

УДК 54.055

## Механически стимулированный низкотемпературный синтез $\text{LiYbO}_2$

М. Д. КОВАЛЕНКО, Г. Р. КАРАГЕДОВ, А. Л. МЫЗЬ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: garik@solid.nsc.ru*

(Поступила 28.04.14; после доработки 28.07.14)

### Аннотация

Предварительная механическая обработка в планетарной мельнице смеси оксида иттрия и карбоната лития интенсифицирует процесс последующего термического синтеза  $\text{LiYbO}_2$  и позволяет снизить температуру полного превращения до  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Синтезированный порошок можно использовать в качестве ускоряющей спекание нитрида алюминия добавки без дополнительного измельчения. При механической обработке смеси образуются агрегаты, которые представляют собой каркас из  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , заполненный карбонатом лития, благодаря чему поверхность соприкосновения реагентов увеличивается. Однако с превышением некоторого предела ускорения, развиваемого в мельнице, каркас уплотняется, наблюдается выдавливание второго компонента. Как следствие, снижается реакционная способность смеси, особенно при замене карбоната лития на гидроксид. В этой связи механическая обработка смеси в тех же экспериментальных условиях нецелесообразна. Полученная осаждением из раствора смесь без механической обработки позволяет осуществлять синтез уже при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** механохимия,  $\text{LiYbO}_2$ , синтез

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной электроники идет по пути замены керамических деталей из оксида алюминия на керамику из  $\text{AlN}$ , которая обладает значительно более высокой теплопроводностью при сравнимых механических и диэлектрических свойствах [1–4]. Ввиду ковалентного характера химических связей в нитриде алюминия его спекание осуществляется лишь при экстремально высоких температурах, поэтому плотные материалы из  $\text{AlN}$  получают с использованием различных добавок, снижающих температуру процесса. Одна из перспективных спекающих добавок –  $\text{LiYbO}_2$ ; ее присутствие обеспечивает появление жидкой фазы уже при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  и заметное объемное уплотнение материала при  $1600\text{--}1650\text{ }^\circ\text{C}$  [5].

Синтезу иттрата лития посвящено несколько работ. Так, в [5] показано, что при обжиге смеси порошков  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  температура образования продукта  $\text{LiYbO}_2$  превышает  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . В работе [6] ту же смесь перемешивали в ступке и обжигали при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, а полученный  $\text{LiYbO}_2$  измельчали в планетарной мельнице в среде метанола. Авторы [7] смешивали порошки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с использованием планетарной мельницы в течение 30 мин, затем прессовали в пластинки и обжигали при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч в воздушной атмосфере. Во всех упомянутых случаях из-за высокой температуры синтеза получался крупнокристаллический продукт, непригодный для использования в качестве добавки без предварительного измельчения. В то же время, как установлено в работе [8], интенсивное измельчение, помимо неже-

лательных загрязнений, способствует разложению иттрата на составляющие оксиды.

Цель данной работы – исследование возможности получения  $\text{LiY}\text{O}_2$  при максимально низкой температуре, чтобы продукт представлял собой высокодисперсный или легкодиспергируемый порошок, эффективный в качестве добавки для спекания алумонитридной керамики.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смеси порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{LiOH}$  квалификации “х. ч.” в количестве 4 г в течение 10 мин обрабатывались в планетарной мельнице АГО-2М в барабанах с керамическими вставками и мелющими телами из  $\text{ZrO}_2$  (диаметр шаров 10 мм, масса шаров 122 г, интервал ускорений 4g–25g). Смеси составлялись в соответствии со стехиометрией для реакций

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 = 2\text{LiY}\text{O}_2 + \text{CO}_2$$

$$2\text{LiOH} + \text{Y}_2\text{O}_3 = 2\text{LiY}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Часть механически обработанной смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  отмывали от карбоната лития водой при комнатной температуре до получения нейтральной реакции промывных вод.

Смесь гидроксидов  $\text{LiOH}$  и  $\text{Y}(\text{OH})_3$  готовили путем растворения порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{LiOH}$  в  $\text{HNO}_3$  (конц.) при нагревании и последующего осаждения продукта аммиаком (массы порошков определены в соответствии со стехиометрией реакции). Полученную суспензию упаривали и сушили на спиртовой горелке до удаления нитрата аммония.

