

**ПОЛУЧЕНИЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА  
АНИОНООБМЕННЫМ СИНТЕЗОМ**

Данилина А. А.,

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

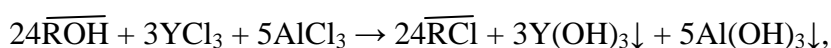
*Сибирский федеральный университет*

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<sup>-</sup>), 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  $\overline{ROH}$ ,  $\overline{RCI}$  – 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 |

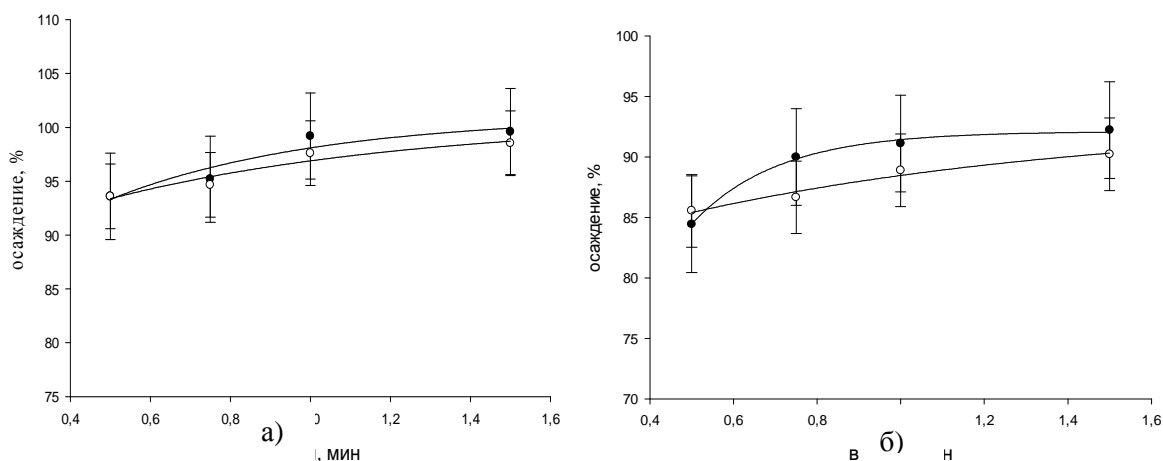


Рисунок 1 – ошибка по титрованию: а)  $Al^{+3}$  и б)  $Y^{+3}$

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  $900\text{ }^{\circ}C$ .

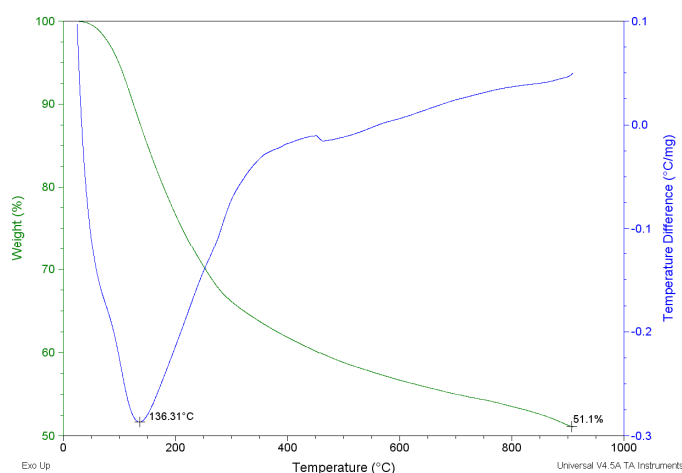


Рисунок 2 – термографический анализ прекурсора, полученного анионообменным синтезом

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;  $\lambda$  – длина волны (1,5405980 Å) излучения  $CuK\alpha$ ;  $\theta$  – 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.

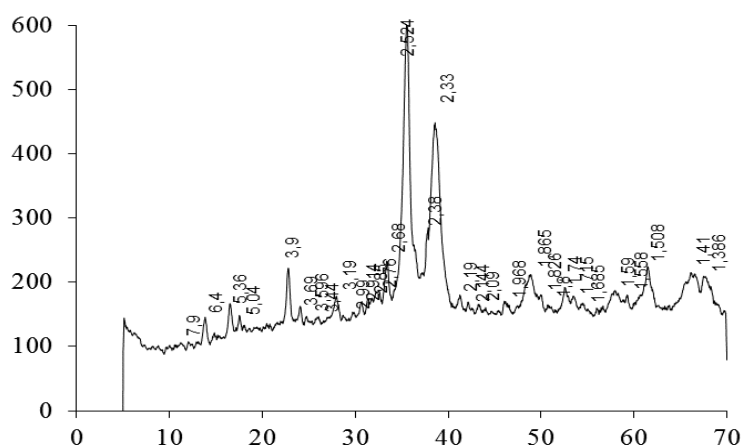


Рисунок 3 - Рентгенограмма образца, полученного двухстадийным осаждением при температуре обжига 800°С

