

546

Б 69

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

На правах рукописи

БЛИЗНЮК Нина Ивановна

УДК 546.284 : 666.113.66.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИЛИКАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ И СТЕКОЛ ИЗ СОСОАЖДЕННЫХ ШИХТ

(специальность 02.00.01 - неорганическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 1987

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного
Знамени политехническом институте

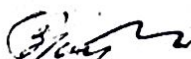
- Научный руководитель: - доктор химических наук,
профессор ЧЕРЧЕС Х.А.
- Официальные оппоненты: - член-корреспондент АН БССР,
доктор химических наук,
профессор СВИРИДОВ В.В.
- кандидат химических наук,
ст.н.сотр. Мельникова Р.Я.
- Ведущая организация: - Институт общей и неоргани-
ческой химии АН БССР

Защита состоится "28" января 1988 года в 14 часов
на заседании специализированного совета К 056.01.04 при
Белорусском технологическом институте им.С.М.Кирова
(220050, г.Минск-50, ул.Свердлова, 13 а, ауд.204, корп.4).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорус-
ского технологического института.

Автореферат разослан "26" декабря 1987 года.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат технических наук,
ст. научный сотрудник

 С.А. ГАЙЛЕВИЧ

Актуальность темы. Силикаты редкоземельных элементов (РЗЭ) и материалы на их основе находят в настоящее время широкое применение в радиокерамической, полупроводниковой промышленности, производстве ламинофоров, твердотельных лазеров, оптических волокон и др.

Силикаты РЗЭ получают путем сплавления кремнезема и соответствующих оксидов РЗЭ. Однако традиционная оксидная технология не всегда позволяет получать материалы, удовлетворяющие требованиям новых областей техники. Одним из перспективных способов синтеза таких соединений и материалов на их основе является применение метода соосаждения для получения исходных шихт заданного состава из растворов соответствующих компонентов. При этом обеспечивается равномерное распределение компонентов (даже в микроколичествах) на молекулярном уровне. Из соосажденной шихты получают однородные материалы высокого качества при более низкой температуре, чем из смесей оксидов. Получение материалов этим методом позволяет снизить энергетические затраты за счет сокращения продолжительности наиболее энергоемких процессов. Использование метода соосаждения имеет преимущества при получении высокочистых материалов, тонких пленок, оптических волокон, стекол новых составов, которые трудно получить традиционным методом.

Цель работы: исследовать природу соосажденных продуктов, получаемых при взаимодействии растворов солей РЗЭ и силиката натрия; синтезировать силикаты редкоземельных элементов из соосажденных шихт и стекла на их основе с высоким содержанием РЗЭ; изучить физико-химические свойства полученных силикатов и стекол.

Научная новизна. Проведены систематические исследования по изучению природы соосажденных продуктов, образующихся при взаимодействии солей РЗЭ с силикатом натрия в водных растворах. Осуществлен синтез силикатов РЗЭ цериевой и иттриевой групп из соосажденных шихт. Установлено, что температура синтеза силикатов РЗЭ резко снижается по сравнению с синтезом из смесей оксидов. Исследован процесс силикатообразования и установлен характер фазовых превращений, протекающих при термической обработке соосажденных продуктов. Установлена воз



возможность изовалентного замещения в катионной части пиросиликатов РЗЭ при одинаковых анионных группах, на основе чего синтезированы смешанные силикаты с заданным количеством донорной примеси. На основе соосажденных шихт синтезирован ряд алумосиликатных стекол с высоким содержанием РЗЭ (~ до 60 мас. %). Научная новизна работы подтверждена авторскими свидетельствами на изобретения.

Практическая ценность результатов работы определяется возможностью синтеза силикатов РЗЭ при температурах на 500-700 К ниже и алумосиликатных стекол с РЗЭ на 200-300 К ниже, чем из оксидных шихт. Это позволяет интенсифицировать процесс синтеза, приводит к экономии энергоресурсов и упрощает аппаратное оформление технологического процесса.

Возможность введения в состав силикатов и стекол, полученных из соосажденных шихт, изовалентнозамещенных редкоземельных элементов имеет важное значение при производстве материалов, используемых в приборостроении.

Алумосиликатные стекла, полученные из соосажденных шихт, перспективны для использования в высокотемпературных средах и в оптическом приборостроении. Некоторые образцы стекол могут быть использованы в качестве активных элементов оптических квантовых генераторов.

На защиту выносятся:

- совокупность экспериментальных данных по установлению природы соосажденных продуктов, полученных в системах $Ln(NO_3)_3$ ($LnCl_3$) - Na_2SiO_3 - H_2O (Ln - Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb);
- результаты исследования газообразования при термической обработке соосажденных продуктов;
- экспериментальные данные по синтезу и идентификации силикатов РЗЭ цериевой и иттриевой групп, полученных из соосажденных шихт;
- результаты по синтезу стекол с высоким содержанием РЗЭ из соосажденных шихт и изучение их физико-химических свойств;
- результаты изучения люминесцентных свойств некоторых синтезированных стекол.

Апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 9 статей, 3 тезиса докладов, получено 3 авторских свидетельства на изобретения. Основные результаты работы докладывались на 12-м Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Баку, 1981); расширенном заседании секции новых стекол научного совета Государственного Комитета СССР по науке и технике по проблеме "Новые материалы и покрытия на основе тугоплавких соединений (Саранск, 1982); Всесоюзном совещании "Неорганические жаростойкие материалы, их применение и внедрение в народное хозяйство" (Демерово, 1982); втором Всесоюзном совещании "Научно-технический прогресс в производстве стекла" (Москва, 1983), научно-технических конференциях Белорусского политехнического института (Минск, 1977-1987).

Структура и объем работ. Диссертация состоит из введения и разделов, включающих обзор литературы, методику исследования, результаты эксперимента и их обсуждение, выводов и списка литературы.

Работа изложена на 186 страницах и включает 41 рисунок, 23 таблицы и 222 наименования литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В литературном обзоре приведены и обсуждены основные работы, проведенные отечественными и зарубежными исследователями в области синтеза и изучения свойств силикатов РЗЭ и получения стекол на их основе. Приведены результаты работ, выполненные Н.В.Беловым, Н.А.Тороповым, И.А.Бондарь, А.Н.Лазаревым и другими исследователями. Отмечено, что такие соединения и материалы получают в основном твердофазным синтезом из смесей соответствующих оксидов и солей.

Обсуждены перспективные методы синтеза шихт из растворов, большой вклад в разработку которых внесли И.В.Тананаев, А.И.Борисенко, В.И.Стеценко, В.Б.Алесковский, В.В.Свиридов, Н.М.Павлушкин, Г.С.Мелконян, Г.Г.Бабаян, В.А.Блинов, И.Д.Тыкачинский, Б.З.Шалумов и ряд других исследователей. Обсуждены исследования по выяснению природы продуктов, обра-

зующихся при взаимодействии солей металлов с растворимыми силикатами. Анализ литературных данных и результаты собственных исследований позволили выделить в зависимости от природы взаимодействующих фаз основные способы получения осажденных и соосаженных шихт. Предложена классификация таких методов.

Получение и исследование природы соосаженных продуктов в системах $Ln(NO_3)_3 (LnCl_3) - Na_2SiO_3 - H_2O$

Разработаны условия получения соосаженных продуктов в системах $Ln(NO_3)_3 (LnCl_3) - Na_2SiO_3 - H_2O$ ($Ln - Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$). Соосаженные продукты мелкодисперсны (размер частиц 0,1-0,3 мкм), рентгеноаморфны. После удаления несвязанной воды такие осадки имеют брутто-состав $Ln_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5,86-6,03 H_2O$. Результаты химического анализа полученных осадков приведены в табл. I.

Методом изомолярных серий была исследована зависимость состава осадков от количества исходных компонентов. Показано, что независимо от объема исходных 1 М растворов солей РЗЭ и силиката натрия теоретически вычисленная и экспериментально найденная масса осадков в пределах ошибок опытов совпадают. Это свидетельствует о практической нерастворимости осадков и о полном осаждении компонентов в стехиометрическом соотношении $Ln_2O_3 : SiO_2 = 1 : 3$ (в пересчете на безводные оксиды). Эти данные подтверждаются опытами по потенциметрическому титрованию 1 н. растворов солей РЗЭ и силиката натрия. Кривые прямого и обратного титрования пересекаются в точке эквивалентности, для которой соотношение объемов 1 н. растворов солей РЗЭ и силиката натрия во всех системах составляет 1 : 1 (или 2 : 3 для 1 М растворов).

Однако этих данных недостаточно, чтобы сделать заключение о природе соосаженных продуктов - представляют ли они собой гидратированные метасиликаты РЗЭ или являются продуктами совместного осаждения гидрооксидов РЗЭ и кремниевой кислоты, которые могут образоваться по реакции:

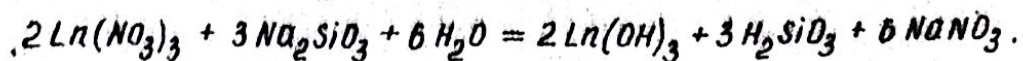


Таблица I

*

Результаты химического анализа соосажденных продуктов

Состав осадков **	Ln ₂ O ₃		мас. %		SiO ₂		мас. %		H ₂ O		мас. %	
	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
Y ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ · 5,90 H ₂ O	43,93	43,87	36,06	35,00	21,01	20,74						
La ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ · 6,00 H ₂ O	53,06	52,96	29,35	29,31	17,59	17,59						
2CeO ₂ · 3 SiO ₂ · 6,90 H ₂ O	52,92	52,70	27,71	27,62	19,37	19,15						
Pr ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ · 5,89 H ₂ O	53,36	53,30	29,17	29,09	17,47	17,22						
Nd ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ · 5,86 H ₂ O	53,86	53,68	28,85	28,73	17,29	16,96						
Sm ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ · 6,03 H ₂ O	54,74	54,65	28,30	28,24	16,96	17,03						
Eu ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ · 5,01 H ₂ O	54,98	54,83	28,15	28,14	16,87	16,90						
Gd ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ · 6,03 H ₂ O	55,70	55,64	27,70	27,65	16,60	16,97						
Dy ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ · 6,02 H ₂ O	56,42	56,31	27,23	27,20	16,34	16,39						
HO ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ · 6,00 H ₂ O	56,76	56,77	27,02	26,98	16,22	16,22						
Er ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ · 5,99 H ₂ O	57,05	57,01	26,34	26,80	16,10	16,07						
Yb ₂ O ₃ · 3 SiO ₂ · 6,01 H ₂ O	57,77	57,83	26,39	26,33	15,84	15,86						

