

УДК 546.05:546.65

АНАЛИЗ СТАДИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ИЗ ПРЕКУРСОРА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ CO₂

©2020 г. ¹**И. Е. Соколов***, ¹**Е. И. Ефремова**, ²**Н. М. Боева**,
¹**А. Р. Ерофеева**, ¹**А. И. Колобанов**, ¹**А. С. Сигов**, ¹**В. В. Фомичев**

¹*МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия*

²*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Москва, Россия*

*sokolov_ilya@yahoo.com

Поступила в редакцию 15.07.2020 г. Прошла рецензирование 30.07.2020 г.

Принята к публикации: 30.07.2020 г.

Впервые проведен синтез и исследован процесс фазообразования железо-иттриевого граната (ЖИГ, Y₃Fe₅O₁₂) с использованием на начальной стадии метода сверхкритического антирастворителя (SAS). Показано, что воздействие сверхкритического CO₂ (СК-CO₂) на раствор ацетатов соответствующих катионов в квазиравновесном состоянии приводит к образованию твердых растворов солей с аномально высокой подвижностью элементов структуры. Это позволяет формировать прямым образом, без появления переходных оксидов, равновесную фазу твердого продукта ЖИГ при температурах гораздо более низких, чем при твердофазном синтезе, что обусловлено значительным снижением энергии активации твердого раствора.

Ключевые слова: метод сверхкритического антирастворителя, сверхкритический диоксид углерода, железо-иттриевый гранат, термодинамика, кинетика.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенными магнитными оксидами, которые находят широкое применение в качестве мягких, твердых или умеренных ферритов, являются шпинели, гранаты и гексаферриты. Магнитные оксиды, из-за своей структуры, могут вмещать различные катионы по позициям кристаллической решетки, что обеспечивает широкое варьирование свойств [1]. Эти материалы часто применяются в электронике: перестраиваемые СВЧ-устройства (радиолокационные, телекоммуникационные и радиочастотные измерительные системы), линии задержки, генераторы, циркуляторы, изоляторы, фазовращатели, перестраиваемые фильтры, блоки памяти и нелинейные устройства [2—6]. Железо-иттриевый гранат Y₃Fe₅O₁₂ (ЖИГ), являющийся примером ферромагнитной керамики, относится к группе магнитных оксидов, характеризующихся специфическими магнитными и магнитооптическими свойствами. Замещенные гранаты и ферриты в качестве мягких ферритов также находят многочисленные применения [1]. Кристалл ЖИГ обладает многими привлекательными характеристиками, такими как высокое значение намагниченности

насыщения, низкие диэлектрические потери, узкая ширина резонансной линии в СВЧ-области [5]. На базе ЖИГ разработаны устройства, применяемые в оптоэлектронике, телекоммуникациях и магнитооптической технике. Ферриты могут быть использованы также в качестве постоянных магнитов. Кристаллическая структура ЖИГ имеет кубическую симметрию, относится к пространственной группе $O\bar{h}^{10}$ — $Iad3$ и содержит восемь формулных единиц в элементарной ячейке [7]. В структуре ЖИГ редкоземельные ионы Y^{3+} занимают додекаэдрические {24c} и тетраэдрические (24d) позиции. Все многогранники в гранатах искажены и скручены. Наличие подобных кристаллографических позиций разного размера позволяет замещать ЖИГ широким набором катионов с вариациями ионных радиусов и валентных состояний, что обуславливает целый ряд магнитных свойств. Желаемые свойства для конкретных применений могут быть получены путем контроля условий синтеза или путем добавления соответствующих заместителей в ЖИГ. В отличие от металлических аналогов, материалы на основе магнитомягкой керамики являются диэлектриками, т. е. потери за счет протекания вихревых токов для них минимальны. Это свойство является одной из основных причин применения магнитной керамики в областях, где такие потери должны быть минимизированы [8]. Из-за сходства ионных радиусов редкоземельных металлов многие редкоземельные железные гранаты могут образовывать твердые растворы [9]. В настоящее время реализован ряд методов получения порошков ЖИГ: методом совместного осаждения [10], микроволнового синтеза [11], золь—гель [12] и твердофазными методами [13]. Синтез поликристаллической керамики осуществляется классическими методами твердофазной реакции между оксидами Y_2O_3 и Fe_2O_3 при температуре 1400 °C в течение 10 ч [14].

Синтез магнитных керамических материалов в нанокристаллической форме является сложной задачей. Их свойства сильно зависят от условий синтеза, кроме того, многие желательные характеристики, такие как наноразмерность и намагниченность насыщения, требуют противоречивых условий [15, 16]. Поэтому свойства конечного материала представляют собой компромисс в выборе между размером (формой) кристаллита и качеством магнитных параметров. Несмотря на возможность получения наноразмерных порошков с помощью золь—гель метода, этапы высушивания и термической обработки геля оказывают существенное влияние на морфологию и удельную площадь поверхности [17]. Сверхкритические флюиды (СКФ), как было показано ранее, выступают подходящей средой для получения широкого круга веществ и материалов [18]. Свойства СК- CO_2 , в частности, варьирование растворяющей способности при изменении давления и температуры позволяют получать наночастицы контролируемого размера [19], образование которых улучшает спекаемость керамического материала и снижает необходимую температуру отжига [20].

