

Исследование процессов соосаждения и формирования карбонатных соединений в нанотехнологии оптической лазерной керамики $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$

**Г. Б. Тельнова, А. А. Коновалов, Л. И. Шворнева, Н. А. Аладьев,
А. С. Поликанова, К. А. Солнцев**

Проведение комплекса сравнительных экспериментальных исследований условий образования карбонатных соединений иттрия и иттербия осаждением из 1 М раствора азотнокислых солей $2,5 \text{ М}$ раствором гидрокарбоната аммония в присутствии поверхностно активного вещества (ПАВ) позволило выявить основные закономерности формирования смешанного карбоната $(\text{Y,Yb})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ при pH среды осаждения более или равным 4. Разработаны методики получения карбонатных соединений с регулируемыми морфологическими и размерными характеристиками, из которых после термообработки в интервале температур от 500 до 1100°C синтезированы гомогенные, близкие к монофракционным нанопорошки $\text{Yb:Y}_2\text{O}_3$ заданных составов с размерами частиц от 18 до 100 нм , в зависимости от условий осаждения и термообработки прекурсора.

Введение

Благодаря существенным успехам, достигнутым в последние годы в технологии высокопрозрачных керамических материалов на основе Y_2O_3 с добавками ионов Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} и другими редкоземельными элементами (РЗЭ), появилась реальная возможность их использования в качестве элементов твердотельного оптического квантового генератора. Кристаллы кубического Y_2O_3 , активированного ионами лантаноидов, длительное время исследовали как основу лазерного материала, к которому предъявляются весьма жесткие требования, вытекающие из условий лазерного возбуждения. Благодаря прекрасным физико-химическим свойствам, таким как оптическая изотропность, тугоплавкость, высокая твердость, структурная устойчивость до высоких температур, прозрачность в широкой области спектра (приблизительно от $0,23$ до 8 мкм), высокая теплопроводность и термостойкость, оксид иттрия является перспективным материалом для лазерной техники.

При близости коэффициентов термического расширения теплопроводность монокристалла Y_2O_3 почти в два раза выше, чем у $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и сравнима с

аналогичными характеристиками монокристаллов Sc_2O_3 и Lu_2O_3 . Учитывая невысокую стоимость и потенциальную возможность повышения генерационных характеристик $\text{Yb}^{3+}(\text{Nd}^{3+}):\text{Y}_2\text{O}_3$ в настоящее время его можно выдвинуть на одно из первых мест в ряду лазерных кристаллических материалов для фемтосекундной оптики.

Впервые высокопрозрачная керамика на основе оксида иттрия при содержании Y_2O_3 — $90 \text{ мол.}\%$, ThO_2 — $10 \text{ мол.}\%$, получившая название “Иттралокс”, была разработана фирмой “Дженерал Электрик компани” в конце 60-х — начале 70-х годов прошлого столетия [1, 2]. Там же был разработан и прозрачный керамический материал из Y_2O_3 с добавками $10 \text{ мол.}\% \text{ ThO}_2$ и $1 \text{ мол.}\% \text{ Nd}_2\text{O}_3$ для активного элемента твердотельного лазера [3, 4].

Одновременно в России в МХТИ им. Д.И. Менделеева проводили исследования по спекаемости активных порошков оксида иттрия с добавками HfO_2 (или ZrO_2), а также с добавками РЗЭ, полученных из гидрооксидов и оксалатов [5 – 7]. Были разработаны методические основы синтеза прозрачной иттрий-оксидной керамики с добавками HfO_2 (или ZrO_2) и оксидами РЗЭ методом вакуумного спекания при температуре $1950 - 2000^\circ\text{C}$ с плотностью, близкой к

теоретической, и светопропусканием в видимой (75–80%) и ИК-области (85–90%) спектра [8].

За последние 10 лет в Японии на основе нанотехнологий получения оксидных порошков и метода обычного вакуумного спекания были созданы высокопрозрачные лазерные керамические материалы $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ и др. [9–13]. Решение проблемы создания высокопрозрачной лазерной иттрийоксидной керамики при относительно невысоких температурах обжига базируется на изучении методов синтеза гомогенных, монофракционных и дезагломерированных нанопорошков оксидов заданных составов [14–16].

В ряде работ использованы методы синтеза оксида иттрия из карбоната иттрия, который принято относить к числу перспективных прекурсоров легко спекающихся наночастиц оксида иттрия [14]. Однако в зависимости от pH среды осаждения могут формироваться карбонатные соединения иттрия различного состава, и в литературе нет однозначного мнения по этому вопросу. По одним источникам нормальные карбонаты иттрия $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 2, 3$) должны осаждаться из растворов солей сильных неорганических кислот при pH 5,62 в присутствии избытка CO_2 [17]. По другим сообщениям при использовании в качестве осадителя смеси $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{HCO}_3$ нормальный карбонат осаждается при значениях $\text{pH} \leq 8$ и переходит в гидрокарбонат $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ по мере повышения pH до 10 [18].

В работе [15] указывают на необходимость поддержания pH среды осаждения на уровне < 6 , при получении дезагломерированных осадков карбоната иттрия, что должно препятствовать образованию гидрокарбоната. Но при таких низких значениях pH катионы иттрия осаждаются не полностью, и значительная их часть остается в растворе, поэтому решение задачи количественного осаждения композиций карбонатов иттрия и РЗЭ заданных химических составов является актуальной при получении оксидных нанопорошков для прозрачной лазерной керамики.

Цель настоящих исследований — изучение влияния условий синтеза (pH и состава среды осаждения) на механизмы формирования карбонатных соединений при осаждении катионов Y^{3+} и Yb^{3+} гидрокарбонатом аммония из водных растворов неорганических солей.