* - количество оксидов вычислено исходя из состава Ln₂O₃ · 3 SiO₂ · 6 H₂O (для церия -

- 2 CeO₂ · 3 SiO₂ · 7 H₂O);

** - количество молей воды приведено по результатам весового анализа.

В этом случае выпадение осадков стехиометрического состава независимо от количества взятых в реакцию реагентов можно объяснить малой растворимостью гидроксидов РЗЭ и кремниевой кислоты в воде. Так, произведение растворимости гидроксидов РЗЭ при 291-298 К составляет $2 \cdot 10^{-19}$ - $8,9 \cdot 10^{-24}$, а кремниевой кислоты - $1 \cdot 10^{-10}$.

Природа выпавших осадков может быть в значительной степени выяснена, если обработать осадок раствором комплексона, например трилоном Б, а также разбавленным раствором карбоната натрия, полагая, что в случае образования соосажденных продуктов, содержащих гидроксиды РЗЭ и кремниевую кислоту, они будут более реакционноспособными по сравнению с химическими соединениями - гидросиликатами РЗЭ.

Опыты, проведенные по количественному извлечению лантанидсодержащих компонентов из соосажденных продуктов всех изученных систем, показали, что гидроксиды РЗЭ извлекаются раствором трилона Б практически полностью.

Для доказательства присутствия в соосажденных продуктах несвязанной кремниевой кислоты исходные осадки были обработаны 5%-ным раствором карбоната натрия. Опыты подтвердили, что при этом из исходных осадков извлекается в раствор практически весь кремнезем, входящий в состав осадков.

Дополнительные данные о природе соосажденных продуктов получены при определении энтальпии растворения. Так, при сопоставлении рассчитанной величины энтальпии растворения осадка состава $2La(OH)_3 \cdot 3H_2SiO_3$ с экспериментально найденной установлено, что разница между ними составляет $-47,1 \pm 20,0$ кДж/моль, которую можно отнести к энтальпии разрыва межмолекулярных связей между гидроксидом лантана и кремниевой кислотой.

Природа соосажденных продуктов в значительной степени выяснена также при сопоставлении ИК-спектров соосажденных продуктов, прогретых при 373-380 К, с ИК-спектрами механических смесей гидроксидов РЗЭ и кремниевой кислоты в соотношении 2:3. ИК-спектры соосажденных продуктов содержат те же максимумы полос поглощения, что и механические смеси, только со сдвигом на $40-50$ см⁻¹ в сторону низких частот. Эти дан-

ные подтверждают, что соосажденные продукты имеют состав $2Ln(OH)_3 \cdot 3H_2SiO_3$, а сдвиг максимумов частот поглощения можно отнести за счет межмолекулярного взаимодействия между гидроксидом РЗЭ и кремниевой кислотой.

Таким образом, результаты проведенного экспериментального исследования по изучению и установлению состава соосажденных продуктов в системах $Ln(NO_3)_3$ ($LnCl_3$) - Na_2SiO_3 - H_2O ($Ln - Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$); изучению состава соосажденных продуктов в зависимости от количества исходных компонентов; исследованию взаимодействия растворов солей РЗЭ и силиката натрия методом потенциметрического титрования; изучению взаимодействия соосажденных продуктов с растворами комплексона и карбоната натрия; термохимическому исследованию соосажденных продуктов; исследованию осадков методом ИК-спектроскопии позволяют утверждать, что при взаимодействии солей редкоземельных элементов с силикатом натрия в водных растворах образуются совместно осажденные гидроксиды РЗЭ и кремниевая кислота, связанные между собой межмолекулярными силами.

Синтез силикатов РЗЭ из соосажденных продуктов

Термографические и термогравиметрические исследования соосажденных продуктов состава $2Ln(OH)_3 \cdot 3H_2SiO_3$ ($Ln - Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb$) показали, что при их термической обработке происходит дегидратация гидроксидов РЗЭ и кремниевой кислоты, а затем при высоких температурах - взаимодействие дегидратированных продуктов с образованием силикатов РЗЭ.

Известно, что при термическом разложении гидроксидов РЗЭ дегидратация протекает ступенчато с образованием промежуточных продуктов - оксогидроксидов $LnOOH$, причем разложение $Ln(OH)_3$ до $LnOOH$ протекает при более низкой температуре, чем дегидратация $LnOOH$ до Ln_2O_3 . При термической обработке кремниевой кислоты основная масса связанной воды удаляется в интервале температур 413-443 К, а остатки воды удаляются вплоть до температур плавления.

