсчитывали от момента достижения заданной температуры. После завершения выдержки автоклавы резко охлаждали, погружая нижнюю часть в воду. При этом вода конденсировалась на дне автоклава вне вкладыша, продукт взаимодействия извлекали сухим и исследовали физико-химическими методами.

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза производили на дифрактометре ДРОН-3М в отфильтрованном  $Cu-K_{\alpha}$ -излучении. Регистрацию спектров проводили с помощью интерфейса RS-232 на компьютере IBM AT286. Качественный рентгенофазовый анализ полученных продуктов проводили сравнением с дифрактограммами чистых фаз из картотеки JCPDS. Для количественного фазового анализа использовали программу «PHAN%», работающую с оцифрованными дифрактограммами.

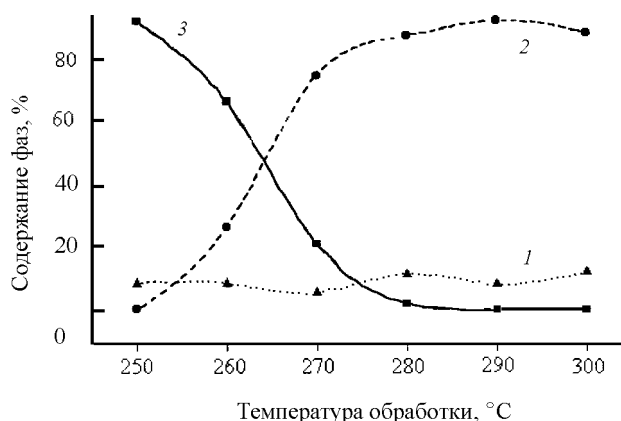


Рис. 1. Зависимость состава продуктов гидротермальной обработки стехиометрической смеси оксидов иттрия и алюминия в течение 40 ч от температуры: 1 – бемит, 2 – ИАГ, 3 –  $Y(OH)_3$

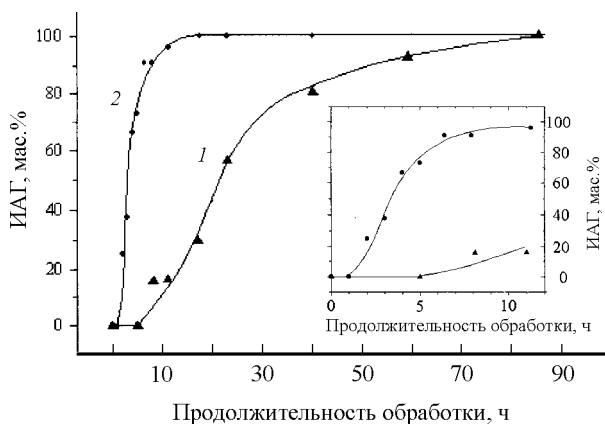


Рис. 2. Кинетика образования ИАГ в гидротермальных условиях при 270 и 300°. На вставке показаны начальные участки кинетических кривых

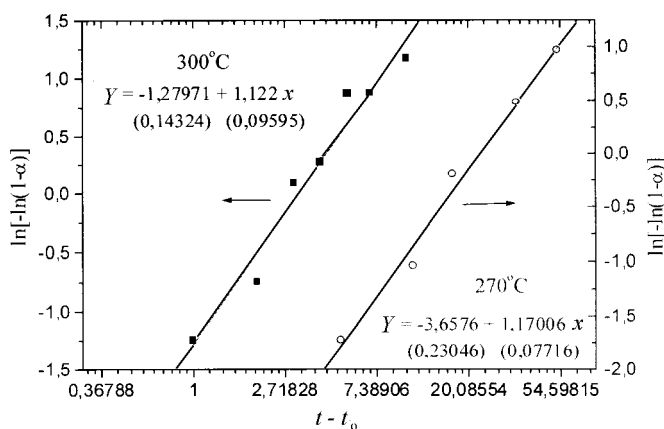


Рис. 3. Анаморфоза кинетических кривых образования ИАГ в координатах  $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln(t-t_0)$ . Цифрами в скобках обозначена ошибка соответствующего значения

Рентгенограммы образцов для определения параметров элементарной ячейки были получены с использованием фокусирующей камеры-монокроматора Гинье FR-552 («Enraf Nonius Delft», эффективный диаметр 228 мм,  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, внутренний стандарт Ge). Уточнение параметров элементарных ячеек проводили на ЭВМ с использованием пакета программ «Powder-2». Размеры и габитус кристаллов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-35CF». Термический анализ образцов проводили на дериватографе Q-1500D фирмы «MOM» в динамическом режиме в интервале 20–1200°. Навески образцов массой 100–150 мг нагревались в платиновом тигле со скоростью 7,5 град/мин.

