

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЛЕГИРОВАННОГО КОРУНДА В ВОДНОМ ФЛЮИДЕ

Ю.Д. Ивакин, М.Н. Данчевская, О.Г. Овчинникова,
Г.П. Муравьева, В.А. Крейсберг

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

Поступила в редакцию 10.07.2008 г.

Изучены кинетика и механизм образования корунда из гидраргиллита в водной среде в до- и сверхкритических условиях в присутствии ионов марганца. Сделан вывод о том, что формирование структуры корунда с внедрением и равномерным распределением ионов марганца происходит благодаря твердофазной подвижности, которая возникает в условиях обратимого дегидроксилирования при взаимодействии твердой матрицы с водным флюидом. Установлено, что при легировании корунда ионами марганца в разном зарядовом состоянии благодаря окислительно-восстановительным процессам в среде сверхкритического водного флюида в корунде образуются сложные дефекты, содержащие ионы Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} наряду с гидроксильными группами и кислородными вакансиями. Обнаружено, что корунд, легированный марганцем, проявляет ферромагнитные свойства при комнатной температуре.

К л ю ч е в ы е с л о в а: мелкокristаллический корунд, легированный марганцем корунд, сверхкритический водный флюид, твердофазное превращение.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1—7] установлено, что обработка гидраргиллита $\gamma-Al(OH)_3$, бемита $\gamma-AlO(OH)$ или переходных форм оксида алюминия водным флюидом (при $t > 380^\circ C$ и $P_{H_2O} = 10 \div 30$ МПа) приводит к твердофазной перестройке структуры с формированием хорошо ограниченных микрокристаллов корунда. Кроме оксидов и гидроксидов алюминия исходным веществом для синтеза корунда может служить также металлический алюминий [8]. Синтез корунда в водном флюиде может быть выполнен в закрытом автоклаве при обработке гидроксида или оксида алюминия [1—9] или в проточных системах с использованием водного раствора соли алюминия [10]. Установлено, что синтез корунда протекает с промежуточным образованием бемита [1, 3, 5, 11]. На скорость превращения и размер образующихся кристаллов корунда кроме температуры и давления пара воды [7, 12, 13] влияет механическая активация исходного сырья [11, 14, 15]. С понижением давления пара воды до величин < 5 МПа направление превращения изменяется и вместо корунда образуется плохо сформированный тодит $5Al_2O_3 \cdot H_2O$ [16]. Скорость превращения, размеры и габитус образующихся кристаллов корунда зависят не только от параметров процесса, но и от примесей, присутствующих в исходных веществах или добавленных в реакционную среду [7, 17]. При этом ускоряющее или замедляющее влияние примесей на скорость образования бемита [18] и корунда [19] может меняться в зависимости от концентрации примеси. Настоящая работа посвящена исследованию механизма встраивания ионов мар-

ганца в алюмооксидную матрицу и влияния концентрации ионов марганца в реакционной среде сверхкритического водного флюида на скорость твердофазного формирования мелкокристаллического корунда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез легированного корунда проводился в лабораторных (18 мл) и экспериментально-промышленных (5 и 125 л) автоклавах. Исходным продуктом для синтеза корунда служил гидраргиллит торговой марки «ГД00» производства Пикалевского глиноземного завода. Примесный состав гидраргиллита ГД00 приведен в таблице 1.

В качестве легирующих веществ использовали $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ («ч.д.а.») и $KMnO_4$ («х.ч.»). Исходная смесь реагентов помещалась в автоклав в контейнере из нержавеющей стали. Давление водяного пара создавалось при нагревании воды в автоклаве. Воду заливали или внутрь контейнера, или между стенками автоклава и контейнера, установленного в автоклаве на подставку. Легирующее вещество добавлялось с водой внутрь контейнера или наносилось на поверхность гидраргиллита (или бемита) предварительно. Автоклав нагревался до температуры в диапазоне $380 \div 440$ °С. При заполнении свободного пространства автоклава водой на 20 % давление водного флюида при этих температурах достигало от 23,2 до 33,8 МПа.

Синтезированные продукты исследовались физико-химическими методами. Рентгенофазовый и рентгенографический анализы продуктов синтеза выполнены на дифрактометрах STOE и ДРОН-3М с $Cu-K_{\alpha}$ излучением. Степень превращения рассчитывалась как отношение интегральных интенсивностей дифракционных пиков, соответствующих синтезируемой фазе, к их максимальному значению в конце превращения. Размер и форма кристаллов определялись на сканирующем электронном микроскопе «Cam Scan Series 2». Распределение кристаллов по размерам определялось двумя способами: взвешиванием фракций кристаллов различного размера, полученных ситовым анализом, и анализом электронно-микроскопических изображений методом линейных отрезков. Исследование синтезированных образцов методом ЭПР выполнено при комнатной температуре на радиоспектрометре Varian E-109 RS в X-диапазоне. Значения экспериментальных g-факторов рассчитаны относительно сигнала ДФПГ ($g = 2,0036$). Фотолуминесценция образцов исследовалась на спектрометре СДЛ-2М с использованием в качестве источников света ламп ДРК 120 (в режиме тлеющего разряда с основной полосой 254 нм) и ДКсШ 150 (в области $210 \div 800$ нм). Диффузное отражение (ДО) в области $220 \div 900$ нм изучалось на спектрометре Specord M40. Спектры дополнительного поглощения строились путем вычитания спектра ДО образца с меньшей концентрацией легирующего иона из спектра ДО образца с большей концентрацией. Количественный анализ воды и водорода, выделяющихся при ступенчатом прогреве образцов корунда в высоком вакууме с интервалом в 200 °С

Таблица 1

Примесный состав гидраргиллита ГД00, ppm

Fe	Co	Mn	Cr	Zn	Ni	V	Cu	Pb	Cd	Ga	Ca	Mg	Ba	Na	K
10	0,05	0,02	1	2	<0,05	<0,01	0,6	<0,1	<0,005	1	15	0,5	<0,2	300	100

от комнатной температуры до 1400 °С и продолжительностью каждой ступени 40 мин, выполнен на масс-спектрометре МИ-1311. Магнитные свойства образцов изучались на вибрационном магнитометре Lake Shore. Навеска образца 10÷30 мг фиксировалась между слоями ламинатной пленки. Полученная пластинка укреплялась на кварцевом штоке фум-лентой. Измерения наведенного магнитного момента выполнялись при комнатной температуре с разверткой поля в диапазоне 16000 G. Отдельно записывался сигнал штока без образца и вычитался из сигнала от держателя с образцом.

Концентрации легирующих ионов в корунде и бемите определялись с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектра в дуге постоянного тока (спектрометр ДФС-8). Содержание легирующих ионов в реакционной среде рассчитано по отношению к оксиду алюминия. В работе описаны результаты исследования процесса формирования мелкокристаллического корунда в водном флюиде в диапазоне величин содержания в реакционной среде ионов марганца от 0 до 0,05 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кинетические кривые образования нелегированного корунда при температурах обработки гидрагиллита сверхкритическим водным флюидом при 402÷443 °С, а также легированного корунда, синтезированного при температуре 417 °С с содержанием марганца в реакционной среде 0,04 %. При нагревании автоклава до температур выше 200 °С гидрагиллит превращается в бемит, и приведенные на рис. 1 кинетические кривые отражают превращение бемита в корунд в изотермических условиях.

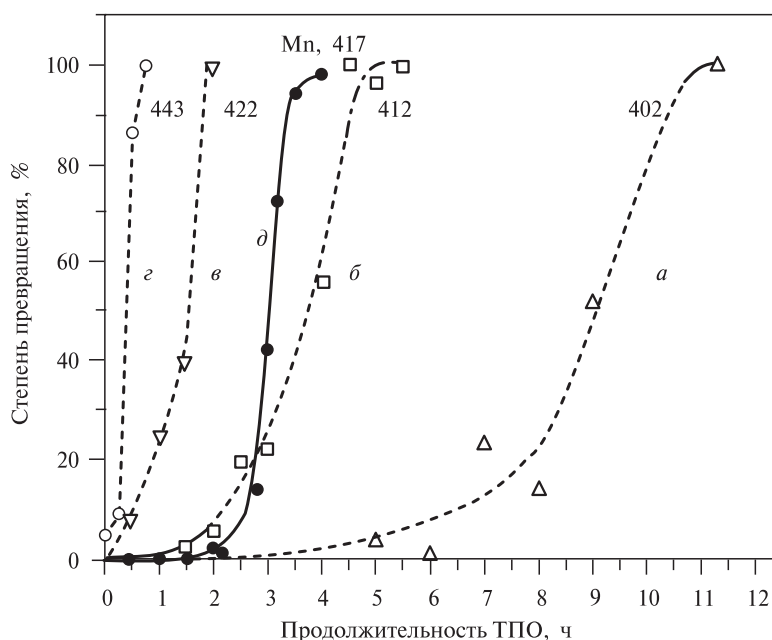


Рис. 1. Кинетические кривые образования корунда при температурах: а — 402 °С; б — 412 °С; в — 422 °С; г — 443 °С; д — 417 °С в присутствии 0,04 % ионов марганца

Ранее было показано [15], что экспериментально полученная зависимость степени превращения бемита в корунд спрямляется в координатах « $\ln[-\ln(1-\alpha)] - t$ », т. е. может быть описана уравнением

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = kt + c. \quad (1)$$

Физический смысл величин k и c объясняется на основе анализа [15], показавшего, что решение уравнения Ерофеева [20] для случая цепного зародышеобразования дает следующее выражение зависимости степени превращения от времени:

$$\alpha = 1 - \exp(-e^{k_N t + c} + e^c). \quad (1a)$$

В выражении (1a) k_N — константа зародышеобразования; $c = k_G \cdot N_0$, где k_G — константа скорости роста зародышей кристалла корунда, а N_0 — число зародышей в конце индукционного периода. Если записать выражение (1a) в виде

$$\ln\{-[\ln(1-\alpha) - e^c]\} = k_N t + c, \quad (1б)$$

то становится видно, что при условии

$$e^c \ll -\ln(1-\alpha) \quad (2)$$

выражения (1) и (1б) идентичны.