Все изученные нами системы по характеру образующихся продуктов при их термообработке могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся системы, содержащие гидроксиды иттрия, церия, неодима, европия, гадолиния, диспрозия, гольмия, иттербия и кремниевую кислоту, на дериватограммах которых выявляется один эндоэффект и один экзоэффект. Ко второй группе относятся системы, содержащие гидроксиды лантана, празеодима, самария и кремниевую кислоту, дериватограммы которых характеризуются двумя эндоэффектами и одним экзоэффектом. Отсутствие второго эндоэффекта на кривых ДТА для осадков первой группы вовсе не означает, что в этих случаях их разложение всегда происходит без образования промежуточных продуктов - оксогидроксидов $Ln(OH)$. Рентгенофазовый анализ подтверждает, что термическая обработка осадков приводит к постепенному формированию кристаллической фазы - силикатов РЗЭ уже в пределах температур 973-1073 К. Этот процесс сопровождается постепенным выделением теплоты кристаллизации, которая компенсирует эндоэффекты разложения, если эта величина не превышает экзоэффекты кристаллизации. Экзоэффект, проявляющийся на кривых ДТА исследуемых образцов при 1223-1308 К, обуславливается образованием оформированной кристаллической фазы - соответствующих силикатов РЗЭ.

Результаты термографического исследования соосажденных продуктов позволили установить, что в процессе термообработки теряется 5,91-5,99 моль связанной воды за счет дегидратации гидроксидов РЗЭ и кремниевой кислоты, что согласуется с результатами химического анализа и подтверждает приведенный состав соосажденных продуктов. Температура дегидратации изученных систем уменьшается: в первом эндоэффекте от 493 до 423 К (в ряду $La - Yb, Y$), во втором эндоэффекте от 763 до 623 К (La, Pr, Sm). Температура экзоэффекта увеличивается с увеличением порядкового номера элемента ($La - Yb$) от 1223- до 1308 К.

Изучение процесса силикатообразования проведено путем исследования взаимодействия термообработанных осадков состава $2Ln(OH)_3 \cdot 3H_2SiO_3$ с раствором трилона Б и с раствором карбоната натрия. Установлено, что в осадках, термообрабо-

танных при 473–873 К, практически весь гидроксид РЗЭ реагирует с трилоном Б и кремниевая кислота (аморфный кремнезем) извлекается слабым раствором карбоната натрия. Из осадков, прогретых в течение 2 ч при 1073 и 1473 К трилоном Б извлекаются соответственно 42–80 мас.% и 0–2 мас.% оксидов РЗЭ, а раствором карбоната натрия – 77–89 и 33–39 мас.% кремнезема. Полученные результаты позволяют утверждать, что при нагревании соосажденных продуктов до 1473 К оксиды РЗЭ практически полностью реагируют с кремнеземом, образуя пирросиликаты РЗЭ, содержащие в свободном состоянии ~1 моль кремнезема. Эти данные подтверждаются результатами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Синтез и идентификация силикатов. Для получения силикатов РЗЭ образцы состава $2Ln(OH)_3 \cdot 3H_2SiO_3$ помещались в корундовые тигли и подвергались термообработке в электрической печи с силитовым нагревателем с выдержкой при заданной температуре в течение 2 ч. Синтезированные силикаты РЗЭ идентифицировали рентгенофазовым анализом и данными ИК-спектроскопии. В качестве примера приводим результаты по синтезу и идентификации силикатов лантана (табл.2).

Таблица 2

Условия синтеза и результаты идентификации силикатов лантана

Температура прокаливания образцов, К	Межплоскостные расстояния, А	Идентификация фаз
1	2	3
473 - 873	-	рентгеноаморфная
1073	3,30; 3,20	зарождение кристаллической фазы
1273–1373	4,19; 4,02; 3,59; 3,29; 3,18; 2,96; 2,91; 2,21; 1,95; 1,91; 1,81 3,70; 2,86; 2,27; 2,03; 1,86; 1,83; 1,59; 1,52	оксоортосиликат лантана La_2SiO_5 ортосиликат лантана $La_{4,67}(SiO_4)_3O$

Продолжение табл.2

I	!	2	!	3
I473	4,51; 3,45; 3,29; 3,14; 3,09; 2,40; 2,13; 2,04; 1,89; 1,77			пиросиликат лантана, низкотемпературная форма, $La_2Si_2O_7$
I573	3,43; 3,31; 3,18; 2,28; 2,71; 2,53; 2,20; 2,17; 2,05; 2,04; 1,83			пиросиликат лантана высокотемпературная форма, $La_2Si_2O_7$

ИК-спектры образцов состава $2La(OH)_3 \cdot 3H_2SiO_3$ подтвердили результаты рентгенофазового анализа. На ИК-спектре образца, прокаленного при 1273 К, проявляются максимумы полос поглощения при 990, 920, 870, 860, 545, 490, 470, 410 cm^{-1} , характерные для ортосиликата лантана. Остальные максимумы поглощения (1120, 1060, 950, 720, 670, 450 cm^{-1}) можно отнести к оксоортосиликату лантана. На ИК-спектре образца, прокаленного при 1473 К, проявляются полосы поглощения, характерные для низкотемпературной формы пиросиликата лантана, отнесенной к структурному типу I'. Здесь обнаружен дублет при 730, 690 cm^{-1} ($\nu_3 SiOSi$ групп Si_2O_7), одиннадцать максимумов полос поглощения в области 1100-810 cm^{-1} ($\nu_{as} SiOSi$, SiO_3) и шесть максимумов в области 590-425 cm^{-1} ($\delta SiOSi$ групп Si_2O_7). На ИК-спектре образца, прокаленного при 1573 К, четко выражены максимумы полос поглощения, характерные для высокотемпературной формы пиросиликата лантана, отнесенной к структурному типу I. ИК-спектр этого образца содержит, кроме семи максимумов полос поглощения в области частот 1100-850 cm^{-1} ($\nu_{as} SiOSi$, SiO_3), одиночную полосу при 740 cm^{-1} ($\nu_3 SiOSi$) и ряд максимумов полос поглощения в интервале 585-430 cm^{-1} , соответствующих деформационным колебаниям групп Si_2O_7 .