### Результаты и их обсуждение

Во всех экспериментах в качестве продукта реакции оксидов иттрия и алюминия регистрируется только  $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ , а сложные оксиды  $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  не обнаружены. В то же время известно [1], что при высокотемпературном ( $T > 1000^\circ$ ) твердофазном синтезе последние предшествуют образованию ИАГ. Это свидетельствует об отличии механизма синтеза ИАГ в гидротермальных и термопаровых условиях от механизма высокотемпературного синтеза. Аналогичная особенность отмечалась исследователями, проводившими гликотермальный синтез ИАГ [9].

При температуре гидротермального процесса около 200° в продуктах рентгенофазовым анализом обнаруживаются только гидроксид иттрия и следы бемита, а оксид алюминия становится рентгеноаморфным, на дифрактограмме фиксируется широкое галло в области  $2\theta = (13-25^\circ)$  с максимумом около 18°. С целью установления температурных границ образования фазы ИАГ в гидротермальных условиях синтезирована серия образцов при температурах от 250 до 300° с шагом 10° и временем синтеза 40 ч. Зависимость состава конечной смеси продуктов от температуры (изохрона) приведена на рис. 1. Количество присутствующих фаз рассчитано по величинам интегральных интенсивностей основных дифракционных линий. Уже при нагревании автоклава до заданной температуры оксид иттрия превращается в гидроксид, из которого в течение изотермической выдержки при температуре выше 250° образуется ИАГ. При этом продукты превращения содержат небольшую примесь бемита ( $\text{AlOOH}$ ), образовавшегося из оксида алюминия. Основное количество алюминийсодержащего компонента остается в ходе реакции рентгеноаморфным. Видно, что нижняя температурная граница образования ИАГ в гидротермальных условиях лежит ниже 260° (на 20° ниже установленной в [4]). При 270° в течение 40 ч превращение протекает более чем наполовину, а при 300° – полностью. При проведении синтеза в парах воды (термопаровые условия) процесс протекает аналогично. Образовавшиеся кристаллы ИАГ имеют размеры 1–5 мкм. При синтезе в термопаровых условиях они имеют хорошо выраженную огранку ромбодекаэдрического габитуса, а при синтезе в гидротермальных условиях кристаллы не имеют четкой огранки.

Кинетика превращения в гидротермальных условиях была изучена при температурах 270 и 300°. Кинетические кривые образования ИАГ при этих температурах показаны на рис. 2. Образованию ИАГ предшествует индукционный период (1 ч при 300° и 6 ч при 270°). Наличие индукционного периода свидетельствует о сложности зародышеобразования ИАГ, происходящего на основе промежуточного продукта со структурой гидроксида иттрия. В течение индукционного периода методом РФА регистрируются только рефлексy решетки гидроксида иттрия. Кинетические кривые образования ИАГ имеют несимметричный сигмоидный вид и, как показано на рис. 3, удовлетворительно спрямляются в осях координат  $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln(t-t_0)$  известного уравнения Аврамы–Ерофеева  $\alpha = \exp(-kt^n)$  кинетики твердофазных превращений [10, 11]. Из рис. 3 следует, что параметр  $n$  имеет среднюю величину 1,15. Этому значению должна соответствовать точка перегиба кинетических кривых, представленных на рис. 2

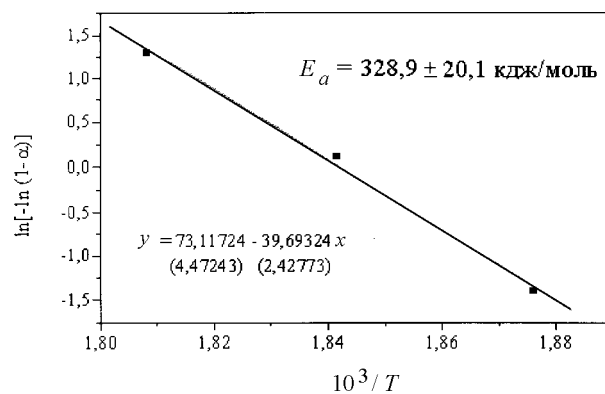


Рис. 4. Энергия активации превращения, определенная по убыли содержания  $\text{Y}(\text{OH})_3$