Температурную обработку полученных прекурсоров осуществляли на воздухе в печи сопротивления с нагревательными элементами из  $\text{SiC}$  и точностью регулировки температуры  $\pm 5^\circ$ . Рентгеновские исследования порошков проводили на дифрактометре ДРОН-4 ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, графитовый монохроматор). Степень превращения реагентов определяли с использованием программы PowderCell 2.4 с нормализацией по массе и функции “псевдо-Фойгт-1” для описания дифракционных пиков.

Удельные площади поверхности порошковых образцов определяли на приборе Thermo-sorb TPD 1200 методом БЭТ с тепловой десорбцией азота. Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе Hitachi TM-1000.

Спекание  $\text{AlN}$  (Токуяма Со.) осуществлялось в печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 в токе азота. Порошок  $\text{AlN}$  смешивали со спекающей добавкой ( $m(\text{LiY}\text{O}_2)/m(\text{CaO}) = 8 : 1$ ), взятой в количестве 1–8 мас. %, и прессовали в таблетки диаметром 16 мм и высотой 3 мм сухим одноосным прессованием под давлением 230 МПа. Плотность полученного керамического материала определялась гидростатическим методом согласно ГОСТ 20018–74.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты обжига при различных температурах механически обработанных и исходных смесей порошков  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Видно, что во всех случаях при механической обработке значительно увеличивается степень превращения и уже при  $900^\circ\text{C}$  достигается полное превращение.

В табл. 2 показано изменение удельной поверхности смеси и отмытого от карбоната лития оксида иттрия с увеличением развиваемого в мельнице ускорения при одинаковом времени обработки. Величина удельной поверхности смеси проходит через максимум, а это согласуется с известным утверждением, что после достижения частицами определенного размера измельчение материала сменяется процессами агрегирования и рекристаллизации [9, 10]. Если предположить, что после МО смесь представляет собой совокупность агрегатов, образованных двумя однородно распределенными и измельченными компонентами [11] (т. е. образуется прекурсор с развитой поверхностью раздела реагентов), то становится понятным положительный эффект предва-

ТАБЛИЦА 1

Результаты 30 мин обжига смесей порошков  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$  до и после механической обработки (МО)

Условия МО	Температура, $^\circ\text{C}$	Степень превращения, %
6g, 10 мин	900	95
	850	95
	800	70
	700	0
Без обработки	900	40
	800	30
	700	0

ТАБЛИЦА 2

Данные по удельной площади поверхностей механически обработанных смесей  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$  до и после удаления  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $t = 10$  мин),  $\text{м}^2/\text{г}$

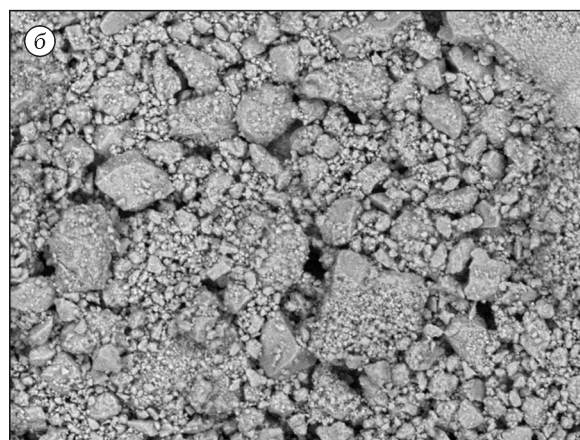
Смеси	0g	4g	6g	10g	15g	25g
Исходная	2.6	5.2	4.8	3.3	2.4	2
После удаления $\text{Li}_2\text{CO}_3$	3.3	11.3	34.4	15	18	14

рительной обработки на последующий синтез. Резкий рост удельной поверхности прекурсора после удаления одного из компонентов указывает на плотный контакт реагентов в агрегатах, что препятствует адсорбции азота на их поверхностях. Рассчитанный с использованием величин удельной поверхности размер частиц оксида после обработки при 6g значительно меньше размера агрегатов, в состав которых он входит (~0.04 и ~0.3 мкм соответственно).



TM-1000\_9375

L D7.1 ×1.0k 100 мкм



TM-1000\_9378

L D7.1 ×1.0k 100 мкм

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение смеси порошков  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ , измельченной в условиях 25g в течение 10 мин до (а) и после отмытки от  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (б).