Такими методами исследованы фазовые превращения, протекающие при термической обработке соосажденных продуктов состава $2Ln(OH)_3 \cdot 3H_2SiO_3$ ($Ln - Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb$). При отнесении силикатов РЗЭ к тому или иному структурному типу учитывали, что пиросиликаты РЗЭ образуют пять полиморфных структурных типов: I' (низко-

температурная форма) – пиросиликаты $La - Eu$; I (высокотемпературная форма) – пиросиликаты $La - Sm$; II – пиросиликаты $Bd - Ho$, Y (для Y – высокотемпературная форма); IIIa – пиросиликаты $Ho - Lu$, Vb , Sc ; IIIb – пиросиликаты Er , Y (для Y – низкотемпературная форма).

Результаты рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии термообработанных осадков, приведенные в табл. 3, позволили установить, что при использовании соосажденных продуктов для получения пиросиликатов РЗЭ температура синтеза снижается на 500–700 К по сравнению с синтезом из смесей оксидов РЗЭ и кремнезема.

Таблица 3

Фазовые превращения, происходящие при термообработке соосажденных продуктов состава $2 Ln(OH)_3 \cdot 3 H_2SiO_3$

Ln	Термообработка, К			
	1273	1373	1473	1573
I	2	3	4	5
Y	Оксоортосиликат Y_2SiO_5 и пиросиликат $Y_2Si_2O_7$	Пиросиликат $Y_2Si_2O_7$, структурный тип IIIb	Пиросиликат $Y_2Si_2O_7$, структурный тип II	
La	Оксоортосиликат La_2SiO_5 и ортосиликат $La_{4,67}[SiO_4]_3O$		Пиросиликат $La_2Si_2O_7$, структурный тип I'	Пиросиликат $La_2Si_2O_7$, структурный тип I
Ce	Оксид церия (IY) и кремнезем (термообработка на воздухе)			
Ce	Оксоортосиликат Ce_2SiO_5 и пиросиликат $Ce_2Si_2O_7$ (термообработка в токе оксида углерода (II))		Пиросиликат $Ce_2Si_2O_7$, структурный тип I'	
Pr	Оксоортосиликат Pr_2SiO_5 и пиросиликат $Pr_2Si_2O_7$		Пиросиликат $Pr_2Si_2O_7$, структурный тип I'	
Nd	Оксоортосиликат Nd_2SiO_5 и ортосиликат $Nd_{4,67}[SiO_4]_3O$		Пиросиликат $Nd_2Si_2O_7$, структурный тип I'	

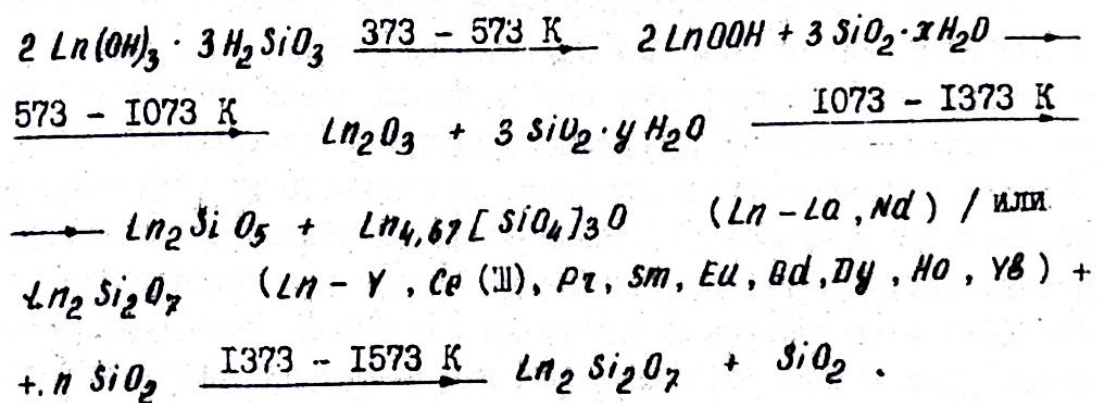
1	2	3	4	5
Sm	Оксоортосиликат Sm_2SiO_5 и пиросиликат $Sm_2Si_2O_7$		Пиросиликат структурный тип I'	$Sm_2Si_2O_7$
Eu	Оксоортосиликат Eu_2SiO_5 и пиросиликат $Eu_2Si_2O_7$		Пиросиликат структурный тип I'	$Eu_2Si_2O_7$
Gd	-	Оксоортосиликат Gd_2SiO_5 и пиросиликат	Пиросиликат структурный тип II	$Gd_2Si_2O_7$
Dy	-	Оксоортосиликат Dy_2SiO_5 и пиросиликат	Пиросиликат структурный тип II	$Dy_2Si_2O_7$
Ho	-	Оксоортосиликат Ho_2SiO_5 и пиросиликат	Пиросиликат структурный тип II	$Ho_2Si_2O_7$
Yb	-	Оксоортосиликат Yb_2SiO_5 и пиросиликат	Пиросиликат структурный тип III ^a	$Yb_2Si_2O_7$

