

Научная статья
УДК 546.64:546.832:54.31:53.091
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.009

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГАФНАТА ИТТРИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Олег Алексеевич Кузьменков¹, Александр Михайлович Калинин²

^{1,2}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*oleg.kuzmenkov@list.ru*

²*a.kalinkin@ksc.ru*

Аннотация

Изучены процессы, протекающие в ходе синтеза гафната иттрия $Y_2Hf_2O_7$ твердофазным методом с применением механоактивации. Механоактивация стехиометрической смеси оксидов иттрия и гафния проводилась в лабораторной планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40 g в течение 10 мин. По данным ИК-спектроскопии установлено протекание процессов гидратации и карбонизации образцов в ходе механоактивации за счет поглощения влаги и углекислого газа воздуха. Установлена температура дегидратации и декарбонизации при термообработке механоактивированной смеси оксидов. С помощью рентгенофазового анализа показано, что при прокаливании механоактивированной смеси оксидов образуется $Y_2Hf_2O_7$ со структурой флюорита. По методу Шеррера были рассчитаны размеры кристаллитов гафната иттрия, которые составили 22 и 94 нм для образцов, прокаленных в течение 3 часов при температуре 1100 и 1200 °С соответственно.

Ключевые слова:

гафнат иттрия, твердофазный синтез, механоактивация, нанокристаллическое состояние

Для цитирования:

Кузьменков О. А., Калинин А. М. Твердофазный синтез нанокристаллического гафната иттрия с применением механоактивации // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 50–55. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.009.

Original article

SOLID-PHASE SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE YTTRIUM HAFNATE USING MECHANICAL ACTIVATION

Oleg A. Kuzmenkov¹, Aleksandr M. Kalinkin²

^{1,2}*Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*oleg.kuzmenkov@list.ru*

²*a.kalinkin@ksc.ru*

Abstract

The processes occurring during the synthesis of yttrium hafnate $Y_2Hf_2O_7$ by solid-phase method using mechanical activation were studied. Mechanoactivation of stoichiometric mixture of yttrium and hafnium oxides was carried out in a laboratory planetary mill AGO-2 at a centrifugal factor of 40 g for 10 min. According to infrared spectroscopy data the processes of hydration and carbonization of samples during mechanical activation due to the absorption of moisture and air carbon dioxide were established. The temperature of dehydration and decarbonization during heat treatment of mechanoactivated oxide mixture was determined. X-ray phase analysis showed that the calcination of mechanoactivated oxide mixture produced $Y_2Hf_2O_7$ with fluorite structure. The sizes of yttrium hafnate crystallites were calculated using the Scherrer method and were 22 and 94 nm for samples calcined at 1100 and 1200 °C for 3 h, respectively.

Keywords:

yttrium hafnate, solid-phase synthesis, mechanical activation, nanocrystalline state

For citation:

Kuzmenkov O. A., Kalinkin A. M. Solid-phase synthesis of nanocrystalline yttrium hafnate using mechanical activation // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 50–55. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.009.

Двойные оксиды с формулой $A_2B_2O_7$ (где A — четырехвалентный, а B — трехвалентный элементы) активно изучаются в последние годы вследствие особенностей их структуры и многообразия различных областей применения. Структура указанных соединений чаще всего относится к пространственной группе $Fd\bar{3}m$ (структура пироклора), а также к $Fm\bar{3}m$ (дефектный флюорит) [1]. Соединения такого типа могут служить перспективными материалами для получения твердооксидных топливных элементов, диэлектрических материалов, термобарьерных покрытий, прозрачной керамики, катализаторов, а также в качестве веществ для иммобилизации радиоактивных отходов [1–8]. В частности, прозрачная керамика на основе $Y_2Hf_2O_7$ перспективна в области высокоэнергетической ядерной медицины, такой как компьютерная томография (КТ) и позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) [1]. В работе [3] авторами был получен гафнат иттрия $Y_2Hf_2O_7$ методом твердофазного синтеза с применением механоактивации (МА), которая проводилась в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette (P5) в течение 5 часов. В эксперименте по МА использовали барабаны и шары, изготовленные из карбида вольфрама, при этом соотношение вещество : шары составляло 1:10. По данным просвечивающей электронной микроскопии, средний размер кристаллитов $Y_2Hf_2O_7$ с структурой дефектного флюорита после механоактивации и термообработки при 1450 °C в течение 30 мин составил 50 нм [3]. В настоящем исследовании использована центробежно-планетарная мельница АГО-2, которая по сравнению с Fritsch Pulverisette (P5) более эффективна как механоактиватор, что позволяет проводить МА в более короткие сроки.