В то же время уменьшение почти в два раза поверхности  $\text{Y}_2\text{O}_3$  после достижения максимума и последующая ее стабилизация говорят о том, что наряду с общим уплотнением агрегатов при увеличении количества подведенной энергии между частицами оксида иттрия также устанавливается тесный контакт. Если принять во внимание, что объемная доля  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в смеси достигает почти 60 %, то речь идет, по-видимому, не о распределении в матрице карбоната мелких частичек  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а об образовании каркаса из оксида иттрия, заполненного карбонатом лития.

СЭМ-изображения механически обработанной при 25g смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с  $\text{Y}_2\text{O}_3$  до и после удаления  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  практически идентичны (рис. 1). Это подтверждает высказанное предположение о том, что формируется агрегат, состоящий из устойчивого по отношению к воде оксидного каркаса, который наполнен карбонатом лития и практически не изменяет своих размеров после растворения наполнителя.

С ростом подведенной механической энергии агрегат и каркас уплотняются (см. табл. 2). По-видимому, существует оптимальное относительно поверхности раздела фаз количество подведенной механической энергии. При переходе некоторой границы, которая может зависеть от времени обработки (т. е. количества подведенной энергии) и/или иметь некое пороговое значение интенсивности подвода энергии в зависимости от механических свойств агрегата, уплотнение оксидного каркаса сопровождается выдавливанием карбоната лития на его периферию. Эффективность полученного таким образом прекурсора для последующего синтеза будет ниже.

Действительно, на рис. 2 приведены рентгенограммы механически обработанных при различных значениях ускорения смесей  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$  после 30 мин обжига при 800 °С. Вид-

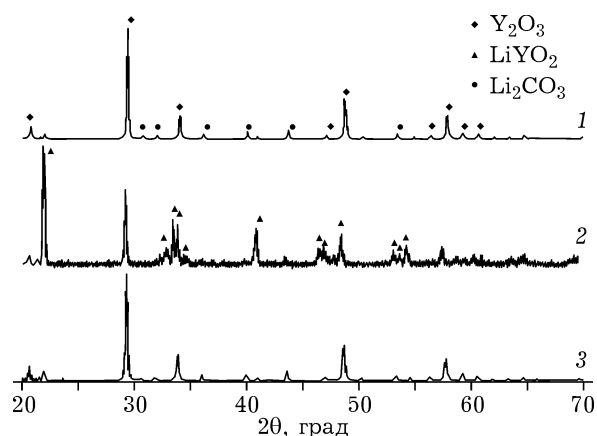


Рис. 2. Рентгенограммы смесей  $Y_2O_3 + Li_2CO_3$  после механической обработки и обжига в течение 30 мин при  $800^\circ C$ . Условия обработки: 4g (1), 6g–15g (2) и 25g (3).

но, что степень превращения реагентов в итрат лития с ростом ускорения сначала достигает примерно 60 %, затем остается стабильной (в пределах надежности определения степени превращения) вплоть до ускорения 15g, после чего резко падает. Вероятно, при достижении определенной величины подвода энергии каркас резко уплотняется, выдавливая карбонат лития на периферию.

Таким образом, выстраивается последовательность трансформаций механически обрабатываемой смеси  $Y_2O_3 + Li_2CO_3$  (рис. 3), которая может реализоваться и в ходе предварительной механической активации реагентов иных химических реакций.

С увеличением количества подведенной к системе 1 (см. рис. 3) механической энергии компоненты измельчаются и перемешиваются, формируя агрегаты 2, внутри которых продолжается процесс измельчения. При достижении одним из компонентов смеси критического размера самые мелкие частицы этого компонента начинают слипаться с образованием каркаса 3. Впоследствии каркас уплотняется и при некотором значении энер-

гии второй компонент из него выдавливается (см. рис. 3, стадия 4). Оптимальным для последующей реакции, безусловно, является состояние 3, условия достижения которого зависят от способов и интенсивности подвода энергии, механических свойств компонентов, наличия или отсутствия их взаимной адгезии и т. д. При определенных условиях в плотных агрегатах можно осуществить механизм деформационного перемешивания, как это показали авторы [12] для синтеза  $LiFeO_2$ .

