

СИНТЕЗ АЛЮМИНАТОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К. Г. АСЛАНЯН, А. К. НАДЖАРЯН и Р. Б. НИКОГОСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 I 1980

Разработан метод синтеза алюминатов редкоземельных элементов взаимодействием расплавленных хлоридных систем $KAlCl_4-K_3LaCl_6$, $KAlCl_4-K_3NdCl_6$ и $KAlCl_4-K_3GdCl_6$ в токе газообразного кислорода при $920-1000^\circ$ и мольном отношении $KAlCl_4 : K_3LnCl_6 = 1$. Синтезированы моноалюминаты РЗЭ $LaAlO_3$, $NdAlO_3$ и $GdAlO_3$, идентифицированные рентгенометрическим, кристаллооптическим и химическим методами.

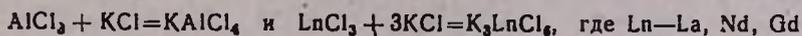
Разработанный метод прост в осуществлении и дает возможность получить алюминаты указанных РЗЭ с заданными размерами кристаллов в пределах от 1—2 до 25—30 мкм.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 13.

Алюминаты редкоземельных элементов отличаются высокой термостойкостью, большой твердостью, химической стойкостью и высокими значениями показателей светопреломления. Благодаря указанным свойствам алюминаты РЗЭ применяются в оптическом приборостроении [1, 2], радиокерамической и полупроводниковой технике [3, 4].

В литературе [5, 6] описан способ получения алюминатов РЗЭ термообработкой окислов при $1600-1700^\circ$. Известны также другие способы, включающие совместное осаждение гидроокисей с дальнейшим разложением твердого продукта реакции [7—9] или выпариванием соответствующих солей с последующим прокаливанием осадка [10—12].

Нами разработан способ получения алюминатов РЗЭ взаимодействия в присутствии кислорода хлоридных расплавов, состоящих из $AlCl_3$ и одного из хлоридов: $LaCl_3$, $NdCl_3$, $GdCl_3$. Для снижения давления паров и повышения термической устойчивости расплавов безводные хлориды предварительно расплавлялись с KCl при $750-850^\circ$ с образованием труднолетучих комплексных соединений по реакции

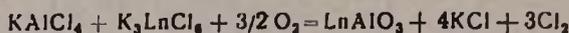


Полученные соединения плавятся при следующих температурах: $KAlCl_4 - 182$, $K_3LaCl_6 - 625$, $K_3NdCl_6 - 690$, $K_3GdCl_6 - 825^\circ$.

Для получения мономинеральных осадков алюминатов лантана, неодима и гадолиния хлоралюминат калия смешивался с хлорлантаноидом калия при мольном отношении $KAlCl_4 : K_3LnCl_6 = 1$, и полученная смесь расплавлялась в реакторе в токе сухого азота. В связи с высокой агрессивностью реакционной смеси для проведения экспериментов применялся реактор, изготовленный из спеченного корунда.

Реакционная смесь нагревалась до заданной температуры, после чего прекращалась подача азота и в течение 50 мин, пропускался кислород (расход 8—16 л/ч на 100 г смеси), высушенный над $CaCl_2$ и поступающий непосредственно в расплав через корундовую трубку. Кислород подается в количестве около 150% стехиометрической нормы, т. к. некоторая его часть удаляется из реакционной смеси в результате частичного взаимодействия с хлоридным расплавом.

При этом в расплаве протекает реакция



После завершения реакции полученная смесь охлаждается, образующийся алюминат РЗЭ отмывается от KCl дистиллированной водой и сушится. Степень протекания реакции определяется измерением количества выделившегося хлора, а также определением состава и количества образующегося продукта.

Было изучено влияние температуры и скорости подачи кислорода на скорость образования, структурные характеристики и размеры частиц образующихся фаз. Процесс образования алюминатов РЗЭ исследован в интервале температур 920—1000° через каждые 20°. Полученные продукты исследовались рентгенометрическим, кристаллооптическим и химическим методами.