В продолжение ранее проведенных исследований по твердофазному синтезу цирконатов РЗЭ [9–12] целью данной работы является получение нанокристаллического гафната иттрия $Y_2Hf_2O_7$ с применением МА смеси оксидов иттрия и гафния в центробежно-планетарной мельнице АГО-2.

Оксиды иттрия и гафния получали из шестиводного нитрата иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ «х.ч» и восьмиводного оксихлорида гафния $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ «х.ч.» соответственно путем осаждения гидроксидов из растворов солей аммиаком с последующей прокалкой при температуре 1000 °C в течение 3 часов. МА стехиометрической смеси оксидов проводили на лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40 g в течение 10 мин с учетом результатов предыдущих работ по синтезу цирконатов РЗЭ [9–12]. Эксперимент по МА проводили с использованием стальных барабанов и стальных шаров диаметром 8 мм, при соотношении загрузка : шары 1:20. Для минимизации намола проводили футеровку барабанов и шаров стехиометрической смесью оксидов иттрия и гафния. С целью обеспечения гомогенности смеси через каждую минуту МА мельницу выключали, а порошок в барабане перемешивали шпателем. Исходную смесь оксидов готовили механической обработкой в мельнице АГО-2 соответствующих количеств Y_2O_3 и HfO_2 в течение 30 с при центробежном факторе 20 g. Для завершения процесса образования сложного оксида все смеси прокалывались в электропечи SNOL 6,7/1300 при различных температурах в интервале от 600 до 1400 °C в течение 3 часов. ИК-спектры снимали на спектрометре Nicolet 6700 с использованием таблетированного бромида калия. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (Cu-K α -излучение). Съемку рентгенограмм вели с шагом 0,02° (2 θ). Время накопления сигнала в точке составляло 1 с.

В ИК-спектрах механоактивированной смеси оксидов, прокаленной при различных температурах (не приведены), полоса при ~ 3420 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям гидроксидных групп, что объясняется поглощением смесью оксидов атмосферной влаги при МА. Эта полоса присутствует только в спектрах образцов, прокаленных до 1000 °C. В ходе МА происходит также хемосорбция атмосферного углекислого газа, о чем свидетельствует появление в спектрах двойной полосы поглощения при 1400–1500 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям карбонатной группы. Согласно полученным данным, декарбонизация образцов достигается при температуре прокалывания 1100 °C и выше.

Результаты РФА смеси оксидов после МА и прокалывания при различных температурах представлены на рис. 1. Кристаллизация $Y_2Hf_2O_7$ со структурой флюорита происходит при температурах прокалывания 1100 °C и выше, о чем свидетельствует появление в рентгенограммах характерных пиков (111), (200), (220) и (311) [13]. В рентгенограммах образцов, прокаленных при более низких температурах, помимо пиков $Y_2Hf_2O_7$, также присутствуют пики непрореагировавшего оксида гафния.

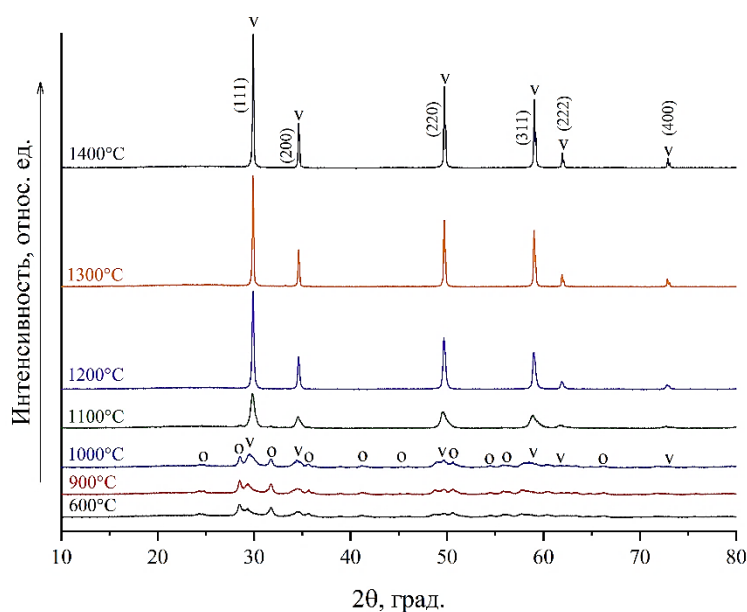


Рис. 1. Рентгенограммы механоактивированной смеси оксидов иттрия и гафния после термической обработки в течение 3 часов при различных температурах. Обозначение твердых фаз: v — рефлексы $Y_2Hf_2O_7$ куб. (PDF № 24-1406), o — рефлексы HfO_2 монокл. (PDF № 43-1017)