Методика эксперимента

Исследования выполнены при получении прекурсоров чистого оксида иттрия, а также твердых

растворов молекулярных составов $96 \text{ Y}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ Yb}_2\text{O}_3$ и $92 \text{ Y}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ Yb}_2\text{O}_3$ и при содержании, соответственно, 1,6 и 3,2 ат.% Yb. В качестве маточного раствора использовали водный раствор нитрата иттрия с концентрацией 1 моль/л или смесь растворов нитратов иттрия и иттербия той же концентрации. Растворы нитратов готовили растворением Y_2O_3 (99,99%) и Yb_2O_3 (99,999%) в разбавленной азотной кислоте. В качестве осадителя использовали 2,5 М раствор гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 .

Были исследованы процессы осаждения катионов иттрия и иттербия в вязких средах и, в частности, в присутствии ПАВ, водорастворимого полимера линейного строения с молекулярной массой 58000 и 12000. ПАВ использовали в виде растворов в этиловом спирте с концентрацией 2,5 и 5 масс.%. Эксперимент был направлен на замедление процесса старения, а именно, на противодействие агломерации и росту частиц за счет снижения степени их неравновесности. Раствор ПАВ при этом вводили в раствор осадителя, а образование наночастиц карбонатных соединений исследовали в процессе их получения методом обратного осаждения при комнатной температуре. В первом случае процесс осаждения проводили при недостатке осадителя. При этом к 50 мл 2,5 М раствора осадителя вводили 50 мл 5%-го раствора ПАВ (58000) с последующим перемешиванием смеси магнитной мешалкой. После получения однородного раствора осадителя к нему добавили 50 мл 1 М маточного раствора, после чего значение pH среды осаждения составило 4.

Во втором и третьем случаях эксперименты проводили в той же последовательности, что и в первом, при избытке осадителя, то есть объем осадителя был увеличен в 2 раза. При этом в последнем случае в 100 мл 2,5 М раствора осадителя NH_4HCO_3 вводили 100 мл 2,5 %-го раствора ПАВ с молекулярной массой 12000. Значения pH конечной пульпы после окончания процесса осаждения в двух последних случаях составило 8.

Затем осадки выдерживали в пульпе в течение 5 суток при комнатной температуре с отбором проб через каждые 24 часа для исследований физико-химических характеристик высушенных продуктов. Отобранные для исследований пробы отфильтровывали на воронке Бюхнера и высушивали при комнатной температуре на воздухе. На высушенных пробах были выполнены ИК-спектрометрические определения, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ с оценкой среднего размера кристаллических частиц на основании определений области когерентного рассеяния (ОКР), электронномикроскопические исследования, определения морфо-

логических особенностей строения порошков на поляризационном микроскопе в проходящем свете, а также значений площади удельной поверхности.

ИК-спектрометрические исследования проводили на спектрометре Nicolet Avatar 330 FT-IR с разрешающей способностью 4, числом сканов 4 в режиме диффузного отражения с использованием КВг в качестве эталона. Спектры регистрировали в диапазоне частот от 500 до 4000 см⁻¹. По характерным полосам поглощения оценивали присутствие OH⁻, CO₃²⁻, H₂O и др.

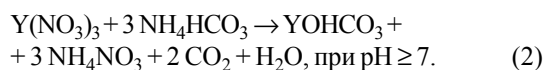
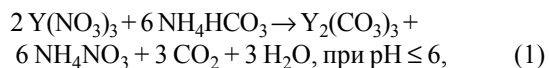
Фазовый состав изучали на порошковых препаратах с использованием монохроматизированного CuK_α-излучения на дифрактометре фирмы “Shimadzu”, позволяющем при помощи стандартного автоматизированного программного обеспечения осуществлять съемку образцов, математическую и графическую обработку дифрактограмм и идентификацию фазового состава по банку JCPDS (Интернациональному банку порошковых дифракционных стандартов). Оценка ОКР выполнена по отражениям (002), (400), (020) по формуле Селякова – Шеррера: $D_{hkl} = \lambda / \beta \cos \theta$, где λ — длина волны CuK_α-излучения; β — полуширина пика (рад.); θ — местоположение пика (град.).

Микроструктуру продуктов осаждения исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 Carl Zeiss, оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 300 Oxford Instruments, а также на оптическом поляризационном микроскопе марки “Полам-Л-213”.

Величину площади удельной поверхности исследуемых образцов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на приборе Tristar Micromeritics.

Результаты и обсуждение

В процессе предварительных исследований показано, что величина pH среды осаждения карбонатных соединений иттрия оказывает существенное влияние на формирование структуры и форму выделения прекурсора оксида иттрия. Процесс осаждения описывается уравнениями реакций:



При значении водородного показателя около 6 по реакции (1), которая реализуется в процессе

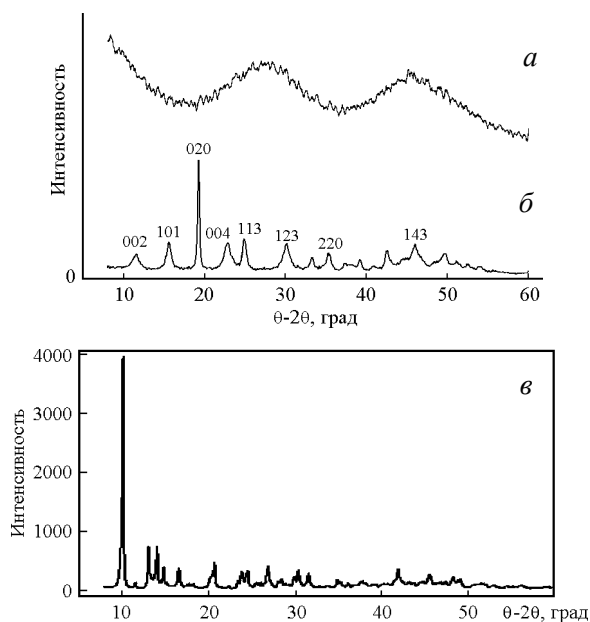


Рис. 1. Рентгенограммы карбонатных соединений иттрия: а — свежесосажденный карбонат иттрия при pH < 6, б — нормальный карбонат иттрия Y₂(CO₃)₃·2 H₂O, полученный после старения осадка в течение 48 часов, в — гидроксокарбонат иттрия, полученный при pH > 7.