Спрявление кинетических кривых в координатах « $\ln[-\ln(1-\alpha)] - t$ » показано на рис. 2. Параметры спрямленных кинетических зависимостей приведены в таблице 2. При изменении $(1-\alpha)$ от 0,015 до 0,975 соответствующее изменение $\ln(1-\alpha)$ происходит в интервале от $-4,2$ до $-0,025$. Из таблицы 2 видно, что чем меньше величина c , т. е. чем меньше константа скорости роста зародышей кристаллов по сравнению с константой скорости зародышеобразования, тем лучше выпол-

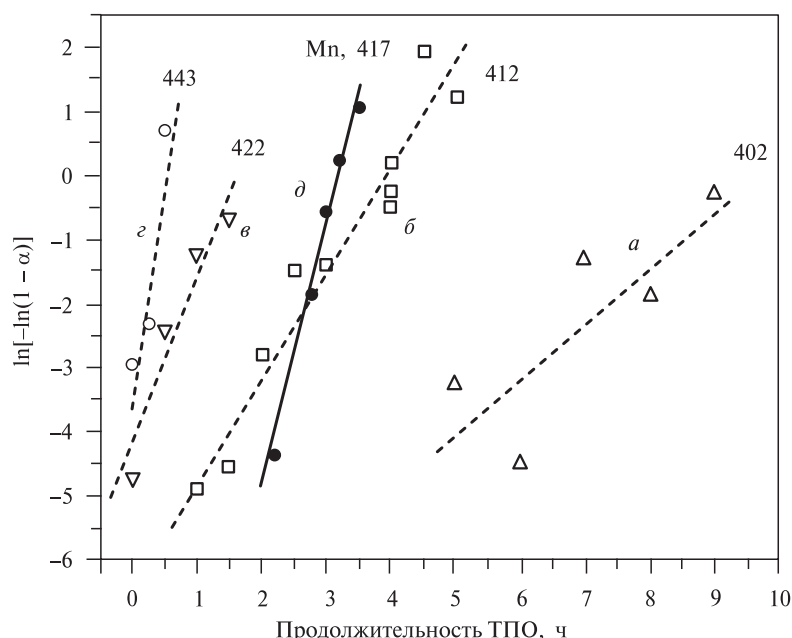


Рис. 2. Анаморфоза кинетических кривых образования корунда в координатах уравнения Ерофеева (обозначения кривых такие же, как на рис. 1)

няется условие (2). Спрямление экспериментальной зависимости в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - t$ не противоречит форме уравнения (1), выведенной в работе [15].

Температурной зависимости полученных значений констант скорости зародышеобразования (рис. 3) соответствует энергия активации 209 ± 8 кДж/моль. Близкие величины (185 ± 19 кДж/моль [4] и 201 ± 4 кДж/моль [21]) измерены в аналогичных условиях превращения. Необходимо отметить, что при термообработке переходных оксидов алюминия на воздухе величины энергии активации образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляют $431 \div 600$ кДж/моль для изотермических условий нагрева образцов и $600 \div 850$ кДж/моль для неизотермических условий превращения [22]. При обычных давлениях на воздухе превращение бемита в корунд протекает через образование этих переходных оксидов.

Индукционный период может интерпретироваться как период цепного зародышеобразования, в течение которого скорость роста зародышей еще пренебрежимо мала. По окончании этого периода число зародышей уже значительно, их рост становится заметным, но, вместе с тем, цепное зародышеобразование не прекращается. Этим обусловлен вид кинетической кривой с нарастанием скорости превращения до высоких значений α .

В течение периода «скрытого» протекания реакции происходит реорганизация структуры бемита [6, 11, 23], связанная с уменьшением содержания в нем струк-

Таблица 2

Параметры кинетических зависимостей, спрямленных в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - t$

T °C	c	e^c	k_N
402	-8,2	0,00027	0,85
412	-6,4	0,0017	1,62
422	-4,3	0,014	2,67
443	-3,34	0,035	7,26
417	-13,48	$1,4 \cdot 10^{-6}$	4,22

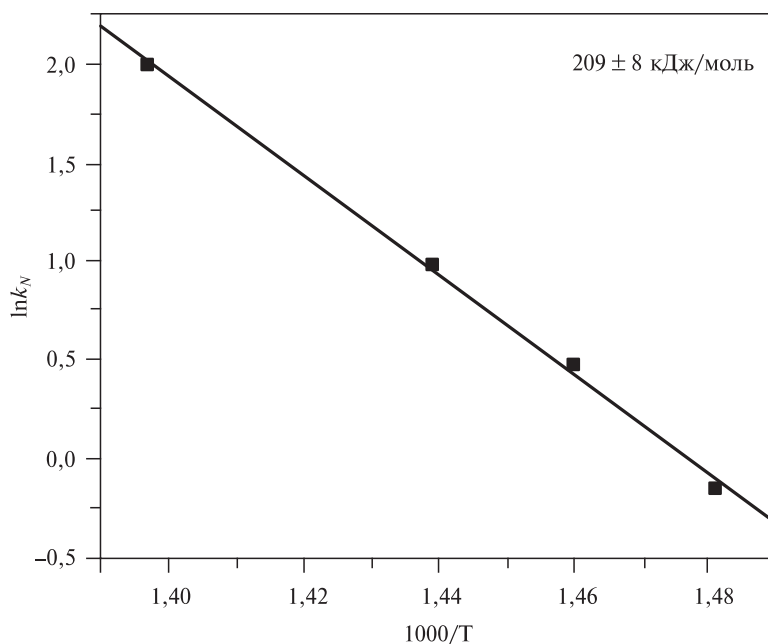


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости зародышеобразования корунда

турной воды [6, 23], что происходит сначала с сохранением фазы бемита, а затем с образованием зародышей новой фазы — корунда и их ростом.

Зародышеобразование и рост кристаллов корунда в этих условиях происходит благодаря появлению твердофазной подвижности решетки в условиях квазиравновесия твердой фазы с водным флюидом. Под квазиравновесным в данном случае понимается такое протекание процесса, при котором скорости прямого и обратного процессов (отщепления — присоединения воды) близки, но не в точности равны, одновременно с ними протекает процесс перестройки структуры твердого тела. Отличие процесса, протекающего на воздухе при температурах $250 \div 500^\circ\text{C}$, состоит в том, что гидраргиллит и бемит разлагаются до дисперсных частиц метастабильного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, т.е. процесс дегидратации не приводит к образованию термодинамически устойчивой формы оксида алюминия — корунда. В среде водного флюида гидроксילирование твердой фазы происходит благодаря диссоциативной адсорбции воды. Обратный процесс — дегидроксילирование протекает при образовании молекулы воды из структурных гидроксидов. Интенсивно протекающий процесс гидроксילирования и дегидроксילирования твердой фазы вызывает многократный разрыв и восстановление связей Me—O с изменением ближайшего окружения. Состояния с различным окружением отличаются энергиями связей и соответственно временами жизни. Благодаря разной частоте появления и исчезновения этих состояний, в структуре накапливаются позиции с большими временами жизни [19, 23]. Кроме того, увеличение частоты обратимого разрыва—возникновения связей Me—O в условиях взаимодействия с водным флюидом в отличие от обычной термоактивации (на воздухе или в вакууме) приводит к появлению повышенной твердофазной подвижности алюмоокислородной матрицы уже при температурах $\sim 370^\circ\text{C}$ и значительному понижению энергии активации превращения. При термоактивации на воздухе температура начала разрыва связей Me—O и появления самодиффузии в оксиде алюминия (в соответствии с эмпирической формулой Таммана [24]) составляет $0,5 T_{\text{пл}} \text{ К} \sim 890^\circ\text{C}$. При этих температурах начинается спекание оксида алюминия [25]. Причем для образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из переходных оксидов алюминия требуются температуры выше 1100°C [22, 25, 26]. Следует отметить, что в присутствии пара воды отмечалось [27] значительное ускорение образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из переходных оксидов алюминия на воздухе при 1130°C .

Таким образом, воздействие водного флюида на твердое тело в квазиравновесном состоянии вызывает аномально высокую подвижность элементов структуры. В результате появляется возможность прямого (без появления переходных оксидов алюминия) формирования равновесной фазы твердого продукта (корунда) при температурах, гораздо более низких, чем при превращении на воздухе, когда давление газообразного продукта (воды) низкое.

Влияние ионов марганца на кинетику образования корунда в сверхкритическом водном флюиде начинается уже на стадии образования промежуточного продукта — бемита. В присутствии ионов марганца в реакционной среде увеличивается период существования бемита до начала образования корунда (рис. 1 д). В течение индукционного периода, как отмечено выше, происходит реорганизация структуры бемита [6, 11, 23], связанная с уменьшением содержания в нем структурной воды [6, 23]. Увеличение индукционного периода начала превращения бемита в корунд в присутствии ионов марганца (рис. 1) свидетельствует о замедлении перестройки структуры бемита на этом этапе. Однако в период образования корунда константа скорости зародышеобразования корунда в присутствии ионов

марганца возрастает (рис. 2 *д*). Легирующий ион адсорбируется на частицах твердой фазы и вовлекается в перестройку структуры наряду с ионами алюминия. В результате ионы марганца равномерно распределяются как в структуре бемита, так и в структуре формирующихся кристаллов корунда. Создавая дефекты структуры, ионы марганца ускоряют процесс перестройки алюмоокислородной матрицы.

Встраивание ионов марганца в структуру корунда отличается для соединений с различной степенью окисления ионов марганца (рис. 4). При формировании структуры корунда в реакционной среде, содержащей хлорид марганца (Mn^{2+}), отношение содержания марганца в образующемся корунде к исходному содержанию марганца в среде (рис. 4) выше, чем в случае перманганата калия, когда исходной формой марганца в растворе является перманганат-ион MnO_4^- .

Характерная форма частиц использованного гидраргиллита показана на рис. 5*а*. Из сферических агрегатов гидраргиллита образуются мелкие кристаллы бемита размером $0,5 \div 2$ мкм (рис. 5*б*). Из них возникают более крупные образования (верхняя часть рис. 5*б*) с элементами упорядочения, но без выраженной огранки. Ниже виден первичный кристалл корунда с гладкими гранями и хорошо выраженной огранкой. На правом рисунке (рис. 5*в*) показаны конечные кристаллы корунда размером $30 \div 50$ мкм.