Эффект применения МА можно проиллюстрировать сравнением результатов РФА исходной и МА смесей оксидов, которые были прокалены при одинаковой температуре (1400 °C). Из представленных на рис. 2 рентгенограмм видно, что, в отличие от прокаленной МА-смеси (100 % $Y_2Hf_2O_7$), в случае исходной смеси, помимо гафната иттрия, в заметных количествах присутствуют непрореагировавшие оксиды иттрия и гафния.

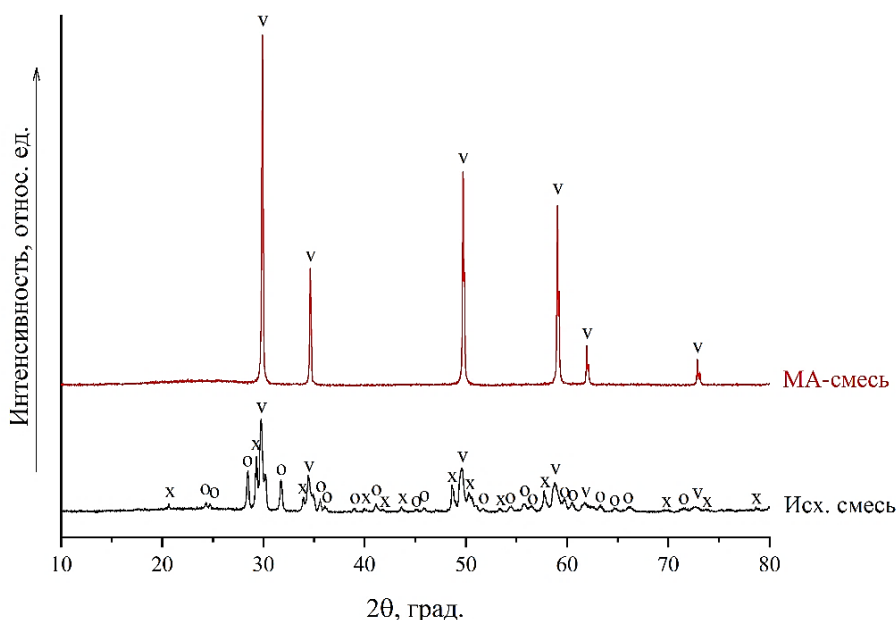


Рис. 2. Рентгенограммы МА и исходной смесей оксидов иттрия и гафния, прокаленных при температуре 1400 °C в течение 3 часов. Обозначения твердых фаз: v — рефлексы $Y_2Hf_2O_7$ куб. (PDF № 24-1406), o — рефлексы HfO_2 монокл. (PDF № 43-1017), x — Y_2O_3 куб. (PDF № 72-927)

Для оценки средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) гафната иттрия по уширению дифракционных пиков (см. рис. 1) был применен метод Шеррера [14]. Результаты расчетов представлены на рис. 3. Как видно из данных (рис. 3), размеры ОКР образцов, прокаленных до температуры 1200 °С, лежат в нанометровом диапазоне. При термообработке при 1300 °С в результате интенсивного спекания порошок становится микрокристаллическим.