прямого осаждения, продукт реакции выделяется в виде аморфных наночастиц округлой изометрической формы размером ~ 100 – 150 нм. При выдерживании полученной суспензии осадка происходит постепенная кристаллизация исходного продукта с образованием кристаллов игольчатой формы в наноразмерном диапазоне, относящихся к нормальному карбонату Y₂(CO₃)₃·2 H₂O. На рис. 1 приведены дифрактограммы высушенных продуктов прямого осаждения, свежеприготовленных (а) и после продолжительного выдерживания суспензии осадка (б). В процессе термализации последних формируются слабоагломерированные наночастицы оксида иттрия изометрической формы, близкие по размерам (рис. 2а). Однако при таких низких значениях pH среды осаждения часть катионов иттрия остается в растворе. По этой причине осаждение карбоната иттрия при данных условиях синтеза является неполным, а количественное осаждение с катионами добавок РЗЭ вызывает затруднения. Выполнение последнего требования — неременное условие для обеспечения химической однородности конечного продукта заданного состава.

При pH > 7 и, в частности, при обратном осаждении по реакции (2), образуется гидроксокарбонат Y(OH)CO₃, структура которого относится к орторомбической симметрии и описана в работе [19].

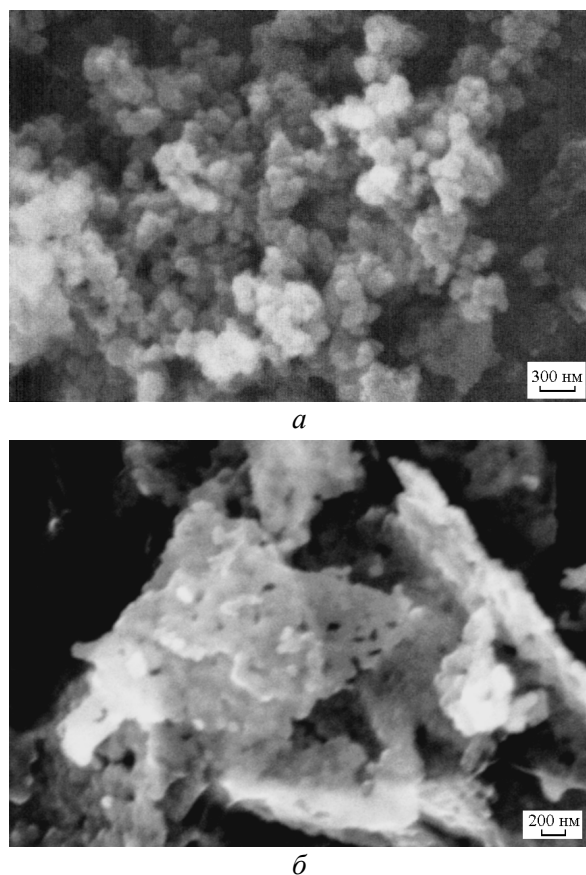


Рис.2. Электронномикроскопические снимки порошков оксида иттрия Y_2O_3 , полученных термообработкой прекурсора при $1100^\circ C$ (4 часа): *a* — из нормального карбоната иттрия $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$, *б* — из гидрокарбоната иттрия $YOHCO_3 \cdot nH_2O$.

Рентгенограмма высушенной пробы гидрокарбоната по внешнему виду и положениям основных характеристических дифракционных линий близка к соответствующей дифрактограмме известного карбоната состава $La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ [20] и приведена на рис. 1в. Однако появление на ИК-спектре карбонатного соединения иттрия интенсивной полосы поглощения в области частот $3600 - 3610 \text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие в его структуре гидроксильных групп $(OH)^-$ (рис. 3б), которые отсутствуют в приведенной молекулярной формуле карбоната лантана. Проведенные ИК-исследования карбонатных соединений иттрия, полученных методами прямого (рис. 3а) и обратного (рис. 3б) осаждений, показали, что помимо полос поглощения в области частот $1504 - 1520$, $1400 - 1420$, $1079 - 1090$, $846 - 860$, $670 - 740 \text{ см}^{-1}$, характерных для колебаний карбонатных групп, а также поглощений в области частот $3218 - 3233 \text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям поверхностных адсорбированных молекул воды, на

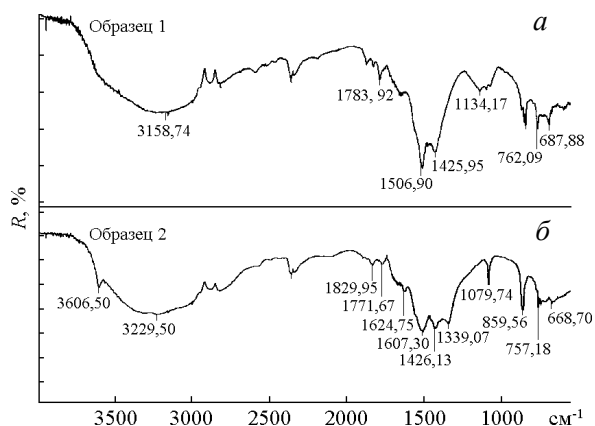
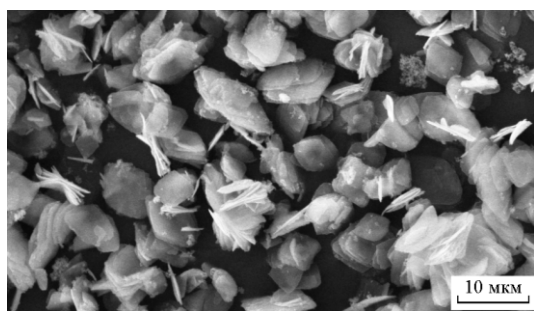


Рис. 3. ИК- спектры карбонатных соединений иттрия: *a* — прямое осаждение, *б* — обратное осаждение.

