

**ПОЛУЧЕНИЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА
АНИОНООБМЕННЫМ СИНТЕЗОМ**

Данилина А. А.,

научный руководитель канд. хим. наук Сайкова С. В.

Сибирский федеральный университет

Функциональные материалы на основе сложных оксидов со структурой граната привлекают пристальное внимание исследователей благодаря уникальным свойствам, позволяющим их использовать в различных областях науки и техники. В частности, иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ) является наиболее широко используемым материалом для изготовления активных элементов твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов, а также для разработки сцинтилляторов и люминофоров [1,2].

Основными методами получения ИАГ являются самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), твердофазный синтез из исходных оксидов, золь-гель методы и другие. Все эти методы связаны со значительными затратами энергии, большими временами синтеза, повышенной трудоемкостью.

Метод химического осаждения в последние годы привлекает к себе большое внимание исследователей. Этот метод довольно прост и не требует дорогостоящей аппаратуры, он дает возможность получение однородных осадков, а также позволяет снизить температуру термообработки. Однако, полученные осадки, как правило, загрязнены ионами осадителя, что отрицательно сказывается на свойствах получаемых материалов.

В данной работе мы предлагаем метод синтеза $Y_3Al_5O_{12}$, заключающийся в осаждении иттрия и алюминия (III) из солей растворов с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8(OH) и последующем прокаливании полученных продуктов (прекурсоров). Анионит в этом случае служит не только источником ионов-осадителей (OH⁻), но и адсорбирует мешающие ионы. В итоге продукт не содержит примесей исходных реагентов, и, следовательно, не нуждается в многократных операциях промывки и очистки. Процесс анионообменного осаждения иттрия и железа можно описать следующим уравнением:



где \overline{ROH} , \overline{RCl} – анионит АВ-17-8 в OH- и Cl- формах, соответственно.

Цель работы: синтез $Y_3Al_5O_{12}$ методом совместного анионообменного осаждения из растворов солей иттрия и алюминия (III) с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 в OH – форме, изучение состава, строения образующихся продуктов.

В ходе работы, получили прекурсоры, но нам не удалось достигнуть стехиометрического соотношения, по это тому мы проводили измерение на кондуктометре (таблица 1) и при титровании (рисунок 1), для определения условий синтеза. В результате измерений пришли к выводу, что синтез можно проводить при комнатной температуре с избытком анионита 1 и быстрее осаждается Al(III) (за 10 мин), то в первую очередь добавляем Y(III), только через 15 минут Al(III).

Таблица 1 – результат кондуктометрического измерения на осаждение

Избыток	При комнатной температуре			При нагревании		
	Y/Al в осадке	Осаждение, %		Y/Al в осадке	Осаждение, %	
		Y	Al		Y	Al
0.75	0,56	79.6	81	0,8	91	65
1	0,65	77	69	0,63	69	66
1.5	0,56	52	52	0,5	63	69

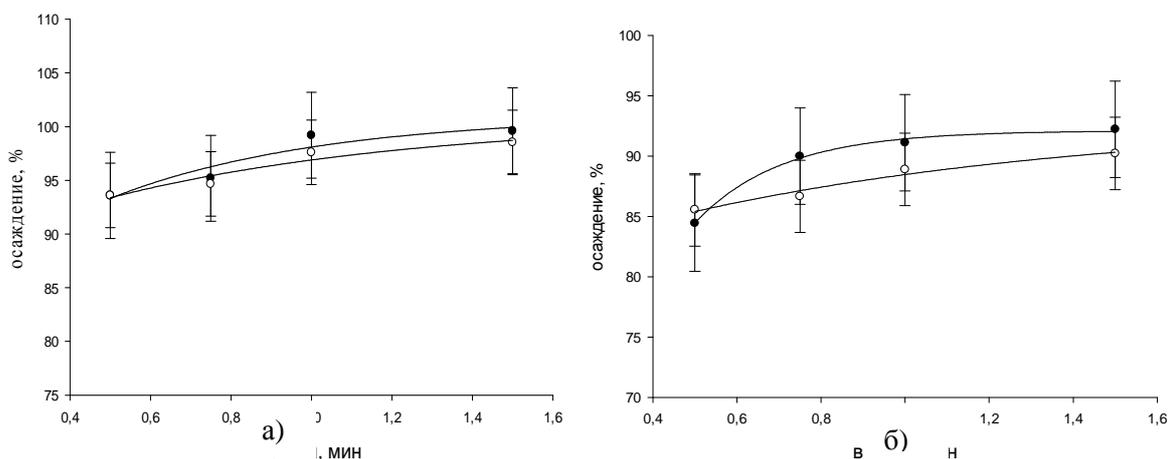


Рисунок 1 – ошибка по титрованию: а) Al^{+3} и б) Y^{+3}

Результаты термографического анализа прекурсора представленные на рисунке 2, полученного анионообменным синтезом. Изменение массы осадка при нагревании до $900\text{ }^{\circ}C$ (с $9,06$ до $4,62$ мг) связано с дегидратацией исходных гидроксидов (эндоэффекты на кривой ДТА при $T=136,3^{\circ}C$). Можно увидеть, что при высокой температуре не наблюдается никаких экзоэффектов, которые могли бы соответствовать кристаллизации ИАГ, поэтому температуру формирования граната подбирали опытным путем, обжигая прекурсоры при 800 и $900\text{ }^{\circ}C$.

