

Министерство образования и науки РФ  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Владимирский государственный университет

В. В. МОРОЗОВ, Э. П. СЫСОЕВ

# НАНОТЕХНОЛОГИИ В КЕРАМИКЕ

*Монография*

В двух частях

Часть 1  
НАНОЧАСТИЦЫ

Владимир 2010

УДК 666.3  
ББК 35.42  
М80

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,  
зав. кафедрой керамики и огнеупоров  
Российского химико-технологического университета  
им. Д.И. Менделеева,  
директор института высокотемпературных материалов  
*А.В. Беляков*

Доктор физико-математических наук,  
профессор, проректор по инновациям  
и стратегическому развитию  
Владимирского государственного университета  
*С.М. Аракелян*

Печатается по решению редакционного совета  
Владимирского государственного университета

**Морозов, В. В.**

М80 Нанотехнологии в керамике : монография. В 2 ч. Ч. 1. Наночастицы / В. В. Морозов, Э. П. Сысоев ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. – 276 с.  
ISBN 978-5-9984-0056-8 (Ч. 1)  
ISBN 978-5-9984-0075-9

Подготовлена с целью изучения студентами новейших технологий керамического производства. Представлен обзор состояния получения нанокерамики в мировой практике и в России. Рассмотрено понятие наноструктур, основные способы получения неорганических нанопорошков, свойства синтезируемых на их основе материалов и изделий.

Предназначена для студентов старших курсов всех форм обучения специальности 240304 – химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов всех направлений и специализаций, изучающих дисциплину «Нанотехнологии в керамике», а также аспирантов, бакалавров, магистров и инженеров, работающих в области производства тугоплавких неметаллических материалов.

Ил. 269. Табл. 34. Библиогр.: 134 назв.

УДК 666.3  
ББК 35.42

ISBN 978-5-9984-0056-8 (Ч. 1)  
ISBN 978-5-9984-0075-9

© Владимирский государственный университет, 2010

## ПРЕДИСЛОВИЕ

«Нанотехнологии являются основными технологиями промышленной революции в XXI веке. Тот кто освоит нанотехнологии, будет лидировать в отрасли» (Michiharu Nakamura, вице-президент Hitachi). «Мы считаем, что крупные научные достижения нанотехнологий будут состоять в создании новых материалов» (Troy Kirkpatrick, GE Global Research).

В последнее время в научной литературе уделяется много внимания развитию и перспективам нанотехнологий, возможностям их применения в различных отраслях человеческой деятельности. Развитие науки о нанотехнологиях обещает большие возможности в разработке и применении новых материалов в областях связи, биотехнологии, микроэлектроники и энергетики. Среди наиболее вероятных научных прорывов эксперты называют увеличение мощности компьютеров, восстановление человеческих органов с использованием вновь воссозданной ткани, получение материалов напрямую из заданных атомов и молекул и новые открытия в химии и физике.

### *Государственная поддержка развития нанотехнологий в США*

Развитие данного направления исследований активно поддерживается правительством США. Так, администрацией президента Клинтона создана национальная программа исследований нанотехнологий (National Nanotechnology Initiative) с целью поддержки долгосрочных исследований и разработок, ведущих к значительным открытиям в области новых материалов, наноэлектроники, медицины, здравоохранения, энергетики, химической промышленности, биотехнологий, сельского хозяйства, информационных технологий и национальной безопасности. Данная программа одобрена Конгрессом США в ноябре 2000 г. и первоначальные расходы на неё составили 422 млн долларов США. В 2003 г. президент Буш подписал документ о финансировании программы исследований в размере 3,7 млрд долларов США на четыре года. В эту сумму не входят инвестиции, проведенные департаментом

обороны США, департаментом национальной безопасности и национальным институтом здравоохранения.

*Перспективы развития нанотехнологий в различных отраслях*

По прогнозам американской ассоциации National Science Foundation, объем рынка товаров и услуг с использованием нанотехнологий может вырасти до одного триллиона долларов США в ближайшие 10 – 15 лет:

- в промышленности материалы с высокими заданными характеристиками, которые не могут быть созданы традиционным способом, способны занять рынок объемом 340 млрд долларов США в ближайшие 10 лет;

- в полупроводниковой промышленности объем рынка нанотехнологической продукции может достигнуть 300 млрд долларов США в ближайшие 10 – 15 лет;

- в сфере здравоохранения использование нанотехнологий может увеличить продолжительность жизни, улучшить ее качество и расширить физические возможности человека;

- в фармацевтической отрасли около половины всей продукции будет зависеть от нанотехнологий. Объем продукции с использованием нанотехнологий составит более 180 млрд долларов США в ближайшие 10 – 15 лет;

- в химической промышленности наноструктурные катализаторы применяют при производстве бензина и в других химических процессах с примерным ростом до 100 млрд долларов США;

- в транспорте применение нанотехнологий и наноматериалов позволит создавать более легкие, быстрые, надежные и безопасные автомобили. Рынок только авиакосмических продуктов может достичь 70 млрд долларов США к 2010 г.;

- в сельском хозяйстве и сфере защиты окружающей среды использование нанотехнологий увеличит урожайность сельскохозяйственных культур, обеспечит более экономичные пути фильтрации воды и позволит ускорить развитие возобновимых источников энергии, таких как высокоэффективная конверсия солнечной энергии.

Это позволит снизить загрязнение окружающей среды и экономить значительные средства. Так, по прогнозам ученых, применение

нанотехнологий в сфере использования энергии света через 10 – 15 лет снизит потребление энергии в мире на 10 %, сократит вредные выбросы углекислого газа на 200 млн т и составит общую экономию в размере не менее 100 млрд долларов США.

#### *Классификация компаний*

Компании, работающие с наноматериалами, можно разделить на следующие категории:

- 1) занимающиеся обработкой и получением наноматериалов;
- 2) нанобиотехнологией;
- 3) программным обеспечением;
- 4) нанофотоникой;
- 5) наноэлектроникой;
- 6) наноприборостроением.

На рынке наноматериалов США действуют около 50 компаний. Они получают материалы, разрабатывают методы работы с ними и производят продукты на основе наноматериалов, создавая инфраструктуру более высоких уровней. Нанобиотехнология – это гибридная дисциплина, сочетающая биологию и наноэлектронику. Нанобиотехнологические компании создают разнообразные диагностические инструменты из набора микроскопических датчиков, способных обнаруживать определенные биологические молекулы или отдельные спирали ДНК. Эти устройства обеспечат более быструю, дешевую и точную диагностику сложных заболеваний. Например, один наночип сможет обеспечить полную диагностику по единственной капле крови. В числе других достижений – новые средства для быстрого обнаружения наркотиков.

Компании, занимающиеся нанофотоникой, разрабатывают высокоинтегрированные компоненты оптических коммуникаций с применением технологий нанооптики и нанопроизводства. Такой подход к изготовлению оптических компонентов позволяет ускорить получение их прототипов, улучшить технические характеристики, уменьшить размеры и снизить стоимость. К наноэлектронике относятся электронные и оптоэлектронные устройства, в которых роль активных элементов выполняют узлы из компонентов нанометрического масштаба. Среди уникальных наноэлектронных продуктов можно отметить пассивные оптические компоненты, автоэмиссионные устройства, а также плоские дисплеи и светодиоды.

### *Перспективные исследования компаний*

Сегодня много молодых компаний работают в направлении развития нанотехнологий. Наиболее многообещающими могут быть исследования в области нанобиотехнологий, наноэлектроники и в создании новых материалов. Нанотехнологии обещают значительный прогресс в фармацевтике и медицине. Такие технологии трансформируют устоявшиеся научные дисциплины, такие как биохимия, и позволяют создавать новые, такие как прикладная генетика. Нанотехнологии помогут созданию молекул (molecular manufacturing) с точно заданными свойствами и характеристиками, нанотехнологий твердых веществ (solid-phase nanotechnology), циркулирующих в крови человека нанороботов. Перспективы ближайшего применения в медицине зависят от взаимодействия дисциплин по созданию молекул, нанотехнологий твердых веществ, микроэлектроники, микроэлектромеханических систем (microelectromechanical systems – MEMS) и микрооптикоэлектромеханических систем (microoptica lelectromechanica I systems MOEMS). Много работы ведется в направлении разработки новых инструментов, технологий и устройств.

Постгенетическая эра уже началась с подробных описаний клеточного, молекулярного и генетического процессов. И хотя много лет ещё потребуется для исследования генома человека, открытия происходят регулярно. При признаках нарушения работы клетки может быть создана молекула для предотвращения необычного поведения клетки, ее стимуляции к работе в нормальном режиме. Такие технологии позволят применять новую диагностическую технику, более специфическую терапию и использовать лекарства, увеличивающие сопротивляемость к нарушениям и снижающие нагрузку токсичных компонентов на организм человека. По мнению ученых, количество целевых зон для лекарственных препаратов, которые будут выявлены в результате исследования генома человека, может составить от 3000 до 10000 по сравнению с 417 эмпирически полученными в настоящее время. Кроме того, детальное понимание взаимодействия между генами, молекулярным движением и болезнью даст возможность создания высокоспецифичного, индивидуального лекарства. Комбинаторная химия начала исследовать новые сферы, которые приоткрыл проект изучения генома человека. Вероятно, что фармацевтическая отрасль бу-

дет переходить от парадигмы исследования медикаментов через сочетание различных компонентов в препарате к целевой инженерии заданных молекул. В краткосрочной перспективе лекарство может быть целенаправленно доставлено в нужную ткань, что увеличит эффективность и снизит побочные эффекты от его применения.

Пока еще рано предсказывать рыночный эффект, который получится в результате широкого применения техники создания молекул и нанотехнологий твердых веществ. Это связано с тем, что влияние данных технологий на диагностику возможно только с развитием самой диагностической отрасли во взаимодействии с остальной фармацевтической индустрией.

#### *Применение нанотехнологий в лечении рака*

Современные методы лечения, нацеливая препарат на поражение раковой клетки, все клетки в теле пациента подвергают негативному воздействию. В результате побочные эффекты химиотерапии (слабость, выпадение волос и рвота) наиболее часто встречаются в курсе лечения. В настоящее время проводятся исследования методов лечения, которые воздействовали бы только на пораженную клетку и снизили бы большинство побочных эффектов. Уже только по одной этой причине можно ожидать интересных результатов от применения наночастиц, которые доносят цитотоксический препарат в определенную пораженную часть тела человека. Такие наночастицы должны «отличать» нормальную живую клетку от раковой клетки. Перед учеными встают проблемы создания специфического препарата для лечения и способа целенаправленной доставки этого лекарства в пораженные клетки. Последние сообщения ученых из Гарвардского университета и Массачусетского технологического института говорят о возможном скором успехе в данном направлении.

Ученые успешно направили на раковую клетку простаты химический реагент, используя наночастицы, которые имеют специальную лиганд-молекулу, так называемый аптамер. Аптамер соединяется с химическим реагентом и после взаимодействия между ними направляется точно в необходимое место. В результате раковая клетка с химическим реагентом умирает, а остальные клетки, которые не были атакованы химическим реагентом, остаются здоровыми.

