

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$

Т. Н. Светлякова

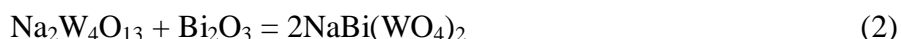
Институт геологии и минералогии СО РАН г. Новосибирск, svetlyakovatn@gmail.com

Механохимия изучает физико-химические процессы, стимулированные механическим воздействием на твердые вещества или изменяющие свою скорость в результате предварительной механической активации (МА) исходных компонентов. В большинстве случаев МА материалы становятся более реакционно-способными, поскольку совместно с измельчением и пластической деформацией веществ ускоряются процессы массопереноса, и происходит эффективное смешение компонентов на атомном уровне. Это позволяет использовать МА для направленного синтеза известных материалов в качестве безотжиговой альтернативы традиционным термическим методам либо проводить предварительную механическую обработку исходных компонентов перед термической обработкой [Зырянов, 2008].

В настоящей работе проведены исследования влияния МА на твердофазный синтез соединений $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ (Т плавления = 935 °С) и $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ (Т плавления = 1190 °С).

$\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ привлекает внимание как матрица для редкоземельных лазерных материалов [Громов, 2009]. Кроме того кристаллы $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ обладают высокой плотностью и радиационной стойкостью, что представляет интерес для квантовой электроники, акустооптики и физики высоких энергий [Заднепровский, 2007].

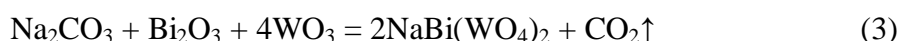
Известно несколько способов получения $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$. Так в работе [Volkov, 2002] синтез этого поликристаллического соединения осуществляли в две стадии по следующим реакциям:



Для получения промежуточного соединения $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ стехиометрическую смесь исходных компонентов таблетировали и отжигали при 760 °С в течение 70–100 ч. На второй стадии этот промежуточный продукт смешивали с Bi_2O_3 , таблетировали и отжигали при 860 °С в течение 100 ч. Очевидно, что синтез $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ по данному способу длительный и трудоемкий [Громов, 2009], и, кроме того, требует специальной аппаратуры для таблетирования порошков.

С целью повышения скорости твердофазных реакций был исследован синтез $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ прокалкой различных стехиометрических смесей исходных реагентов Bi_2O_3 , WO_3 и Na_2WO_4 при температуре 850 °С [Громов, 2009]. Разработанная технология позволила снизить время спекания исходных веществ с 170–200 ч. до 9 ч. и исключить технологическую операцию прессования исходных компонентов.

В наших экспериментах по МА была использована программируемая лабораторная планетарная монмельница Fritsch Pulverisette-6 (рис. 1). Применялись фурнитурные из нитрида кремния Si_3N_4 (барабан: диаметр 6.6 см, объем 80 мл; шары: 30 шт, радиус 0.5 см) и нержавеющей стали (барабан: диаметр 10.0 см, объем 500 мл, шары: 110 шт, радиус 0.5 см). В качестве исходных компонентов для получения соединения $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ использовали реактивы Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , WO_3 (все марки «ос.ч.»). Синтез осуществляли по реакции:



Результаты каждого этапа механической обработки (табл. 1) прослеживали по данным рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 2). Так на РФА гомогенизированной смеси

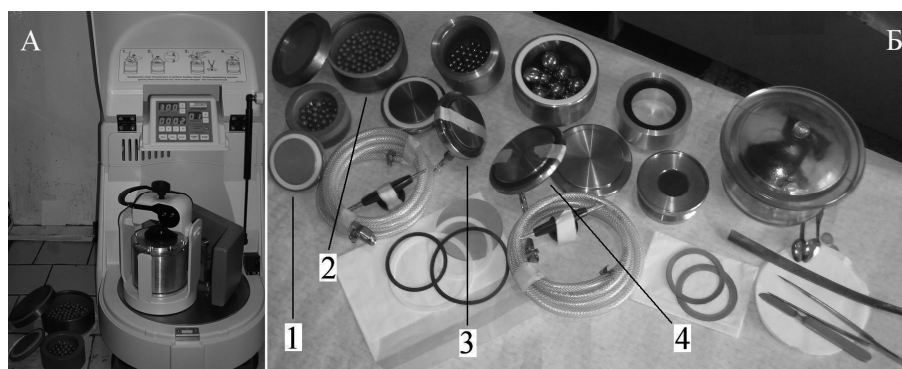


Рис. 1. Экспериментальное оборудование для МА: (А) – планетарная монмельница «Fritsch Pulverisette-6»; (Б): 1 – силиконовая фурнитура (число шаров N = 30, радиус R = 0.5 см); 2, 4 – нержавеющая сталь (N = 110, R = 0.5 см; N = 10, R = 1.5 см); 3 – карбид вольфрама (N = 50, R = 0.5 см).