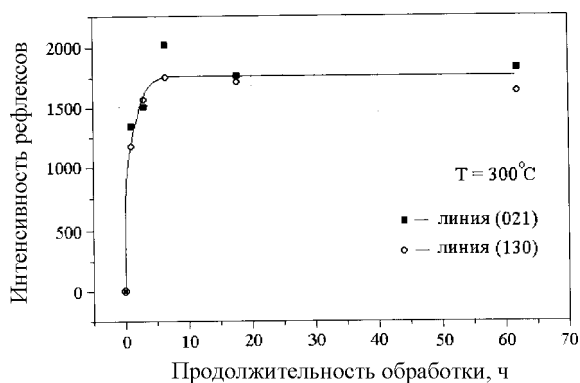


Рис. 5. Кинетика образования бемита при гидротермальной обработке оксида алюминия при 300°

при  $\alpha = 0,12$ , что несколько ниже наблюдаемой точки перегиба для кривой при 270°. Эффективная энергия активации образования ИАГ, оцененная по величинам  $\ln k$  для температур превращения 270 и 300° (рис. 3), составляет  $204,2 \pm 15,9$  кдж/моль. Энергию активации твердофазного превращения можно оценить также по изохроне убыли гидроксида иттрия (рис. 1) из зависимости  $\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln k + n \ln t$  от температуры (рис. 4). Здесь степень превращения  $\alpha$  определена по убыли промежуточного продукта – гидроксида иттрия:  $\alpha = 1 - (I/I_0)$ , где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности дифракционной линии /100/  $Y(OH)_3$  в начальном продукте (при 250°) и в процессе превращения. Рассчитанная таким образом энергия активации твердофазного превращения  $328,9 \pm 20,1$  кдж/моль в 1,6 раза выше энергии активации образования ИАГ.

Следует отметить, что в условиях высокотемпературного синтеза ( $T = 1250-1750^\circ$ ), по данным авторов [2] с увеличением степени превращения происходит смена лимитирующей стадии: от образования и роста зародышей к непосредственному химическому взаимодействию и далее к диффузии реагентов. При этом образование однофазного  $Y_3Al_5O_{12}$  лимитируется диффузией ионов алюминия через слой промежуточных продуктов, а значение энергии активации составляет  $565 \pm 217$  кдж/моль. В работе [13] исследовано взаимодействие оксидов при разложении азотнокислых солей на воздухе. Обнаружено, что при соотношении оксидов 3:5 образование ИАГ протекает в температурном интервале 900–1200° через промежуточную фазу  $YAlO_3$ . Процесс лимитируется диффузией ионов алюминия через слой продукта реакции. Для начальной стадии реакции высокоактивных оксидов  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  (3:5) значение энергии активации составило 151–155 кдж/моль, что близко к полученной нами величине энергии активации образования ИАГ.

Таким образом, в условиях гидротермальной и термопаровой обработки наблюдаются низкие температуры превращения, низкие значения  $E_{эф}$  и сохранение лимитирующей стадии зародышеобразования на протяжении всего процесса. Это свидетельствует о том, что реакционная диффузия, лимитирующая высокотемпературное образование алюминатов иттрия, становится быстрой стадией в условиях гидротермального или термопарового синтеза. Особенностью взаимодействия оксидов в этих условиях является интенсивное гидроксидирование их структуры. Оксид иттрия в отсутствие оксида алюминия уже при нагревании до 300° полностью превращается в гидроксид иттрия, который при изотермичес-