Среди публичных американских компаний аналогичные проекты ведут компании Millenium Pharmaceuticals (MLNM) и Medarex

(MEDX). Millenium Pharmaceuticals работает над созданием антител, разрушающих раковые клетки. Пациенты с множественной миеломой на поздней стадии, которые принимали препарат Velcade, имели больше шансов на увеличение продолжительности жизни. По данным New England Journal of Medicine, в испытании препарата участвовали 669 больных раком крови. После одного года исследований 80 % пациентов, принимавших препарат Velcade, по прежнему продолжали жить, по сравнению с 66 % больных, лечившихся традиционным способом. Компания проводит клинические испытания на фазе 2 препарата MLN 2704 для лечения рака простаты. Лекарство представляет собой созданное методом биоинженерии антитело, несущее токсичные вещества, которые используются при химиотерапии. После инъекции антитело облепляет молекулы на поверхности раковых клеток и впрыскивает яд в раковую клетку, убивая ее. Препарат компании Medarex действует схожим образом, но не содержит токсинов: он побуждает саму иммунную систему атаковать опухоль.

Один из лидеров в области биотехнологических исследований – компания Invitrogen (IVGN). Компания Invitrogen приобрела в феврале 2005 г. частную компанию Dynal Biotech, которая специализируется на биофармацевтических исследованиях, таких как разделение клеток и их очищение, исследование протеинов, нуклеиновой кислоты. Компания обладает технологией Dynal's Danabead, ускоряющей исследование болезней и открытие новых препаратов. Invitrogen активно поощряет грантами проекты молодых ученых, работающих в областях генетических исследований, исследований новых препаратов, клеточных культур и клеточной биологии [2].

Однако существуют и объективные трудности широкого использования нанотехнологий в фармацевтических и медицинских нуждах. Общественное мнение против генетически модифицированных продуктов усиливается, несмотря на значительные успехи и безопасные результаты модифицированного инсулина, гормонов роста человека и вакцины от «гепатита В». Каждый шаг вперед должен снижать риск для общества, и общественность должна получать информацию о положительных сторонах новых технологий [1].

Благодаря уникальным свойствам изделий, получаемым на основе ультрадисперсных и нанокерамических частиц, наблюдается по-

вышенный интерес к ультрадисперсным материалам и наноразмерным структурам. Наука о керамических наночастицах в течение многих лет находится под пристальным вниманием ученых мира. Например, только в период 1991 – 1998 гг. исследованию наноструктур было посвящено более 2700 опубликованных работ. Свыше 300 разработок, связанных с наноматериалами, было запатентовано в США. В августе 1998 г. на съезде Американского химического общества были представлены на эту тему более 200 докладов. Ультрадисперсные порошки и наноматериалы получают сейчас из самых разнообразных веществ: керамики, металлов, полупроводников, полимеров, композиционных материалов в самых различных формах (в виде сухих порошков, жидких дисперсных систем, покрытий и пленок, компактных объемных изделий) [2].

Отражением растущего интереса к наноматериалам является непрерывный рост их производства. Уже сейчас, например, активно занимаются исследованиями и производством наноматериалов более 50 американских компаний, причем 12 из них производят наноматериалы в промышленном масштабе. Объем продаж изделий из наноразмерных структур в 1996 г. зафиксирован на уровне 42,3 млн долларов, а в 2001 г. он возрос до 155 млн долларов США.

В настоящее время в промышленных масштабах производят наноструктурные материалы всех типов – керамику, металлы, полупроводники и сверхтвердые материалы. При этом 98 % этих изделий, выходящих на рынок, составляют сухие порошки и жидкие дисперсные системы, которые используются для производства нанокристаллической и преимущественно оксидной керамики. Достигнуты успехи в областях синтеза, изучения поверхностных явлений, деструктивной адсорбции, катализа, текстурологии и т.д. [3].

Предлагаемая монография в основном представляет собой переработанные и дополненные материалы пяти учебных пособий, являющихся, по сути, краткими переводами с английского языка иностранных материалов, опубликованных в открытой печати за последние 10 лет, и изданных во Владимирском государственном университете в 2005 – 2009 гг. («Нанокерамика», Ч.1 – 3 и «Нанокерамические материалы» Ч.1, 2).

Перевод с английского языка иностранной литературы, приведенной в списке, выполнен автором профессором, членом Нанотехнологического общества России Эдуардом Павловичем Сысоевым.

Авторы выражают глубокую благодарность доктору технических наук, профессору Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева Алексею Васильевичу Белякову, доктору физико-математических наук, профессору проректору по инновациям и стратегическому развитию Владимирского государственного университета Сергею Мартиросовичу Аракеляну за ценные указания и пожелания, высказанные при подготовке работы.

## **Глава 1. НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

К наноматериалам относят стеклообразные и кристаллические материалы с размером отдельных зерен меньше 100 нм, в объеме которых распределены элементы структуры с наноразмерами, наноразмерные образования на поверхности различных материалов, пленки и волокна с наноразмерной толщиной. Зависимость свойств от размера частицы начинает проявляться примерно со 100 нм, хотя наиболее отчетливой она становится при размере менее 10 нм. При этом число атомов в объеме такого элемента структуры близко к числу атомов, находящихся на его поверхности. Поверхностная энергия также приближается к объемной, а поверхностные атомы оказывают определяющее влияние на свойства элемента структуры. Следствие этого и основная отличительная особенность наноструктуры – явное влияние размера элемента структуры на физико-химические свойства материала. Поэтому такими структурами можно называть те, у которых дальнейшее уменьшение их размера начинает явно влиять на их свойства. Размеры наноструктур соизмеримы с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления или характерной длиной, входящей в описание свойства или процесса (длины волны упругих колебаний, магнитного домена, размера области когерентного рассеяния рентгеновских лучей и так далее), или меньше их [4].

### **1.1. Общая характеристика наноструктур**

Из-за высокой поверхностной энергии элементы наноструктуры являются исключительно химически активными и интенсивно взаимодействуют с окружающей средой, изменяя и свои, и ее свойства. В компактных материалах окружающей средой становятся соседние элементы структуры.

При реакциях между наночастицами решающую роль играет непосредственное химическое взаимодействие между ними, в то время как взаимодействие частиц с размерами выше критического контро-

лируется диффузионным массопереносом. Кинетика взаимодействия наночастиц приближается к таковым для молекулярных реакций.

При взаимодействии с окружающей средой могут наблюдаться нежелательные химические превращения, агрегация и рост элементов структуры за пределы наноразмеров, приводящие к потере их уникальных свойств. Поэтому основная проблема технологии наноматериалов – сохранение у элементов структуры химического состава и размеров, позволяющих относить их к наноструктуре.

Элементы структуры с наноразмерами всегда присутствуют в любом традиционном материале, но в наноматериалах они определяют их основные свойства. К таким материалам относятся гетерогенные катализаторы, в которых активные центры имеют наноразмеры, стекла, окрашенные коллоидными частицами металлов, центры окрашивания в фотохромных стеклах, а также материалы, свойства которых определяются наноразмерными ассоциатами точечных дефектов в кристаллах, и другие. Важным является то, что переход к наноматериалам позволит снять многие экологические проблемы. Например, для получения требуемых свойств в электронике потребуется на несколько порядков меньше материала, затрат труда и энергии. При непрерывно возрастающей нагрузке на природу этот фактор может оказаться решающим. Структура и свойства керамических наноматериалов во многом определяются структурой и свойствами используемых порошков. В технологии керамики широко используют воздействия на неустойчивые состояния с помощью внутренних факторов – элементов структуры, созданных на предшествующих стадиях технологии (предыстории). При этом под структурой понимается совокупность всех элементов структуры от атома до изделия в целом [4, 5, 6, 7].

Технологию керамики можно рассматривать как организацию эволюции структуры материала в желаемом направлении. Поэтому основное внимание уделяется получению керамических порошков как одной из начальных стадий технологии, влияющей на все последующие.

## **1.2. Модели строения и формирования наночастиц**

Строение наночастиц из неметаллических неорганических материалов может быть описано с помощью двух моделей: луковичной

модели и модели сферической частицы с зачатками кристаллической упаковки атомов внутри. По луковичной модели наночастицы имеют близкую к сферической форму и состоят из концентрических слоев атомов (не более 7 – 10 слоев). Такие порошки, как правило, рентгеноаморфны. При достаточно сильной и направленной химической связи начинает проявляться кристаллическая упаковка атомов внутри наночастицы и на рентгенограммах появляется размытый пик, характерный для данной структуры [4, 8].

Важная особенность наночастиц оксидов металлов заключается в том, что их поверхность в зависимости от количества входящих в частицу атомов будет обогащена каким-то одним из них (атомами кислорода или металла). Реально многие кристаллические грани наночастиц оксидов металлов содержат и атомы кислорода, и атомы металла, однако их соотношение далеко от стехиометрического состава. Это существенно влияет на свойства (прежде всего химические) поверхностного слоя. В этом случае определяющее влияние на состав слоя будет оказывать окружающая среда, которая принимает активное участие в его формировании.

Твердая фаза может зародиться гомогенно или гетерогенно. Движущая сила процесса – различие химических потенциалов вещества в исходной и конечной (обычно твердой) фазах. Процесс получения наночастиц обычно проходит в сильно неравновесных условиях. Массо- и теплоперенос, играющие определяющую роль в технологии керамических наноматериалов, являются типичными необратимыми процессами.

В неустойчивом состоянии система обладает повышенной чувствительностью даже к небольшим внешним возмущениям и внутренним флуктуациям.

Сделать эволюцию системы более предсказуемой можно, влияя на систему, находящуюся в неустойчивом состоянии, с помощью внутренних, то есть имеющихся внутри системы, и внешних, действующих из окружающей среды, управляющих воздействий. Роль внутренних управляющих воздействий выполняют предшествующие элементы структуры, созданные в заготовке на предыдущих технологических стадиях. Внешними управляющими воздействиями могут быть химические, механические, тепловые параметры [3, 4, 8].

Неравновесный фазовый переход из жидкой, газовой фазы или плазмы в твердую фазу представляет собой типичное неустойчивое состояние системы. При высокой степени неравновесности из неустойчивого состояния система, благодаря явлениям самоорганизации, может переходить в новое устойчивое с высоко упорядоченной структурой. Этим можно объяснить наблюдаемое в некоторых химических методах образование наночастиц, объединенных в агрегаты примерно одинакового размера. При реализации гомогенного зародышеобразования необходимо принимать специальные меры, чтобы по возможности исключить гетерогенное зародышеобразование на твердых включениях.

Гетерогенное зародышеобразование требует меньше энергии, чем гомогенное, и происходит на границе твердой фазы с жидкостью, газом, плазмой или другой твердой фазой. После возникновения в гомогенных условиях наночастиц твердой фазы процесс также становится гетерогенным, при этом увеличивается вероятность роста частиц до размера, при котором они перестают быть наночастицами.

Для получения наночастиц можно использовать не только методы образования и роста зародышей твердой фазы, но и растворение более крупных частиц до достижения ими наноразмеров.

Высокая неравновесность процесса образования новой твердой фазы приводит к тому, что частицы порошка имеют округлую форму с фрактальной структурой и сильно искаженную кристаллическую структуру (рентгеноаморфную). Система (частица порошка) вынуждена аккумулировать значительную часть энергии внутри себя на образование неравновесных дефектов структуры на субуровне. При получении наночастиц желательно, чтобы эта энергия аккумулировалась в виде новых поверхностей, способствуя сохранению наноструктуры [4, 8].

Для наночастиц не существует инертной окружающей среды. Основной проблемой является исключение нежелательного изменения химического состава и размера наночастицы. Поэтому процессы часто проводят в среде инертных газов, что удорожает технологию, но понижает вероятность нежелательных химических реакций. Так, взаимодействие наночастиц гидроксидов с водой может иногда приводить к образованию вокруг наночастиц гидратных оболочек, пре-

пятствующих объединению наночастиц в прочные агрегаты. При этом можно получать достаточно стабильные гидрозолы. Поскольку агрегацию полностью исключить невозможно, то обычно стремятся управлять этим процессом таким образом, чтобы агрегаты были непрочными, и их можно было легко разрушить. Это достигается введением, например, поверхностно-активных веществ [3].