Таблица 1

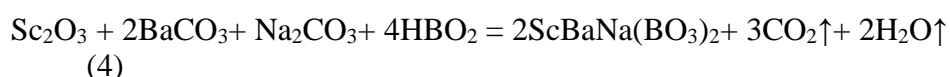
Режимы механической обработки исходных порошковых смесей

| Стадия процесса МА | №, пп | Число оборотов, об/мин | Время обработки, мин | Число реверсов | Общее время, мин |
|----------------------------|-------|------------------------|----------------------|----------------|------------------|
| «гомогенизация» | 1 | 100 | 4 | 1 | 8 |
| | 2 | 140 | 7 | 1 | 14 |
| | 3 | 210 | 7 | 1 | 14 |
| «измельчение»+ «активация» | 4 | 280 | 7 | 1 | 14 |
| | 5 | 350 | 7 | 1 | 14 |
| | 6 | 420 | 7 | 1 | 14 |
| | 7 | 490 | 5 | 1 | 10 |
| | 8 | 560 | 3 | 1 | 6 |
| 9 | 600 | 2 | 1 | 4 | |
| Суммарное время обработки | – | – | 49 | – | 98 |

присутствуют рефлексы исходных веществ WO_3 , Vi_2O_3 и Na_2CO_3 (рис. 2а). После МА смеси фиксируется появление искомого соединения $NaBi(WO_4)_2$ с рефлексами исходных реагентов в виде примеси (рис. 2б). Последнее свидетельствует о том, что реакция не прошла до конца.

Для завершения синтеза целевого продукта МА смесь отжигали в течение 2 ч последовательно при температурах 300, 500 и 700 °С (рис. 2в, г, д). Как видно из рисунка соединение $NaBi(WO_4)_2$ в чистом виде было получено при температуре 500 °С (рис. 2г). Рентгенограмма образца после отжига при 700 °С (рис. 2д) идентична предыдущей, что свидетельствует о завершенности твердофазной реакции уже при 500 °С. На рис. 2е в качестве эталона приведена порошковая рентгенограмма кристаллов $NaBi(WO_4)_2$ [Karek, 2009]. Таким образом, метод МА позволяет снизить температуру синтеза соединения $NaBi(WO_4)_2$ с 850 °С до 500 °С и сократить длительность процесса с 9 ч до 2 ч.

Соединение $ScBaNa(BO_3)_2$ было обнаружено в ходе экспериментов по исследованию фазообразования в системе $BaB_2O_4 - Na_2B_2O_4$ [Светлякова, 2009]. Образцы $ScBaNa(BO_3)_2$ готовили методом твердофазного синтеза в две стадии. На первой стадии при температуре 800 °С в течение 16 часов происходило обезвоживание исходной шихты, состоящей из Sc_2O_3 , $BaCO_3$, Na_2CO_3 и HBO_2 (все марки «ос.ч.»), и удаление CO_2 по реакции:



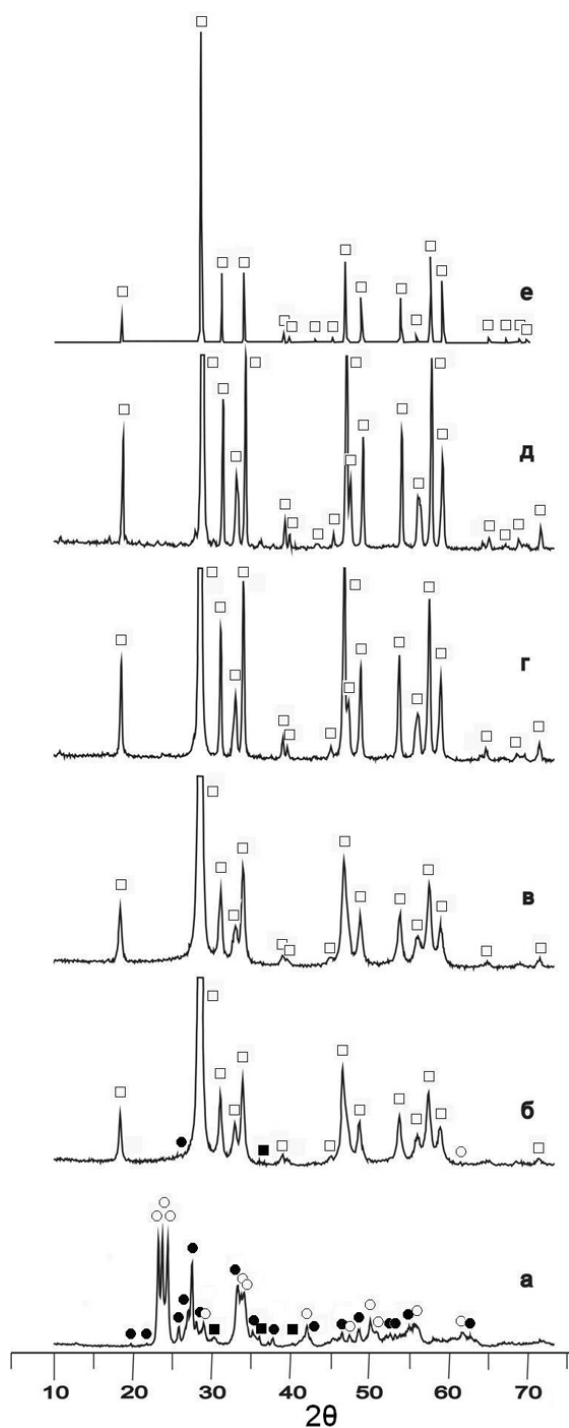


Рис. 2. РФА синтезированного методом МА соединения $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$: а) гомогенизированная смесь; б) активированная смесь; в) активированная смесь после отжига при $300\text{ }^\circ\text{C}$; г) активированная смесь после отжига при $500\text{ }^\circ\text{C}$; д) активированная смесь после отжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$; е) РФА $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ по [Karek, 2009]. (● – Bi_2O_3 , PDF:71-2247; ○ – WO_3 , PDF:83-949; ■ – Na_2CO_3 , PDF:77-2082; □ – $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$)