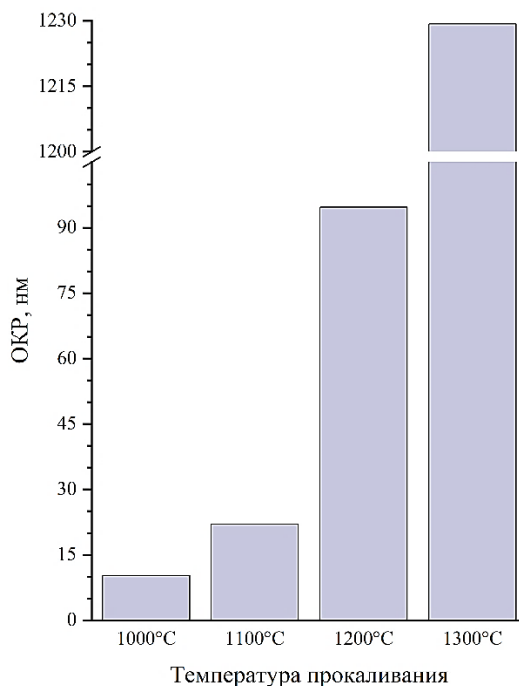


Рис. 3. Размеры ОКР МА-смеси оксидов, прокаленной при различных температурах в течение 3 часов

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Синтезирован нанокристаллический гафнат иттрия $Y_2Hf_2O_7$ твердофазным методом с применением предварительной МА смеси оксидов иттрия и гафния в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 мин, что более чем на порядок меньше, чем в аналогичном синтезе с использованием планетарной мельницы Fritsch Pulverisette (P5) [3]. С применением данных ИК-спектроскопии показано, что смесь оксидов металлов гидратируется и карбонизируется в процессе МА, реагируя с влагой и углекислым газом воздуха. Полная дегидратация и декарбонизация достигается в ходе прокаливания МА-смеси при температуре 1100 °С в течение 3 часов.

Прокаливание МА-смеси при температурах 1100–1200 °С в течение 3 часов позволяет получить монофазный гафнат иттрия $Y_2Hf_2O_7$ со структурой флюорита с размером кристаллитов 22–94 нм.

Список источников

1. Fabrication of transparent $Y_2Hf_2O_7$ ceramics via vacuum sintering / G. Zhou [et al.] // Opt. Mater. 2013. Vol. 35, Issue 4. P. 774–777.
2. Hot pressing of gadolinium zirconate pyrochlore / U. Brykała [et al.] // Ceram. Int. 2015. Vol. 41, Issue 2, Part A. P. 2015–2021.
3. Karthick G., Karati A., Murty B. S. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_2Ti_2O_7$, $Y_2Zr_2O_7$, $Y_2Hf_2O_7$ with exceptional hardness by reverse co-precipitation technique // J. Alloys Compd. 2020. Vol. 837. P. 155491.
4. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of $La_2Zr_2O_7$ compounds // Ceram. Int. 2016. Vol. 42, Issue 1, Part B. P. 1197–1209.

5. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. P. 5949–5971.
6. Electrical conductivity of defect fluorite-type $(Gd_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$ solid solutions / Z. G. Liu [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 490, Issues 1–2 P. 277–281.
7. Sivakumar S., Praveen K., Shanmugavelayutham G. Preparation and thermophysical properties of plasma sprayed lanthanum zirconate // *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 204. P. 67–71.
8. Srinivasulu K., Manisha Vidyavathy S. Effect of different calcination techniques on the morphology and powder flowability characteristics of rare-earth Zirconates ($Re_2Zr_2O_7$; Re = La, Gd, Nd, Y) synthesized by solid-state high-energy milling process // *J. Ceramic Process Res.* 2019. Vol. 20. No. 1. P. 8–17.
9. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата лантана с применением механоактивации / А. М. Калинин [и др.] // *Журнал общей химии.* 2017. Т. 87, № 10. С. 1597–1604.
10. Калинин А. М., Виноградов В. Ю., Калинин Е. В. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата гадолиния с применением механоактивации // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57, № 2. С. 189–196
11. Синтез нанокристаллического $Yb_4Zr_3O_{12}$ твердофазным способом с применением механоактивации / А. М. Калинин [и др.] // *Журнал общей химии.* 2022. Т. 92, № 6. С. 981–987.
12. Кузьменков О. А., Калинин А. М. Применение механоактивации для синтеза $Y_2Zr_2O_7$ твердофазным способом // *Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. Вып. 6.* 2022. Т. 13, № 1. С. 160–165.
13. Order-disorder phase transformations in quaternary pyrochlore oxide system: Investigated by X-ray diffraction. Transmission electron microscopy and Raman spectroscopic techniques / A. N. Radhakrishnan [et al.] // *J. Sol. St. Chem.* 2009. Vol. 182, Issue 8. P. 2312–2318.
14. Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции / Г. А. Дорофеев [и др.] // *Коллоидный журнал.* 2012. Т. 74, № 6. С. 710–720.