В литературе отсутствуют данные по получению ЖИГ с использованием СКФ-технологий. Целью исследования являлась разработка, с использованием метода (SAS), способа получения наноразмерных порошков сложного оксида ЖИГ контролируемого размера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения сложного оксида со структурой граната $Y_3Fe_5O_{12}$ готовили исходный раствор путем растворения в ультразвуковой бане ацетата иттрия(III)

Анализ стадий формирования железо-имтриевого граната из прекурсора, полученного методом сверхкритического осаждения CO₂

(99,9 %, Sigma-Aldrich) и основного ацетата железа(III) в диметилсульфоксиде (forsynthesis, MERCK) с мольным соотношением 3:5. Далее с использованием экспериментальной лабораторной установке SAS-50 (WatersCorp.) совместной микронизацией солей из их общего раствора проводили синтез прекурсора граната при давлении 15 МПа и 40 °C. Скорость подачи CO₂ составляла 50 г/мин, скорость подачи исходного раствора — 1 мл/мин, диаметр сопла 100 мкм. Для создания равновесного состава флюида в реакторе после достижения заданных значений давления и температуры туда же подавали 10 мл чистого растворителя. По окончании подачи исходного раствора в реактор вводили 20 мл чистого растворителя для промывки линий насоса и сопла. После завершения эксперимента подачу CO₂ продолжали в течение 20 мин для удаления органического растворителя с поверхности и из объема синтезированного продукта.

Для удаления следов органического растворителя образец высушивали в вакуумном сушильном шкафу LT-VO/20 (Лабтех) при —0,07 МПа. Термический анализ свежеприготовленного образца проводили на синхронном ТГ-ДСК-термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch) в керамических тиглях. Съемку кривых вели с шагом 10 °C/мин до температуры 1000—1200 °C в инертной атмосфере. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX-55 (Bruker). Образцы готовили в виде таблеток с КВг. Обработку спектров проводили с помощью пакета программ OMNIC Series Software (Thermo Fisher Scientific). Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu). Излучение CuK_α, диапазон 2θ 10—60°, шаг съемки 0,02°/мин. При идентификации фаз использовали картотеку ICDD—JCPDS. Обработку дифрактограмм проводили с помощью пакета программ Origin (OriginLab Corporation). В работе применяли просвечивающий электронный микроскоп FEI Osiris (FEI), оборудованный источником с полевой эмиссией, EDX-анализатором с возможностью построения карт распределения элементов в образце с разрешением менее 1 нм. Микрофотографии получены при ускоряющем напряжении 200 кВ. Разрешение — 0,12 нм в светлопольном режиме (ПЭМ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свежеприготовленный прекурсор представляет собой смесь исходных солей — ацетатов, что подтверждают зарегистрированные ИК-спектры поглощения (рис. 1). Полосы поглощения 1562, 668 и 619 см⁻¹ отвечают валентному и деформационным колебаниям —COO-фрагмента, полосы поглощения 1424 и 1026 см⁻¹ — деформационным колебаниям CH₃-группы, полоса при 944 см⁻¹ — валентному колебанию C—C-связи [21]. Выше 2800 см⁻¹ наблюдается широкая полоса поглощения, включающая компоненты валентных колебаний метиленовой группы ацетатного аниона и валентных колебаний сорбированных молекул воды. Полоса, соответствующая деформационному колебанию молекул воды, проявляется в виде плеча на высокочастотном склоне интенсивной полосы 1562 см⁻¹. Ниже 1150 см⁻¹ зарегистрированы полосы поглощения, отвечающие колебаниям метал-кислородных ансамблей.

Данные рентгенофазового анализа подтверждают аморфный характер свежеприготовленного прекурсора, о чем свидетельствует дифрактограмма (рис. 2, I).