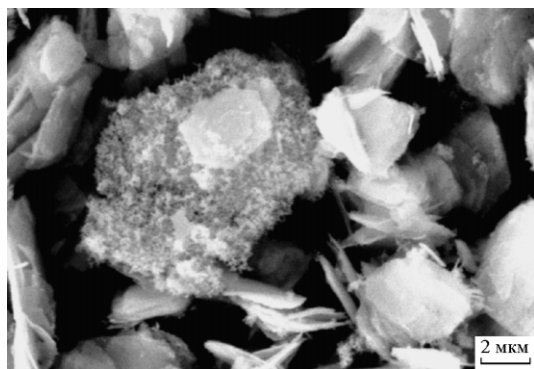
спектрах отмечается заметное поглощение в области частот $1620 - 1650 \text{ см}^{-1}$ (рис.3), свидетельствующее в обоих случаях о присутствии в структуре карбонатных соединений химически связанных молекул воды [21].

Появление на ИК-спектрах некоторых образцов карбонатных соединений иттрия полосы поглощения с максимумом в области $\nu = 1329 - 1340 \text{ см}^{-1}$, характерной для колебаний NO_3^- групп, связано с их адсорбцией из маточного раствора на поверхности частиц осадка [21].

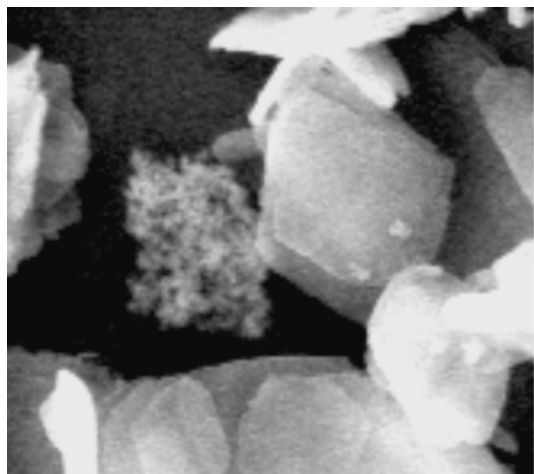
В отличие от карбоната иттрия гидрокарбонат, образующийся при pH выше 7, осаждается полностью в виде плоских частиц идиоморфной, в основном ромбической формы размерами до $10 - 20 \text{ мкм}$ и более. Данные петрографических и электронномикроскопических исследований свидетельствуют об имеющей место многоуровневой агломерации наночастиц. В отсутствие ПАВ плоские частицы образуют конгломераты 2-го уровня в виде друзов пластинчато-лучевого строения (рис.4а). Исследования в оптическом поляризационном микроскопе свежеосажденных частиц гидрокарбоната иттрия в скрещенных николях проявляет волнистое погасание, что может свидетельствовать о блочном или поликристаллическом их строении. Из этого можно предположить, что механизм их образования связан с явлением физической адсорбции. Под действием сил притяжения Ван-дер-Ваальса первичные структурно оформленные наночастицы (или кластеры) гидрокарбоната подстраиваются друг к другу, постепенно ориентируясь вдоль кристаллографических осей. Наблюдаемые на снимках частицы правильной гексагональной (рис.4б) или ромбической (рис. 4в) формы по сути являются текстурированными конгломератами из первичных частиц.



а



б



в

Рис. 4. Электронномикроскопические снимки продуктов обратного осаждения при $\text{pH} = 7,9$: а — общий вид, б — формирование идиоморфных конгломератов частиц гидрокарбоната иттрия гексагональной формы, в — формирование идиоморфных конгломератов частиц гидрокарбоната иттрия ромбической формы.

Рис. 4 демонстрирует механизм образования “идиоморфных конгломератов”, когда мелкие частицы сближаются и выстраиваются в форме соответствующих геометрических фигур перед их окончательным “слиянием”, тем самым демонстрируя характерные кристаллографические очертания гидрокарбоната иттрия.

Установлено, что при $\text{pH} > 7$ осаждение катионов иттрия и иттербия в исследованных системах является совместным и количественным, что отвечает условиям получения гомогенных композиций заданного состава. Однако, образование прочных конгломератов в процессе термообработки прекурсора, морфология частиц которого наследуется частицами оксида иттрия, препятствует получению прозрачной керамики из гидрокарбоната иттрия. На рис. 2 для сравнения приведены электронномикроскопические снимки порошков оксида иттрия, полученных термоллизом карбоната иттрия (а) и гидрокарбоната иттрия (б). Использовали и другие подходы, в частности, процесс обратного осаждения проводили в присутствии ПАВ по ранее приведенной методике. Предполагалось, что на поверхности частиц карбонатных соединений иттрия и иттербия, выделяемых в процессе осаждения, будут формироваться защитные слои полимера, предохраняющие их от нежелательного взаимодействия с водой и понижающие поверхностное натяжение. На данном этапе работы исследовали влияние молекулярной массы и концентрации ПАВ, а также pH среды осаждения на изменение фазового и химического состава продуктов осаждения, морфологические особенности форм их выделения и размерные характеристики твердых продуктов реакции в процессе их выдерживания в полученной суспензии. В табл. 1 приведены условия осаждения прекурсора оксидного состава $92 \text{ Y}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ Yb}_2\text{O}_3$ при содержании 3,2 ат. % Yb .