В той же работе было установлено, что из-за особенностей кристаллической структуры карбонаты нерационально использовать для механохимического синтеза и в этом плане предпочтительны слоистые гидроксиды. С учетом этого смесь оксида иттрия и гидроксида лития подвергали механической обработке в течение 10 мин при ускорении 10g. В результате последующего обжига смеси в течение 30 мин при  $800^\circ C$  степень ее превращения в  $LiYO_2$  устанавливается на уровне 10–15 %, а смеси с карбонатом лития в идентичных условиях – более 60 %. Таким образом, в данных условиях различие в механических свойствах компонентов слишком велико и пластичный гидроксид просто выдавливается из области контакта между частицами оксида иттрия. При этом не образуется плотный агрегат с развитой поверхностью раздела компонентов.

Нами предпринята попытка создать плотный агрегат, состоящий из оксида иттрия и гидроксида лития, путем прокаливания на спиртовке совместно осажденных гидроксидов. Ввиду низкой термической устойчивости гидроксида иттрия на рентгенограмме такой смеси присутствуют только рефлексы гидроксида лития, оксида иттрия и нитрата лития. Часть полученного таким образом прекурсора подвергали МО при ускорении 10g, затем обе части отжигали в течение 30 мин на воз-

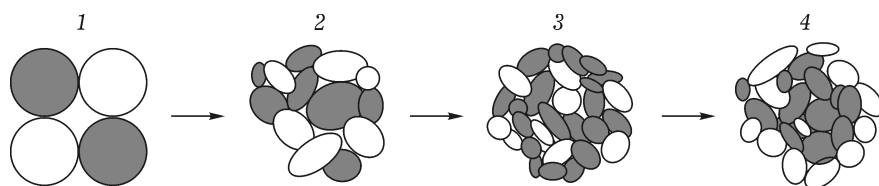


Рис. 3. Схема последовательности превращений при механической обработке смеси реагентов  $Y_2O_3$  и  $Li_2CO_3$ . Черным цветом обозначен  $Y_2O_3$ , белым –  $Li_2CO_3$ .

духе при 600 и 700 °С. Если при 600 °С рефлексы  $\text{LiYO}_2$  на рентгенограммах отсутствуют, то уже при 700 °С не подвергнутый механическому воздействию прекурсор обеспечивает выход иттрата на уровне 90 %. В этих условиях предварительная механическая обработка оказывает не положительное, а отрицательное воздействие, и степень превращения снижается до 60–70 %. Этот факт согласуется с предположением о том, что при определенной интенсивности воздействия пластичный компонент выдавливается из агрегата.

Следует отметить, что при использовании карбоната лития вместо гидроксида после обжига при 700 °С образования продукта не зафиксировано.

Если МО приводит к последовательности превращений (см. рис. 3), то в зависимости от характеристик исходных компонентов возможны такие условия МО, при которых возникнет состояние 3, т. е. состояние с максимально развитой поверхностью контакта между двумя компонентами. При большей интенсивности, дозе активации (равно как и при меньшей) положительный эффект обработки будет уменьшаться или даже становиться отрицательным, как было показано выше.

С целью поиска этого оптимума проведена серия экспериментов, в которой варьировали условия получения прекурсора из гидроксидов для последующей МО и условия самой МО. Показано, что степень превращения в иттрат лития при заданной температуре сильно меняется от эксперимента к экс-

перименту. Добиться количественной воспроизводимости данных для порошков, полученных в разное время, не удалось. Более того, в одном из экспериментов в значительных количествах образуется продукт непосредственно после МО (рис. 4), без последующего термического воздействия. По-видимому, существуют не учитываемые нами значимые параметры.

Несмотря на достоверность результатов, для надежного выявления факторов, определяющих температуру и полноту перехода прекурсора в иттрат лития, необходимо проводить дополнительные исследования.

Таким образом, протекание реакции образования  $\text{LiYO}_2$  из механически активированной смеси определяется величиной и качеством поверхности раздела между реагентами. При этом в оптимальном случае реакция может осуществляться непосредственно в барабане активатора за счет энергии, выделяемой в локальной области приложения механического напряжения.