Высокая химическая активность наночастиц к окружающей среде заставляет искать методы для сохранения их структуры и наноразмеров. Например, вокруг частицы создают защитный слой из молекул другого вещества (например, полимера), который будет компенсировать химическую активность наночастиц, одновременно предохраняя их от нежелательного взаимодействия с окружающей средой [1, 2].

Для образования агрегата частицы должны соединиться. В связи с этим вероятность образования агрегатов понижается с уменьшением концентрации наночастиц в окружающей их среде. Это приводит к необходимости использовать низкие концентрации исходных веществ.

Химические методы используют для введения в наночастицы небольших количеств модифицирующих добавок, изменяющих процессы спекания и свойства керамики в желаемом направлении [3, 4].

### **1.3. Структурные элементы наночастиц**

Наночастицы демонстрируют самые разнообразные структурные элементы – одномерные, двумерные, трехмерные, фрактальные – и всевозможные их комбинации. Такое многообразие кроется в квантовом характере наносостояния и особых статистических законах, доминирующих в наномире. Наносистемы далеки от равновесия из-за наличия развитой поверхности. Положения атомов вблизи поверхности отличны геометрически и физически соответствуют стехиометрическому составу химического соединения. Глубина модуляции структуры может простираться на несколько моноатомных слоев. Такие эффекты позволяют говорить о существовании неавтономных поверхностных фаз и о псевдоаморфном сопряжении их с внутренней частью частицы [6].

Подразумевается, что система должна стремиться к некоторому минимуму, причем этот минимум соответствует пространственной и

временной однородности. Считается, что в малых системах ничто не мешает быстрому протеканию процессов гомогенизации. Самим фактом своего существования наночастицы доказывают, что минимум соответствующего термодинамического потенциала не достигается. В классических нелинейных неравновесных системах взаимодействия на надмолекулярном уровне могут приводить к возникновению пространственных, временных и пространственно-временных диссипативных структур. Важную роль при этом приобретают когерентность и согласованность протекающих процессов и возникающих структур как следствие кооперативного характера взаимодействий.

Ансамбль наночастиц является сильно неравновесной нелинейной многовариантной системой. Нет оснований утверждать, что в своей эволюции он должен стремиться к гомогенизации, а не к зарождению нового иерархического порядка по принципу самоорганизации. Из этого следует, что структурная неоднородность есть фундаментальное свойство наносостояния.

Одновременное возникновение структурной неоднородности в совокупности с когерентностью, то есть не случайно изолированные нанокластеры, наноструктуры и матричные наносистемы, обладают уникальными свойствами как по сравнению с отдельными макромолекулами, так и с массивным твердым телом. Связано это с особенностями их строения. Общий подход, применимый для объяснения всего многообразия структур, реализуемых в наномире, на сегодняшний день отсутствует. Многообразие структур следует рассматривать с точки зрения обобщенной симметрии, учитывая метаморфозы структур и эффекты когерентности при агломерации фрагментов в иерархические структуры. Яркий пример метаморфоз являют собой графические работы М. С. Эшера. Неорганические наночастицы по своей структуре часто ассоциируют с известными ранее характерными чертами биологических объектов. В диапазоне наноразмеров весьма вероятно конвергенция между живой и неживой природой, то есть совместимость органических и неорганических веществ, так как для наночастиц снимаются многие запреты и ограничения на совместимость элементов симметрии.

Наномир демонстрирует многообразие структур и, как следствие, многообразие форм наночастиц. При анализе структуры наноча-

стиц и наносистем практически всегда можно выделить несколько уровней структурной иерархии, соответствующих разным масштабам. Это связано с тем, что любой тип агрегирования – атомов, молекул, полимеров и так далее – есть следствие общего понятия равенства или псевдоравенства. В зависимости от своей природы силы, приводящие к агрегированию, обладают характерным эффективным радиусом взаимодействия, что и определяет масштаб агрегирования на соответствующем уровне иерархии.

Важнейшим следствием полученных результатов является то, что граница между различными структурными фрагментами может быть когерентной. В этом случае она перестает быть препятствием для формирования структур следующего уровня иерархии. В этом случае задача заполнения пространства различными правильными архимедовыми телами без ограничений на их число, а также форму и взаимную ориентацию приобретает новый смысл и актуальность [6].

Общий принцип построения, обычно известный как самосогласование, или самоорганизация, есть способность субъединиц с неожиданной, иногда внешней формой автоматически объединяться в сложные структуры за счет взаимодействия на локальных специфических участках ассоциации. Структурная и фазовая неоднородность наносистем означает, что при анализе строения конкретных наночастиц можно использовать методы структурной химии дефектных кристаллических структур.

При изучении структурно-неоднородных наночастиц можно обнаружить общие черты с такими явлениями, как послойный и блочный изоморфизм, изоморфизм с заполнением пространства, двойникование и другими. Из-за небольшого количества атомов в наночастице нельзя говорить, что атомы в ней образуют ту или иную кристаллическую структуру. Можно утверждать только, что имеются искаженные фрагменты известных структур.

Для некоторых макроскопических систем известны модели неоднородных структур типа коллоидного твердого раствора. Такая модель принята для объяснения особенностей гетеровалентного изоморфизма и существования нижнего порога смешиваемости в гетеровалентных растворах. Формирование наноструктур в отличие от классической кристаллографии сводится к задаче заполнения простран-

ства различными правильными архимедовыми телами без ограничений на их число, форму и взаимную ориентацию.

Отличительная способность наномира – возможность деформирования, разрезания и последующей «сшивки» плоских слоев в новую поверхность по эквивалентным системам точек [7].

#### **1.4. Особенности влияния наночастиц на свойства формируемых изделий**

Разработки в области наночастиц привели к получению очень значимых и интересных результатов во всех исследованных областях. Все материалы могут быть разделены на металлы, проводники и изоляторы. Что касается металлов и полупроводников, обладающих прочными металлическими и ковалентными связями, то изменения их свойств в зависимости от размеров частиц хорошо известны. В случае частиц в виде изоляторов эффект размера связан с изменением химических процессов на поверхности.

Изоляционные оксиды получают из металлов, располагающихся в левой и правой частях таблицы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Типичными представителями изоляционных оксидов являются  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Оксиды металлов, расположенных в середине таблицы (от Sc до Zn), являются полупроводниками или металлическими оксидами, типичными представителями которых являются  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ .

Хорошо известно, что в промежутке между 2 и 10 нм классические законы и законы квантовой химии не приемлемы. В наночастицах сферической формы, например с размером 3 нм, 50 % атомов или ионов находится на поверхности, что позволяет изменять объемные свойства за счет поверхностных эффектов в области реакционной химии вблизи стехиометрического состава. При наличии прочной химической связи процесс делокализации изменяется в зависимости от размера частиц, что может привести к изменению химических и физических свойств. Проверку этих положений провели при изучении поведения при измельчении оксидов  $MgO$  и  $CaO$ . Выбор этих оксидов был основан на их высоких ионной плотности и температурах плавления. Это позволило предположить, что образцы из  $MgO$  и  $CaO$ ,

имеющие маленький размер частиц, должны обладать стабильностью и изоляционной способностью. Эти предположения послужили основой детального изучения оксидов кальция и магния (особенно кристаллов и порошков магния) [2].

Огнеупорная природа большинства оксидов металлов действительно способствует образованию ультрамалых частиц. Высокоионная природа некоторых материалов, особенно  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , способствует образованию многих стабильных дефектных мест, включая углы, края и анионно-катионные вакансии.

Установлено, что материалы, полученные аэрогельным способом, обладают очень низкой плотностью, могут быть прозрачными или просвечивающими, иметь низкую теплопроводность и необычные акустические свойства. Они используются в различных областях в качестве детекторов радиации, сверхизоляторов, покрытий, прекурсоров стекла, катализаторов, неразрушающихся адсорбентов. Наночастицы керамических материалов могут быть уплотнены при относительно низких температурах в твердые материалы, обладающие по сравнению с традиционной керамикой повышенными характеристиками деформируемости и пластичности [2].

Анализ всевозможных дефектов, находящихся на поверхности керамики, показал, что их большинство обусловлено наличием ненасыщенных ионов, ввиду присутствия плоскостей, углов, анионно-катионных вакансий и избытков электронов. Все эти положения часто рассматриваются в качестве активных мест для протекания очень интересных и полезных реакций, включая активацию метана, олигомеризацию CO и так далее.

Известно, что наночастицы кристаллических веществ имеют около  $10^{19}$  поверхностей раздела на  $1 \text{ см}^3$  и удельную поверхность до  $800 \text{ м}^2/\text{г}$ , поэтому при компактировании (без роста нанокристаллов) происходит образование твердых тел с огромным количеством межзернистых границ. В случаях  $CaF_2$  и  $TiO_2$  были получены твердые образцы, обладающие при обычной температуре пластической деформацией, в основном за счет диффузионной ползучести. Предполагается, что дальнейшая работа в области консолидирования нанофазных материалов может привести к созданию керамики с повышенными деформационными способностями и с меньшей хрупкостью, и возможно, с большей

прочностью. При этом станет возможным получать материалы с большой фракцией атомов на границах зерен, с необычным их расположением, а также получать бинарные материалы с нерастворимыми соединениями или элементами [2].

Способы получения образцов, конечно, являются определяющими факторами при получении различных морфологий. Например, сжигание Mg в O<sub>2</sub> (дым MgO) приводит к получению кубиков MgO размерами 40 – 80 нм и пластин гексагональной формы, тогда как термическое разложение Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и особенно Mg(NO)<sub>3</sub> приводит к образованию зерен MgO неопределенной формы. Удельная поверхность может изменяться от 10 (дым MgO) до 250 м<sup>2</sup>/г при термическом разложении Mg(OH)<sub>2</sub>, но в целом обычно типичной является удельная поверхность около 150 м<sup>2</sup>/г. В случае CaO удельные поверхности, полученные аналогичными способами, могут колебаться в пределах 1 – 100 м<sup>2</sup>/г, но в среднем эта величина составляет 50 м<sup>2</sup>/г [2].

Для получения большого количества керамических наночастиц обычно используют модификации традиционного аэрогельного способа. При одном способе применяют введение большого количества ароматических углеводородов в растворы спирт-метоксид до начала гидролиза и образования алкогеля. Это делается для дальнейшего снижения поверхностного натяжения смеси растворителя и ускорения его удаления при модификационном переходе алкогель-аэрогель. Это приводит к двум интересным моментам: повышению удельной поверхности и уменьшению размера кристаллитов MgO, CaO, TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> (в дальнейшем идет ссылка на AP-образцы, то есть аэрогельно полученные).