Проведение процесса обратного осаждения в присутствии ПАВ кардинально изменяет все перечисленные характеристики продуктов осаждения, за исключением катионного состава. В исследованном интервале концентраций ПАВ процесс осаждения катионов иттрия и иттербия является количественным и совместным. Свежеполученные продукты обратного осаждения в присутствии ПАВ состоят из наночастиц изометрической формы и находятся в аморфном состоянии как и в случае прямого осаждения (без ПАВ). Средний медианный размер таких частиц в зависимости от концентрации исходного маточного раствора и содержания ПАВ изменяется от 50 до 70 нм, при этом значение площади удельной поверхности высушенных образцов лежит в интервале от 27 до 35 $\text{m}^2/\text{г}$. Примерно такие же размерные и поверхностные характеристики установлены и для продуктов прямого осаждения без использования ПАВ.

Рентгенограммы свежесоздаваемых прекурсоров для всех исследованных в настоящей работе случаев, полученных прямым (без ПАВ) (рис. 1а) и обратным

Таблица 1

Концентрации и объемы сливаемых растворов исходных компонентов

№ эксперимента	Объемы сливаемых растворов, мл				Общая концентрация ПАВ в суспензии, масс. %	рН суспензии
	Объем маточного 1 М раствора $Y(NO_3)_3$, мл	Объем 2,5 М раствора NH_4HCO_3 , мл	Объем 5 масс.% раствора ПАВ с М 58000, мл	Объем 2,5 масс.% раствора ПАВ с М12000, мл		
1	50	50	50	—	1,875	4
2	50	100	50	—	1,25	8
3	50	100	—	100	1,1	8

осаждением в присутствии ПАВ (рис. 5), идентичны, при этом их характерным признаком является наличие двух гало в области соответствующих интервалов углов 2θ .

На ИК-спектрах свежесозаженных в присутствии ПАВ осадков, а также на ИК-спектрах проб, отобранных для исследований в процессе старения осадка, характерным является отсутствие полосы поглощения в области частот $3600-3610\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии гидроксильных групп в структуре карбонатного соединения (рис. 6, 7). По этому признаку ИК-спектры проб осадков, полученных обратным осаждением в присутствии ПАВ, аналогичны ИК- спектру карбоната иттрия состава $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2 H_2O$, полученного методом прямого осаждения (рис. 3а) независимо от рН среды осаждения.

Полосы поглощения с максимумами в области частот $\nu_1 = 1400$ и $\nu_2 = 1504\text{ см}^{-1}$, характерных для колебаний CO_3^{2-} -групп, на ИК-спектрах осадков, полученных в присутствии ПАВ, хорошо разрешаются, по-видимому, только в случае образования на поверхности частиц мономолекулярного слоя

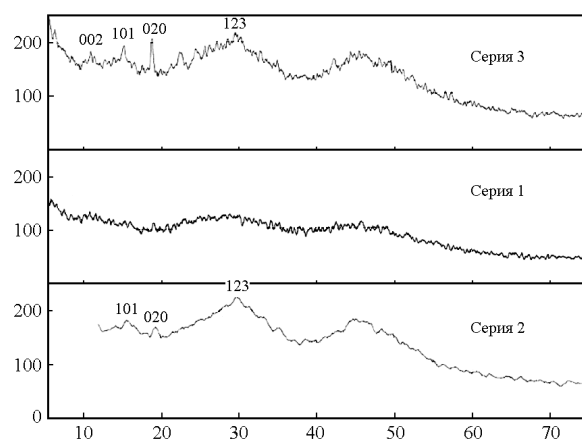


Рис. 5. Рентгенограммы карбонатных соединений иттрия, полученных обратным осаждением в присутствии ПАВ (табл.1,эксперименты 1,2,3) после 24 часов "старения".

полимера (рис. 6а). В других случаях при адсорбции более толстых полимолекулярных слоев ПАВ полосы поглощения в указанной области частот на ИК-спектрах исследуемых образцов размываются в связи с наложением поглощений собственных функциональных групп полимера (рис. 6. б,в; рис. 7).

Отмеченные особенности позволяют предположить, что на стадии зарождения структурный мотив "зародыша" карбонатного соединения иттрия один и тот же и не зависит от способа осаждения

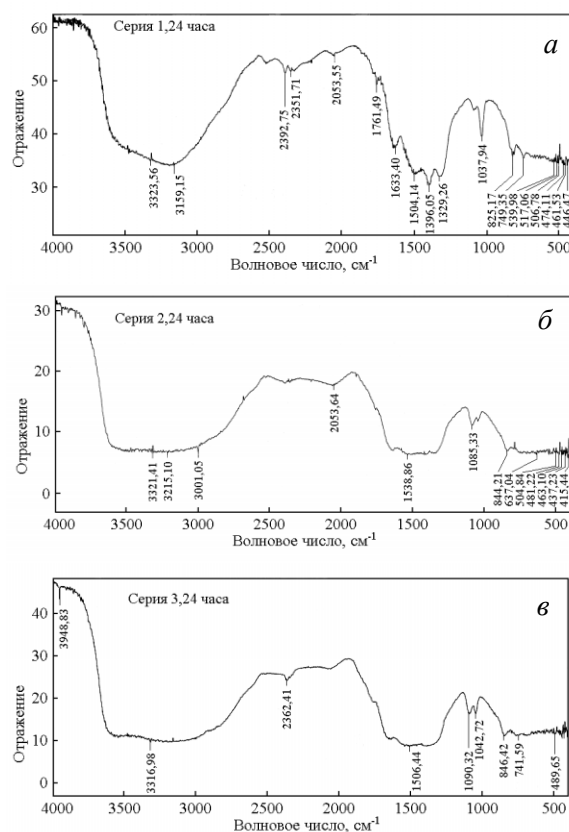


Рис. 6. ИК-спектры карбонатных соединений $(Y,Yb)_2(CO_3)_3 \cdot 2 H_2O$, осажденных в присутствии ПАВ, после выдерживания суспензии в течение 24 часов: а — эксперимент 1 по табл. 1, б — эксперимент 2 по табл. 1, в — эксперимент 3 по табл. 1.