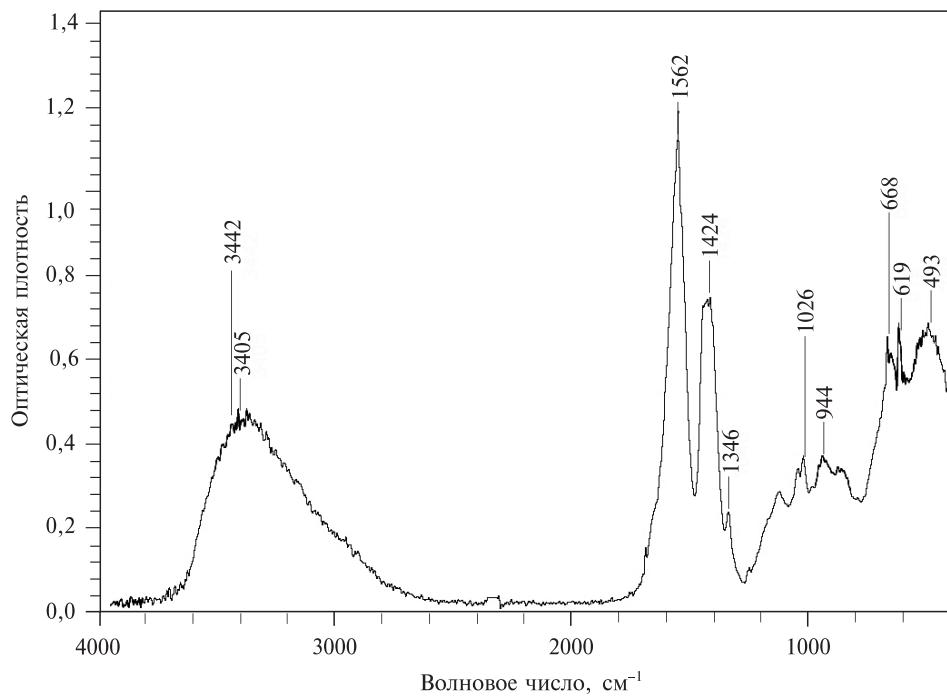


Рис. 1. ИК-спектр свежеприготовленного прекурсора ЖИГ

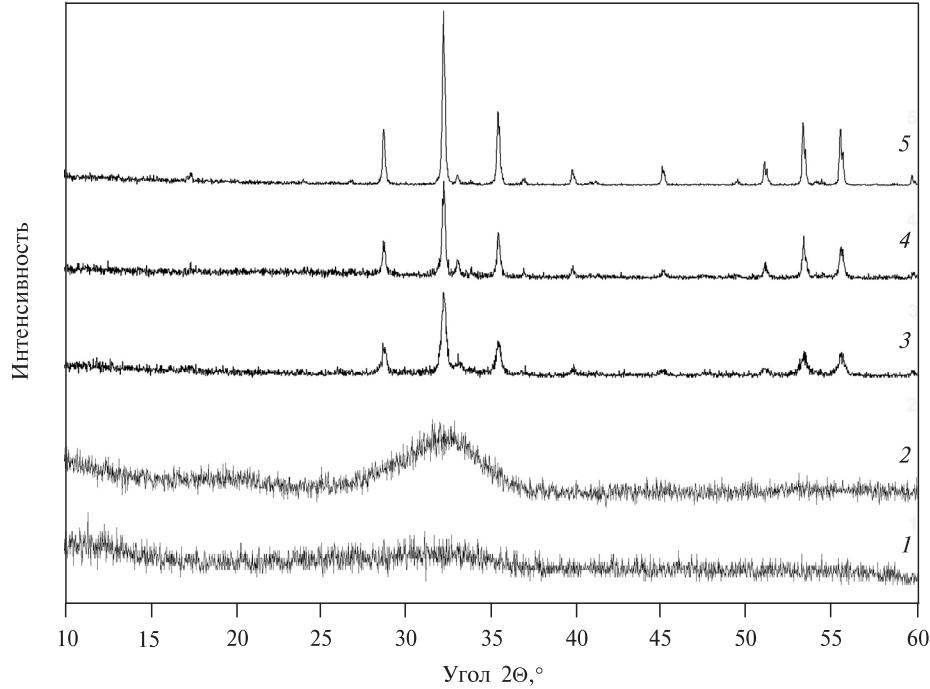


Рис. 2. Дифрактограммы прекурсора ЖИГ: свежеприготовленный — 1; прокаленный, °С:
2 — при 520, 3 — при 600, 4 — при 800; 5 — при 1000

Анализ стадий формирования железо-иттриевого граната из прекурсора, полученного методом сверхкритического антисольвентного осаждения CO_2

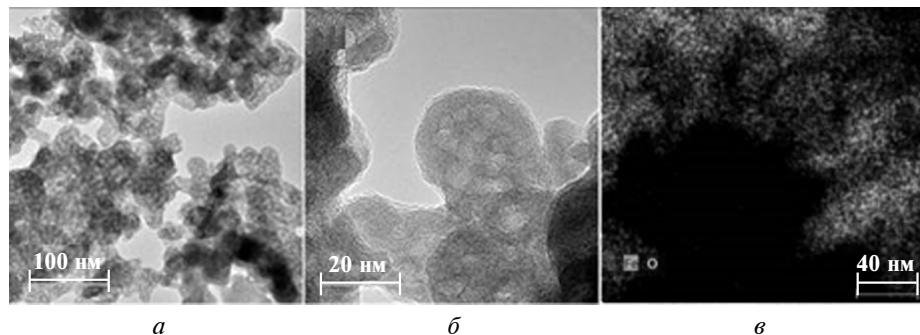


Рис. 3. Микрофотографии свежеприготовленного прекурсора (*а*, *б*) ЖИГ, карта распределения элементов Y, Fe, O (*в*)

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), свежеприготовленный прекурсор ЖИГ представляет собой сферические частицы, слипшиеся в агломераты размером от 20–60 нм (рис. 3, *а*, *б*). По результатам элементного анализа можно сделать заключение о равномерном распределении элементов по объему частиц (рис. 3, *в*).

Все изложенное позволяет утверждать, что свежеприготовленный с использованием СКФ прекурсор представляет собой наноразмерный рентгеноаморфный твердый раствор ацетатов железа и иттрия.

На рис. 4 представлена кривая термогравиметрии (ТГ) свежеприготовленного прекурсора ЖИГ. На термограмме можно отметить наличие четырех стадий (участков) потери массы вплоть до температуры 850 °C. Первая потеря массы (рис. 4, участок 1) в температурном интервале 50–225 °C составляет ~37 % и связана с процессами удаления остатков органического растворителя и воды из пор образца, а также с термическим разрушением твердого раствора на основе ацетатов иттрия и железа до оксикарбоната иттрия $Y_2O_2CO_3$ и метагидроксида железа $FeO(OH)$.