Таблица 1

Зависимость количества образовавшегося алюмината РЗЭ от температуры и расхода кислорода при продолжительности процесса 50 мин

Состав исходного расплава	Температура, °С	Скорость образования алюмината РЗЭ (мг/мин) при расходе кислорода	
		8 л/ч	16 л/ч
$KAlCl_4 - K_3LaCl_6$	920	26,6	47,7
	940	43,4	76,2
	960	60,1	99,3
	980	75,7	120,5
	1000	87,8	135,1
$KAlCl_4 - K_3NdCl_6$	920	20,1	44,8
	940	38,8	70,6
	960	53,2	94,5
	980	67,6	112,2
	1000	74,1	123,0
$KAlCl_4 - K_3GdCl_6$	920	17,4	40,7
	940	33,3	65,5
	960	45,9	88,1
	980	53,1	102,4
	1000	56,9	108,9

Данные табл. 1 показывают, что с повышением температуры процесса от 920 до 1000° для всех трех изученных составов расплава $\text{KAlCl}_4\text{—K}_2\text{LaCl}_6$, $\text{KAlCl}_4\text{—K}_2\text{NdCl}_6$ и $\text{KAlCl}_4\text{—K}_2\text{GdCl}_6$ скорость реакции возрастает примерно в 3 раза, а с увеличением скорости подачи кислорода от 8 до 16 л/ч на 100 г смеси — в 1,5–2 раза. С повышением температуры процесса происходит также увеличение размеров кристаллов алюминатов РЗЭ от 1–2 до 25–30 мкм.

Рентгеновское исследование показало, что в результате реакции образуются соответственно моноалюминаты лантана, неодима и гадолиния (рис.) рентгеновские характеристики которых хорошо совпадают с данными [13]. Указанные алюминаты РЗЭ кристаллизуются в кубической сингонии со структурой типа перовскита. При микроскопическом исследовании было установлено, что полученные алюминаты РЗЭ представлены изотропными кубическими кристаллами с высокими показателями светопреломления, что весьма характерно для алюминатов РЗЭ. Данные химического анализа, показатели светопреломления и плотности полученных алюминатов РЗЭ приводятся в табл. 2.

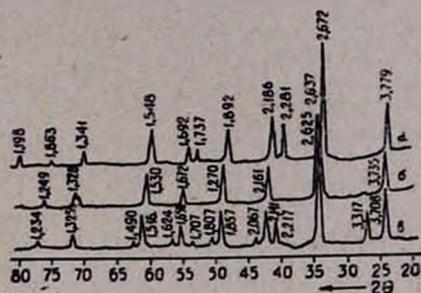


Рис. Дифрактограммы моноалюминатов РЗЭ: а — GdAlO_3 , б — NdAlO_3 , в — LaAlO_3 .

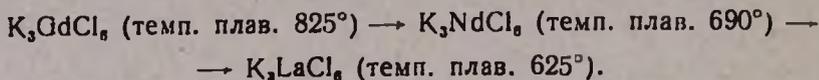
Таблица 2
Значения плотности, показателей преломления
и химических анализов алюминатов РЗЭ

Вещество	Плотность, г/см ³	Показатель преломле- ния	Результаты химиче- ского анализа, %	
			Al_2O_3	Ln_2O_3
LaAlO_3	5,84	1,98	23,91	76,08
NdAlO_3	6,90	2,012	23,38	76,54
GdAlO_3	7,05	2,025	21,96	78,02

На основании полученных данных процесс образования алюминатов РЗЭ в изученных условиях в общих чертах можно представить следующим образом. При нагревании хлоридного расплава до определенной температуры протекает диффузия составных частей расплава к поверхности пузырьков кислорода, во многих точках расплава образуются ассоциации комплексных ионов, состоящих из ионов кислорода, алюминия и РЗЭ. Они существуют кратковременно, распадаясь и вновь возникая в различных точках расплава. С повышением температуры наиболее устойчивые из них становятся центрами кристаллизации, и происходит рост

кристаллов. При этом активные комплексные ионы и, возможно, другие компоненты расплава скорее попадают на поверхность растущего кристалла, чем образуют новые, самостоятельные зародыши, и, таким образом, практически прекращается дальнейшее образование новых центров кристаллизации. В пользу такого механизма свидетельствует тот факт, что полученные алюминаты РЗЭ при данной температуре достаточно монодисперсны.

Из данных табл. 1 следует также, что скорость реакции расплавов возрастает в ряду:



Здесь, очевидно, важную роль играет вязкость расплавленной среды. При одинаковых условиях расплавы с низкой температурой плавления обладают пониженной вязкостью, что способствует ускорению диффузионных процессов, в результате чего увеличивается скорость образования алюминатов РЗЭ.