кой выдержке не изменяется. Оксид алюминия в отсутствие оксида иттрия в данных условиях обработки превращается в бемит. На рис. 5 показана кинетика гидротермального гидроксидирования при 300° оксида алюминия в отсутствие оксида иттрия с образованием бемита. За 5 ч гидротермальной обработки образование бемита практически заканчивается. За это же время в присутствии оксида иттрия образование ИАГ протекает медленнее, чем образование бемита, и при 300° завершается всего на 70%. Следовательно, скорость гидроксидирования чистого оксида алюминия не должна лимитировать общего превращения. Изменение содержания воды в структуре продуктов взаимодействия оксидов представлено на рис. 6 по данным термогравиметрического анализа. Видно, что содержание структурной воды достигает максимума после 1 ч гидротермальной обработки. Затем происходит быстрое дегидроксидирование продуктов, которое замедляется при продолжительности процесса более 5 ч. Таким образом, индукционному периоду процесса соответствует гидроксидирование оксидов, а на этапе дегидроксидирования происходит формирование структуры ИАГ. На рис. 6 отмечено расчетное количество воды, необходимое для гидроксидирования исходных оксидов до бемита и гидроксида иттрия (верхняя линия), а также только оксида иттрия до соответствующего гидроксида (нижняя линия). На рис. 6 показано также содержание воды в продукте обработки стехиометрической смеси оксидов при 250° в течение 40 ч, в котором, по данным РФА, обнаруживается только структура гидроксида иттрия (со следами бемита). Видно, что содержание воды в этом продукте соответствует полному гидроксидированию оксида иттрия и частичному гидроксидированию оксида алюминия. В то же время даже максимальное содержание воды в образцах этой серии опытов оказывается меньшим, чем необходимо для гидроксидирования оксида иттрия до соответствующего гидроксида. Очевидно, что гидроксидирование оксида алюминия в присутствии оксида иттрия затруднено, протекает в незначительной степени и при этом приводит к полному разупорядочению структуры.

Полученные результаты можно объяснить на основе представлений [8, 13, 14] о квазиравновесном гидроксидировании оксидов в условиях повышенных температуры и давления паров воды. В начале превращения преобладает процесс гидроксидирования, затем при достаточном содержании гидроксильных групп скорость стадии дегидроксидиро-

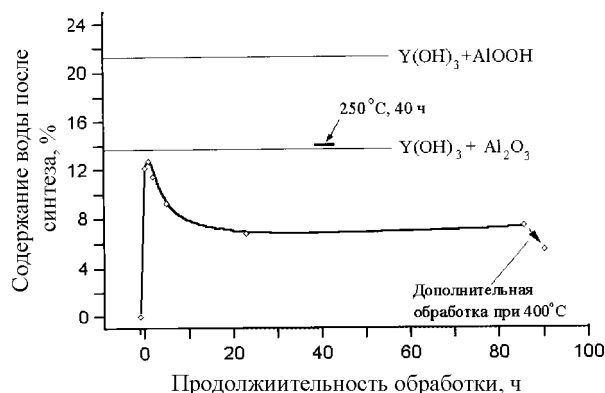


Рис. 6. Изменение содержания воды в продуктах гидротермальной обработки стехиометрической смеси оксидов иттрия и алюминия при 300° и давлении паров воды 8,6 МПа

Т а б л и ц а 1

## Изменение параметров элементарной ячейки гидроксида иттрия при синтезе иттрийалюминиевого граната

Образец	t, ч	a, Å	c, Å	Объем, Å <sup>3</sup>
Y(OH) <sub>3</sub> *	8 5	6,2670(4)	3,5467(3)	120,63(2)
Продукт ГО смеси оксидов	0	6,2666(5)	3,5463(4)	120,61(2)
Продукт ГО смеси оксидов	2	6,2694(6)	3,5487(5)	120,80(2)

\* Синтез Y(OH)<sub>3</sub> из Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проведен в тех же условиях ГО, что и синтез образцов ИАГ: T = 300°C, P(H<sub>2</sub>O) = 8,6 Мпа.

Т а б л и ц а 2

Параметры элементарной ячейки образцов иттрий-алюминиевого граната (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), полученного при 300° в течение 85,3 ч и прогретого при 1200°

Образец	a, Å	Объем
ИАГ	12,0516(8)	1750,4(3)
ИАГ после нагрева до 1200°	12,0224(7)	1737,7(3)

вания становится сравнимой, приближая состояние фазы к квазиравновесию с парами воды. Твердофазная реакция и упорядочение структуры в условиях квазиравновесия с водной средой протекают благодаря отбору и накоплению в дефектной структуре позиций с наибольшими энергиями связи в процессе разрыва и образования связей Me–O–Me и Me–OH в актах гидроксирования-дегидроксирования, обеспечивающих также повышенную твердофазную подвижность. Ионы алюминия диффундируют в структуру гидроксида иттрия, образуют промежуточный продукт и, участвуя в отборе структурных позиций, приводят к дегид-