Порошок  $\text{LiYO}_2$ , полученный после обжига при 850 °С смеси карбоната лития и оксида иттрия, которая была предварительно обработана в течение 10 мин при ускорении 6g, опробован в качестве добавки при спекании керамического материала на основе  $\text{AlN}$ . При введении в порошок нитрида от 2.5 до 8 мас. % иттрата лития удается получить керамический материал с плотностью более 99 % от теоретической после спекания в течение 1.5 ч при 1700 °С.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предварительная механическая обработка в планетарной мельнице смеси оксида иттрия и карбоната лития интенсифицирует процесс последующего термического синтеза  $\text{LiYO}_2$  и позволяет снизить температуру полного превращения до 850 °С. Тем не менее зависимость эффективности МО от развиваемого в мельнице ускорения носит экстремальный характер. Вероятно, при МО смеси образуются агрегаты, представляющие собой каркас из  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , заполненный карбонатом лития, за счет чего поверхность соприкосновения реагентов увеличивается. Однако с ростом ускорения каркас уплотняется, что приводит к выдавливанию второго компонента и, следовательно, к уменьшению границы раз-

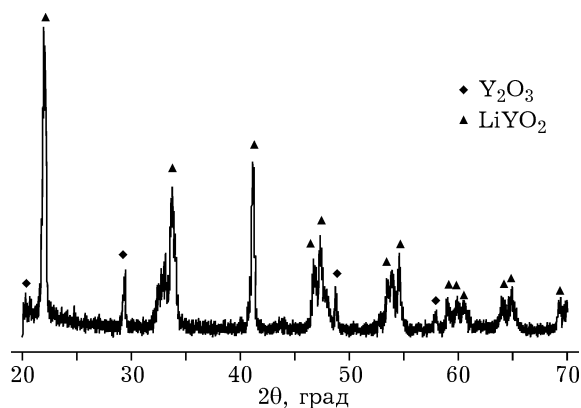


Рис. 4. Рентгенограмма механически обработанной при 10g смеси, полученной совместным осаждением гидроксидов лития и иттрия.

дела фаз. При замене  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на  $\text{LiOH}$  со сложной кристаллической структурой, который в большей мере подвержен пластическим деформациям, этот процесс становится заметным уже при малых ускорениях, и МО смеси оказывается неэффективной. Эта же смесь, полученная методом осаждения из раствора, оказывается значительно более реакционноспособной, и синтез продукта возможен уже при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Факт понижения ее реакционной способности по отношению к синтезу иттрата лития в результате МО подтверждает предположение о том, что пластичный компонент выдавливается из зоны контакта между частицами оксида иттрия.

Синтезированный при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  из механически обработанной смеси  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  порошок можно использовать в качестве ускоряющей спекание  $\text{AlN}$  добавки без дополнительного измельчения.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Liang Q., Heping Z., Kexin C., Renli F. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 23. P. 1517–1524.
- 2 Daithy de F., David J. B., Franklin R. C.-D., Kenneth T. S. // *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. P. 4211–4235.
- 3 Chung S. L., Tsai T. I., Huang S. C. // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* 2012, Vol. 21, No. 1. P. 45–50.
- 4 Harris H. J. // *JOM.* 1998. Vol. 50, Issue 6. P. 56–60.
- 5 Von F. Stewner, Hoppe R. // *Zeit. Anorg. Allg. Chemie.* 1971. Band 380. P. 250–261.
- 6 Watari K., Hwang H. J., Toriyama M., Kanzaki S. // *J. Mater. Res.* 1999. Vol. 14, No. 4 P. 1409–1417.
- 7 Nagura M., Suzuki A., Sasaki K., Terai T. // *Fus. Eng. and Des.* 2010. Vol. 85, Issues 7–9. P. 1098–1101.
- 8 Dukić J., Matović B., Volković S. // *1st South-East Eur. Congr. of Chem. Eng. Belgrade*, 2005. P. 239.
- 9 Ходаков Г. С. Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 307 с.
- 10 Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Н.: Наука, 1986. 305 с.
- 11 Karagedov G. R., Konovalova E. A., Boldyrev V. V., Lyakhov N. Z. // *Solid State Ionics.* 1990. Vol. 42, Issues 3–4. P. 147–151.
- 12 Карагедов Г. Р., Коновалова Е. А., Ляхов Н. З. // *Сиб. хим. журн.* 1993. Вып. 1. С. 108–114.