Разработанный метод прост в осуществлении и дает возможность получить алюминаты РЗЭ заданного гранулометрического состава в пределах от 1—2 до 25—30 мкм с одновременной регенерацией хлора из хлоридных расплавов. Регенерированный хлор может быть использован для хлорирования исходных окислов с получением чистых хлоридов металлов.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՑ ՀՈՂԵՐԻ ԱՆՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Կ. Գ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ա. Կ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ռ. Բ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ

Մշակվել է մի քանի հազվագյուտ հողերի ալյումինատների ստացման եղանակ $\text{KAlCl}_4\text{—K}_3\text{LaCl}_6$, $\text{KAlCl}_4\text{—K}_3\text{NdCl}_6$, $\text{KAlCl}_4\text{—K}_3\text{GdCl}_6$ քլորիդային հալոցքների «այրման» ճանապարհով թթվածնի հոսքում, $920\text{—}1000^\circ$ շերմաստիճանում և $\text{KAlCl}_4:\text{K}_3\text{LnCl}_6 = 1$ մոլ. հարաբերության դեպքում:

Սինթեզվել են հետևյալ հազվագյուտ հողերի մոնոալյումինատները՝ LaAlO_3 , NdAlO_3 և GdAlO_3 , որոնք ուսումնասիրվել են ռենտգենոմետրիկ, բյուրեղաօպտիկական և քիմիական եղանակներով:

Եղանակը բավականին պարզ է և հնարավորություն է տալիս ստանալ հազվագյուտ հողերի ալյումինատներ, որոնց բյուրեղների մեծությունը հնարավոր է կարգավորել 1—2-ից մինչև 25—30 միկրոնի սահմաններում:

SYNTHESIS OF SOME RARE-EARTH METAL ALUMINATES

K. G. ASLANIAN, A. K. NAJARIAN and R. B. NIKOSSIAN

A method of preparation of rare-earth metal aluminates has been proposed consisting in the "burning" of fused chloride systems $\text{KAlCl}_4\text{—}$

K_3LaCl_6 , $KAlCl_4-K_3NdCl_6$, and $KAlCl_4-K_3GdCl_6$ in a stream of oxygen in a temperature range of 920–1000°C and a mol. ratio of $KAlCl_4:K_3LnCl_6=1$. The following monoaluminates of rare-earth elements have been prepared: $LaAlO_3$, $NaAlO_3$, and $GdAlO_3$, which have been identified by X-ray, crystalloptical and chemical methods.

This method has been found to be simple in handling and renders possible to prepare in the aluminates in question with crystal dementions ranging from 1–2 up to 25–30 microns.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. А. Арсеньев, К. Э. Бинерт, ЖПС, 17, 1087 (1972).
2. И. А. Бондарь, В. И. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 785.
3. Л. П. Морозв, Е. С. Лукин, Т. В. Ефимовская, А. В. Смоля, Стекло и керамика, № 8, 28 (1978).
4. Х. С. Багдасаров, Г. А. Богомолова, М. М. Гриценко, А. А. Каминский, Кристаллография, 17, 415 (1972).
5. Н. А. Година, Э. К. Келер, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 24.
6. E. Fritzsche, T. Tensmeyer, Journ. Amer. Ceram. Soc., 50, 167 (1967).
7. F. Aldred, A. White, Trans. Brit. Ceram. Soc., 58, 200 (1960).
8. П. П. Будников, В. И. Кушаковский, В. С. Белванцев, ДАН СССР, 165, 1075 (1965).
9. К. И. Портной, Н. И. Тимофеева, Изв. АН СССР, неорг. матер, 1, 1598 (1965).
10. С. Г. Тресвятский, В. И. Кушаковский, В. С. Белванцев, Атомная энергетика, 9, 219 (1960).
11. Т. П. Майдукова, Л. С. Волощина, в сб. «Методы получ. материалов для электронной техники», Харьков, 1976, стр. 56.
12. Н. А. Торопов, И. А. Бондарь, А. Н. Лазарев, Ю. И. Смолин, Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги, Изд. «Наука», 1971, стр. 52.
13. Американская рентгенометрическая картотека JCPOS, 1973.