Описанный механизм твердофазной подвижности при формировании структуры в водном флюиде обеспечивает равномерное распределение легирующей примеси и отражается на характере дефектности синтезированных образцов. В случае оксидов, легированных в процессе синтеза в водном флюиде, наиболее типичными дефектами структуры являются остаточные гидроксильные группы [19, 28, 29] и кислородные вакансии в виде F-центров [28, 30–32]. Примесные ионы металлов, включенные в структуру синтезированных оксидов, спектрально-

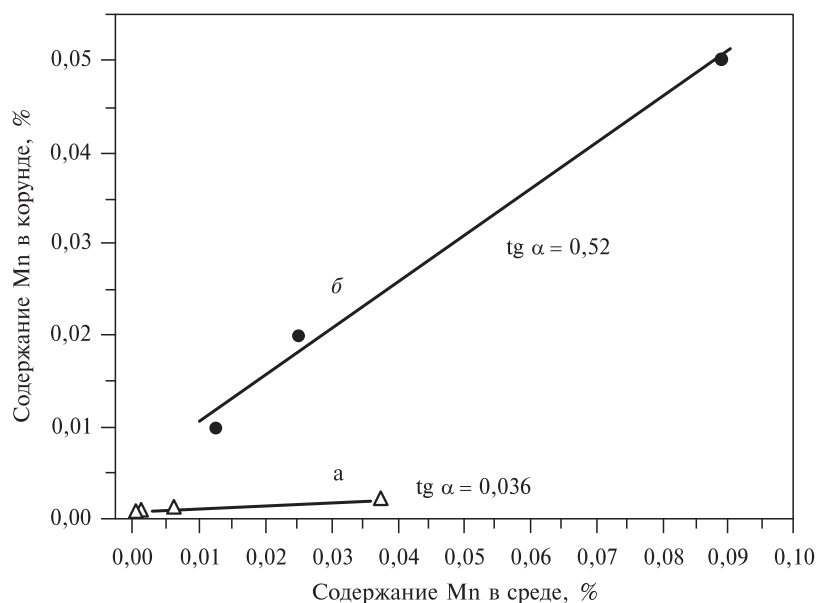


Рис. 4. Зависимость концентрации марганца в кристаллах корунда от содержания марганца в реакционной среде при использовании в качестве легирующего агента $KMnO_4$ (*а*) и $MnCl_2$ (*б*); условия синтеза корунда: $400\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{H_2O} = 26,8\text{ МПа}$

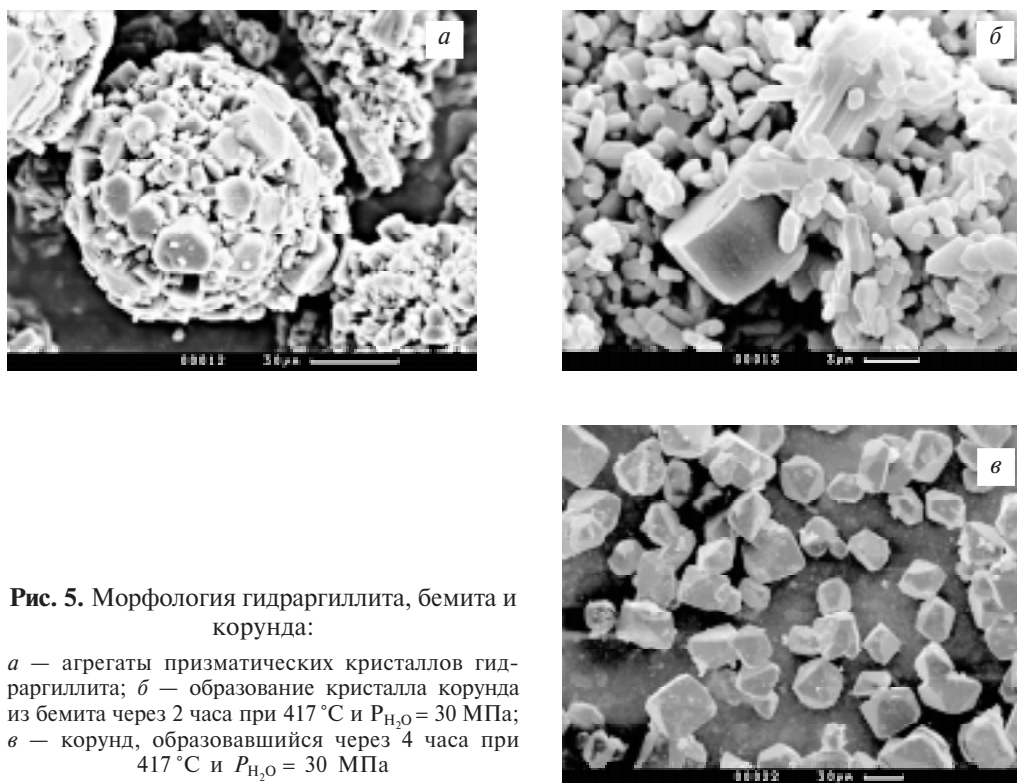


Рис. 5. Морфология гидраргиллита, бемита и корунда:

a — агрегаты призматических кристаллов гидраргиллита; *б* — образование кристалла корунда из бемита через 2 часа при 417 °С и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 30$ МПа; *в* — корунд, образовавшийся через 4 часа при 417 °С и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 30$ МПа

но проявляются как изоморфно входящие в структуру или как расположенные в дефектных позициях с искаженным окружением [6, 20, 32].

Присутствие ионов марганца при синтезе корунда влияет на размер и габитус образующихся кристаллов. На рис. 6 представлено изменение среднего размера кристаллов корунда с ростом содержания ионов марганца в реакционной среде. Увеличение содержания марганца в реакционной среде до значений не выше 0,05 % приводит к незначительному росту размера кристаллов корунда. Морфология образовавшихся кристаллов показана на рис. 7. Образцы состоят из индивидуальных кристаллов, оформленных гладкими гранями с хорошо выраженной огранкой. Синтезированные кристаллы легированного корунда имеют малиново-розовый цвет, интенсивность которого увеличивается с ростом концентрации марганца. Легирование корунда марганцем влияет на содержание воды (остаточных гидроксильных групп) в структуре корунда. Содержание структурной воды в корунде (таблица 3) определялось масс-спектрометрически [29, 33] при прогреве образца в вакууме в интервале температур 800 ÷ 1400 °С с регистрацией выделяющихся веществ. Происходящее при этом дегидроксилирование корунда сопровождается выделением водорода, количество которого при легировании корунда марганцем увеличивается (таблица 3).

Выделение водорода и его количественную связь с водой, выделяющейся при прогреве легированного корунда, можно объяснить взаимодействием ионов марганца с локализованными вблизи гидроксильными группами:



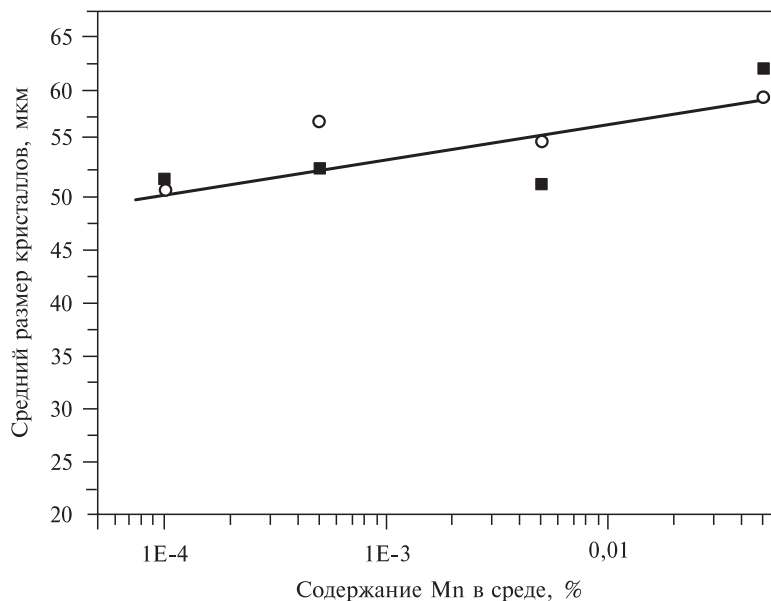


Рис. 6. Зависимость среднего размера кристаллов, синтезированных при 410 °С, $P_{H_2O} = 28,5$ МПа, от содержания марганца (добавка $MnCl_2$) в реакционной среде: О — результат гранулометрического анализа, выполненный способом ситового анализа; ■ — способом анализа электронно-микроскопического изображения методом линейных отрезков

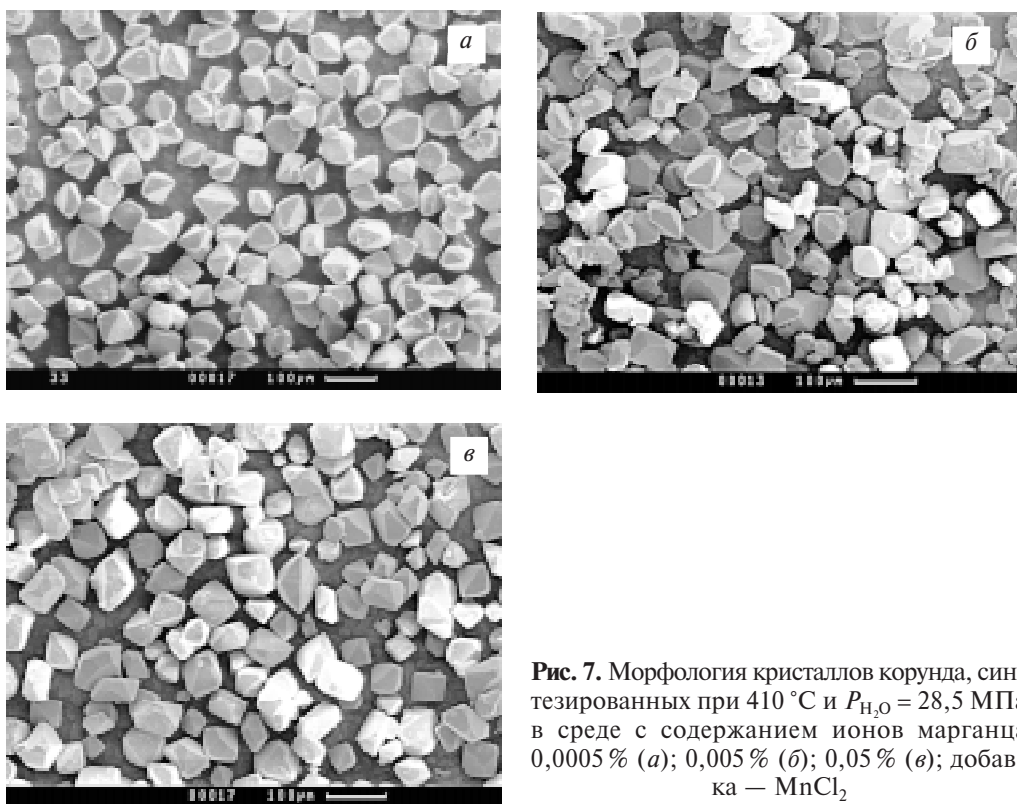


Рис. 7. Морфология кристаллов корунда, синтезированных при 410 °С и $P_{H_2O} = 28,5$ МПа в среде с содержанием ионов марганца 0,0005 % (а); 0,005 % (б); 0,05 % (в); добавка — $MnCl_2$

Параллельно протекает дегидроксилирование корунда без участия ионов марганца по реакции



Этот процесс приводит к появлению кислородных вакансий. С учетом этих реакций в таблице 3 приведен результат пересчета выделившегося водорода в структурную воду в форме гидроксильных групп, присутствовавших в корунде до взаимодействия с ионами марганца. Из таблицы 3 видно, что количество структурной воды при легировании корунда марганцем уменьшается. Кроме того, выявляется различная эффективность конверсии воды в водород по уравнениям (2) для образцов корунда, легированных разнозарядными ионами марганца. В случае использования в качестве добавки KMnO_4 вхождение ионов марганца в структуру корунда происходит более затрудненно, чем при использовании MnCl_2 , что следует из соотношения исходного содержания марганца в среде и в синтезированном в этой среде корунде. В этом случае процесс встраивания иона $[\text{MnO}_4]^-$ в алюмокислородную матрицу происходит с понижением зарядности иона марганца от 7+ до 4+, 3+ или 2+. В таблице 3 приведено общее содержание марганца в весовых процентах и миллимолях в 100 граммах корунда. Там же приведено рассчитанное из количества выделившегося водорода содержание гидроксильных групп в миллимолях в 100 г корунда и их отношение к количеству ионов марганца. Следует отметить, что при использовании в качестве добавки KMnO_4 процесс выделения водорода при вакуумном отжиге легированного корунда идет более интенсивно.