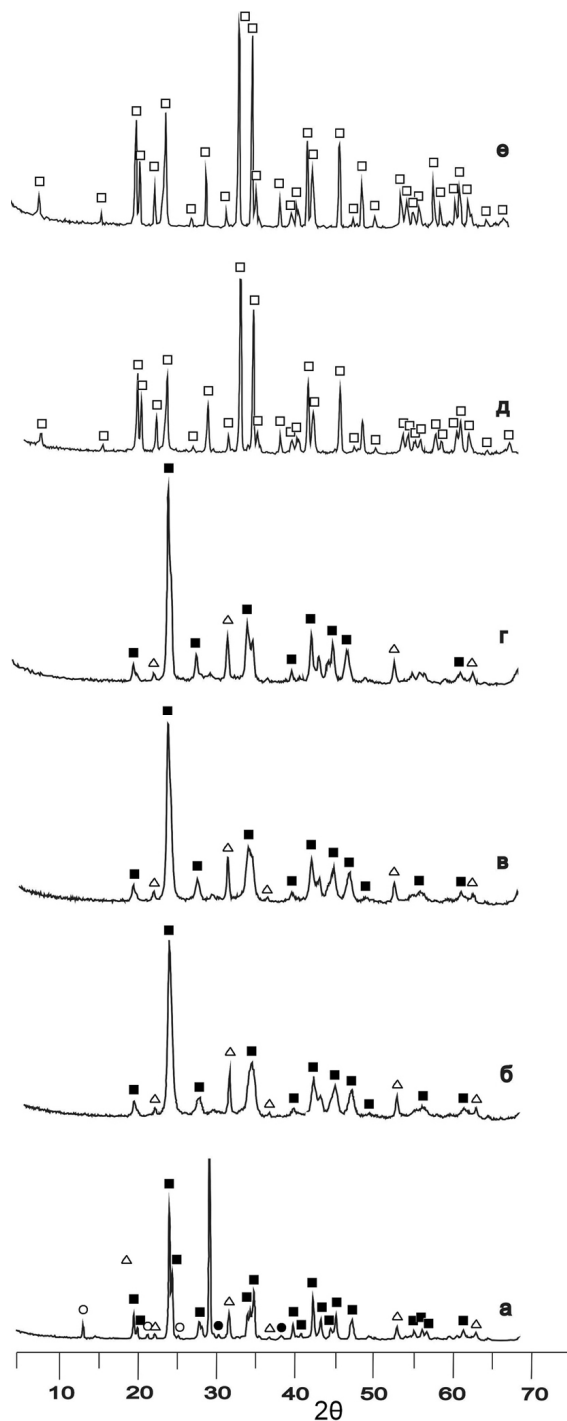


Рис. 3. РФА синтезированного методом МА соединения $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$: а) гомогенизированная смесь; б) активированная смесь; в) активированная смесь после отжига при $300\text{ }^\circ\text{C}$; г) активированная смесь после отжига при $500\text{ }^\circ\text{C}$; д) активированная смесь после отжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$; е) РФА соединения, полученного методом двухстадийного твердофазного синтеза. (Δ – Sc_2O_3 , PDF:84-1880; ● – Na_2CO_3 , PDF:18-1208; ○ – HBO_3 , PDF:22-1109; ■ – Ba_2CO_3 , PDF:45-1471; □ – $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$)

Длительность процесса контролировали гравиметрически по потере массы смеси. На второй стадии экспериментально определили температуру отжига и время выдержки ($t^{\circ} = 1000^{\circ}\text{C}$, 2–3 суток). Критерием завершенности процесса являлось отсутствие примесных фаз на рентгенограмме синтезированного ортобората. Температурную обработку на обеих стадиях чередовали с тщательной перешихтовкой промежуточных продуктов реакции.

Результаты РФА образцов, полученных методами МА (табл. 1) и отжига при различных температурах, показаны на рис. 3. Рентгенограмма гомогенизированной смеси (рис. 3а) соответствует рефлексам исходных реагентов. После активации (рис. 3б) на рентгенограмме исчезают некоторые рефлексы, что дает основание предположить о начале твердофазной реакции. При отжиге активированной смеси при 300 и 500 $^{\circ}\text{C}$ не наблюдается полного протекания синтеза. Соединение $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ в чистом виде получили при температуре 700 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 3д). В качестве эталона $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ использовали рентгенограмму монокристаллов соединения [Seryotkin Y., 2009] (рис. 3е). Проведение МА позволяет снизить температуру синтеза $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ с 1000 до 700 $^{\circ}\text{C}$ и уменьшить время процесса с 3 суток до 2 ч.

Таким образом, по результатам экспериментальных данных показана целесообразность проведения твердофазных реакций с предварительной механохимической обработкой исходной шихты. Это позволяет значительно снизить температуру и сократить время синтеза соединений.

Литература

Громов О. Г., Кузьмин А. П., Усманов Р. М., Кунишина Г. Б., Локишин Э. П. Твердофазный синтез натрий-висмутового вольфрамата $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 7. С. 1064–1067.

Заднепровский Б. И., Козлов В. А., Моисеева Л. Н., Нефедов В. А., Теркулов А. Р. Черенковские кристаллы $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2:\text{In}$ для электромагнитной калориметрии // Краткие сообщения по физике. 2007. № 7. 2007. С. 19–25.

Зырянов В. В. Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии. 2008. Т. 77. Вып. 2. С. 107–137.

Светлякова Т. Н., Кононова Н. Г., Кох А. Е., Кох К. А., Пальчик Н. А. Исследование фазообразования в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--NaBO}_2\text{--MBO}_3$ ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Y}$) и новый ортоборат $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ // Ж. Неорг. Химии (в печати)

Karek A., Boudellioua A., Lebbou K., Brenier A., Boulon G. Structural and spectroscopic of the double tungstate $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ crystals doped with Yb^{3+} and grown by the micro-pulling down technique // Physics Procedia. 2009. Vol. 2. Iss. 2. P. 497–500.

Seryotkin Y., Bakakin V., Kokh A., Kononova G., Svetlyakova T., Kokh K., Drebuschak T. Synthesis and crystal structure of new layered $\text{BaNaSc}(\text{BO}_3)_2$ and $\text{BaNaY}(\text{BO}_3)_2$ orthoborates // Journal of Cryst. Growth (в печати).

Volkov V., Rico M., Mendez-Blas A., Zaldo C. Preparation and properties of disordered $\text{NaBi}(\text{XO}_4)_2$, $\text{X}=\text{W}$ or Mo , crystals doped with rare earths // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2002. Vol. 63. Iss. 1. P. 95–105.