Предполагается, что когда частицы становятся меньше размером, они могут иметь различные морфологии, которые сказываются на изменении химии поверхности и адсорбционных свойств, обусловленных увеличением их удельной поверхности. Одно из самых интересных наблюдений заключается в том, что нанокристаллы, полученные модифицированным аэрогельным способом, показали значительно более высокую химическую реактивность поверхности по сравнению с образцами, полученными обычными способами (осаждение гидроксидов с последующей вакуумной дегидратацией, которые в дальнейшем обозначены как CP-образцы). Например, в реакции 2CaO +

+  $\text{CCl}_4 \rightarrow 2\text{CaCl}_2 + \text{CO}_2$  у *AP*-образцов коэффициент полезного действия был в два раза больше, чем у *CP*-образцов, и в 30 раз выше, чем у промышленных образцов *AP*-MgO, адсорбировавшего в три раза больше  $\text{SO}_2$  на  $1 \text{ нм}^2$ , чем в случае *CP*-MgO. Для деструктивной адсорбции  $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{PO}$  КПД реакции был в четыре раза выше для *AP*-MgO, чем для *CP*-MgO. Такая высокая реакционная способность, наблюдаемая и при низких, и при высоких температурах, для огромного количества реакций показывает, что это не является эффектом одной только удельной поверхности. Наночастицы (особенно *AP*-образцов) имеют значительно большее число дефектов на единицу поверхности, что, как полагают, и является причиной наблюдаемого необычного химизма поверхности [2].

Наноразмерные частицы MgO и CaO показывают необычную морфологию поверхности, обладающей большей реактивностью, благодаря наличию высоких концентраций кромок, углов и других дефектов. Это позволяет таким частицам показывать необычный химизм поверхности и, в частности, при адсорбции при обычной температуре. Исследование морфологии показало, что нанокристаллы в большей степени представляют собой полиэдры, обладающие большим количеством дефектов. Такими дефектами могут быть дефекты по Шоттки и Френкелю (вакансии), или могут рассматриваться как необычные конфигурации кромок, углов или плоскостей кристаллов MgO и CaO, вызывающие особенный интерес именно в форме нанокристаллов. Оказалось возможным синтезировать MgO с удельной поверхностью более  $500 \text{ м}^2/\text{г}$  при размерах кристаллитов менее 4 нм. Высокие удельные поверхности MgO и CaO говорят о том, что 30 – 40 % дефектов находится на поверхности, способствуя газовым реакциям на поверхности приближаться к стехиометрическому соотношению.

## **Глава 2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР**

Современные экспериментальные методы исследования вещества позволили обнаружить и изучить многообразие структурных типов, реализуемых в наносистемах, под которыми подразумевают ансамбли и агрегаты наночастиц, структурные формы из атомных и молекулярных образований, кластеров и другое. Особый интерес представляют структурно-неоднородные наночастицы с когерентными границами раздела между фрагментами различной симметрии – кентаврами, квазикристаллами и фантазмагорическими фуллероидами. Для этих частиц характерен принцип сплошного заполнения пространства – обычного трехмерного или двухмерного в случае фуллероидов. Однако структурные состояния не всегда соответствуют незыблемым в макромире законам классической кристаллографии. Для всех случаев характерно плотное заполнение пространства стереоэдрами нескольких типов (как минимум двумя) [6].

Синтез наноразмерных частиц открывает широкие перспективы получения новых материалов, обладающих необычными свойствами. Существуют два основных способа получения наноразмерных частиц – физические (аэрозольные) и химические. Существует несколько физических аэрозольных методов [2], включающих технику конденсации газа, распылительный пиролиз, термохимическое разложение металлоорганических прекурсоров в пламени реакторов и другие аэрозольные процессы, названные по источникам энергии, прикладываемым для обеспечения высоких температур в процессе превращения газ – частица.

### **2.1. Техника конденсации газа**

Техника конденсации газа для получения наночастиц непосредственно из пересыщенного пара металлов является одним из ранее известных способов получения наночастиц и производится двумя пу-

тями: в первом случае металлический нанофазный порошок, конденсирующийся в конвективной газовой среде после пересыщения пара металла, собирается внутри реакционной камеры. Для достижения пересыщения, как правило, требуется высокое давление инертного газа. Частые столкновения с атомами газа снижают скорости диффузии атомов вдали от источника пара, что вызывает охлаждение атомов. Ограничение скоростей диффузии атомов помогает избежать осаждения отдельных атомов или очень мелких кластеров атомов на поверхности сбора частиц. Во втором случае порошок окисляется за счет подаваемого в камеру кислорода. Этот процесс окисления является критическим моментом, и очень часто это окисление необходимо делать медленно. Благодаря высокой экзотермичности реакции, частицы нагреваются за короткое время (обычно менее чем за 1 с) до температуры выше 1000 °С, и этот процесс заканчивается агломерацией материала в большие частицы за счет быстрых диффузионных процессов. Для завершения окончательного окисления часто требуется отжиг при высокой температуре.

Описание основного процесса было опубликовано в 1976 г. Ganqvist и Buhman [9], более позднее было сделано Ichinose в 1992 г. [10]. Система состоит из источника пара, расположенного в вакуумной камере, содержащего смесь инертного газа (Ar или He) и какого-либо другого газа, который выбирается исходя из того, какой материал следует получить. Кислород смешивается с инертным газом для получения оксидов металлов. Аммиак обычно используют для получения нитридов металлов, а соответствующие щелочи или алкены, являющиеся источником углерода, обычно используют для синтеза карбидов металлов. Образование наночастицы происходит, когда достигается пересыщение источника пара. Охлаждение поверхности получаемого порошка обычно осуществляется жидким азотом, источник которого расположен вне вакуумной камеры. Образующиеся частицы осаждаются внизу камеры конвективным потоком или за счет сочетания силового и конвективного направленного потока, обусловленного разницей температуры между источником испарения и холодной поверхностью.

Позднее процесс модернизировали за счет введения системы очистки, предусматривающей попадание частиц в направляющую ка-

меру с последующей прессовкой таблеток (рис. 2.1). Дальнейшее усовершенствование этой технологии включало использование давления потока газа с высокой скоростью, которое в технике называется *FGE* (испарение в потоке газа). Достоинство новой технологии заключается в том, что образование зоны пара и зоны роста частиц вдоль потока инертного газа контролируется частицами инертного газа и скоростью потока. Пролетая в газовом потоке, частицы увеличиваются в размере за счет коалесценции. Эта технология используется для получения наночастиц металла и может быть использована для получения оксидов металлов и керамики. Система позволяет получать ультрадисперсные частицы с узким распределением частиц по размерам (рис. 2.2).

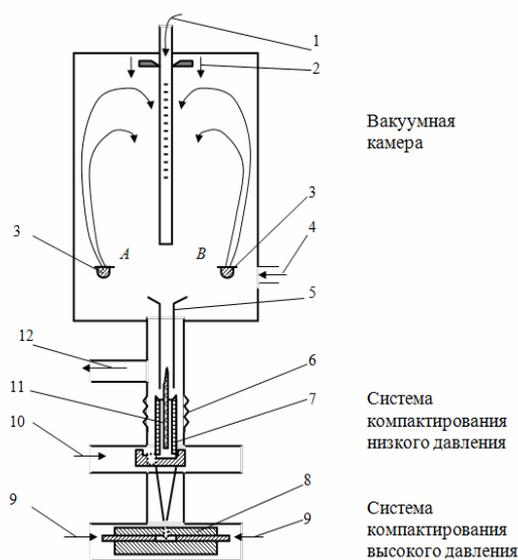


Рис 2.1. Схема типовой установки для получения наночастиц из пересыщенного пара: 1 – жидкий азот; 2 – система очистки; 3 – источники испарения (A и B); 4 – газ; 5 – воронка; 6 – муфта соединительная; 7 – матрица; 8 – ползун; 9 – пуансоны горизонтальные; 10 – ползун; 11 – пуансон фиксирующий; 12 – насос вакуумный

испарения впервые использовали в 1930 г. для получения наночастиц элементов [11]. Получение оксидов этим способом производили за счет введения кислорода в пары металлов [12].

Схема включает цилиндрическую камеру (длина 150 см, внутренний диаметр 9 см) из стекла, две ячейки Кнудсена (*K*-ячейки) как источники испарения (парообразования) и систему газового потока. Образцы для исследования под электронной микроскопией собирались на сетках низкого напряжения, установленных в разных местах (A, B и C) по длине трубки. Пересыщение пара достигается различными способами испарения. Основными способами являются термическое испарение, напыление и лазерные.

*Термическое испарение*, использующее различные типы источников тепла, является самым ранним способом получения пересыщенного пара. Получение наночастиц из пересыщенного пара путем термического

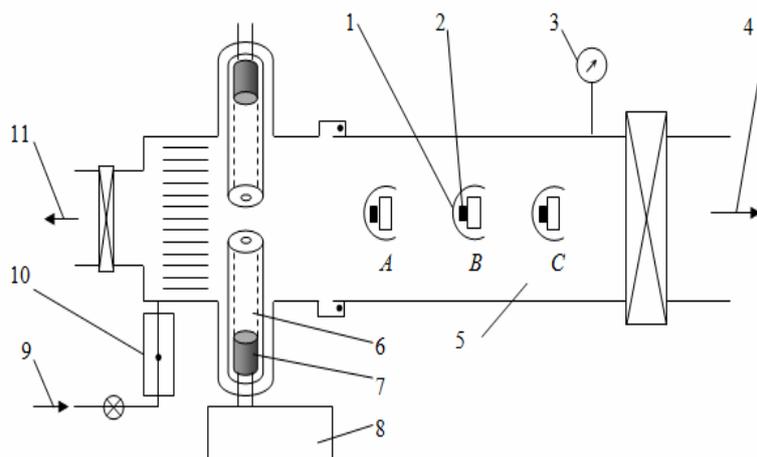


Рис. 2.2. Схема установки, используемой в процессе испарения газового потока (FGE): 1 – экран; 2 – сетка низкого напряжения; 3 – счетчик давления; 4 – трубка стеклянная; 5 – К-ячейка; 6 – металл; 7 – источник подачи энергии на К-ячейку; 8 – газ; 9 – счетчик потока

*Напыление* – более удобный способ испарения и имеет определенные преимущества перед технологией термического испарения. Условия испарения очень стабильны и легко контролируются электрическим током. Для получения различных типов наночастиц и кластеров использовали напыление магнетроном при постоянном радиочастотном токе.

Типовая установка подобна той, которая показана на рис. 2.1, за исключением того, что источник испарения включает источник напыления с соответствующей мишенью, установленной нормально к холодной оси поверхности осаждения. Например, нанокристаллический порошок  $ZrO_2$  синтезировали, используя источник напыления, представляющий собой мишень (образец) диаметром 75 мм, расположенную в 100 мм от холодной поверхности, на которую напыляются образующиеся частицы [13].

Керамику из оксидов металлов производят двумя способами. Первым способом частицы металла получают напылением при постоянном токе, используя среду Ar, с последующим окислением (постокислением). Второй способ включает реактивное радиочастотное напыление с использованием различных смесей газов Ar- $O_2$ . В этом случае кислород непрерывно подается в камеру распыления, возмеща

количество использованного кислорода. Второй способ более предпочтителен, поскольку позволяет избежать высокотемпературную агломерацию частиц, что обычно и происходит при постокислении [14].

*Лазерное испарение* достигается путем фокусирования импульсного лазерного луча высокой мощности на требуемую металлическую мишень. Температура в точке фокусирования может превышать 10000 К, что достаточно для испарения любого вещества. «Горячие атомы» металла реагируют с кислородом или аммиаком внутри камеры с образованием паровой фазы оксида металла или молекул и кластеров нитридов металлов. Лазерным способом были получены многочисленные наноразмерные оксиды металлов, включая ZnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO. Посредством лазерного испарения в присутствии соответствующих источников углерода (метан, этилен или изобутан) получили наночастицы карбидов металлов. Например, наночастицы SiC и различных карбидов титана получали лазерным испарением кремния или титана в смеси гелия и изобутана [15].