Таким образом, при высокотемпературном отжиге в вакууме легированного корунда изменяется состояние ионов марганца. Описанные в литературе результаты исследования состояния ионов марганца в корунде относятся к образцам, полученным при высоких температурах. Считается хорошо установленным [36—38], что изоморфное замещение ионов алюминия в корунде происходит ионами Mn^{4+} . На этих представлениях основаны условия высокотемпературного синтеза и выбор способа зарядовой компенсации, описанные в литературе. При получении таких образцов корунда для компенсации разницы зарядов ионов марганца и алюминия использовалось введение дополнительной примеси катионов металлов Me^{2+} [35—38]. В качестве ионов-компенсаторов использовались Mg^{2+} , Zn^{2+} и другие [36—39]. В нашем случае зарядовая компенсация возможна за счет ионов примесей (в исходном гидраргиллите, таблица 1) или заряженных дефектов решетки.

Различными спектральными методами установлено, что марганец находится в корунде в виде ионов Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} [34—36]. Высокотемпературные образцы корунда, легированного марганцем, имели желтовато-розовую окраску [34]. Для наших образцов корунда, легированного марганцем, характерен малиново-розовый цвет, свойственный ионам Mn^{3+} в корунде [55]. Интенсивность малиново-розовой окраски кристаллов уменьшается при высокотемпературном отжиге образцов, что связывается с переходом Mn^{3+} в Mn^{2+} при нагреве [56]. Розовая окраска еще остается заметной и после отжига в вакууме при 1800 °С.

На рис. 8 показаны спектры возбуждения и люминесценции корунда, синтезированного при 410 °С и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 28,5$ МПа в присутствии ионов Mn^{2+} (0,05 % в среде) (спектр 1), а также изменение люминесценции корунда после отжига на воздухе при 1200 °С (спектр 2). Легирование корунда марганцем в водном флюиде приводит к появлению характерной люминесценции в красной области спектра с ос-

Таблица 3

Количества воды и водорода, выделившиеся из образцов корунда при прогреве в вакууме до 1400 °С (по данным масс-спектрометрического анализа), а также расчет общего количества структурной воды в образцах до прогрева

Добавка	Содержание Mn		Газовыделение из корунда, ppm		Вода, рассчитанная по водороду, ppm (% от общей)	Содержание воды до прогрева, ppm	Количество ммоль на 100 г корунда			Мольное отношение OH(H ₂)/Mn
	в среде реакции, %	в корунде, %	H ₂ O	H ₂			∑OH	OH(H ₂)	Mn	
—	—	*	222,4	10,5	94,5 (29,8)	316,9	3,52	1,05	—	
MnCl ₂	0,05%	0,0303	148,0	11,5	103,5 (41,2)	251,5	2,79	1,15	0,55	2
MnCl ₂	0,005%	0,004	120,2	12,0	108,0 (47,3)	228,2	2,53	1,199	0,073	16
KMnO ₄	0,005%	0,00094	91,9	26,2	235,8 (72,0)	327,7	3,64	2,62	0,017	154
KMnO ₄	0,025%	0,0017	71,3	15,6	140,4 (66,3)	211,7	2,35	1,56	0,031	50

* Нелегированный корунд.

Здесь OH(H₂) — количество гидроксильных групп, превратившихся в водород, и ∑OH — общее количество гидроксильных групп в корунде до прогрева; рассчитаны по уравнениям (2) и (3).

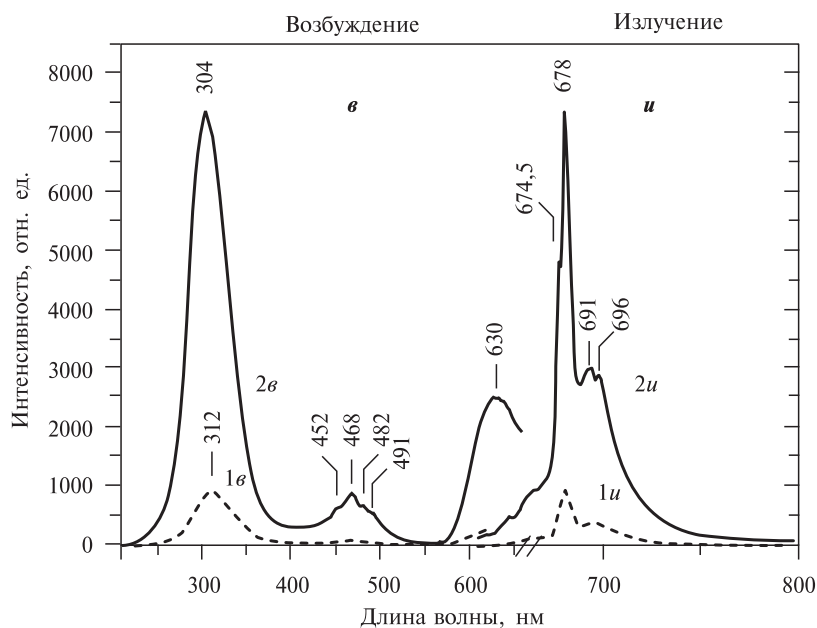


Рис. 8. Спектры люминесценции (*u*) и возбуждения (*v*) полосы 678 нм ионов марганца в корунде после синтеза (1) и последующего отжига на воздухе (2) в течение 2 часов при 1200 °С. Содержание марганца в реакционной среде 0,05 %; добавка — MnCl_2

новой полосой при 678 нм (рис. 8 *u*). Спектр люминесценции ионов марганца не зависит от типа использованного легирующего агента. Эту люминесценцию в образцах высокотемпературного синтеза связывают [36—38] с излучательными переходами (${}^2E \rightarrow {}^4A_2$) в ионах Mn^{4+} , которые замещают ионы Al^{3+} в октаэдрических позициях структуры корунда. Узкие линии при 674,5 и 678 нм являются R-линиями (как у изоэлектронного иона Cr^{3+} в рубине); длинноволновые линии (691 и 696 нм) объясняют дополнительным расщеплением термов Mn^{4+} за счет обменного взаимодействия между парамагнитными ионами [35] или двумя неэквивалентными положениями ионов Mn^{4+} в структуре корунда [36].

Люминесценция ионов Mn^{4+} в синтезированных образцах корунда возбуждается (рис. 8 *v*) в широкой интенсивной полосе с положением максимума для разных образцов в области от 300 до 325 нм и в слабой полосе около 470 нм, а также в полосе около 630 нм. Согласно [37] поглощение света монокристаллом $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mn}$ в бесструктурной полосе при 469 нм вызвано переходом ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ в ионах Mn^{4+} . В наших образцах на фоне широкой полосы около 469 нм наблюдается тонкая структура. Интенсивная тонкая структура полосы поглощения в области 400 ÷ 500 нм описана для перехода ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ у шестикоординированного Mn^{4+} в ионе $(\text{MnF}_6)^{2-}$ [39]. Кроме того, узкие полосы поглощения наблюдались в этой же области для ионов марганца в соединениях со структурой шпинели $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ [40, 41] и $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ [42, 43] и были приписаны ионам Mn^{2+} в тетраэдрической координации. Относительно полосы возбуждения ионов Mn^{4+} в корунде около 312 нм в литературе сведений не встречается. Однако аналогичный спектр возбуждения люминесценции имеют ионы Mn^{4+} , замещающие ионы алюминия в перовските $\text{YAlO}_3:\text{Mn}$ [44, 45], с основной полосой при 325 нм и слабой полосой при 485 нм. Полоса при 325 нм отнесена к полосе переноса заряда $\text{O}-\text{Mn}^{4+}$, а полоса при 485 нм — к переходу ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ в ионах Mn^{4+} .

Из рис. 8 видно, что отжиг на воздухе синтезированного в водном флюиде корунда приводит к существенному увеличению интенсивности люминесценции ионов Mn^{4+} . Аналогично влияет на люминесценцию ионов Mn^{4+} отжиг в вакууме. Это соответствует описанному выше образованию дополнительных ионов Mn^{4+} из Mn^{2+} в соответствии с уравнением (2).

Состояние ионов Mn^{n+} в бемите и корунде изучалось также методом спектроскопии диффузного отражения. На рис. 9 представлены спектры ДО бемита, синтезированного при $277\text{ }^\circ\text{C}$ в водной среде с различной концентрацией ионов Mn^{2+} . При низком содержании марганца (менее 0,02 %) в спектрах ДО бемита ясно наблюдаются полосы поглощения около 250 нм, 370 нм и в области 500 ÷ 530 нм. Полоса поглощения около 370 нм может быть отнесена к ионам Mn^{2+} , а полосы поглощения около 250 и 500 ÷ 530 нм — к ионам Mn^{3+} в орторомбической решетке бемита [39, 46]. В спектрах ДО бемита с ростом концентрации марганца регистрируются только полосы поглощения Mn^{3+} (около 250 и 509 ÷ 525 нм).

При исследовании лейкосапфира установлено [47—50], что полосы поглощения при 230 ÷ 240 нм и 260 нм относятся к кислородной вакансии, образовавшейся в алюмокислородной матрице и захватившей один электрон, — F^+ -центру, а полоса поглощения при 205 нм относится к вакансии, захватившей два электрона, — F^- -центру.