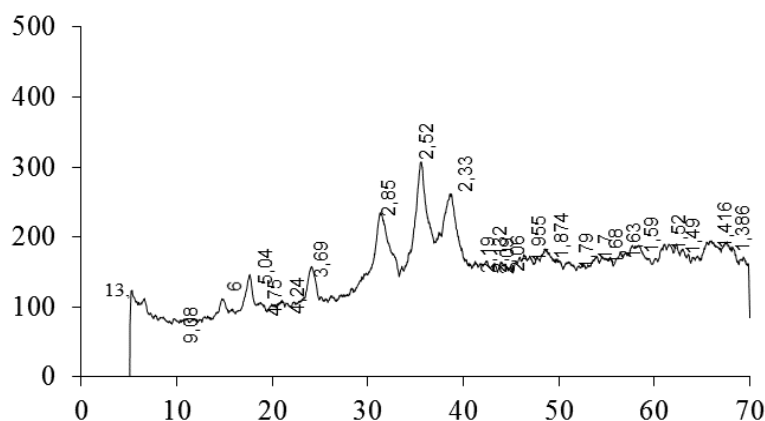


Рисунок 4 - Рентгенограмма образца, полученного щелочным осаждением при температуре обжига 800<sup>0</sup>С

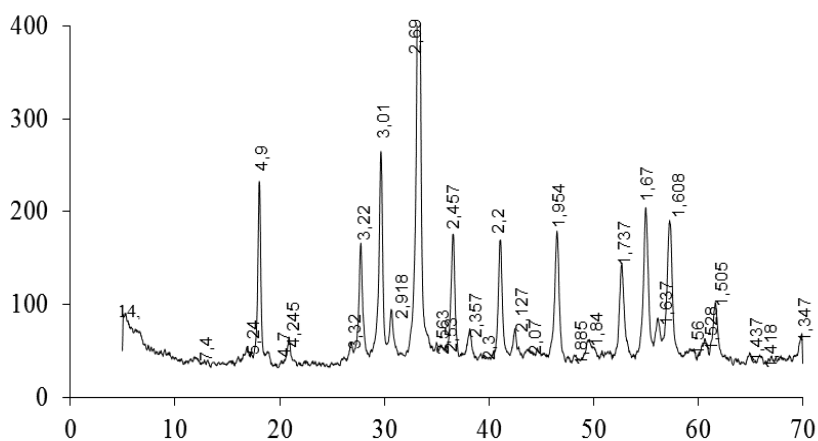


Рисунок 5 - Рентгенограмма образца, полученного анионообменным осаждением при температуре обжига 900<sup>0</sup>С

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.

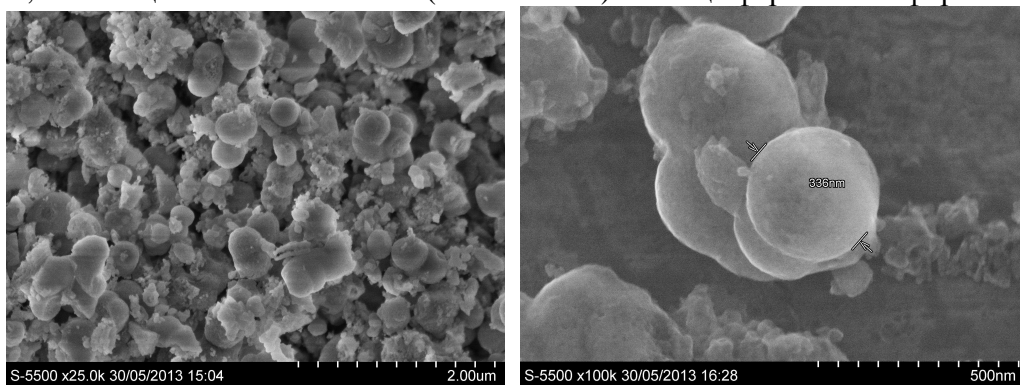


Рисунок б – Изображение частиц в растровом электронном микроскопе

Выводы:

- 1) Получили гранат при осаждении с избытком анионита 1,5, также при избытке 1 обожжённые при 900<sup>0</sup>С.
- 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.