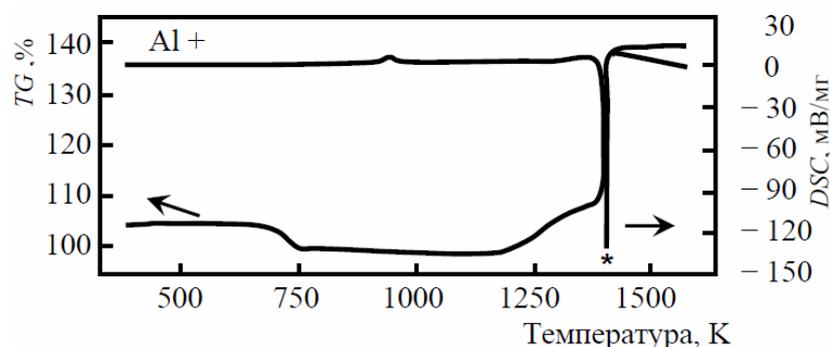
*Методы газовой конденсации* для получения наночастиц непосредственно из пересыщенного пара имеют много преимуществ перед другими способами, включая универсальность, возможность получать высокую чистоту продукта. Эти методы также могут быть использованы для получения пленок и покрытий. Кроме того, техника лазерного испарения при высоких скоростях пара пригодна для получения высокоплотных металлов с определенно-направленными плоскостями решеток за чрезвычайно короткое время. Несмотря на безусловные достижения этих методов, они имеют и недостатки, заключающиеся в том, что стоимость получения порошков все еще высока ввиду низкого процента выхода годных, низкой производительности и трудности получения воспроизводимых свойств порошков. Техника нагрева имеет свои трудности, которые включают возможность реакций между паром металлов и материалом источника тепла. Кроме того, выбор рабочей температуры ограничен выбором источника сырья для материала [16].

Нитрид алюминия считается идеальным материалом для полупроводниковых подложек и для изготовления специальных огнеупоров. Он обладает высокой теплопроводностью, низким коэффициентом линейного термического расширения и высоким электросопротивлением [17]. Очень мелкозернистый порошок AlN является необ-

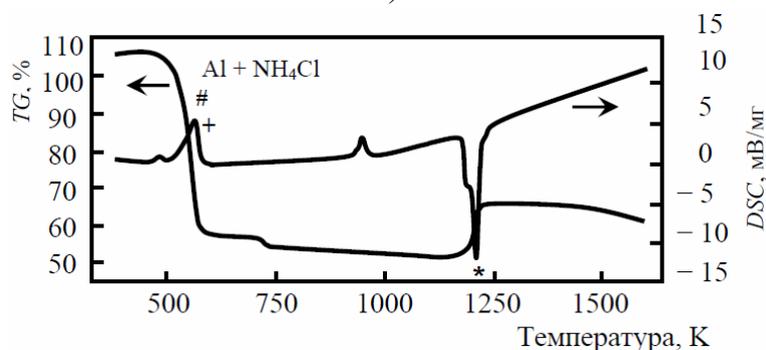
ходимым условием для получения плотных материалов. Синтез наноразмерных порошков AlN прямым азотированием по сравнению с карботермическим синтезом восстановления имеет ряд достоинств, однако синтез наноразмерного порошка AlN прямым азотированием металлического Al чрезвычайно затруднен.

Высокая температура реакции (до 1773 К) и повышенное выделение теплоты вызывают коалесценцию реагирующих частиц алюминия [18].

В Шанхайском институте керамики (Китай) [19, 20] разработали новый метод синтеза нанокристаллического порошка AlN путем азотирования в потоке аммиака при 1573 К (скорость потока 20 см<sup>3</sup>/мин, скорость подъема температуры 10 К/мин) из крупнозернистого (100 – 200 меш) порошка алюминия с добавками NH<sub>4</sub>Cl и KCl после предварительного 48-часового совместного их помола в шаровой мельнице и сушки в трубчатой печи при температуре 353 К. Характеристики полученных порошков исследовали рентгеновской флуоресцентной спектроскопией (рис. 2.3), рентгеновской дифракцией (рис. 2.4) и просвечивающей электронной микроскопией (рис. 2.5).



а)



б)

Рис. 2.3. Кривые термогравиметрии (TG) и рентгеновской флуоресцентной микроскопии (DSC) алюминия (а) и порошков Al + NH<sub>4</sub>Cl (б)

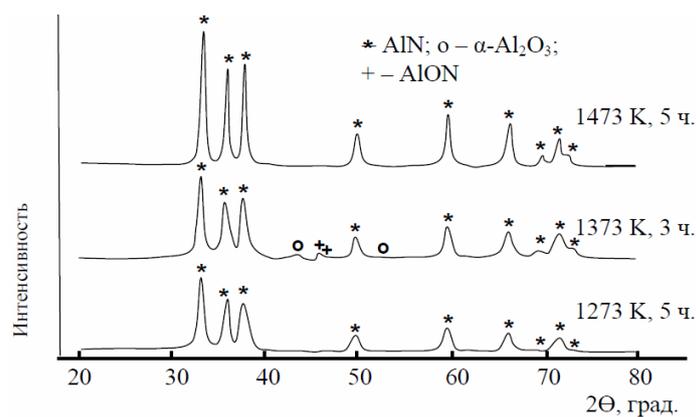


Рис. 2.4. Результаты рентгеновской дифракции порошков AlN, синтезированных в потоке  $NH_3$

Чистые (по данным рентгеновской дифракции) наночастицы AlN диаметром 10 – 20 нм были получены при 5-часовом азотировании при температуре 1273 К. Достоинство нового способа синтеза нанокристаллического порошка AlN заключается в принципиальной возможности получения наночастиц из крупнозернистого порошка алюминия.

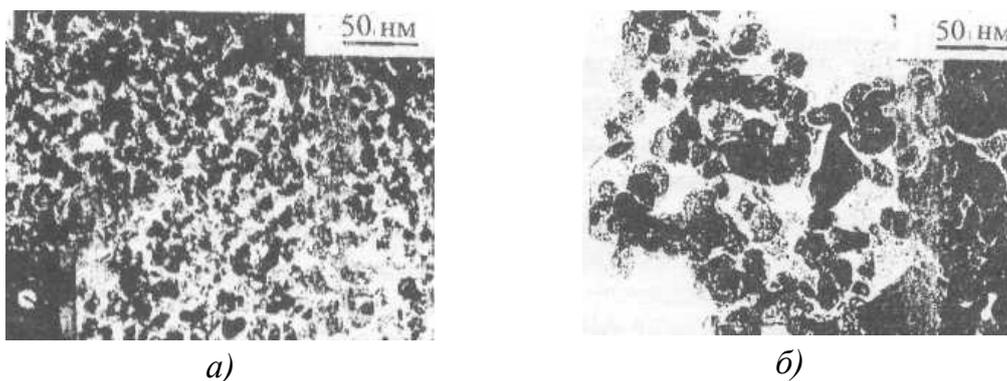


Рис. 2.5. Микроструктура порошков AlN, синтезированных в течение 5 ч: а – при 1273 К; б – 1473 К

Высокая чистота продукта обеспечивалась использованием аммиака. Введение  $NH_4Cl$  понижало температуру азотирования и гарантировало получение ультразернистых частиц AlN. Использование добавок KCl и  $NH_4Cl$  способствовало полному превращению алюминия и низкой остаточной концентрации добавок.

Парофазовым синтезом в Массачусеттском институте технологии (США) [21] в реакторе с усиленным потоком азота (рис. 2.6) путем азотирования алюминия получили полностью азотированные порошки нанокристаллического AlN с размерами кристаллитов 10 – 100 нм при удельной поверхности 45 – 370  $m^2/g$ . Изготовленные порошки бы-

ли очень чувствительны к влаге, поэтому для их синтеза и получения полностью плотного материала с низким содержанием кислорода из технологии исключили выдержку материала на воздухе.

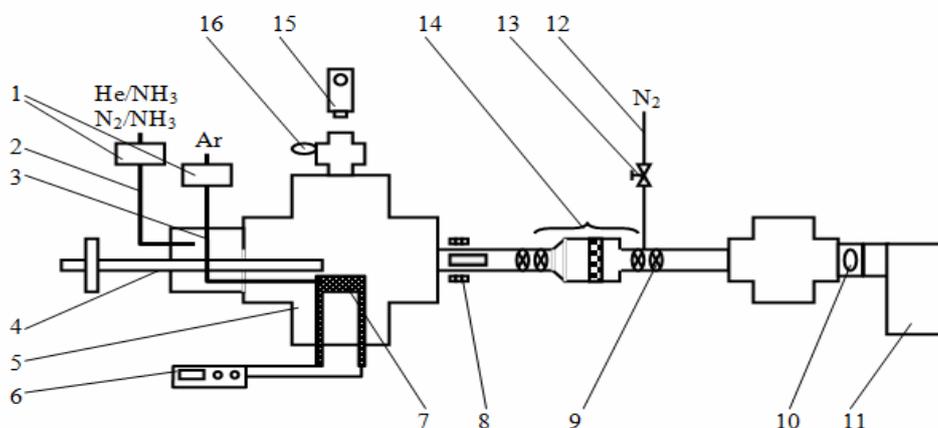


Рис. 2.6. Схема реактора с усиленным потоком для парофазового синтеза нанокристаллических нитридов: 1 – контроль газового потока; 2 – подача смеси газов He/NH<sub>3</sub> (N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>); 3 – подача аргона; 4 – счетчик давления; 5 – ИК-пирометр; 6 – плазма; 7 – клапан впускной; 8 – тигель графитовый с материалом; 9 – система откачки; 10 – камера испарительная; 11 – сбор конденсата; 12 – вакуумная система; 13 – клапан дроссельный; 14 – фильтр сборки наночастиц; 15 – клапан обратной промывки; 16 – подача азота

Реактор работает при низком давлении, способствуя получению высокочистых с большой удельной поверхностью частиц металла и керамики. Условно реактор разделен на четыре зоны. В первой зоне из графитового тигля происходит испарение металла за счет частотного нагрева графита. Испаряемые частицы металла проходят через счетчик, охлаждаются, захватываются потоком смеси газов и переносятся во вторую зону, представляющую собой кварцевую трубу с генерируемой в ней микроволновой плазмой (2,45 ГГц, 1000 В). Плазма используется для диссоциации молекул азота в газовом потоке и дополнительного нагрева частиц для обеспечения процесса азотирования частиц металла. Разделение первой и второй зон (испарения и реакций) предохраняет расплав металла в тигле от азотирования, обеспечивая тем самым непрерывный процесс испарения. Третья зона – зона фильтров, где происходит оседание, захват наночастиц и их очистка от газа. Этот процесс обязательно проходит в отсутствии паров

воды. Четвертая зона представляет собой вакуумную систему, поддерживающую постоянное давление в реакторе.

Чистота используемых газов составляет 99,999 %. В качестве источника паров алюминия использовали алюминиевую проволоку (диаметр 2 мм, чистота 99,99 %, температура испарения 1500 – 2200 °С).