На спектрах ДО (рис. 9—13) образцов бемита и корунда, синтезированных в водном флюиде, полоса при 205 нм остается за пределами области измерений, но ее присутствие заметно по изменению положения коротковолнового края спектров ДО в начале диапазона измерений (при 220 нм). В нашем случае полосы при 205 нм, 230 ÷ 240 нм и 260 нм сливаются, образуя широкую полосу с переменным положением максимума около 250 нм. Основной вклад в формирование этой полосы, по нашим данным, вносят центры на основе кислородных вакан-

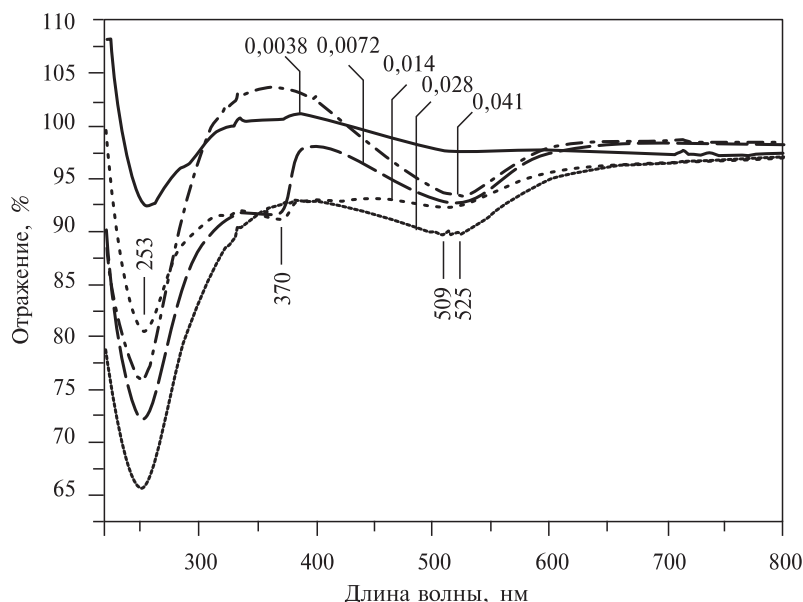


Рис. 9. Спектры диффузного отражения бемита, легированного марганцем при $277\text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{H_2O} = 6\text{ МПа}$ в течение 2 часов; цифрами показано содержание марганца в реакционной среде (добавка $MnCl_2$)

сий. Однако характеристики этих центров зависят от взаимодействия с ближайшим окружением. Изменение состояния F^+ -центров, расположенных рядом с ионами марганца, проявляется во влиянии отжига корунда при 1200 °С на спектры ДО (рис. 10). Спектр дополнительного поглощения (рис. 10, вставка) показывает, что F^+ -центры, образовавшиеся по реакциям (2) и (3) в ближайшем окружении ионов марганца, имеют широкую полосу поглощения с максимумом при 324 нм, значительно смещенным в длинноволновую сторону по сравнению с полосой переноса к иону Al^{3+} при 260 нм. Эта полоса обусловлена переносом заряда от F^+ -центра к иону марганца. Сдвиг полосы в красную сторону можно объяснить известным [51] эффектом облегчения электронного переноса при замещении иона Al^{3+} на Mn^{4+} , приводящего к смещению электронной плотности к иону марганца за счет увеличения ковалентности связи.

Состояние ионов марганца в структуре бемита во время индукционного периода (рис. 2), до начала образования корунда во флюиде при 417 °С, остается неизменным, судя по характеру изменения спектров ДО (рис. 11; 0 и 2 часа). В течение этого времени структура бемита совершенствуется с уменьшением концентрации кислородных вакансий [11, 30]. Это проявляется в уменьшении интенсивности полосы поглощения при 250 нм. Превращение бемита в корунд (рис. 11; 3 и 4,5 часа) сопровождается расщеплением широкого пика с максимумом в области 490 ÷ 530 нм на две полосы — при 500 и 529 нм — вследствие изменения состояния ионов марганца после встраивания их в структуру корунда. Полосы поглощения ионов марганца с максимумами при 500 и 529 нм относят к ионам Mn^{3+} [36]. Такую форму полосы объясняют [36] дихроизмом, который связан с расщеплением термина 5T_2 в тригональном поле, а также с эффектом Яна — Теллера.

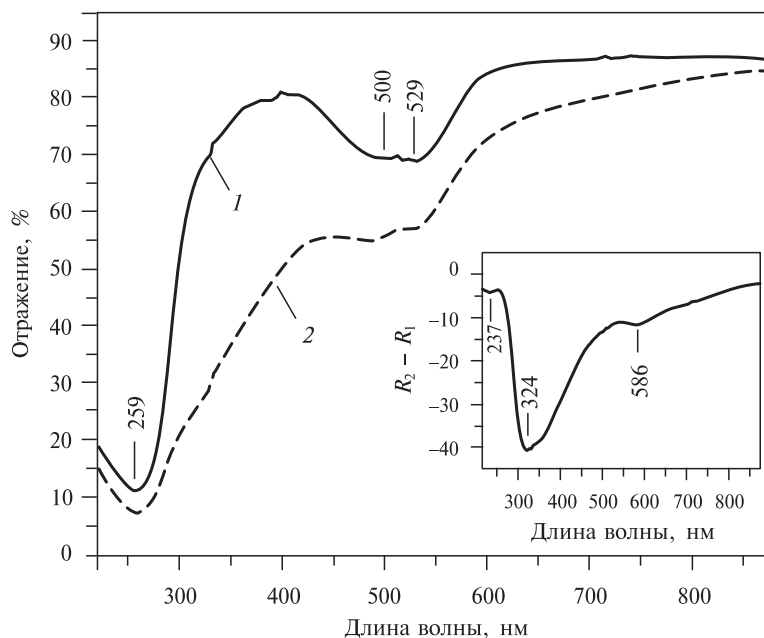


Рис. 10. Влияние отжига на воздухе (1200 °С, 2 часа) на спектры ДО корунда, легированного марганцем (0,05 % в среде; добавка $MnCl_2$):

1 — до отжига; 2 — после отжига; на вставке показана разница спектров

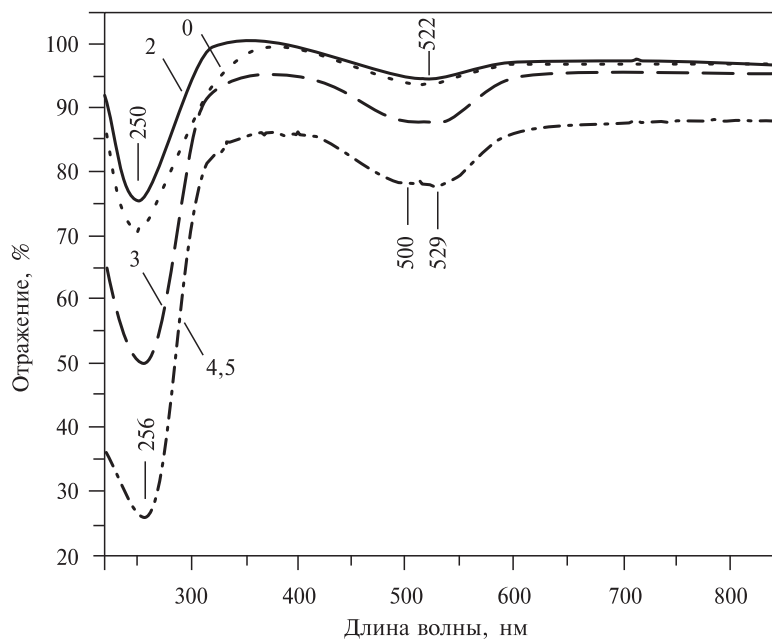


Рис. 11. Спектры ДО продуктов обработки бемита водным флюидом в течение 0, 2, 3 и 4,5 часов при $417\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 30\text{ МПа}$; содержание марганца в реакционной среде 0,04 %; добавка – MnCl_2

Значительное увеличение интенсивности полосы поглощения в коротковолновой части спектра (в области 250 нм) при формировании корунда в сверхкритическом флюиде обусловлено изменением ближайшего окружения катионов. Незначительное влияние увеличения содержания марганца в корунде на интенсивность этой полосы показывают спектры ДО образцов корунда (рис. 12), синтезированных в сверхкритическом водном флюиде с различным содержанием ионов Mn^{2+} в реакционной среде. Видно, что главным результатом является рост широкой полосы поглощения с максимумами при 500 и 529 нм, которую, как отмечено выше, приписывают ионам Mn^{3+} . Более подробную информацию об изменении поглощения с ростом содержания марганца дают спектры дополнительного поглощения (рис. 13).

На рис. 13 видно, что увеличение содержания марганца сначала приводит к появлению невозмущенных F^+ -центров (полоса около 240 нм), а также F^+ -центров, находящихся вблизи ионов марганца (полоса около 310 ÷ 315 нм). С увеличением содержания марганца в реакционной среде происходит изменение состояния F-центров, что проявляется в люминесценции синтезированных образцов (рис. 14). Люминесценция образцов возбуждалась (при 254 нм) в полосе поглощения F^+ -центров. На спектрах люминесценции видны полосы, соответствующие как F^{n+} -центрам, так и ионам Mn^{4+} . Полосы свечения F^{n+} -центров в нелегированном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ расположены около 330 нм (F^+ -центр) и 420 нм (F-центр) [47—50]. Основная полоса люминесценции ионов Mn^{4+} расположена при 678 нм [35, 37, 38]. Присутствие полосы, соответствующей ионам Cr^{3+} при 693 нм в спектре люминесценции образцов корунда, обусловлено наличием примеси хрома в исходном гидрагиллите. Возбуждение люминесценции ионов Mn^{4+} происходит за счет поглощения света F^+ -центрами, расположенными в координационной сфере этих ионов,

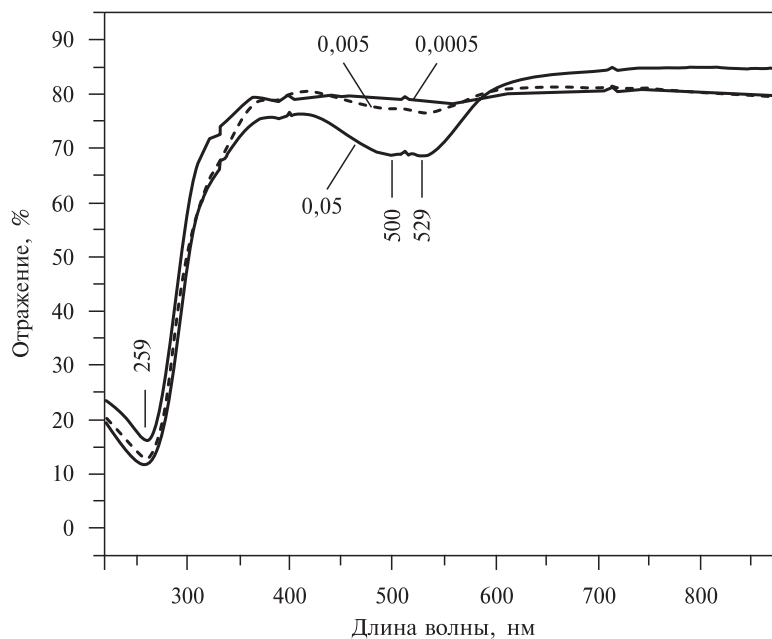


Рис. 12. Спектры ДО образцов корунда, синтезированных в среде водного флюида (410 °С, $P = 28,5$ МПа, добавка $MnCl_2$) с указанным содержанием ионов марганца