References

1. Zhou G., Wang Z., Zhou B., Zhao Y., Zhang G., Wang S. Fabrication of transparent $Y_2Hf_2O_7$ ceramics via vacuum sintering. *Optical Materials*, 2013, Vol. 35, Issue 4, pp. 774–777.
2. Brykała U., Diduszko R., Jach K., Jagielski J. Hot pressing of gadolinium zirconate pyrochlore. *Ceramics International*, 2015, Vol. 41, Issue 2, Part A, pp. 2015–2021.
3. Karthick G., Karati A., Murty B. S. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_2Ti_2O_7$, $Y_2Zr_2O_7$, $Y_2Hf_2O_7$ with exceptional hardness by reverse co-precipitation technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, Vol. 837, pp. 155491.
4. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of $La_2Zr_2O_7$ compounds. *Ceramics International*, 2016, Vol. 42, Issue 1, Part B, pp. 1197–1209.
5. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *Journal of Applied Physics*, 2004, Vol. 95, P. 5949–5971.
6. Liu Z. G., Ouyang J. H., Zhou Y., Xia X. L. Electrical conductivity of defect fluorite- type $(Gd_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. Vol. 490, Issues 1–2, pp. 277–281.
7. Sivakumar S., Praveen K., Shanmugavelayutham G. Preparation and thermophysical properties of plasma sprayed lanthanum zirconate. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, Vol. 204, pp. 67–71.
8. Srinivasulu K., Manisha Vidyavathy S. Effect of different calcination techniques on the morphology and powder flowability characteristics of rare-earth Zirconates ($Re_2Zr_2O_7$; Re = La, Gd, Nd, Y) synthesized by solid-state high-energy milling process. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2019, Vol. 20, No. 1, pp. 8–17.
9. Kalinkin A. M., Usoltsev A. V., Kalinkina E. V., Nevedomskii V. N., Zalkind O. Tverdofaznyj sintez nanokristallichesko go cirkonata lantana s primeneniem mekhanoaktivacii [A Solid-state synthesis

- of nanocrystalline lanthanum zirconate using mechanical activation]. *Zhurnal obshchej himii* [Russian Journal of General Chemistry], 2017, Vol. 87, No. 10, pp. 2258–2264. (In Russ.).
10. Kalinkin A. M., Vinogradov V. Yu., Kalinkina E. V. Tverdogaznyj sintez nanokristallichesкого цирконата гадолиния с применением механоактивации [Solid-state of nanocrystalline gadolinium zirconate using mechanical activation]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2021, Vol. 57, No. 2, pp. 178–185. (In Russ.).
 11. Kalinkin A. M., Kuz'menkov O. A., Kalinkina E. V., Semushin V. V. Sintez nanokristallichesкого $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ tverdogaznym sposobom s primeneniem mekhanoaktivacii [Mechanically activated solid-state synthesis of nanocrystalline $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$]. *Zhurnal obshchej himii* [Russian Journal of General Chemistry], 2022, Vol. 92, pp. 1056–1061. (In Russ.).
 12. Kuzmenkov O. A., Kalinkin A. M. Primenenie mekhanoaktivacii dlya sinteza $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ tverdogaznym sposobom [Application of mechanical activation for the synthesis of $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by the solid-state method]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Seriya: Tekhnicheskie nauki* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences], 2022, Vol. 13, No. 1, pp. 160–165. (In Russ.).
 13. Radhakrishnan A. N., Prabhakar Rao P., Sibi K. S., Deepa M., Koshy P. Order-disorder phase transformations in quaternary pyrochlore oxide system: Investigated by X-ray diffraction. Transmission electron microscopy and Raman spectroscopic techniques. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, Vol. 182, Issue 8, pp. 2312–2318.
 14. Dorofeev G. A., Streletskii I. V., Povstugar I. V., Protasov A. V., Elsukov E.P. Opredelenie razмеров nanochastich metodami rentgenovskoj difrakcii [Determination of nanoparticle sizes by the X-ray diffraction method]. *Kolloidnyj zhurnal* [Colloid Journal] 2012, Vol. 74, No. 6, pp. 675–685. (In Russ.).

Сведения об авторах

О. А. Кузьменков — аспирант;
А. М. Калинин — доктор химических наук.

Information about the authors

O. A. Kuzmenkov — Graduate Student;
A. M. Kalinkin — Dr. Sc. (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.