роксилированию с образованием ИАГ. О диффузии ионов алюминия в гидроксид иттрия свидетельствует увеличение параметров элементарной ячейки Y(OH)<sub>3</sub> (табл. 1) в течение индукционного периода по сравнению с начальными значениями, совпадающими с характеристиками чистой фазы гидроксида иттрия, которая была синтезирована в тех же условиях, но в отсутствие Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Благодаря высокой скорости выстраивания решетки ИАГ (при 300°) максимальное содержание воды в промежуточном продукте не достигает стехиометрии гидроксида иттрия. Таким образом, внедрение алюминия в гидроксид иттрия вызывает структурное упорядочение с дегидроксированием, приводящим к образованию термодинамически стабильного сложного оксида.

В образовавшемся Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> частично сохраняется структурная вода (рис. 6), количество которой снижается с ростом температуры синтеза. Минимальное содержание воды в структуре образцов ИАГ, синтезированных при 400°, составило 5,44%. Оно не изменялось при увеличении продолжительности обработки от 40 до 400 ч. Сохранение гидроксильных групп в синтезированных образцах ИАГ очевидно обусловлено известной [15–18] для соединений со структурой граната способностью образовывать гидрогранат благодаря замещению части тетраэдров [MeO<sub>4</sub>] на тетраэдры [OH]<sub>4</sub>. Такое замещение приводит к увеличению параметра элементарной ячейки без нарушения ее симметрии (Ia3d) [15]. В структуре ИАГ–Y<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(AlO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> этому соответствует замещение части тетраэдров (AlO<sub>4</sub>). Действительно, параметры элементарной ячейки синтезированных образцов ИАГ (табл. 2) увеличены, а в продуктах обработки смеси оксидов присутствует примесь бемита. Появление примеси бемита в продуктах реакции стехиометрической смеси оксидов обусловлено сохранением в тетраэдрах структуры ИАГ незамещенной ионами алюминия части протонов гидроксильных групп. Нагрев образца ИАГ до 1200°, сопровождающийся выделением воды, приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки ИАГ (табл. 2) и появлению примеси Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Появление примеси оксида иттрия после выделения гидроксильных групп вызвано восстановлением стехиометрии ИАГ, обладающего узкой областью гомогенности.

Авторы благодарят М. В. Лобанова за определение параметров элементарных ячеек образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №98-03-32645а.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глушкова В.Б., Кржижановская В.А., Егорова О.Н., Удалов Ю.П., Качалова Л.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. **19**. С. 95.
2. Нейман А.Я., Ткаченко Е.В., Квичко Л.А., Коток Л.А. // ЖНХ. 1980. **25**. С. 2340.
3. Зиновьев С.Ю., Кржижановская В.А., Глушкова В.Б. // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. 1989. **25**. С. 808.
4. Милль Б.В. Кристаллография. 1967. **12**. С. 158.
5. Putzbach R.C., Monchamp R.R., Nielsen J.W. // Crystal Growth, Proceeding International Conference on Crystal Growth, Boston, 1966. Oxford, 1967. P. 569.
6. Kolb E.D., Laudise R.A. // J. Cryst. Growth. 1975. **29**. P. 29.
7. Takamori T., David L.D. // Am. Ceram. Soc. Bull. 1986. **65**. P. 1282.
8. Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L., Boudova G.P., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Yu.D. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. **35**. P. 3721.
9. Inoue M., Otsu H., Kominami H., Iniu T. // J. Alloys and Compounds. 1995. **226**. P. 146.
10. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М., 1983.
11. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., 1972.
12. Книга М.В., Михалева Т.Г., Ривкин М.Н. // ЖНХ. 1972. **17**. С. 1744.
13. Данчевская М.Н., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. // Ж. Всесоюз. Химического Общества им. Д.И. Менделеева. 1991. **36**. С. 706.
14. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьева Г.П., Торбин С.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 312.
15. Schrupfer L., Bartl H. // Eur. J. Miner. 1993. **5**. P. 1133.
16. Lager G.A., Armbruster Th., Faber J. // Amer. Miner. 1987. **72**. P. 756.
17. Cohen-Addad C., Ducros P., Bertaut E.F. // Acta Cryst. 1967. **23**. P. 220.
18. Милль Б.В. / Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов. М., 1971. С. 56.