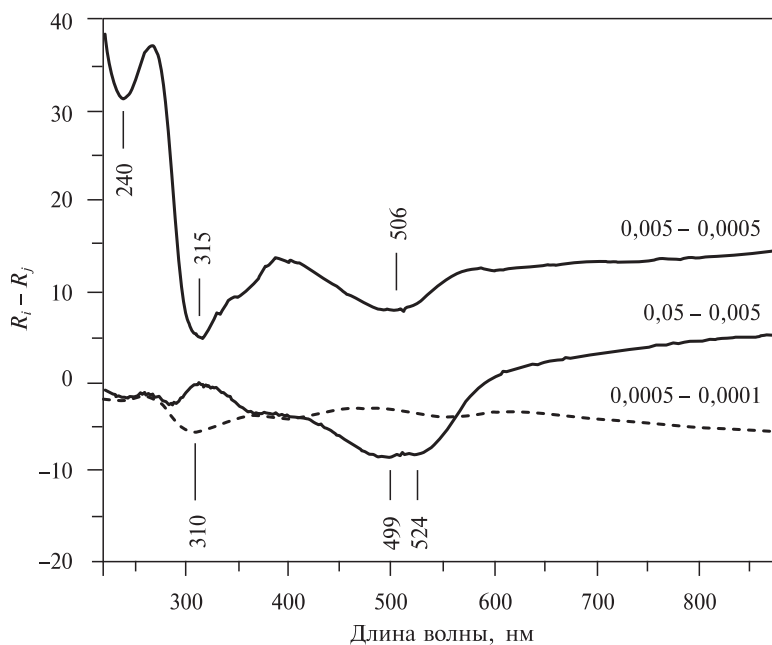


Рис. 13. Спектры дополнительного поглощения образцов корунда с различным содержанием ионов марганца в корунде; цифрами около линий показано соответствующее изменение содержания ионов марганца в реакционной среде

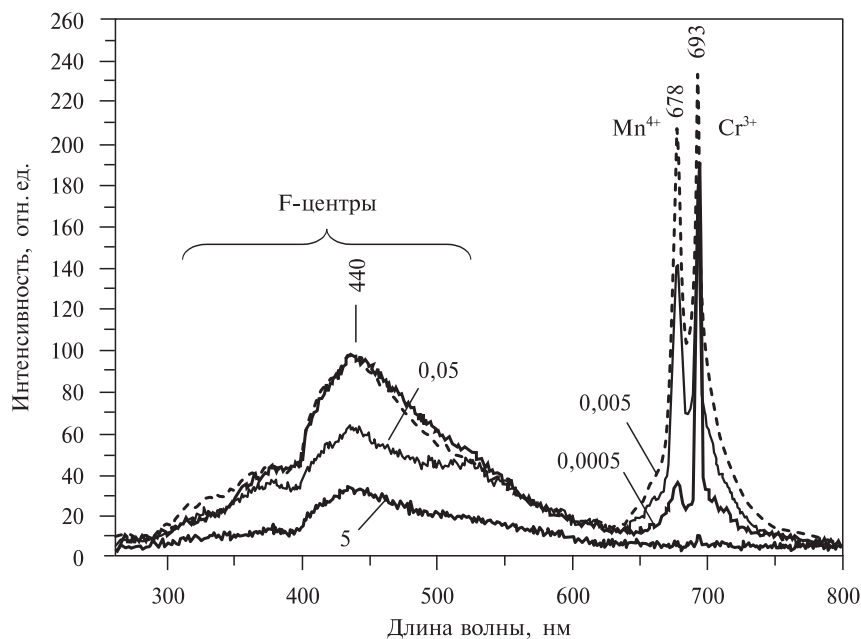


Рис. 14. Спектры люминесценции при возбуждении светом 254 нм образцов корунда, синтезированных с указанным содержанием марганца в реакционной среде; условия синтеза: 410 °С, $P = 28,5$ МПа, добавка — MnCl_2

о чем свидетельствует полоса возбуждения с максимумом в области $300 \div 325$ нм на рис. 8 в. С ростом содержания марганца интенсивность люминесценции (678 нм) корунда увеличивается (рис. 14), достигая максимума при 0,005 %, а затем уменьшается вследствие концентрационного тушения. Снижение интенсивности люминесценции F^{n+} -центров при повышении содержания марганца до 0,05 % может свидетельствовать о возникновении коллективных взаимодействий между ионами марганца и F^{n+} -центрами. При этом безызлучательный канал потерь энергии возбуждения ионами марганца, связанный с концентрационным тушением, снижает люминесценцию F^{n+} -центров.

В литературе описаны результаты исследования ионов марганца в структуре корунда методами ЭПР и люминесценции [35—38, 52], выполненные на образцах двух типов. Одни образцы были получены путем высокотемпературного наплава при легировании марганцем с добавкой ионов (Me^{2+}) для зарядовой компенсации. Второй тип образцов синтезирован в водной среде золь-гель способом [52] и без добавок компенсирующих ионов. Эти два типа образцов отличаются чувствительностью центров, содержащих Mn^{4+} , к освещению [52]. В случае наших образцов интенсивность свечения при 678 нм подавляется при облучении светом (рис. 15) в полосы возбуждения люминесценции 320 нм или 630 нм. Однако при освещении светом 470 нм (голубая полоса возбуждения) образца, обесцвеченного (светом 320 нм) на 60 %, интенсивность люминесценции частично (на 6 % за 140 минут) восстанавливается (рис. 15, вставка). Снижение интенсивности люминесценции наблюдается при комнатной температуре. При хранении обесцвеченных образцов при комнатной температуре интенсивность люминесценции не восстанавливается (как и в работе [52] для образца, полученного золь-гель способом). В отличие от этого, для образцов высокотемпературного синтеза обесцвечивание

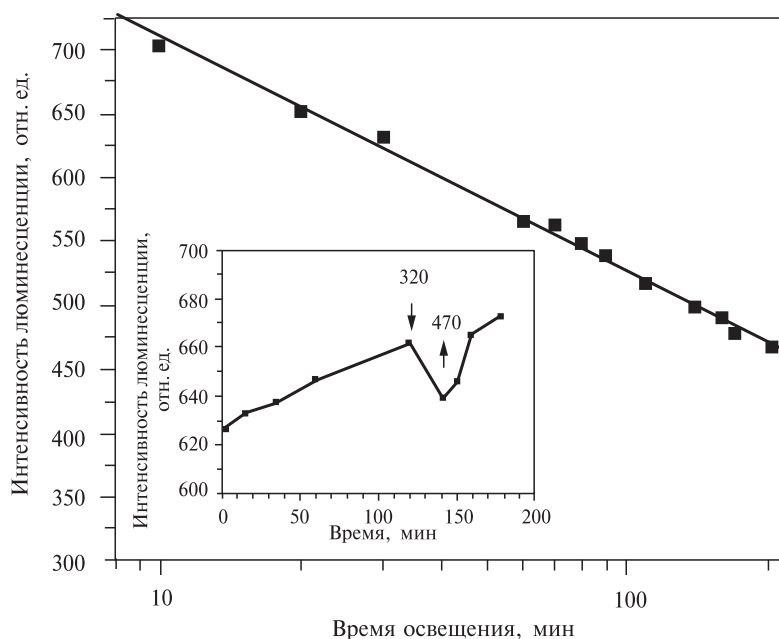


Рис. 15. Подавление полосы 678 нм люминесценции корунда (содержание марганца в среде 0,025 %) под действием света длиной волны 320 нм и релаксация люминесценции (на вставке) под действием света 470 нм; стрелки показывают включение света 320 нм (↓) и восстановление освещения 470 нм (↑)

наблюдалось [37] при освещении в области длин волн менее 330 нм и при температуре 79 К. Интенсивность свечения восстанавливалась после нагрева образца до 200 К.

Нужно отметить, что независимо от того, в какой степени окисления находились ионы марганца в реакционной среде при синтезе в водном флюиде, в образовавшейся структуре бемита и корунда они обнаруживаются в одинаковых степенях окисления 2+, 3+ и 4+ с одинаковыми спектральными свойствами независимо от использованных легирующих агентов. Такая трансформация степени окисления ионов марганца проявляет специфику протекания окислительно-восстановительных процессов в среде водного флюида. При встраивании в структуру корунда ионы марганца образуют сложный комплекс, включающий ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} , F^+ -центры и гидроксильные группы. Ион Mn^{4+} расположен в октаэдрической позиции, замещая ион Al^{3+} , а ионы Mn^{2+} и Mn^{3+} — в тетраэдрическом окружении. Спектральные свойства корунда, легированного марганцем, определяются наличием в сложном комплексе фрагмента $Mn^{2+}-V_O-Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{3+}-F^+-Mn^{4+}$, в котором перенос одного или двух электронов (с образованием второго иона Mn^{4+} и F-центра) на кислородную вакансию может происходить при поглощении энергии. Взаимодействие ионов Mn^{4+} с F^+ -центрами, расположенными в ближайшем окружении, изменяет их спектральные свойства. Корунд, легированный марганцем в среде водного флюида, отличается спектральной чувствительностью и температурной нестабильностью спектральных свойств дефектов от образцов, полученных при высокотемпературном синтезе.

Исследования методом ЭПР легированных образцов бемита (рис. 16 а) и корунда (рис. 16 б), выполненные при комнатной температуре, позволили изучить состояние ионов марганца для двух степеней окисления: Mn^{2+} (d^5) и Mn^{4+} (d^3).

На рис. 16 *а* представлен ЭПР спектр бемита, полученного при дегидроксилировании гидраргиллита в присутствии добавки ионов Mn^{2+} (2 часа при $360\text{ }^{\circ}C$ и $P_{H_2O} = 18\text{ МПа}$). В спектре, помимо узкого сигнала ($g = 4,3$), относящегося к примесным ионам Fe^{3+} в бемите [6], выделяются две области резонансного поглощения, характерные только для марганецсодержащих образцов бемита. Это два интенсивных бесструктурных сигнала в области значений $g_{\text{эксп.}} = 2,32$ (сигнал I) и $g_{\text{эксп.}} = 3,14$ (сигнал II). Полуширина первого сигнала составляет $\Delta H_I = 300\text{ Гс}$, второго — $\Delta H_{II} = 460\text{ Гс}$.