Следует отметить особенности синтеза силикатов церия и празеодима. На рентгенограмме образца состава $2Ce(OH)_4 \cdot 3H_2SiO_3$, прогретого при 973 К в течение 2 ч на воздухе, проявляются рефлекс CeO_2 , а при 1273 К – рефлекс CeO_2 и SiO_2 . Силикаты церия (IV) в таких условиях не образуются, что подтверждает исходный состав шихты. При термообработке аналогичных образцов в токе оксида углерода (II) при 1273 К в течение 2 ч оксид церия (IV) восстанавливается до Ce_2O_3 , который реагирует с кремнеземом с образованием смеси оксоорто- и пиросиликатов церия (III); при 1473 К образуется пиросиликат церия (III).

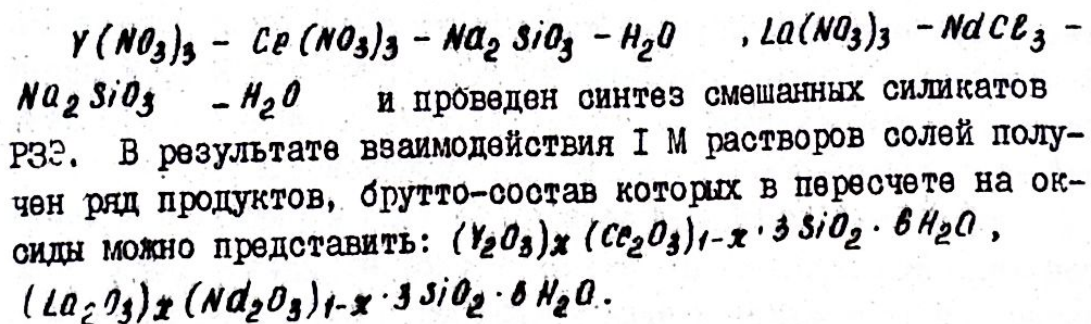
Дополнительные доказательства природы соосажденных продуктов дает рентгенофазовый анализ осадков состава

$2 Pr(OH)_3 \cdot 3 H_2SiO_3$. При термической обработке образцов такого состава в течение 2 ч при 1273 К образуется смесь оксоорто- и пиросиликата празеодима (III), при 1473 К образуется пиросиликат празеодима. Если же такой образец прокалить при температуре 1473 К в течение времени, недостаточного для полного взаимодействия оксида празеодима (III) с кремнеземом, то при медленном охлаждении на воздухе часть оксида празеодима (III), несвязанного с кремнеземом в силикат, окисляется до Pr_6O_{11} . На рентгенограмме такого образца проявляются наряду с рефлексами силиката празеодима (III) рефлекс Pr_6O_{11} .

Таким образом, на основании данных дериватографических исследований, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии процесс фазообразования при термообработке соосажденных продуктов можно представить общей схемой:



Методом соосаждения получены шихты в системах:



При термообработке образцов, содержащих лантан и неодим, в пределах температур 1473–1480 К установлено образование смешанных пиросиликатов, относящихся к одному струк-

турному типу, поэтому на рентгенограммах и ИК-спектрах проявляются рефлексы одной фазы, т.е. возможно образование непрерывного ряда твердых растворов.

Возможность изовалентного замещения в катионной части пиросиликатов РЗЭ при одинаковых анионных группах приводит к тому, что методом соосаждения сравнительно легко могут быть синтезированы смешанные силикаты с различным соотношением лантанидов. Это имеет практическое значение при производстве люминофоров, приготовлении многокомпонентных стекольных шихт и других материалов.

Синтез и изучение некоторых свойств стекол с высоким содержанием редкоземельных элементов:

Синтез стекол в системе $Ln_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ ($Ln - Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$), содержащих до 60 мас.% оксидов РЗЭ, осуществляли путем сплавления рассчитанных количеств соосажденного продукта состава $2Ln(OH)_3 \cdot 3H_2SiO_3$ и гидроксида алюминия, полученного из растворов солей алюминия и NH_4OH . Стекла из такой шихты варили в корундовых тиглях в газовой печи с выдержкой при температуре 1773–1823 К в течение 2 ч, что на 200–300 К ниже, чем из оксидных шихт. Результаты исследования некоторых физико-химических свойств синтезированных стекол приведены в табл.4.

При градиентной кристаллизации стекол установлено: при термообработке в интервале температур 673–1073 К в течение 2 ч стекла остаются прозрачными; при 1398–1413 К происходит поверхностное помутнение; при 1473–1673 К наблюдается объемная грубозернистая кристаллизация образцов стекол.

Результаты рентгенофазового анализа и данные ИК-спектров закристаллизованного стекла в системе $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ позволили установить и идентифицировать кристаллические фазы, образующиеся в результате термообработки. Обращает на себя внимание тот факт, что при термообработке таких стекол образуются те же фазы и практически в тех же интервалах температур, что и при термообработке исходной шихты. На основании этого можно предположить, что в стекле сохраняются

химические связи, присущие силикатам, образующимся шихте к моменту плавления.