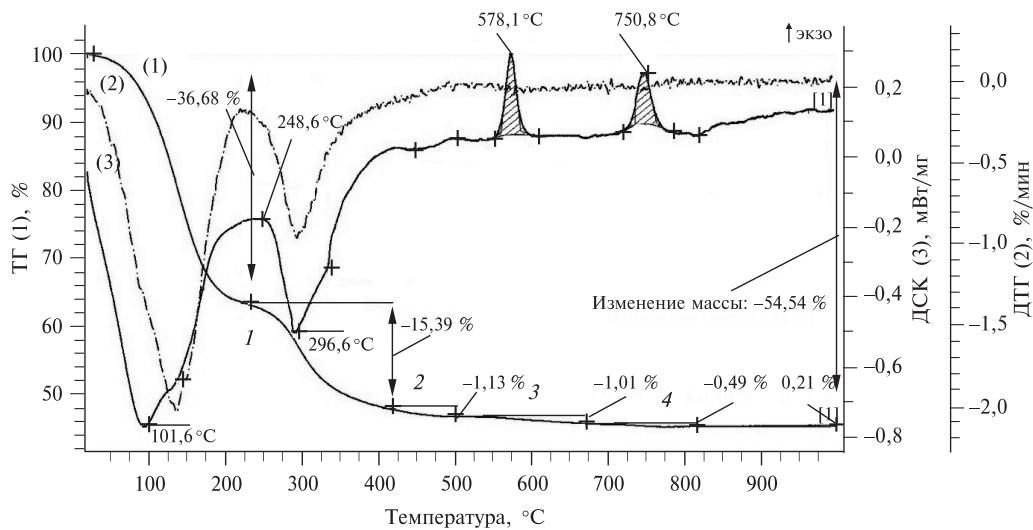


Рис. 4. Кривая ТГ-ДСК свежеприготовленного прекурсора ЖИГ

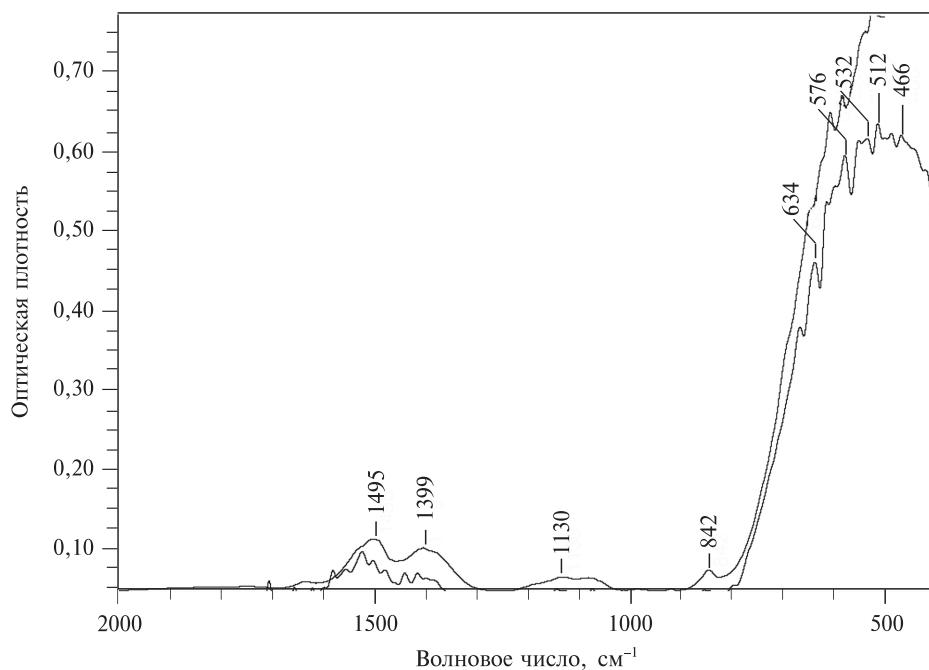


Рис. 5. ИК-спектр свежеприготовленного прекурсора ЖИГ, прокаленного при температурах 400 °C (верхняя кривая) и 520 °C (нижняя кривая)

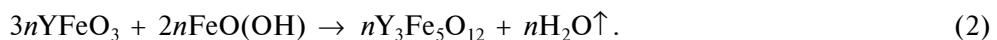
Протекание этих процессов подтверждается присутствием полос поглощения в области 1495, 1399, 1130 и 842 см⁻¹ в ИК-спектре прокаленного при 400 °C свежеприготовленного образца, которые относятся к валентным и деформационным колебаниям карбоксильной группы оксокарбоната (рис. 5), а полосы поглощения ниже 800 см⁻¹ соответствуют колебаниям иттрий-кислородной системы [22–24].

Следующий этап (рис. 4, участок 2), протекает с поглощением тепла в диапазоне температур 225–420 °C с термическим разложением твердого раствора до аморфного ортоферрита иттрия YFeO₃ по следующей схеме:



Потеря массы составляет ~15 %, разрушение карбоната с образованием YFeO₃ подтверждается исчезновением полос поглощения, отвечающих валентным и деформационным колебаниям CO₃²⁻ группы и появлением полосы поглощения 576 см⁻¹, относящейся к валентному колебанию октаэдрического кислородного полизэдра железа структуры первовскита на ИК-спектре образца прекурсора, прокаленного при температуре 400 °C [25–28] (рис. 5).

Экзотермический эффект (рис. 4, участок 3) с потерей массы ~1 % отвечает протекающей при дальнейшем нагревании реакции образования аморфной фазы состава ЖИГ по следующей схеме:



Согласно данным рентгенофазового анализа, рефлексы, соответствующие кубической сингонии ЖИГ, появляются только при изотермической обработке образца при температуре 600 °C в течение 24 ч (рис. 2, в).

Экзотермический эффект (рис. 4, участок 4) в интервале температур 670—820 °C отвечает процессу кристаллизации аморфной фазы в структуру ЖИГ, что сопровождается небольшой потерей массы ~1,5 %, связанной с удалением из пор остатков продуктов разложения при формировании кристаллической решетки:



На рис. 6 представлены ИК-спектры свежеприготовленного прекурсора ЖИГ, прокаленного при температурах 600 и 800 °C. Кристаллическая структура граната была впервые исследована Menzer [29]. Это объемно-центрированный кубический кристалл, принадлежащий пространственной группе Oh¹⁰. Теоретико-групповой анализ колебаний Winston и Halford [30] предсказал 17 мод кристаллической решетки, активных в ИК-спектре. Полосы поглощения 658, 604, 568, 381, 361, 335, 317, 261 и 229 cm⁻¹ относятся к валентным и деформационным колебаниям координационных тетраэдров железа [31]. В работе McDevitt экспериментально наблюдали небольшой сдвиг полос поглощения в области ниже 225 cm⁻¹ в зависимости от размера катиона РРЭ. Авторы полагали, что именно эти частоты отвечают колебаниям атомов подрешетки РЗЭ [32].