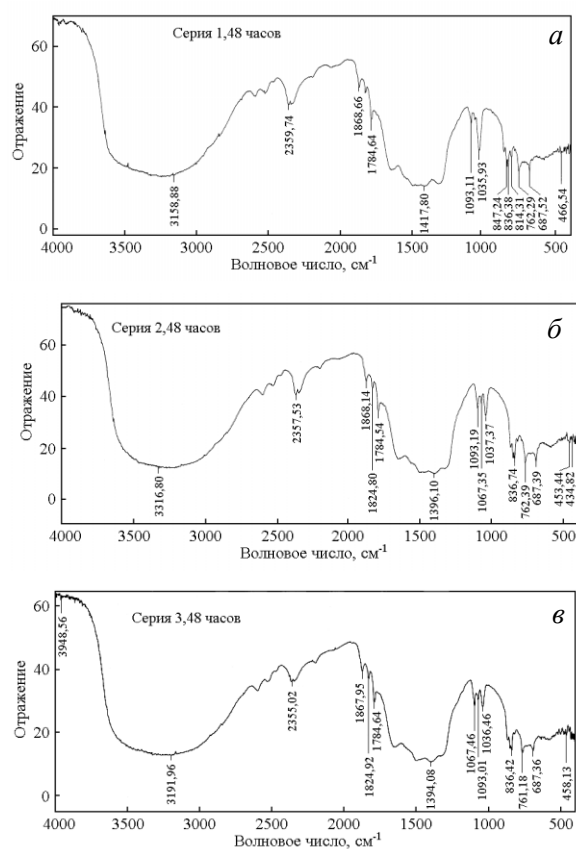


Рис. 7. ИК-спектры карбонатных соединений $(Y,Yb)_2(CO_3)_3 \times 2 H_2O$, осажденных в присутствии ПАВ, после выдерживания суспензии в течение 48 часов: а — эксперимент 1 по табл. 1, б — эксперимент 2 по табл.1, в — эксперимент 3 по табл.1.

(прямое или обратное), а следовательно и от pH среды осаждения. Однако направление развития структуры будущего карбонатного соединения иттрия по пути формирования нормального карбоната или же гидрокарбоната определяется составом окружающей среды и, в частности, от значений pH и присутствия ПАВ.

После первых суток выдерживания пульпы на рентгенограммах отобранных и высушенных проб отмечается начальная стадия упорядочения кристаллической структуры нормального карбоната иттрия с молекулярной формулой $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2 H_2O$ (рис. 5). При этом, наиболее интенсивно процесс кристаллизации протекает в эксперименте № 3 (табл. 1) в присутствии ПАВ с молекулярной массой 12000, что подтверждается появлением на рентгенограмме относительно более интенсивных максимумов (002), (020), (101), (123) (рис. 5), чем при похожих условиях осаждения (температура, pH среды осаждения, близость концентраций ПАВ в пульпе) в

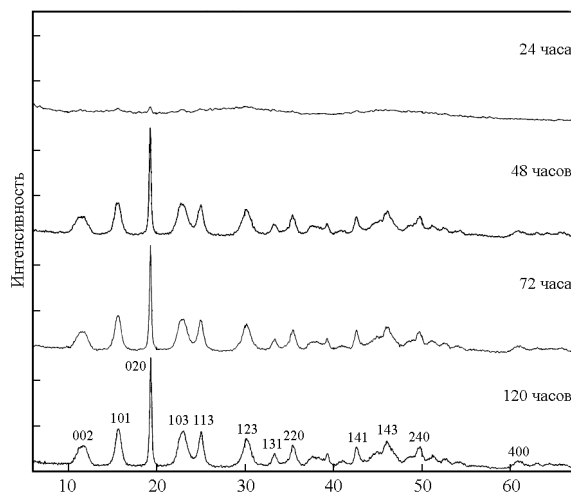


Рис. 8. Рентгенограммы карбонатных соединений иттрия при pH среды осаждения 8 (табл.1, эксперимент 3) после выдерживания суспензии осадков в течение 24 – 120 часов.

эксперименте № 2. В последнем случае осаждение проводили в присутствии ПАВ с большим значением молекулярной массы $M 58000$. Этот факт свидетельствует о том, что образование на поверхности наночастиц адсорбированной пленки ПАВ не только предохраняет их от взаимодействий с гидроксильными группами водной среды, но также о том, что с увеличением молекулярной массы ПАВ замедляет скорость диффузионного массопереноса как в объеме среды, так и на поверхности частиц, противодействуя процессу их кристаллизации и росту кристаллов. Сделанный вывод подтверждается результатами, полученными в эксперименте № 1, где после 24 часов “старения” осадка начальная стадия кристаллизации на рентгенограмме образца еще не отмечается, даже в условиях, благоприятных для формирования структуры нормального карбоната, при $pH = 4$. В данном случае использовали полуторный избыток того же самого ПАВ с молекулярной массой $M 58000$, что и в эксперименте № 2 (рис.5). Увеличение продолжительности выстаивания пульпы до 48 и 120 часов во всех случаях приводит к совершенствованию кристаллической структуры соединения $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2 H_2O$ (рис. 8). Характер изменения рентгенограмм кристаллизующегося соединения в зависимости от продолжительности процесса “старения” осадков не изменяется (табл. 1).