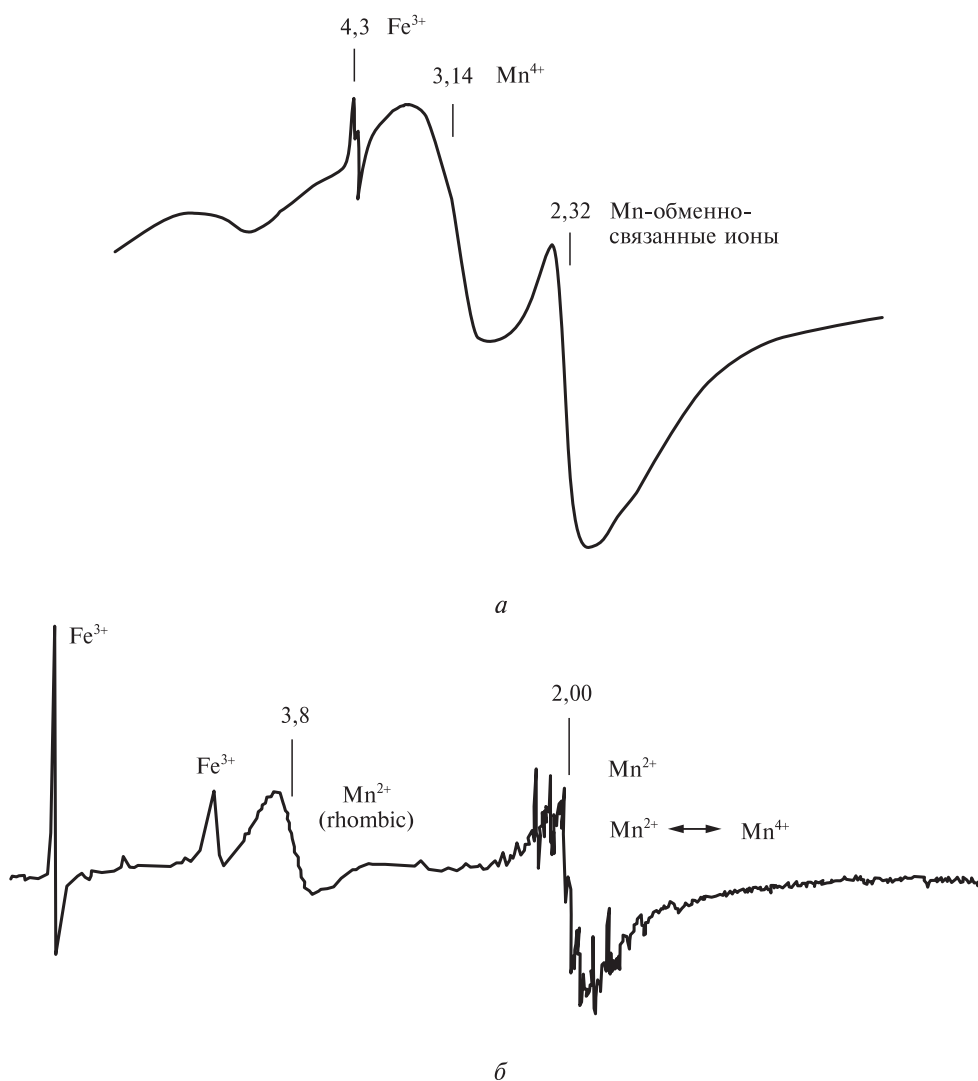


Рис. 16. ЭПР спектры бемита (*а*), легированного марганцем в течение 2 ч при $360\text{ }^{\circ}C$ и $P_{H_2O} = 18\text{ МПа}$, и корунда (*б*), легированного марганцем в течение 96 ч при $410\text{ }^{\circ}C$ и $P_{H_2O} = 28,5\text{ МПа}$; содержание марганца в реакционной среде 0,04 %; легирующее вещество — $MnCl_2$. ЭПР спектры регистрировались при однородной развертке магнитного поля от 0 до 8000 Гс (200 Гс/см)

Поскольку величина сверхтонкого расщепления на ядре ^{55}Mn обычно составляет $A \approx 80 \div 86$ Гс для ионов Mn^{2+} и $A \approx 76 \div 78$ Гс для ионов Mn^{4+} , значение полуширины сигнала II ($\Delta H_{\text{II}} = 460$ Гс, $g_{\text{эксп.}} = 3,14$) допускает его соотнесение с единичными ионами марганца. Отсутствие разрешения сверхтонкой структуры для сигнала II может свидетельствовать о недостаточной ионности связей атомов марганца с лигандами в структуре бемита. Очевидно, что усиление ковалентности связи $\text{Mn}-\text{O}$ следует ожидать при изменении зарядового состояния ионов марганца от Mn^{2+} (d^5 -ион) до Mn^{4+} (d^3 -ион). И, поскольку резонансное поглощение в области $g \approx 3$ является характеристичным для d^3 -ионов, находящихся в поле тригональной симметрии (например, d^3 -ионы Cr^{3+} в корунде), мы полагаем, что сигнал II с $g_{\text{эксп.}} = 3,14$ может отражать присутствие в бемите d^3 -ионов Mn^{4+} с тригональной симметрией внутрикристаллического поля. Так как обсуждаемый образец бемита получен при температуре, превышающей границу области термодинамической устойчивости бемитной фазы, возникновение в этих условиях элементов оксидной структуры с аксиальной составляющей поля вполне допустимо.

В отличие от сигнала II, наблюдаемое для сигнала I ($g_{\text{эксп.}} = 2,32$) сужение линии до $\Delta H_1 = 300$ Гс свидетельствует об обменных взаимодействиях, способных подавить потенциал сверхтонкого взаимодействия, что приводит к исчезновению сверхтонкой структуры спектра. Структурными фрагментами, которым соответствует резонанс в области $g \approx 2,3$, могут быть как ионы Mn^{2+} , вошедшие в бемитную структуру в момент ее формирования в виде ассоциатов, так и обменно-связанные ионы марганца в различном зарядовом состоянии, например, $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$.

В ЭПР спектре легированного марганцем корунда (рис. 16 б), помимо сигналов примесных ионов Fe^{3+} [6], присутствуют три типа сигналов, отнесенных к ионам марганца в различных состояниях: бесструктурный сигнал на $g_{\text{эксп.}} = 3,80$ с полушириной линии $\Delta H = 200$ Гс и два сигнала в центральной части спектра на $g_{\text{эксп.}} = 2,00$, один из которых — бесструктурный синглет, характеризующийся полушириной линии $\Delta H_1 \approx 300$ Гс, а второй имеет четко выраженную СТС от ядра ^{55}Mn ($I = 5/2$) с линиями запрещенных переходов низкой интенсивности. СТС выражена шестью основными линиями с нарушенной эквидистантностью: расщепление между компонентами изменяется от 80 Гс до 88 Гс, средняя величина расщепления составляет $A_{\text{ср.}} = 84$ Гс, что позволяет соотнести этот сигнал с ионами Mn^{2+} , занимающими в структуре корунда позицию с определенным градиентом внутрикристаллического поля. Можно предположить, что эта структурная позиция формируется с нарушением «корундового закона» — например, при распределении части легирующих ионов Mn^{2+} в тетраэдрических пустотах кристаллической решетки корунда.

Отсутствие разрешения сверхтонкой структуры ЭПР спектра ионов марганца может быть следствием как усиления ковалентности связей иона с лигандами, так и возникновения обменных сил между отдельными ионами марганца. Поскольку, по сравнению с бемитом, ионность связей в корунде значительно выше (~80 %), можно полагать, что главную роль в корунде играют обменные взаимодействия. Возникающие при этих взаимодействиях обменные потенциалы, в зависимости от их силы, могут подавлять кулоновские потенциалы, определяющие как сверхтонкую, так и тонкую структуру ЭПР спектра парамагнитных ионов марганца в кристаллической структуре корунда.

Присутствие в ЭПР спектре корунда (рис. 16 б) бесструктурных сигналов на $g_{\text{эксп.}} = 2,00$ и на $g_{\text{эксп.}} = 3,80$ отражает два типа обменных взаимодействий между ионами марганца — сильное (сигнал на $g_{\text{эксп.}} = 2,00$) и слабое (сигнал на $g_{\text{эксп.}} = 3,80$).

В первом случае обменный потенциал полностью превалирует над кулоновским потенциалом кристаллического поля, во втором — обменные силы «смазывают» сверхтонкую структуру от ядра ^{55}Mn , но не способны подавить кулоновский потенциал кристаллического поля, определяющий тонкую структуру спектра ионов марганца.

Поскольку значение g -фактора второго бесструктурного сигнала составляет $g_{\text{экс.}} = 3,80$, что близко к значениям g -факторов ЭПР сигналов d^5 -ионов в полях низкой симметрии [6], этот сигнал может быть соотнесен с ионами Mn^{2+} , занимающими в решетке корунда свободные октаэдрические позиции с понижением локальной симметрии до орторомбической. Одним из наиболее вероятных путей формирования ромбического компонента поля являются точечные дефекты структуры — кислородные вакансии, существование которых в изучаемой структуре подтверждается оптическими методами.

В ЭПР спектре высокотемпературного бемита, синтезированного при 400°C , нам удалось зафиксировать сигнал на $g = 3,14$, который может соответствовать d^3 -ионам Mn^{4+} (рис. 16 а). Отсутствие этого сигнала в ЭПР спектре корунда можно рассматривать как возможность существования ионов Mn^{4+} в решетке корунда только в виде обменно-связанных фрагментов. Тогда можно полагать, что сильное обменное взаимодействие (бесструктурный сигнал на $g = 2,00$) возникает в результате формирования в структуре корунда ферритоподобных $\text{Mn}^{2+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ или $\text{Mn}^{2+}-\text{V}_\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ фрагментов при занятии легирующими ионами марганца соседних тетраэдрической и октаэдрической позиции соответственно.

Сильное обменное взаимодействие между ионами марганца проявляется в возникновении ферромагнитных свойств легированного корунда (рис. 17). Петли магнитного гистерезиса имеют небольшую коэрцитивную силу (около 130 Гс).

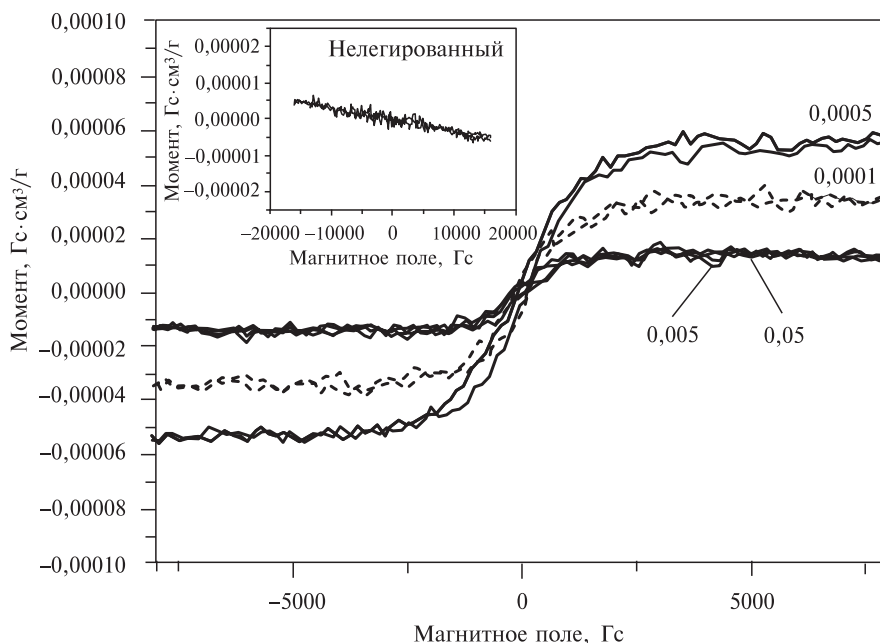


Рис. 17. Магнитные свойства легированного марганцем и нелегированного (на вставке) мелкокристаллического корунда; цифрами у кривых показано содержание марганца в реакционной среде (MnCl_2) при синтезе корунда (410°C , $P = 28,5$ МПа)