Относительное увеличение разрешения полос ИК-поглощения во всех областях ИК-спектра свежеприготовленного прекурсора, прокаленного при температуре 800 °C, по сравнению со спектром образца, прокаленного при 600 °C, свидетельствует о лучшем структурировании кристаллической

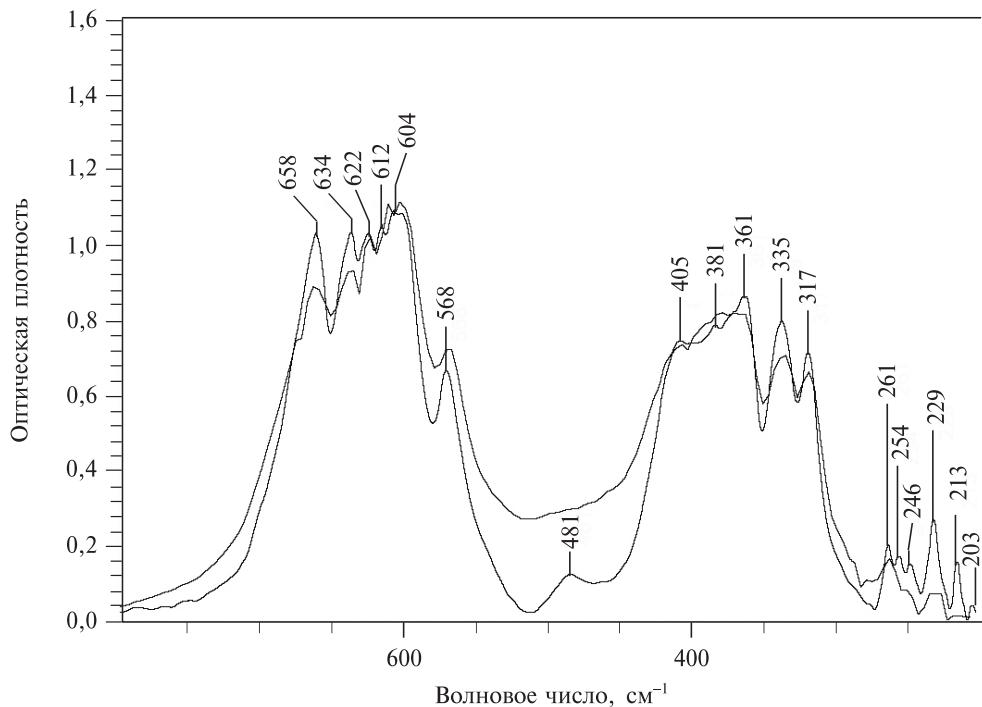


Рис. 6. ИК-спектр свежеприготовленного прекурсора ЖИГ, прокаленного при температурах 600 °C (нижняя кривая) и 800 °C (верхняя кривая)

**Таблица 1
Зависимость размера частиц ЖИГ
от температуры обработки**

Температура, °C	Размер частиц, нм
40	~20
600	23,2
800	36,4
1000	42,2

размером частиц свежеприготовленного прекурсора (по данным микроскопии) представлены в табл. 1.

Согласно полученным результатам, с ростом температуры прокаливания свежеприготовленного прекурсора ЖИГ увеличивается средний размер частиц. Размеры частиц свежеприготовленного прекурсора (40 °C) и прокаленного при температуре 600 °C отличаются незначительно, тогда как повышение температуры до 1000 °C приводит к укрупнению частиц до 42 нм.

Выполненное исследование показало, что использование в качестве прекурсора наноразмерных частиц рентгеноаморфного твердого раствора ацетатов железа и иттрия состава, отвечающего ЖИГ, позволяет снизить температуру получения кристаллической фазы со структурой граната в более чем 1,5 раза по сравнению с температурой твердофазного синтеза из индивидуальных оксидов.

Для подтверждения предложенной постадийной схемы формирования кристаллической структуры ЖИГ были проведены термодинамические расчеты с использованием констант (табл. 2) [33] для реакций:



Расчет свободной энергии Гиббса (рис. 7) показал, что с химической точки зрения образование структуры ЖИГ является более предпочтительной по сравнению с YFeO_3 , так как его термодинамическая стабильность повышается с ростом температуры. Из графика видно, что по сравнению с ортоферритом иттрия, образование ЖИГ термодинамически более выгодно как по реакции (5), так и по реакции (6).

Таблица 2

Стандартные теплоты образования и энтропии

Соединение	$\Delta_f H_{298,15}^0$, кДж/моль	$\Delta_f S_{298,15}^0$, Дж/моль
Y_2O_3	-1904,97	99,2
Fe_2O_3	-823,41	87,47
YFeO_3	-1373,78	115,707
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	-5004,6	414,2

Анализ стадий формирования железо-имитриевого граната из прекурсора, полученного методом сверхкритического антисольвентного осаждения CO₂

Связь между энергией Гиббса и другими термодинамическими функциями описывается соответствующим уравнением (7):

$$dG = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T dP = -SdT + VdP, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S, \quad (8)$$

где ΔS — изменение энтропии; V — объем; T — температура.

Дифференцируя данное выражение по температуре, получаем равенство изменения энтропии и частной производной (7), и на графике видно, что температурная зависимость для реакции (8) выражена более явно, соответственно, преимущественному протеканию именно этого процесса способствует энтропийный фактор.

Таким образом, за счет перехода системы в состояние с большей разупорядоченностью, о чем свидетельствует существенное изменение энтропии, структура граната формируется при более низких температурах по сравнению с твердофазным синтезом.