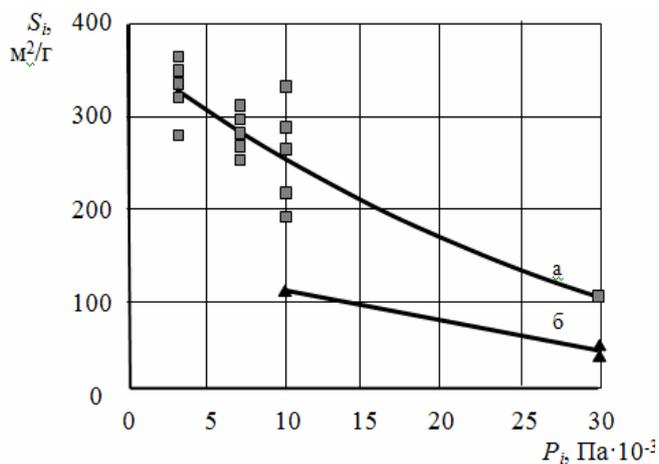


Рис. 2.7. Зависимость удельной поверхности порошка  $S_i$  AlN от давления в реакторе  $P_i$ : а – среда гелия; б – среда азота

100 нм. Зависимость удельной поверхности от скорости подаваемого в реактор газа представлена на рис. 2.9.

Зависимость удельной поверхности получаемых порошков от давления в реакторе представлена на рис. 2.7. Полученный в реакторе методом азотирования порошок AlN имел удельную поверхность 45 – 370 м<sup>2</sup>/г.

На рис. 2.8 представлена зависимость размера зерен кристаллитов от давления в реакторе. Полученный в реакторе методом азотирования порошок AlN имел размеры зерен 10 –

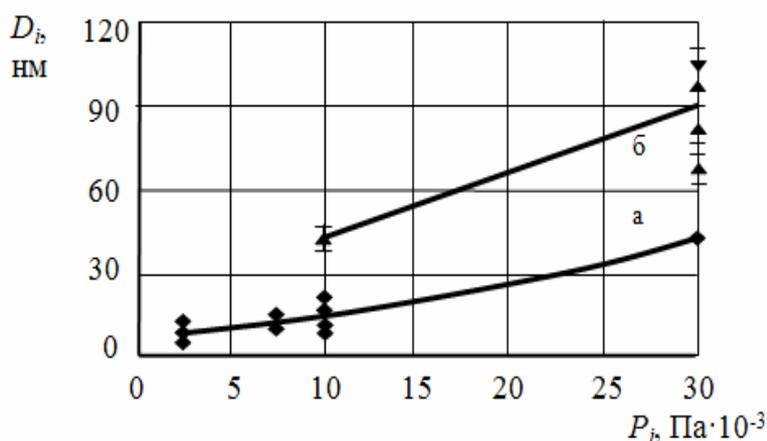


Рис. 2.8. Зависимость размера зерен кристаллитов  $D_i$  порошка от давления в реакторе  $P_i$ : а – среда гелия; б – среда азота

На рис. 2.10 приведены зависимости азотирования в среде азота нанокристаллического алюминия (а) и промышленного алюминия (б).

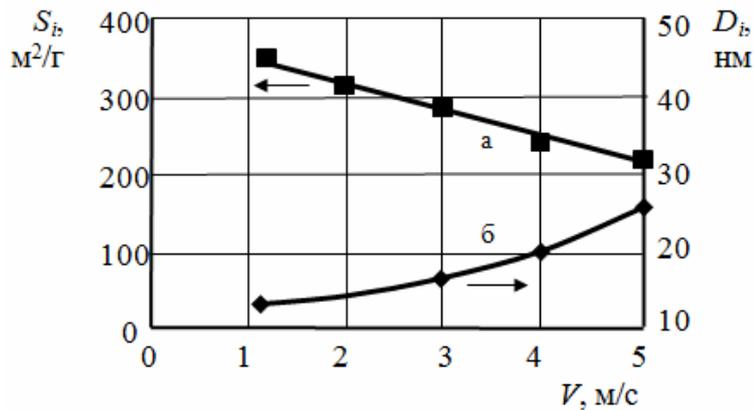


Рис. 2.9. Зависимость удельной поверхности  $S_i$  (а) и размера зерен кристаллитов  $D_i$  (б) от скорости газа  $V$

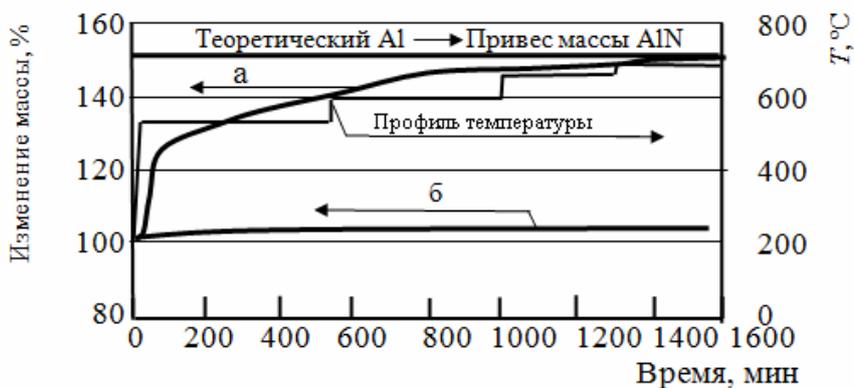


Рис. 2.10. Зависимость азотирования нанокристаллического (а) и промышленного (б) алюминия от времени

Результаты рентгеновской дифракции зависимости азотирования от времени в среде азота нанокристаллического алюминия и промышленного алюминия (б) представлены на рис 2.11.

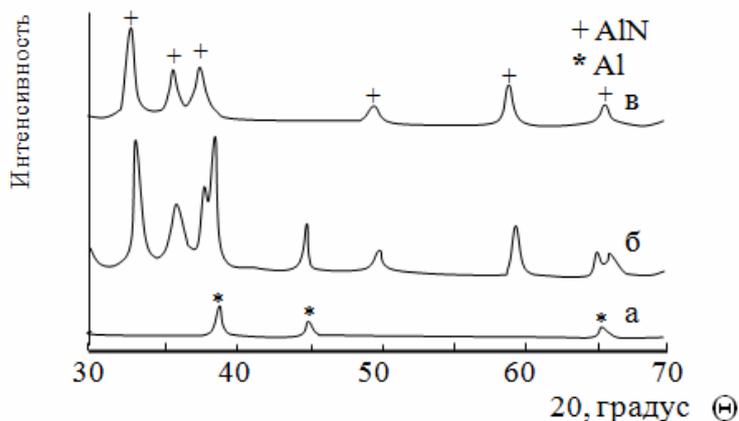


Рис. 2.11. Результаты рентгеновской дифракции порошков: а – полученных в реакторе с усиленным потоком с 45 об. % азота; б – с 45 об. % азота в микроволновой печи при 800 Вт; в – с 27 об. % аммиака

### 2.1.1. Синтез керамических наночастиц в реакторе с аэрозольным пламенем

Технология получения керамических наночастиц в реакторе с аэрозольным пламенем в настоящее время широко используется для производства наноструктурированных пигментов, пенокремнезема и сажи. Она оказалась лучшим способом для изготовления целого спектра оксидных наночастиц. В работе [22] рассмотрели результаты использования реактора с аэрозольным пламенем для получения наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  при различных конструкциях горелок и разных скоростях подачи прекурсоров (5 г/ч и 25 г/ч) и потока кислорода, контролирующей степень и полноту смешения газа в процессе образования наночастиц. По результатам испытаний разработали диаграмму получения оптимальных размеров наночастиц в аэрозольном пламени реактора (рис. 2.12).

В институте высокотемпературных исследований материалов (Япония) [23] исследовали характеристики покрытий из нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на подложке из ниобия или молибдена с использованием гибридной плазмы при одновременном применении постоянного электрического поля и радиочастотной индукции (рис. 2.13, 2.14).

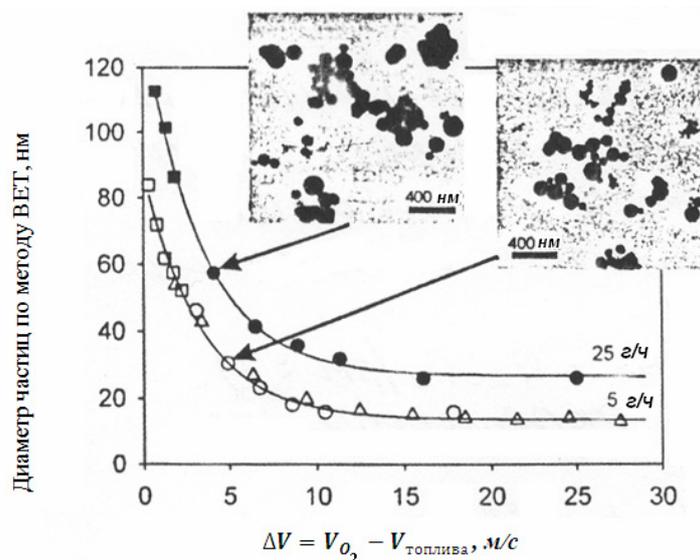


Рис.2.12. Зависимость эквивалентного диаметра частиц от скорости потока (при 5 г/ч и 25 г/ч)

Установка на рис. 2.13 включает два уровня плазмы: верхняя плазма постоянного тока, образуемая за счет дуги постоянного то-

ка (DC-плазма), и центральная радиочастотная плазма (RF-плазма) (4 МГц, 200 Вт).

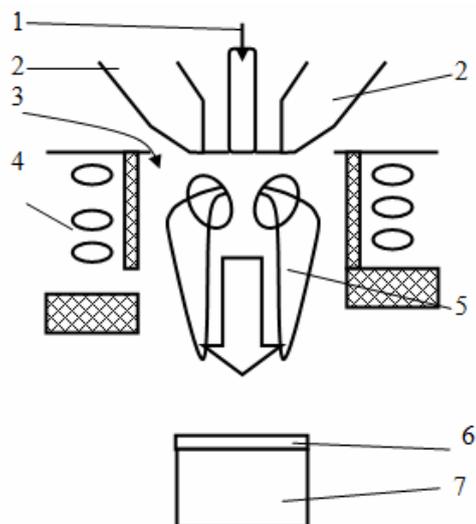


Рис. 2.13. Схема установки с использованием гибридной плазмы: 1 – блок подачи порошка; 2 – электроды для создания электродуги постоянного тока; 3 – блок подачи Ar и смеси Ar+H<sub>2</sub>; 4 – радиочастотный нагрев; 5 – пламя; 6 – подложка; 7 – подставка огнеупорная

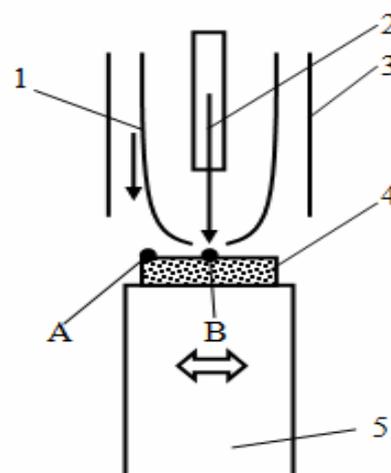


Рис. 2.14. Схема пламени и подложки: 1 – плазма; 2 – блок подачи порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – огнеупор; 4 – подложка; 5 – подставка огнеупорная; A, B – зоны

Образование двух видов плазмы происходит в потоке Ar, подаваемом со скоростью  $3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/с, и смеси Ar+H<sub>2</sub>, подаваемой со скоростью  $1,4 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/с. Образующаяся гибридная плазма обладает рядом достоинств. Стабильность RF-плазмы повышается за счет непрерывно подаваемой DC-плазмы, что позволяет контролировать скорость подаваемых в плазму частиц. Одновременно повышенные температуры вокруг центра RF-плазмы снижаются, что делает распределение температур более однородным. Для образования устойчивой плазмы в рабочую предварительно вакуумированную камеру подают смесь газов Ar и H<sub>2</sub>. Наиболее качественная поверхность при напылении нанопорошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на подложку (см. рис. 2.14) получена в районе зоны плазмы B (по сравнению с зоной A). Напыление производили двумя видами порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отличающимися диаметром частиц (2,8 мкм и 24 мкм). На рис. 2.15 приведено распределение частиц порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На рис. 2.16. приведены результаты рентгеновской дифракции зон А и В при использовании частиц порошка  $Al_2O_3$ , соответственно с размерами 2,8 мкм и 24 мкм.