Таблица 4
Свойства стекол в системе $Ln_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$

Ln	Содержание Ln_2O_3 , мас. %	Температура начала размягчения, К	Плотность, $d \cdot 10^3$ кг/м ³	Показатель преломления n_D	Коэффициент термического линейного расширения, $\alpha \cdot 10^{-7} \cdot K^{-1}$
Y	45	I233	3,49	1,716	26,0
La	59	I063	3,86	1,724	-
Ce	60	II03	3,94	1,728	52,2
Pr	60	III3	4,04	1,728	-
Nd	61	II33	4,21	1,728	55,5
Sm	61	II43	4,25	1,728	48,8
Eu	62	II53	4,29	1,730	43,7
Gd	61	II63	4,42	1,730	46,3
Dy	62	I2I3	4,43	1,686	-
Ho	62	I223	4,48	1,684	-
Er	63	I223	4,50	1,680	-
Yb	64	I233	4,52	1,670	-

Способность ионов РЗЭ замещать друг друга в соединениях, в стеклах встраиваться в каркас стекла, замещая один РЗЭ другим в широких пределах концентраций, дала возможность вводить в состав соосажденной шихты любое заданное соотношение различных оксидов РЗЭ и получать на их основе многокомпонентные стекла.

Нами синтезированы из соосажденных шихт стекла в системах: $La_2O_3 - Nd_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$; $La_2O_3 - Eu_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$; $La_2O_3 - Eu_2O_3 - Yb_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$; $La_2O_3 - Ce_2O_3 (- CeO_2) - Pr_2O_3 - Nd_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$. Для синтеза стекол, содержащих оксиды церия, лантана, празеодима и неодима, использовали полирит, который получают из концентратов лопаритовых и апатитовых руд и используют в основном для полировки стекол.

Все образцы синтезированных стекол, в том числе со сме-

шанными оксидами РЗЭ, по химической устойчивости относятся ко второму гидrolитическому классу по отношению к воде. Электронномикроскопические снимки стекол свидетельствуют о высокой однородности. Стекла обладают высокой температурой начала размягчения, высоким показателем преломления и могут быть использованы в высокотемпературных средах и в оптическом приборостроении.

Так как стекла с неодимом широко используются в лазерной технике, были изучены спектрально-люминесцентные свойства стекол в системе $La_2O_3 - Nd_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$. Установлено, что при низких концентрациях активатора (неодима) такие стекла по своим спектрально-люминесцентным характеристикам удовлетворяют требованиям, предъявляемым к активным элементам оптических квантовых генераторов.

ВЫВОДЫ

1. На основании химических и физико-химических исследований разработаны способ и условия получения силикатов редкоземельных элементов (иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия, иттербия) и стекол с высоким содержанием этих элементов из соосажденных шихт, полученных путем взаимодействия растворов солей РЗЭ и силиката натрия.

2. Выяснена природа продуктов соосаждения, полученных при взаимодействии растворов солей РЗЭ и силиката натрия. Установлено, что при таком взаимодействии растворов выпадают гелеобразные, высокодисперсные, рентгеноаморфные осадки, размер частиц которых составляет 0,1–0,3 мкм. Химическим анализом, методами изомольных серий, и потенциометрического титрования установлено, что независимо от взятых в реакцию объемов реагентов (при использовании 1 М растворов) после удаления несвязанной воды осадки имеют брутто-состав $Ln_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5,86 - 6,03 H_2O$. Методами комплексонометрии, калориметрии и ИК-спектроскопии доказано, что по своей химической природе полученные осадки представляют собой продукт совместного осаждения соответствующих гидроксидов редкоземельных элементов и кремниевой кислоты, имеющий состав $2Ln(OH)_3 \cdot 3H_2SiO_3$, в образова-

нии которого, по-видимому, важную роль играют коллоидно-химические процессы.

3. Изучены фазовые превращения силикатов РЗЭ при их термической обработке. На основании термографических и термогравиметрических исследований установлено, что при термическом разложении соосажденных продуктов состава $2Ln(OH)_3 \cdot 3H_2SiO_3$ происходит дегидратация кремниевой кислоты, а также гидроксидов РЗЭ до оксогидроксидов и оксидов. Данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии позволили установить, что нагрывание осадков при температурах 1273–1373 К в течение 2 ч приводит к образованию смеси оксоорто- и ортосиликатов для продуктов, содержащих лантан и неодим, и смеси оксоорто- и пиросиликатов для остальных соосажденных продуктов. При 1373–1573 К образуются пиросиликаты РЗЭ, принадлежащие к различным структурным типам.

4. Показано, что при использовании соосажденных продуктов для получения низкотемпературных форм пиросиликатов иттрия, лантана церия, празеодима, неодима, самария, европия и высокотемпературных форм пиросиликатов иттрия и лантана, а также для пиросиликатов гольмия, диспрозия, гадолиния и иттербия температура синтеза снижается на 500–700 К по сравнению с синтезом из смесей оксидов.

Установлена возможность изовалентного замещения в катионной части пиросиликатов РЗЭ, полученных из соосажденных шихт, при одинаковых анионных группах, что дает возможность синтезировать смешанные силикаты с любым заданным количеством донорной примеси. Это является важным в производстве материалов для электронного приборостроения.