При использовании метастабильного аморфного твердого раствора на основе двух ацетатов начало взаимодействия смешается в область более низких температур за счет эффекта Хедвала [34], а также благодаря повышенной реакционной способности твердых тел и в результате кристаллизации по сравнению с процессами, протекающими при твердофазном

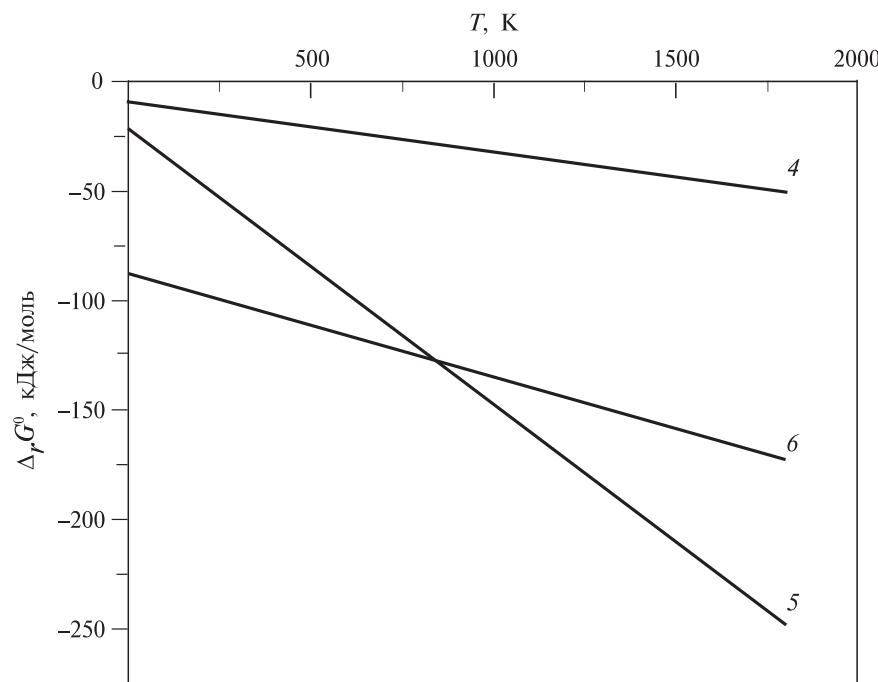


Рис. 7. Графическое представление изменения стандартной энергии Гиббса реакций:
4 — $\frac{1}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{YFeO}_3$; 5 — $3\text{YFeO}_3 + 2\text{FeOOH} = \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O}$; 6 — $\frac{3}{2} \text{Y}_2\text{O}_3 + \frac{5}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

синтезе. Активность твердых реагентов зависит не только от химической и фазовой индивидуальности, но и от состояния кристаллической решетки, обусловленного, в частности, способом приготовления исходных реагентов. Поскольку мерой активности (реакционной способности) твердой фазы является избыток ее энергии Гиббса ($\Delta_r G_{\text{изб.}}$) по отношению к фазе тождественного состава, находящейся в нормальном состоянии [35, 36], был проведен расчет избыточной энергии Гиббса для подтверждения активного состояния фазы:

$$\Delta_r G_{\text{изб.}} = \Delta_r G_{\text{реал.}} - \Delta_r G_{\text{идеал.}} \quad (9)$$

$$\Delta_r G_{\text{реал.}} = \Delta_r G_{\text{идеал.}} + RT \sum \chi_i \ln \chi_i \quad (10)$$

$$\Delta_r G_{\text{изб.}} = RT \sum \chi_i \ln \chi_i, \quad (11)$$

где $\Delta_r G_{\text{изб.}}$, $\Delta_r G_{\text{реал.}}$, $\Delta_r G_{\text{идеал.}}$ — энергия Гиббса избыточная, реальная и идеальная, соответственно; χ_i — мольные доли i -компонентов системы.

Объяснить механизм возникновения и природу относительной стабильности фаз можно с точки зрения принципа ориентационного и размерного соответствия (Данкова—Конобеевского). Рассчитанное при оценке активного состояния твердой фазы значительное отрицательное значение $\Delta_r G_{\text{изб.}}$ подтверждает, что твердый раствор, полученный из сверхкритического флюида, находится в активном состоянии и оказывает влияние на фазообразование в исследуемом прекурсоре ЖИГ [37, 38]. Процессы смешения, протекающие внутри системы, сопровождаются увеличением средней теплоемкости за счет уменьшения температуры Дебая, что приводит к понижению температуры образования ЖИГ и изменению средних теплоемкостей фаз по сравнению с твердофазным синтезом.

Механизм фазообразования в твердом растворе на основе ацетатов иттрия и железа можно также обосновать тем, что реакция начинается с предварительной аморфизации реагентов с последующим образованием псевдоаморфного продукта. Наличие таких фаз обуславливает более низкую энергию активации образования ЖИГ по сравнению с энергией активаций самодиффузии Fe^{3+} и Y^{3+} в Fe_2O_3 и Y_2O_3 [39].

Расчет энергии активации связан с определением избыточного количества энергии, которым должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы началась химическая реакция.

Для выполнения подобных исследований существуют различные подходы, например, достаточно точный и удобный метод приведен в работе [40], однако он требует предварительного определения порядка реакции. В работах [41—43] рассматривается способ определения энергии активации по кривой потери массы без предварительного определения порядка реакции, но в данном методе степень превращения вещества должна быть не более 0,4—0,5, поэтому он не может применяться к нашей системе.