В табл. 2 приведены средние размеры частиц осадков, рассчитанных в соответствии с рентгеноструктурными определениями ОКР для трех кристаллографических направлений 002, 400 и 020. Размеры областей когерентного рассеяния частиц в начальной

Таблица 2

Изменение размеров кристаллов карбонатов иттрия и иттербия в зависимости от продолжительности выдерживания суспензии осадка карбонатов иттрия и иттербия

№ эксперимента по таблице 1	Время старения осадка, ч	D_{002} , нм	D_{400} , нм	D_{020} , нм
1	24	гало	гало	гало
2	24	начало кристаллизации	начало кристаллизации	13
3	24	начало кристаллизации	начало кристаллизации	27
1	48,72,120	5	12	40
2	48,72,120	9	14	80
3	48,72,120	9	14	80

стадии кристаллизации (табл. 2, эксперимент 2) составляют 13 нм. После 48 часов “старения” осадков в суспензии при комнатной температуре были получены кристаллы нормального карбоната орторомбической симметрии вытянутой иглообразной формы с устойчивыми размерами $9 \times 14 \times 80$ нм, которые не изменялись в процессе дальнейшего выдерживания суспензии до 120 часов. С увеличением продолжительности “старения” отмечалось совершенствование их структурных характеристик.

Молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности наночастиц карбонатов в виде тонкой пленки, предохраняющей их от нежелательного взаимодействия с гидроксильными группами (ОН)⁻ и препятствующей процессу агрегации и росту частиц. Введение в первом эксперименте в сравнении со вторым полуторного избытка ПАВ с молекулярной массой 58000 (табл. 1) в два раза замедляет скорость диффузионного массопереноса и роста частиц. Сделанный вывод подтверждается экспериментальными данными определения ОКР, в соответствии с которыми размеры кристаллов осадков после 48 часов “старения” в первом эксперименте в 2 раза меньше, чем во втором и составляют $5 \times 12 \times 40$ нм. Интересно отметить, что снижение молекулярной массы ПАВ, полимера линейного строения с М 58000 до М 12000 заметно ускоряет процесс кристаллизации аморфного карбоната иттрия, что на рентгенограммах продуктов осаждения после 24 часов их “старения” во втором эксперименте подтверждается появлением слабых дифракционных максимумов, относящихся к $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2 H_2O$ (рис. 5). Замедление кинетики кристаллизации в первом случае, очевидно связано с повышением вязкости растворов ПАВ при увеличении длины углеводородной цепочки биополимера с большей молекулярной массой (при близких

значениях концентраций ПАВ в суспензиях 2-го и 3-го экспериментов по табл. 2), а, следовательно, с уменьшением интенсивности диффузионного массопереноса.

Значения параметров орторомбической элементарной ячейки прекурсора для получения оксидного состава $92 Y_2O_3 \cdot 8 Yb_2O_3$, рассчитанных по рентгеновским данным осадков после их выдерживания в суспензии в течение 48 – 120 часов, составляют: “ a ” = 6,083 – 6,085 Å; “ b ” = 9,194 – 9,205 Å и “ c ” = 15,140 – 15,192 Å. При этом, значения параметров “ b ” и “ c ”, рассчитанных по экспериментальным данным работы, несколько выше, чем для чистого нормального карбоната иттрия $Y_2(CO_3)_3 \cdot 2 H_2O$, где по данным JCPDS 24-1419 “ a ” = 6,083 Å; “ b ” = 9,1745 Å и “ c ” = 15,128 Å. С учетом того, что значения ионных радиусов иттрия и иттербия близки (ионный радиус Y^{3+} составляет 0,104 нм, а Yb^{3+} — 0,101 нм), заметное отличие полученных значений параметров элементарной ячейки синтезированного карбонатного соединения, по-видимому, связано с внедрением катионов иттербия Yb^{3+} в структуру карбоната иттрия с образованием так называемых “смешанных” на ионном уровне карбонатов иттрия и иттербия $(Y, Yb)_2(CO_3)_3 \cdot 2 H_2O$. При нагревании последних в воздушной атмосфере в диапазоне 450 – 500 °С формируется кубическая структура типа бикубита $(Fe, Mn)_2O_3$ (с пространственной группой $Ia3(T_h^7)$ и $z = 16$) твердого раствора изовалентного замещения с молекулярной формулой $Y_{2-x}Yb_xO_3$. После термообработки полученных “смешанных” карбонатов иттрия и иттербия в интервале температур от 500 до 1100 °С были синтезированы гомогенные, близкие к монофракционным нанопорошки $Yb:Y_2O_3$ заданных составов с размерами частиц от 18 до 100 нм, в зависимости от условий осаждения и термообработки прекурсора.