5. Разработанный метод получения стекол из соосажденных шихт в лантанидаломосиликатных системах позволил синтезировать стекла, содержащие ~ 60 мас.% оксидов РЗЭ цериевой и иттриевой групп, при температуре на 200–300 К ниже, чем из смесей оксидов. Установлена возможность изовалентного замещения катионов редкоземельных элементов в каркасе стекла, что дает возможность получать стекла с различным количественным соотношением РЗЭ.

6. Показано, что синтезированные стекла однородны, обла-

дают достаточно высоким показателем преломления и высокой температурой начала размягчения (1063–1233 К), перспективны для использования в высокотемпературных средах и в оптическом приборостроении. Лантаннеодималюмосиликатное стекло с низкой концентрацией неодима удовлетворяет требованиям, предъявляемым к активным элементам оптических квантовых генераторов.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Дашинский Л.Г. О взаимодействии хлорида лантана с силикатом натрия в водном растворе // Стекло, ситаллы и силикаты. – Минск: Выш.школа, 1979. – Вып.8. – С.100–102.

2. Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Дашинский Л.Г. О взаимодействии хлорида неодима с силикатом натрия // Стекло, ситаллы и силикаты. – Минск: Выш.школа, 1980. – Вып.9. – С.99–102.

3. Черчес Х.А., Близнюк Н.И. Получение низкотемпературной формы пиросиликата самария из соосажденной шихты // Стекло, ситаллы и силикаты. – Минск: Выш.школа, 1980. – Вып.9. – С.102–106.

4. Черчес Х.А., Близнюк Н.И. Получение низкотемпературной формы пиросиликата европия // Стекло, ситаллы и силикаты. – Минск: Выш.школа, 1982. – Вып.11. – С.138–141.

5. А.С.СССР №783250, МКл³ С ОЗ С 3/00. Стекло/Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Михалевич В.Г. – Оп.30.11.1980. Б.И. №44.

6. А.С.СССР №893912, МКл³ С ОЗ С 3/04, С ОЗ С 3/30. Стекло/Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Михалевич В.Г., Козловская Л.В. – Оп.30.12.1981. Б.И. №46.

7. А.С.СССР №981267, МКл³ С ОЗ С 3/12. Стекло/Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Михалевич В.Г. – Оп.17.12.1982. Б.И. №48.

8. Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Михалевич В.Г. О пиросиликатах редкоземельных металлов цериевой группы // 12-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов, № 5. – М.: Наука, 1981. – С.353.

9. Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Михалевич В.Г. Аллюмосиликатные стекла с высокой концентрацией РЗЭ, полученные из соосажденной шихты // Физ. и хим. стекла. – 1982. – Т.8, № 3. – С.353–354.

10. Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Поскребка Т.А., Казак Т.С. Силикаты иттрия из соосажденной шихты // Изв. АН БССР, сер.хим.

наук.-1983.- № 5.- С.11-114.

11. Черчес Х.А., Близнюк Н.И. Получение силикатов редкоземельных металлов и стекол на их основе из соосажденной шихты // Неорганические жаростойкие материалы, их применение и внедрение в народное хозяйство. Тезисы докладов Всесоюзного совещания. Т.1.- Кемерово, 1982.- С.94-95.

12. Черчес Х.А., Близнюк Н.И. Получение силикатов редкоземельных металлов и стекол на их основе из соосажденной шихты // Физико-химические основы технологии жаростойких неорганических материалов. - Кемерово: Кемеровский гос. ун-т, 1983.- С.135- 145.

13. Малашкевич Г.Е., Тадеуш В.Н., Кузнецова В.В., Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Михалевич В.Г., Ржевский М.Б. Физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства стекла системы $SiO_2 - Al_2O_3 - La_2O_3 - Nd_2O_3$ // Журн. прикл. спектроскопии. -1982.- Т.37, вып.2:- С.261-266.

14. Черчес Х.А., Близнюк Н.И., Михалевич В.Г., Малашкевич Г.Е., Кузнецова В.В., Пантелеев В.В., Тадеуш В.Н. Синтез, физико-химические и люминесцентные свойства стекол системы $La_2O_3 - Nd_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ с различным соотношением лантанидов // Тезисы докладов второго Всесоюз. совещ. "Научно-техн. прогресс в производстве стекла", -М.:ВДНХ СССР, 1983.-С.189-190.

15. Черчес Х.А., Близнюк Н.И. Получение силикатов церия из соосажденной шихты // Изв.АН БССР, сер.хим.наук.-1986.- № 1.- С.6-9.

ИВМ

Нина Ивановна Близнюк

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИЛИКАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СТЕКОЛ
ИЗ СОСОАЩЕННЫХ ШИХТ

Подписано в печать 22.12.87. АТ 18392 Формат 60x84^I/16.
Печать офсетная. Усл.печ.л. I,17. Усл.кр.-отт. I,17. Уч.-изл.л. I .

Тираж 100 экз. Заказ 941 . Бесплатно.

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени
технологический институт им.С.М.Кирова.

220630. Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на рстапринте Белорусского ордена Трудового Красного
Знамени технологического института им. С.М.Кирова.

220630, Минск, Свердлова, 13.