Наиболее целесообразным и рациональным подходом для кинетических расчетов оказался метод Киссинджера, который позволяет оценить энергию активации с учетом кристаллизации в неизотермических условиях:

$$\ln \left(\frac{v}{T^2} \right) = - \left(\frac{E_a}{RT} \right) + C, \quad (12)$$

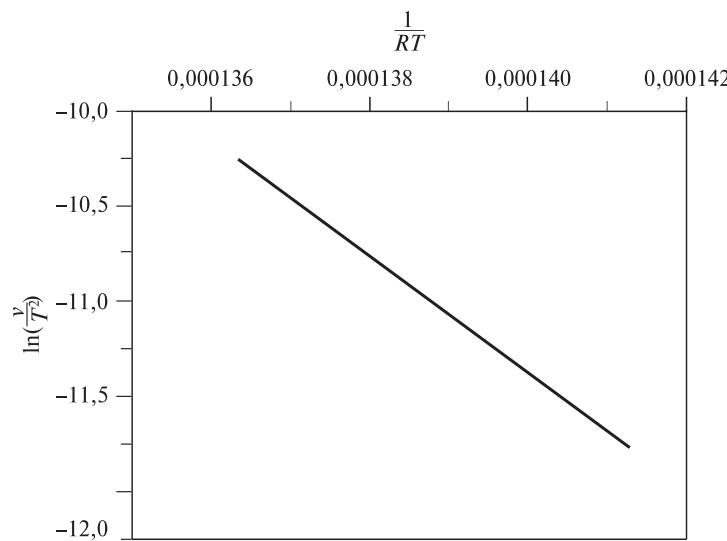


Рис. 8. Зависимость $\ln(v/T^2)$ от $1/RT$ для определения энергии активации по уравнению Киссинджера

где v — скорость нагрева, E_a — энергия активации роста кристалла, T — температура пика на кривой ДСК, R — универсальная газовая постоянная, C — постоянная интегрирования [44].

Значение E_a определяли как тангенс угла наклона кривой, построенной в координатах $\ln\left(\frac{v}{T^2}\right)$ от $\frac{1}{RT}$ (рис. 8), и в нашем случае оно составляло 30,8 кДж/моль, что значительно ниже, чем при твердофазном синтезе граната из оксидов. Тогда E_a при кристаллизации из оксидов составляет 140—237 кДж/моль в зависимости от (P_{O_2}) [39].

Тенденция реагентов к взаимному растворению с образованием условных комплексов — подвижных ацетатов — снижает энергию активации, происходит расширение реакционной зоны, следовательно, твердый раствор, полученный методом SAS, представляет собой очень подвижную фазу, в результате этого снижается энергетический барьер.

Процесс формирования структуры ЖИГ можно рассмотреть как переход системы из одного энергетического состояния в другое, протекающий с теплотой ΔH ; при этом для перехода системы из энергетического состояния 1 в состояние 2 необходимо затратить энергию E_1 , а для обратного процесса — энергию E_2 . При осуществлении реакции в прямом направлении выделяется энергия, равная тепловому эффекту реакции [45]:

$$-\Delta H = E_2 - E_1. \quad (13)$$

Энергия активации, рассчитанная по методу Киссинджера, и тепловой эффект, полученный при исследовании образца методом ДСК, хорошо согласуются между собой и соответствуют переходной области гетерогенного реагирования (табл. 3). Таким образом, способом ускорения процесса в нашем случае является диспергирование с помощью метода SAS, в результате чего

Таблица 3

Характеристика областей гетерогенного реагирования

Область реагирования	Кинетическая	Переходная	Внешняя диффузионная	Внутренняя диффузионная
Энергия активации, КДж/моль	Более 40	40–20	20–10	Менее 10
Способ ускорения процесса	Повышение температуры	Определяется экспериментально	Перемешивание среды	Измельчение частиц

значительно снижается энергетический барьер, и формирование структуры ЖИГ происходит при более низких температурах [46].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение сверхкритических флюидных технологий (метод SAS) при получении наноразмерных кристаллических частиц ЖИГ обеспечивает формирование наноразмерных частиц твердых растворов солей иттрия и железа (ацетатов) в квазиравновесном состоянии с аномально высокой подвижностью элементов структуры. В результате появляется возможность прямого (без появления переходных оксидов) образования равновесной фазы твердого продукта ЖИГ при гораздо более низких температурах ($740\text{--}750^{\circ}\text{C}$), чем при твердофазном синтезе из оксидов (1400°C). Снижение температуры можно объяснить значительным понижением энергии активации твердого раствора солей, полученного в среде сверхкритического флюида, что подтверждается, как термодинамическим, так и кинетическим анализом всех стадий процесса.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-06013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bahadur D.* // Bulletin of Materials Science. 1992. Vol. 15. No 5. P. 431.
2. *Nan C.W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G.* // J. of applied physics. 2008. Vol. 103. No 3. P. 1.
3. *Ganne J.-P., Lebourgeois R., Pate M., Dubreuil D., Pinier L., Pascard H.* // J. of the European Ceramic Society. 2007. Vol. 27. No 8–9. P. 2771.
4. *Adam J.D., Davis L.E., Dionne G.F., Schloemann E.F., Stitzer S.N.* // IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. 2002. Vol. 50. No 3. P. 721.
5. *Chen Y.F., Wu K.T., Yao Y.D., Peng C.H., You K.L., Tse W.S.* // Microelectronic engineering. 2005. Vol. 81. No 2–4. P. 329.
6. *Huang M., Zhang S.* // Materials Chemistry and Physics. 2002. Vol. 73. No 2–3. P. 314.
7. *Valenzuela R.* Magnetic ceramics. Cambridge University Press, 2005. Vol. 4.
8. *Barsoum M., Barsoum M.W.* Fundamentals of ceramics. CRC Press, 2002.
9. *Ellis A.B.* Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion. NW. Washington, DC: Am. Chemical Soc., 1993. 581 p.
10. *Kimura T., Takizawa H., Uheda K., Endo T., Shimada M.* // J. of the Am. Ceramic Soc., 1998. Vol. 81. No 11. P. 2961.