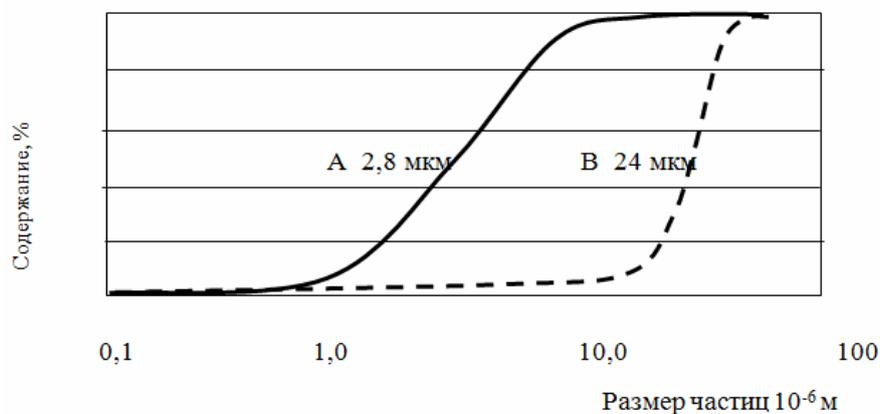


Рис. 2.15. Распределение частиц порошка  $Al_2O_3$  по размерам

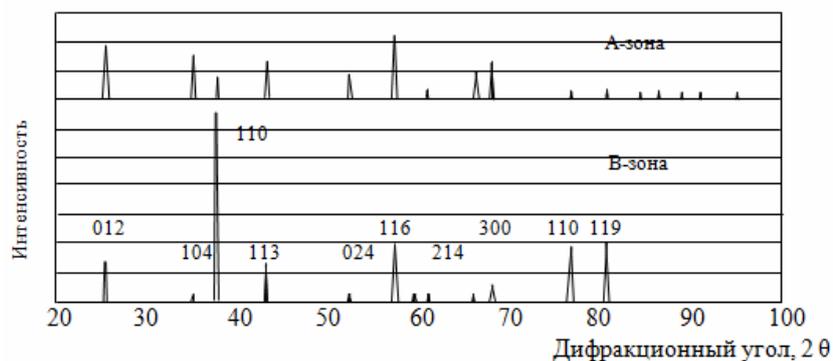


Рис. 2.16. Результаты рентгеновской дифракции при использовании порошка со средним размером 2,8 мкм

### 2.1.2. Получение наночастиц $ZrO_2$ горением аэрозоля

Методы синтеза наночастиц, основанные на горении в пламени, являются перспективными, поскольку процесс получения порошков в этом случае непрерывный, получаемый продукт свободен от загрязнений, а также отсутствует необходимость в дальнейшей обработке полученных порошков [24]. Поскольку частицы, получаемые горением в пламени, имеют очень мелкие размеры (5 – 10 нм), то они обычно агломерированы или имеют вид фракталов, а так как такие структуры часто неудобно использовать, то предпринимаются попытки контролирования агломерации в этих частицах. В работе [25] показано, что неагломерированные сферические частицы можно получать методами, основанными на горении в пламени, используя

методы горения капель. В дальнейшем установили, что процессы получения частиц сферической формы зависят от изменения температуры пламени.

Температура не является единственным параметром, влияющим на морфологию частиц, получаемых методами на основе использования пламени. В основном в процессах получения высокотемпературных керамических частиц тип прекурсора играет важную роль в получении окончательных характеристик частиц, таких как морфология. Например, газообразные, жидкие и твердые прекурсоры используются при получении керамических зерен оксидов в пламени или печи. При испарении указанных прекурсоров окончательная морфология керамических частиц представляет собой фракталоподобные образования, обусловленные агломерированием частиц за счет конденсации паров. В том случае, когда прекурсоры не испарялись, но оставались в жидком состоянии, образование частиц происходило в жидкой фазе без агломерирования. Размер сферических неагломерированных частиц, образующихся при высокотемпературном синтезе, лимитируется размером капель прекурсора и концентрацией прекурсора в растворе [26]. При использовании больших капель для получения прекурсора при распылительном пиролизе происходит образование кайносферических или скорлупоподобных полых частиц, благодаря тому, что скорости диффузии прекурсора и продукта в каплях в основном меньше по сравнению со скоростью испарения растворителя.

Концентрация прекурсора в растворе также играет важную роль в определении конечного размера частиц и морфологии. Раствор с низкой концентрацией способствует получению мелких твердых частиц сферической формы. В работе [27] рассмотрено влияние размера капель различных прекурсоров и растворителей на окончательный размер и форму наночастиц, полученных при высоких скоростях нагрева в процессе синтеза при горении. При распылительном пиролизе каждая капля раствора прекурсора образует одну керамическую частицу, что требует низкой концентрации прекурсора для получения твердых частиц. И, наоборот, горение капель в пламени способствует получению большого количества частиц из одной капли при высоких концентрациях прекурсора [25].

«Соревнование» между испарением капли и диффузией внутри капли прекурсора сильно влияет на окончательные характеристики частиц при распылительном пиролизе. Обычная скорость нагрева при распылительном пиролизе, равная  $10^3 - 10^4$  К/с, меньше, чем в случае горения капли в пламени ( $10^4 - 10^6$  К/с). Это подтверждает, что в случае горения капли в пламени испарение капли доминирует над диффузией внутри капли, способствующей получению большого количества частиц из одной капли прекурсора.

В работе [24] разработана специальная система для обеспечения контролируемого температурного режима при синтезе керамических наночастиц. Система включает горелку с пористой насадкой, обеспечивающей получение ровного пламени, камеру предварительного смешивания метана, кислорода и азота, а также распылитель образующегося раствора и кварцевый реактор для образования наночастиц.

Керамические прекурсоры вводили в пламя через сопло, расположенное по центру горелки. В работе использовали растворители: 99,8 %-ный водный бутанол и деионизированную ультрафильтрованную воду. В качестве растворенных прекурсоров применяли две соли Zr: н-бутоксид циркония (ZrBu) и водный оксид динитрата циркония (ZrNt). ZrBu водочувствителен и быстро гидролизует с последующей конденсацией. Эксперименты проводили с растворами ZrNt в воде или в бутаноле, и ZrBu в бутаноле. Поскольку ZrNt полностью растворялся в воде, 10 %-ный чистый этанол использовали для стабилизации его в бутаноле. В экспериментах с ZrBu прекурсор вводили в бутанол при умеренном перемешивании в герметически закрытом сосуде с азотом для избежания реакции с парами воды на воздухе.

Распыление проводили при давлении 34,5 – 345 кПа. В отдельных опытах распыление модифицировали путем включения или точечного импактора диаметром 2,3 мкм, или гравитационной камеры осаждения, расположенных между распылителем и горелкой. Импактор и камера осаждения служили для устранения больших капель и контроля размера распыляемых капель. В экспериментах с немодифицированным распылением давление составляло 41,5 кПа, а с использованием импактора – 172 кПа.

С каждым растворителем использовали три различные молярные концентрации прекурсоров – 0,016М; 0,047М и 0,141М. Составы полученных растворов приведены в табл. 2.1. Каждый из экспериментов проводили при трех условиях: немодифицированное распыление, распыление, модифицированное камерой осаждения, и распыление, модифицированное импактором.

Таблица 2.1

*Составы различных растворов, использованные для синтеза частиц*

Растворитель	0,141М ZrBu	0,047М ZrBu	0,016М ZrBu	0,141М ZrNt	0,047М ZrNt	0,016М ZrNt
Бутанол	A	B	C	D	E	F
Вода	–	–	–	G	H	I

При введении раствора прекурсора в пламя испарение растворителя и образование частиц происходило непосредственно в реакторе. Характер распределения по размерам капель, полученных распылением, приведен на рис. 2.17, где капли обозначены сплошной линией. Когда распыление модифицировали, используя камеру осаждения, относительно большие капли (со средним диаметром 3,2 мкм) удаляли (обозначены на рис. 2.17 штриховыми линиями).

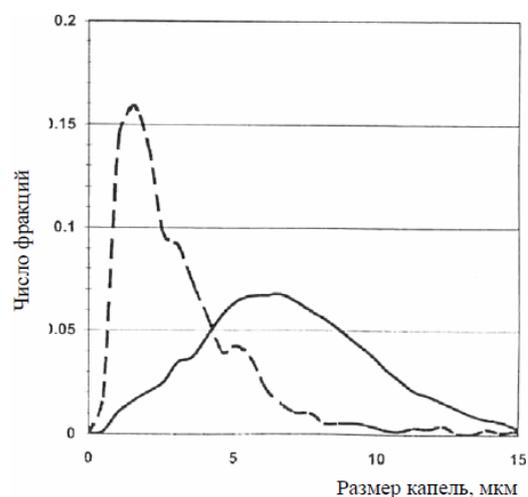


Рис. 2.17. Распределение по размерам капель бутанола без и с камерой осаждения

При использовании немодифицированного распыления агломерированные или фракталоподобные керамические частицы были доминантными морфологиями у полученных частиц (рис. 2.18), что обусловлено различным способом их получения – из паровой фазы или из жидкой фазы. В табл. 2.2 суммированы сведения о размере частиц, полученных с использованием различных условий эксперимента. Из нее следует, что средний размер частиц увеличивался в 1,6 раза, когда концентрация прекурсора возрастала на порядок величины в экспериментах с применением камеры осаждения.

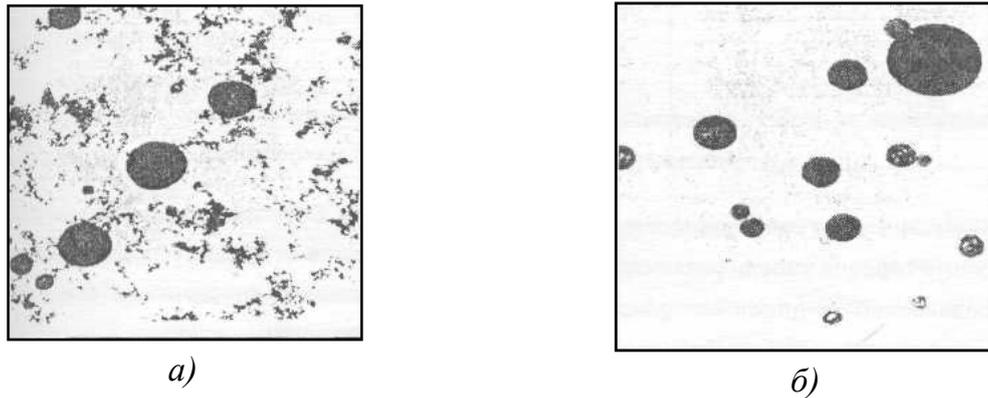


Рис. 2.18. Результаты просвечивающей электронной микроскопии: а – фракталоподобных и сферических частиц, когда большие немодифицированные капли  $ZrVi$  в бутаноле использовали при синтезе частиц (размер масштабной линии 240 нм); б – отсутствие фракталоподобных агломератов при использовании камеры осаждения (размер масштабной линии 140 нм)

Исследовали свойства наночастиц  $ZrO_2$ , синтезированных в пламени в режиме горения капель различных растворов прекурсора. Характеристики подаваемого в пламя материала зависели от состава и концентрации прекурсора, типа растворителя и среднего размера частиц капель. При использовании капель крупного размера агломерация частиц происходила в случае использования органометаллического прекурсора, а большие кайносферические частицы получали при использовании неорганического растворителя. Уменьшение размера капель до  $\sim 3,2$  мкм приводило к получению твердых сферических частиц независимо от типа прекурсора.