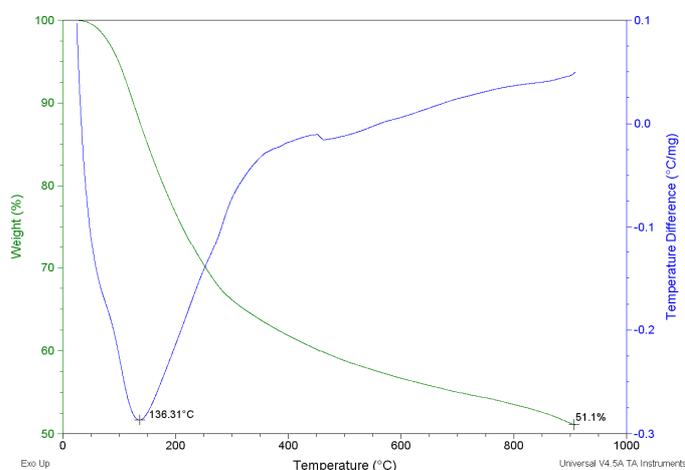


Рисунок 2 – термографический анализ прекурсора, полученного анионообменным синтезом

Полученные нами образцы прокаливали при температуре 800 °С и 900 °С и исследовали рентгенофазовым анализом. На рентгенограмме образцов, обожженных при 800°С, видно, что при двухстадийном осаждении (рисунок 3), основной фазой является гранат $Y_3Al_2(Al_2O_4)_3$ ($\langle 4,88 \rangle$, $\langle 4,254 \rangle$, $\langle 3,22 \rangle$, $\langle 2,9 \rangle$, $\langle 2,69 \rangle$, $\langle 2,39 \rangle$, $\langle 1,663 \rangle$), кроме того наблюдается примесь оксидов таких как Y_2O_3 ($\langle 3,04 \rangle$, $\langle 2,06 \rangle$, $\langle 1,87 \rangle$, $\langle 1,598 \rangle$) и Al_2O_3 ($\langle 2,06 \rangle$, $\langle 1,598 \rangle$, $\langle 1,403 \rangle$). При щелочном осаждении (рисунок 4) получили промежуточную фазу гранат $Y_4Al_2O_9$ (моноклиный иттрий-алюминиевый, ИАМ). При увеличении температуры до 900°С (рисунок 5), видно, что основной фазой является гранат $Y_3Al_5O_{12}$, кроме того наблюдается небольшая примесь $YO_{1.335}$ ($\langle 3,32 \rangle$, $\langle 2,918 \rangle$, $\langle 2,53 \rangle$, $\langle 2,3 \rangle$, $\langle 2,07 \rangle$, $\langle 1,885 \rangle$, $\langle 1,56 \rangle$).

Размер кристаллитов рассчитывали, исходя из рентгенографических данных с использованием формулы Шеррера:

$$\Delta\theta = 0,94 * \lambda / L * \cos \theta, \quad (1)$$

где $\Delta\theta$ – ширина максимума, измеренная в радианах, в точке, где интенсивность равна половине максимального значения; λ – длина волны (1,5405980 Å) излучения $CuK\alpha$; θ – угол отражения, характеризующий положение пика; L – размер частиц.

При определении размера частиц по рентгенографическим данным возможны погрешности, связанные как с используемым оборудованием (инструментальное уширение пиков, точность юстировки), так и со свойствами самого материала, например, дефекты кристаллической решетки тоже приводят к уширению рентгеновских пиков.

Размер кристаллитов составили для ДО 12 нм (при 800°С), ЩО 10.1 нм (при 800°С), и АО 14.3 нм при 900°С.

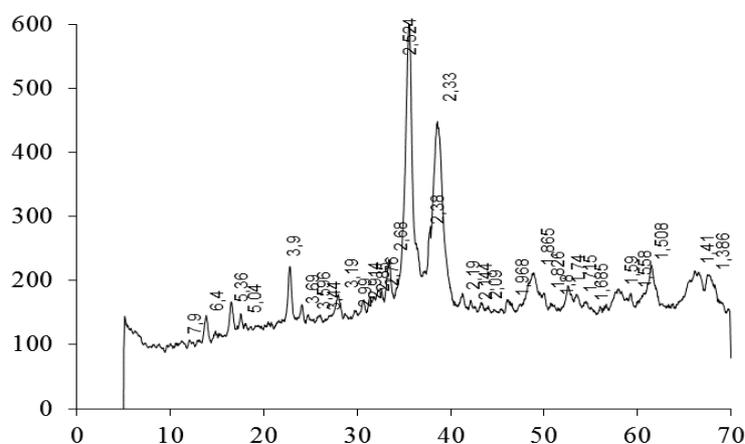


Рисунок 3 - Рентгенограмма образца, полученного двухстадийным осаждением при температуре обжига 800°С