Анализ стадий формирования железо-имитриевого граната из прекурсора, полученного методом сверхкритического осаждения CO₂

11. Ahn Y.S., Han M.H., Kim C.O. // J. of materials science. 1996. Vol. 31. No 16. P. 4233.
12. Sanchez R.D., Ramos C.A., Rivas J., Vaqueiro P., Lypez-Quintela M.A. // Physica B: Condensed Matter. 2004. Vol. 354. No 14. P. 104.
13. Buscaglia V., Caracciolo F., Bottino C., Leoni M., Nanni P. // Acta materialia. 1997. Vol. 45. No 3. P. 1213.
14. Ikesue A., Aung Y. L. // J. of the Am. Ceramic Soc. 2018. Vol. 101. No 11. P. 5120.
15. Žak T., Čosović V., Čosović A., David B., Talijan N., Živković D. // Science of Sintering. 2012. Vol. 44. No 1. P. 103.
16. Mathew D.S., Juang R.S. // Chem. Engineering J. 2007. Vol. 129. No 1–3. P. 51.
17. Sui R., Charpentier P. // Chem. reviews. 2012. Vol. 112. No 6. P. 3082.
18. Reverchon E., De Marco I., Torino E. // J. of Supercritical Fluids. 2007. Vol. 43. No 1. P. 126.
19. Reverchon E., Adami R. // J. of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 37. No 1. P. 1.
20. Darr J.A., Poliakoff M. // Chem. reviews. 1999. Vol. 99. No 2. P. 495.
21. Jones L.H., McLaren E. // J. of Chem. Physics. 1954. Vol. 22. No 11. P. 1796.
22. Goldsmith J.A., Ross S.D. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. 1967. Vol. 23. No 6. P. 1909.
23. Farjas J., Camps J., Roura P., Ricart S., Puig T., Obradors X. // Thermochimica Acta. 2011. Vol. 521. No 1–2. P. 84.
24. Hussein G.A.M. // Thermochimica Acta. 1994. Vol. 244. P. 139.
25. Rao G.V.S., Rao C.N.R., Ferraro J.R. // Applied Spectroscopy. 1970. Vol. 24. No 4. P. 436.
26. Lü X., Xie J., Shu H., Liu J., Yin C., Lin J. // Materials Science and Engineering: B. 2007. Vol. 138. № 3. P. 289.
27. Zhang W., Fang C., Yin W., Zeng Y. // Materials Chemistry and Physics. 2013. Vol. 137. No 3. P. 877.
28. Vazquez-Olmos A.R., Sánchez-Vergara M.E., Fernández-Osorio A.L., Hernández-Garcha A., Sato-Berrú R.Y., Alvarez-Bada J.R. // J. of Cluster Science. 2018. Vol. 29. No 2. P. 225.
29. Menzer G.Z. // Kristallogr. 1926. Vol. 63. P. 157.
30. Winston H., Halford R.S. // J. of Chem. Physics. 1949. Vol. 17. No 7. P. 607.
31. Hofmeister A.M., Campbell K.R. // J. of Applied Physics. 1992. Vol. 72. No 2. P. 638.
32. McDevitt N.T. // J. of the Optical Society of America. 1969. Vol. 59. No 9. P. 1240.
33. Glasser L. // J. of Chem. Thermodynamics. 2014. Vol. 78 P. 93.
34. Geiger C.A. // Solid Solutions in Silicate and Oxide Systems. 2001. Vol. 3. P. 466.
35. Savchenko A.M., Konovalov Y.V. // Вопросы материаловедения. 2019. № 3(99). P. 29.
36. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. М.: Издательство Инжиниринг, 2003. С. 464.
37. Гусева А.Ф. Твердофазные реакции при получении и эксплуатации неорганических материалов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2005. С.76.
38. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. // Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. С. 352.
39. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. С. 360.
40. Horowitz H.H., Metzger G. // Analyt. Chem. 1964. Vol. 35. P. 1464.
41. Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Юдин В.А. // Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017.
42. Турукбаева А.К. Сб. материалов V Междунар. науч.-практ. конф. «Научные исследования: от теории к практике». Чебоксары, 2015. С. 28.
43. Молодечкина Т.В., Глыбин В.П. // Доклады БГУИР. 2003. № 2. С. 81.
44. Чурюмов А.Ю., Базлов А.И., Царьков А.А., Стародуб К.Ф., Лузгин Д.В. // Известия вузов. Цветная металлургия. 2013. № 6. С. 23.
45. Дьяченко А.Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов. Учебное пособие. Томск: Издательство ТПУ, 2014.
46. Дьяченко А.Н. Практикум по гетерогенной химической кинетике. Томск: Издательство ТПУ, 2004.

*И.Е. Соколов, Е.И. Ефремова,
Н.М. Боеva, А.Р. Ерофеева, А.И. Колобанов, А.С. Сигов, В.В. Фомичев*

**ANALYSIS OF THE STAGES OF YTTRIUM IRON GARNET
FORMATION FROM A PRECURSOR OBTAINED
BY THE SUPERCRITICAL ANTISOLVENT PRECIPITATION
 CO_2 TECHNIQUE**

**¹I. E. Sokolov, ¹E. I. Efremova, ²N. M. Boeva, ¹A. R. Erofeeva,
¹A. I. Kolobanov, ¹A. S. Sigov, ¹V. V. Fomichev**

¹MIREA— Russian Technological University, Moscow, Russia

*²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS,
Moscow, Russia*

In this paper, the authors synthesized and studied the phase formation of yttrium-iron garnet (YIG) using the supercritical antisolvent precipitation technique (SAS) at the initial stage for the first time. The effect of supercritical CO_2 on the solution of acetates in the quasi-equilibrium state causes an abnormally high mobility of the structure elements. As a result, it becomes possible to form the equilibrium phase of the YIG solid product directly (without the appearance of transition oxides) at temperatures much lower than by solid-phase synthesis. The temperature decrease is due to a significant decrease in the activation energy of the solid solution.

К e y w o r d s: supercritical antisolvent precipitation technique, supercritical carbon dioxide, yttrium-iron garnet, thermodynamics, kinetics.