Величина намагниченности насыщения корунда, легированного марганцем (при содержании ионов марганца в реакционной среде до 0,05 %), сохраняется низкой в пределах $(1 \div 5) \cdot 10^{-5}$ Гс · см³/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при взаимодействии алюмоокислородной матрицы с водным флюидом в условиях квазиравновесного процесса гидроксирования—дегидроксирования возникает повышенная подвижность структуры твердой фазы, приводящая к ее преобразованию. Так, в сверхкритическом водном флюиде гидраргиллит превращается в промежуточное соединение — бемит, а затем в термодинамически равновесную фазу — корунд. Благодаря повышенной твердофазной подвижности ионы марганца, добавленные в реакционную среду, равномерно распределяются в структуре бемита и затем в структуре корунда. Такой механизм обеспечивает образование примесных и собственных дефектов, важную роль среди которых играют кислородные вакансии и возникшие на их основе F^+ -центры, а также остаточные гидроксильные группы. При легировании бемита и корунда, образующихся из гидраргиллита в присутствии соединений марганца с различной степенью окисления легирующего иона, проявляется специфика действия сверхкритического водного флюида, обладающего способностью быть средой для протекания окислительных и восстановительных процессов в зависимости от свойств вещества, превращающегося при обработке в термодинамически устойчивые продукты. Это свойство широко используется в практике проведения окислительно-восстановительных процессов в среде сверхкритического водного флюида [53, 54]. В наших условиях, как при использовании в качестве легирующего агента ионов со степенью окисления марганца 7+ (в KMnO_4), так и ионов со степенью окисления 2+ (в MnCl_2), в обоих случаях в структуре образовавшихся бемита и корунда различными методами регистрируются ионы марганца в степенях окисления 2+, 3+ и 4+. Различий в свойствах бемита и корунда, легированных в присутствии разных агентов, не обнаружено. Отличие касается только коэффициента распределения ионов марганца между водным флюидом и твердой фазой при легировании в процессе перестройки структур. Влияние ионов марганца на кинетику превращения обусловлено ролью дефектов, образованных в формирующихся структурах бемита и корунда. Основное влияние оказывает сложный комплекс дефектов, включающий обменно-связанные ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} , совместно с F^+ -центром и гидроксильными группами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Н. С. Перова за помощь в измерении магнитных свойств образцов корунда и А. Н. Харланова за помощь в измерении спектров диффузного отражения образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. Ж. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 10. С. 2464.
2. Усов Л.В., Панасюк Г.П., Лазарев В.Б. Ж. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 11. С. 2741.
3. Лазарев В.Б., Панасюк Г.П., Данчевская М.Н. Журнал ВХО им. Менделеева. 1991. Т. 36. № 6. С. 706.

4. Усов Л.В. Ж. неорганич. химии. 1996. Т. 41. № 9. С. 1447.
5. Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L., Budova G.P., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Yu.D. Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35. P. 3721.
6. Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П. ЖФХ. 2000. Т. 74. № 8. С. 1391.
7. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. High Pressure Res. 2001. Vol. 20. P. 229.
8. Torkar K., Krischner H. Mh. Chem. 1960. Vol. 91. No. 5. P. 764.
9. Panda P.K., Jaleel V.A., Usha Devi S. J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 8386. DOI 10.1007/s10853-006-0771-7.
10. Sue K., Suzuki M., Arai K., Ohashi T., Ura H., Matsui K., Hakuta Y., Hayashi H., Watanabe M., Hiaki T. Green Chem. 2006. Vol. 8. P. 634.
11. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П., Зуё А.И. Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 1. С. 21.
12. Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Ivakin Yu.D., Muravieva G.P. J. Phys.: Condensed Matter. 2004. Vol. 16. No. 14. P. 1187.
13. Альяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Неорганические материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 540.
14. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Martynova L.F., Zuy A.I., Muravieva G.P., Lazarev V.B. J. Thermal Analysis. 1996. Vol. 46. P. 1215.
15. Ивакин Ю.Д., Зуё А.И., Муравьева Г.П., Данчевская М.Н. Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 4. С. 258.
16. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Muravieva G.P. Proceedings of the 11th European Meeting on Supercritical Fluids Reactions. Materials and Natural Products Processing. Barcelona, Spain. 2008. PM6.
17. Ono S., Yamaguchi G., Yanagida H., Scimizu T. J. Ceram. Assoc. Japan. 1968. Vol. 76. No. 7. P. 207; Ёгё кёкайси. 1963. Vol. 71. No. 9. P. 182.
18. Ivakin Yu.D., Muravieva G.P., Danchevskaya M.N. High Pressure Research. 2001. Vol. 20. P. 87.
19. Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Овчинникова О.Г. Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 5. С. 287.
20. Ерофеев Б.В. ДАН СССР. 1946. Т. LII. № 6. С. 515.
21. Macedo M.I.F., Bertran C.A., Osawa C.C. Eng. Chem. Mat. Sci. 2007. Vol. 42. No. 8. P. 2830. DOI 10.1007/s10853-006-1364-1.
22. Nordahl C.S., Messing G.L. Thermochemica Acta. 1998. Vol. 318. P. 187.
23. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Kreisberg V.A., Martynova L.F. Proceeding of the 7th Meeting on Supercritical Fluids Particles Design, Materials and Natural Products Processing. Antibes, France. 2000. Т. 1. P. 525.
24. Сюше Ж. Физическая химия полупроводников. М.: Металлургия, 1969. 224 с.
25. Куклина В.Н., Левицкий Э.А., Плясова Л.М., Жарков В.И. Кинетика и катализ. 1972. Т. XIII. № 5. С. 1269.
26. Pyzalski M., Wojcik M. J. Thermal Analysis. 1990. Vol. 36. P. 2147.
27. Pijolat M., Dauzat M., Soustelle M. Thermochemica Acta. 1987. Vol. 122. P. 71.
28. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьева Г.П., Торбин С.Н. Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. Т. 38. № 5. С. 312.
29. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. J. Supercritical Fluids. 2007. Vol. 42. P. 419.
30. Зуё А.И. Влияние механической активации гидрагиллита на его структурные превращения. Дис. ... канд. хим. наук. 1997.
31. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Ovchinnikova O.G., Smirnov V.N. J. Non-Cryst. Solids. 1992. Vol. 149. P. 46.
32. Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N., Ovchinnikova O.G., Muravieva G.P. J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 1377.
33. Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Kreisberg V.A., Yazeva E.V. Proc. 8th Int. Meeting Supercritical Fluids «Chemical Reactivity and Material Processing in Supercritical Fluids». Bordeaux, France. 14—17 April 2002. Vol. 2. P. 675.

34. Башук Р.П., Грум-Гржимайло С.В. Спектроскопия кристаллов: Сборник. М.: Наука, 1966. С. 204.
35. Валяшко Е.Г., Грум-Гржимайло С.В., Кутовой И.М., Медникова В.Н., Свиридова Р.К. Спектроскопия кристаллов: Сборник. М.: Наука, 1966. С. 211.
36. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976. 226 с.
37. Geschwind S., Kisliuk P., Klein M.P., Remeika J.P., Wood D.L. Phys. Rev. 1962. Vol. 126. P. 1684.
38. Jovanic B.R. J. Luminescence. 1997. Vol. 75. P. 171.
39. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 2. 445 с.
40. Mironova N., Skvortsova V., Smirnov A., Cugunov L. Optical Materials. 1996. Vol. 6. P. 225.
41. Hanamura E., Kawabe Y., Takashima H., Sato T., Tomita A. J. Nonlinear Optical Physica & Materials. 2003. Vol. 12. No. 4. P. 467.
42. Hsu K.H., Yang M.R., Chen K.S. J. Mater. Sci.: Materials in electronics. 1998. Vol. 9. P. 283.
43. Yu M., Lin J., Zhou Y.H., Wang S.B. Materials Letters. 2002. Vol. 56. P. 1007.
44. Zhydachevskii Ya., Durygin A., Drozd V., Suchocki A., Sugak D., Wrobel J. J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. 095204 (8pp) doi: 10.1088/0953-8984/20/9/095204.
45. Loutts G.B., Warren M., Taylor L., Rakhimov R.R., Ries H.R., Miller G., Noginov M.A., Curley M., Noginova N., Kukhtarev N., Caulfield H.J., Venkateswarlu P. Phys. Rev. B. 1998. Vol. 57. P. 3706.
46. McClure D.S. Solid State Phys. 1959. Vol. 9. P. 399.
47. Lee K.H., Crawford Jr. J.H. Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15. No. 8. P. 4065.
48. Lee K.H., Crawford Jr. J.H. Phys. Rev. B. 1979. Vol. 19. No. 6. P. 3217.
49. Evans B.D., Stapelbroek M. Phys. Rev. B. 1978. Vol. 18. No. 12. P. 7089.
50. Кортюв В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В., Пеленев В.Е. ФТТ. 2003. Т. 45. № 7. С. 1202.
51. Zhou Y.H., Lin J., Wang S.B., Zhang H.J. Optical Materials. 2002. Vol. 20. P. 13.
52. Feofilov S.P., Kulinkin A.B., Kutsenko A.B., Zakharchenya R.I. J. Luminescence. 1998. Vol. 76, 77. P. 217.
53. Krause A., Dinjus E. J. Supercritical Fluids. 2007. Vol. 39. P. 362.
54. Sato T., Watanabe M., Smith J., Adschiri T., Arai K. J. Supercritical Fluids. 2004. Vol. 28. P. 69.
55. Грум-Гржимайло С.В. Зап. Всес. мин. общ-ва. 1958. Т. 6. № 1. С. 175.
56. Грум-Гржимайло С.В. ДАН СССР. 1948. Т. 60. С. 1377.

KINETICS AND MECHANISM OF DOPED CORUNDUM STRUCTURE FORMATION IN WATER FLUID

Yu.D. Ivakin, M.N. Danchevskaya, O.G. Ovchinnikova, G.P. Muravieva, V.A. Kreisberg

Lomonosov Moscow State University, Russia

The kinetics and mechanism of corundum formation from hydrargillite in a water fluid in sub- and supercritical conditions in the presence of manganese ions are investigated. It was established that the formation of corundum structure with uniform distribution of manganese ions takes place due to a high solid-phase mobility, which arises in the conditions of quasi-equilibrium dehydroxylation of hydrargillite solid matrix in a water fluid. During isomorphous substitution of Al³⁺ ions by manganese ions, the composite defects containing Mn²⁺ and Mn⁴⁺ ions with hydroxyl groups and oxygen vacancies are formed. The corundum samples doped with manganese exhibits ferromagnetic properties at room temperature.

Key words: fine crystalline corundum, manganese doped corundum, supercritical water fluid, solid phase transformation.