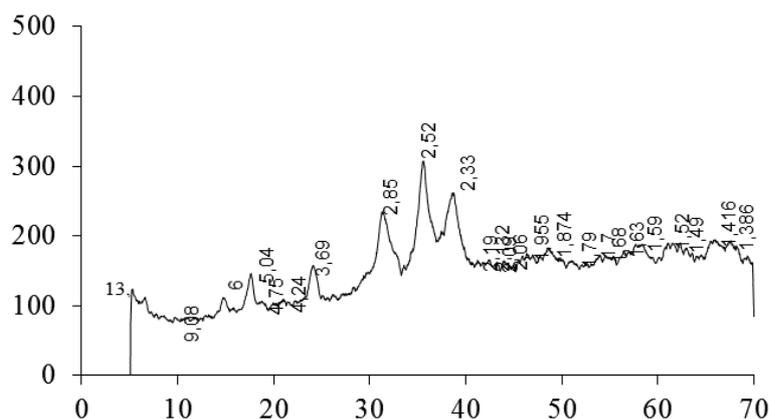


Рисунок 4 - Рентгенограмма образца, полученного щелочным осаждением при температуре обжига 800⁰С

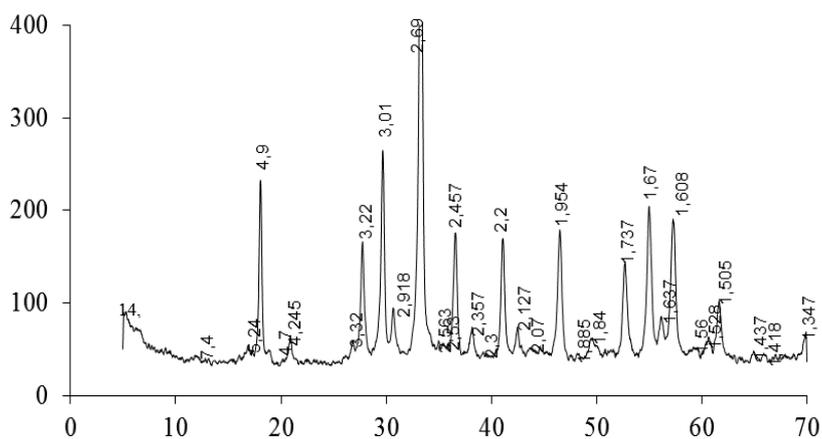


Рисунок 5 - Рентгенограмма образца, полученного анионообменным осаждением при температуре обжига 900⁰С

Результаты растровой электронной микроскопии образца граната (рисунок б), свидетельствуют об агломерации его частиц. Видны крупные, порядка 336 нм, глобулы, состоящие из более мелких (около 20 нм) частиц сферической формы.

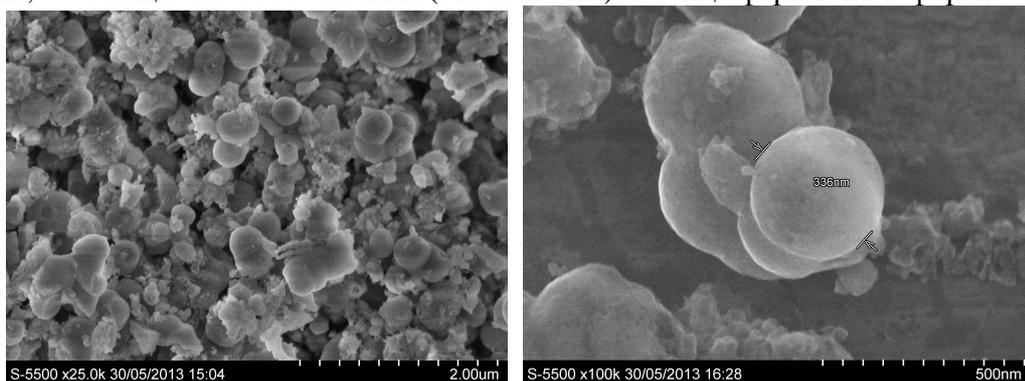


Рисунок б – Изображение частиц в растровом электронном микроскопе

Выводы:

- 1) Получили гранат при осаждении с избытком анионита 1,5, также при избытке 1 обожжённые при 900⁰С.
- 2) В результате проведенных исследований был разработан новый способ синтеза наночастиц $Y_3Al_5O_{12}$.
- 3) Методами химического, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и термографического анализа изучены продукты их термической обработки при различных температурах.
- 4) При совместном осаждении иттрия и алюминия щелочью не приводит к формированию граната, вместо этого образуется промежуточная фаза граната $Y_4Al_2O_9$ (ИАМ).

Литература.

1. Шевченко, Г.П. Коллоидно-химический синтез алюмоиттриевого граната, активированного церием, для получения прозрачной керамики / Г.П. Шевченко, Е.В. Третьяк. А.В. Прудников // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск - 2009. - С. 138-146.

2. Федоров, П.П. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ / П.П. Федоров, В.А. Маслов, В.А. Усачев, Н.Э. Кононеко // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2012 – С. 28-44.