Заключение

Метод обратного осаждения катионов иттрия и иттербия из раствора азотнокислых солей гидрокарбонатом аммония в присутствии поверхностно активного вещества позволил получить соединение $(Y, Yb)_2(CO_3)_3 \cdot 2 H_2O$ со структурой нормального карбоната иттрия, при pH среды осаждения 8. В исследованных интервалах концентраций исходных компонентов осаждение катионов иттрия и иттербия в присутствии ПАВ является количественным и совместным и протекает с выпадением аморфных частиц карбонатных соединений, образующих конгломераты округлой формы размерами 50 – 70 нм. При последующем выдерживании полученной суспензии

осадка на открытом воздухе при комнатной температуре протекает процесс кристаллизации “смешанных” карбонатов с молекулярной формулой $(Y, Yb)_2(CO_3)_3 \cdot 2 H_2O$ с образованием кристаллов игольчатой формы размерами от 13 до 80 нм в длину, в зависимости от условий осаждения и продолжительности процесса “старения”. Формирование структуры карбонатного соединения $(Y, Yb)_2(CO_3)_3 \cdot 2 H_2O$ связано с процессами ее упорядочения и совершенствования в процессе “старения” суспензии осадка, о чем свидетельствуют колебания рассчитанных значений параметров орторомбической решетки полученного соединения. Проведение термообработки полученного прекурсора в интервале температур от 500 до 1100°C позволяет синтезировать однородные, близкие к монофракционным нанопорошки $Yb:Y_2O_3$ заданных составов с размерами частиц от 18 до 100 нм, в зависимости от условий осаждения и температуры прокаливания.

Литература

1. Anderson R.C., Barker J. A. Unique Optical Ceramic. Opt. Spectra, 1969, v. 3, no. 1, p. 57 – 60.
2. Jorgensen P.J., Anderson R.C. Grain-boundary Segregation and Final-stage Sintering of Y_2O_3 . J.Amer.Ceram.Soc., 1967, v. 50, no. 11, p. 553 – 558.
3. Greskovich C. and Chermoch J.P. Polycrystalline Ceramic Lasers. J.Appl.Phys., 1973, v. 44, no. 10, p. 4599 – 4600.
4. Greskovich C. and Chermoch J.P. Improved Polycrystalline Ceramic Lasers. J.Appl. Phys., 1973, v. 45, no. 10, p. 4495 – 4502.
5. Боровкова Л.Б., Лукин Е.С., Бадьина Л.Л. и др. Влияние добавки ZrO_2 на спекание и некоторые свойства керамики из окиси иттрия. Изв. АН СССР “Неорганические материалы”. 1974, т. 10, № 8, с. 1488 – 1492.
6. Козлова А.Е., Лукин Е.С., Полубояринов Д.Н., Тельнова Г.Б. Влияние температуры прокаливания оксалата иттрия на измельчение, прессуемость и спекание Y_2O_3 . Изв. АН СССР “Неорганические материалы”. 1975, т. 2, № 10, с. 1800 – 1804.
7. Глазачев В.С., Балашев В.А., Лукин Е.С. и др. Механизм образования твердых растворов в системах $Y_2O_3 - ZrO_2$ и $Y_2O_3 - HfO_2$. Изв. АН СССР “Неорганические материалы”. 1977, т. 10, № 10, с. 1814 – 1816.
8. Глазачев В.С., Лукин Е.С., Боровкова Л.Б. О некоторых вопросах технологии прозрачной керамики на основе Y_2O_3 . Огнеупоры, 1978, № 3, с. 44 – 48.
9. Yanagitani T., Yagi H., Ichikawa M. Japanese patent 10-101333, 1998.
10. Yanagitani T., Yagi H., and Hiro Y. Japanese patent 10-101411, 1998.
11. Ikesue A. Polycrystalline Nd:YAG Ceramic Lasers. Opt. Mat., 2002, v. 19, p. 183 – 187.
12. Lu J. et al. $Nd^{3+}:Y_2O_3$ Ceramic Laser. Jpn.Appl.Phys., 2001, v. 40, p. 1277 – 1279.
13. Lu J. et al. $Yb^{3+}:Y_2O_3$ Ceramics – a novel Solid-state Laser Material. Jpn. Appl. Phys., 2002, v. 41, p. 1373 – 1375.
14. Noriko Saito, Shin-ichi Matsuda, and Takayasu Ikegami. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder. J.Am. Ceram.Soc., 1998, v. 81, no. 8, p. 2023 – 2028.
15. Takayasu Ikegami, Ji-Guang Li, and Toshiyuki Mori. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide. J.Am. Ceram.Soc., 2002, v. 85, no. 7, p. 1725 – 1729.
16. Kopylov Yu.L., Kravchenko V.B., Komarov A.A., Lebedeva Z.M., Shemet V.V. $Nd^{3+}:Y_2O_3$ Nanopowders for Laser Ceramics. Opt.Mat., 2007, v. 29, p. 1236 – 1239.
17. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Сборник под ред. Большакова К.А. Т. 1. М.: Высш. шк., Мир, 1966, 350 с.
18. Zhenguang Huang, Xudong Sun, Zhimeng Xiu, Shaowei Chen, Chi-Tay Tsai. Precipitation Synthesis and Sintering of Yttria Nanopowders. Mat.Lett., 2004, v. 58, issue 15, p. 2137 – 2142.
19. Beall G.W. and Milligan W.O. Yttrium Carbonate Hydroxide. Acta Cryst., 1976, v. 32, p. 3141 – 3144.
20. Martin L. Panchula & Mufit Akinc. Morphology of Lanthanum Carbonate Particles Prepared by Homogeneous Precipitation. J.Europ.Ceram.Soc., 1996, no. 16, p. 833 – 841.
21. Seaverson L.M., Luo S.-Q., Chien P.-L., McClelland J.F. Carbonate Associated with Hydroxide Sol-Gel Processing of Yttria: An Infrared Spectroscopic Study. J.Am.Ceram. Soc., 1986, v. 69, no. 5, p. 423 – 429.

Тельнова Галина Борисовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения.

Коновалов Анатолий Анатольевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, младший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения.

Шворнева Людмила Ивановна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области материаловедения и физических методов исследования.

Аладьев Николай Андрианович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области РЭМ анализа.

Поликанова Александра Станиславовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения.

Солнцев Константин Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, академик, директор. Ведущий специалист в области материаловедения.