Таблица 2.2

Средний размер частиц и фракций частиц  $ZrO_2$ , полученных при различных условиях эксперимента

Условия эксперимента	Камера осаждения		Смеситель внутренний	
	Средний размер частиц, нм	Процент частиц >160 нм	Средний размер частиц, нм	Процент частиц >160 нм
В	90	11	63	0,2
С	86	8	63	0,6
Д	103	14	86	5,0
Е	94	10,5	77	1,5
F	71	5	56	0,2
G	114	19	75	3,5
Н	100	15	61	0,4
И	82	9,5	20	0,1

При использовании промежуточной молотковой дробилки для устранения капель размером  $> 2,3$  мкм получили однородные по размеру мелкодисперсные частицы порошка  $ZrO_2$ . Размер окончательно полученных частиц не зависел от концентрации прекурсора, показывая тем самым, что многочисленные керамические частицы образуются из каждой прекурсорсодержащей капли.

## 2.2. Распылительный пиролиз

Распылительный пиролиз – другой важный способ синтеза высокочистых гомогенных керамических порошков [28]. Этот способ используется часто под другими названиями, такими как термолиз раствора аэрогеля, разложение раствора испарением, плазменное испарение растворов и разложение аэрозоля [2]. Исходными материалами в этом процессе являются химические прекурсоры (общее название соответствующих солей в растворе, в золе, в суспензии). Процесс включает образование капель аэрозоля «атомизацией» исходного раствора, золя или суспензии. Образующиеся капли подвергаются испарению с конденсацией раствора внутри капель, с последующей сушкой, термолизом осаждаемых частиц при высокой температуре и образованием микропористых частиц, которые после спекания образуют плотные частицы. На рис. 2.19 представлена схема установки для распылительного пиролиза.

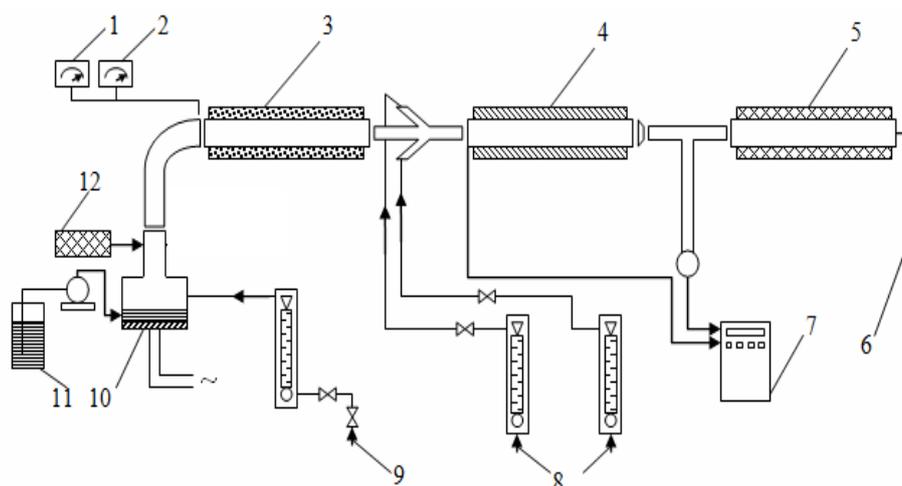


Рис. 2.19. Схема установки для пиролиза распылением: 1 – счетчик давления; 2 – счетчик влажности; 3 – сушилка диффузионная; 4 – реактор термолиза; 5 – печь спекания; 6 – сбор порошка наночастиц; 7 – аэрозольный электроанализатор размера частиц; 8 – реакционные газы; 9 – газоноситель; 10 – распылитель; 11 – раствор; 12 – лазерный анализатор размера частиц

Для распыления используются различные виды установок, включая распыление под давлением, а также двухжидкостные, электростатические и ультразвуковые распылители. Эти распылители различаются размером получаемых капель (2 – 15 мкм), скоростью распыления и скоростью капель (1 – 20 м/сек). Все эти факторы влияют на скорость нагрева, время устойчивости капель к внешним воздействиям при распылительном пиролизе, а также на некоторые характеристики частиц, включая размер самих частиц. Для распылителя характеристики частиц, включая распределение частиц по размерам, однородность и фазовый состав, зависят от типа прекурсора, концентрации растворов, рН, вязкости и поверхностного натяжения.

При распылительном пиролизе чаще всего используют водные растворы ввиду их низкой стоимости, безопасности и возможности использовать широкий спектр водорастворимых солей. По этой технологии может быть получено большое количество материалов, включая MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>. В качестве прекурсоров в основном используют хлориды металлов и соли нитратов, ввиду их высокой растворимости. Прекурсоры с низкой растворимостью или с содержанием примесей, таких как ацетаты, являющиеся причиной ввода углерода в получаемые продукты, как правило, при распылительном пиролизе не используются. Превращение капель аэрозоля в частицы включает различные процессы, в том числе испарение растворителя, осаждение растворенного прекурсора и термолиз осаждаемых частиц. Все эти процессы происходят в одну стадию, что является преимуществом этого способа. Другие его достоинства заключаются в возможности получения высокочистых наноразмерных частиц, однородности частиц как результата однородности исходного раствора, а также в том, что каждая капля раствора подвергается одинаковым реакционным условиям.

Недостаток распылительного пиролиза – большая потребность в дорогостоящих неводных растворителях, что в значительной мере удорожает стоимость наночастиц. Свойства получаемых порошков трудновоспроизводимы.

### **2.2.1. Синтез нанопорошков, основанный на пиролизе полупродуктов**

Новый усовершенствованный способ изготовления нанопорошков предложен компанией Nanopowder Enterprises (США). Метод ос-

нован на пиролизе полупродуктов в ламинарном пламени низкого давления с последующей конденсацией паров. Одно из важных преимуществ процесса заключается в наличии большого количества экономически доступных полупродуктов для производства оксидных ультрадисперсных порошков либо уже газообразных, либо легко переводимых в пары при сжигании. Затем летучие продукты можно вводить в любых сочетаниях в общую струю для подачи в горелку и синтезировать нанопорошки любого состава. По мнению компании, можно надежно регулировать размер частиц в диапазоне 3 – 75 нм, изменяя температуру пламени, время выдержки, скорость подачи вещества в зону горения и давление в камере.

Синтезом в режиме горения получили нанокристаллические и гомогенные смеси порошков ( $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ) + YSZ ( $\text{ZrO}_2$ , стабилизированный оксидом иттрия) при последующем восстановлении в  $\text{H}_2$  при 800 °С.

В Лиидском университете (Великобритания) исследовали особенности получения ультрадисперсных порошков  $\text{ZrO}_2$  распылительным пиролизом двойных соединений [29]. Конструкция распылительной форсунки позволила распылять порошки со средним диаметром <5 мкм. Рассмотрены результаты распылительного пиролиза с использованием нитрата Zr в качестве прекурсора соли при получении порошка  $\text{ZrO}_2$  в зависимости от скоростей нагрева и первоначальной концентрации раствора. При использовании растворов с молярностью, равной соответственно 0,05 М и 0,5 М, средний диаметр полученных частиц составлял 0,67 мкм и 0,77 мкм.

В Калифорнийском университете (США) разработали новый способ получения наноконпозиционного с нанокристаллическим (<100 нм) матричным размером зерен материала, представляющего собой тетрагональный поликристаллический  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированный и упрочненный 3 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Комбинирование очень быстрого спекания при скорости нагрева 500 °С/мин с трехминутным спеканием в плазме искрового разряда при температуре <1100 °С при предварительном механическом помоле исходного нанопорошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и последующим высокоэнергетическим помолом в шаровой мельнице позволило получить полностью плотный наноконпозиционный материал с нанокристаллической матрицей из оксида алюминия. Размеры зерен матрицы

и упрочняющей фазы составили соответственно 96 и 265 нм. У полученного материала трещиностойкость была почти в три раза выше, чем у чистого нанокристаллического оксида алюминия.

В университете научных технологий (Китай) в автоклаве при 500 °С с использованием в качестве реагентов  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и металлического натрия получили нанокристаллы  $\text{TiN}$  размером 8 нм. Рентгеновская дифракция порошка показала, что полученный продукт обладал структурой  $\text{NaCl}$  с величиной параметра решетки  $a = 4,242 \text{ \AA}$ , а просвечивающей электронной микроскопией установили, что размер полученных частиц составил 5 – 10 нм. В институте научных промышленных исследований (Япония) толстые керамические покрытия (10–100) мкм, представляющие собой  $\text{TaC}$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ , получили на поверхностях металлов посредством реактивной плазмы с предварительным или без предварительного облучения электронным лучом мощностью 20 МэВт. Микротвердость (по Виккерсу) указанных выше покрытий составила 3000, 1300 и 3500 кг/мм<sup>2</sup>, что позволило эту керамику использовать в качестве функционально-градиентных материалов. В институте физики (Бразилия) исследовали особенности синтеза керамических соединений  $\text{MgTaO}_6$  (MT) и  $\text{ZnTaO}_6$  (ZT) из смешанных оксидов бинарных соединений. После 24 ч помола и 12 ч спекания при 1250 °С получили монофазные материалы (MT и ZT) со средним диаметром частиц 0,73 и 0,83 мкм для MT и ZT соответственно. Методом объемной кристаллизации из алюмосиликатного расплава получили оптически чистые, не содержащие примесей волокна муллита длиной до 80 нм и с поперечным сечением  $80 \times 70 \text{ нм}^2$ . Оптическая микроскопия показала, что волокна состоят из мозаичных областей монокристаллов длиной ~ 5 нм. В институте микроэлектроники (Китай) исследовали свойства порошка  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ , полученного золь-гель способом из аморфного геля с последующим прокаливанием в микроволновой печи при частоте 2,45 ГГц. Данная технология позволила снизить температуру прокаливания керамического порошка с 1100 до 900 °С, при этом полученный порошок обладал лучшей спекаемостью. Плотную, без трещин, керамику состава  $(\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{TiO}_3$  с размером зерен < 1 мкм получили 15-минутным микроволновым спеканием. Полученная керамика, по сравнению с обычной, имела низкие диэлектрические потери.

### 2.2.2. Получение распылительным пиролизом наночастиц $ZrO_2$

В центральной исследовательской лаборатории Toyota (Япония) [30] из пропионата циркония распылительным пиролизом в пламени получили наночастицы  $ZrO_2$ . Для получения растворов прекурсора пропионат циркония растворяли в 2-пропаноле, 2-пропанол-2,2,4-триметилпентане или в пропионовой кислоте. В табл. 2.3 приведены шифры образцов, источники циркония и растворители.

Таблица 2.3

*Шифры образцов, источники циркония и растворители*

Шифр образца	Источник циркония	Растворитель
ZN-1	Оксинитрат циркония	Метанол
ZB-1	Бутоксид циркония	1-бутанол
ZP-1	Пропионат циркония	2-пропанол
ZP-2	Пропионат циркония	2-пропанол-2,2,4-триметилпентан
ZP-3	Пропионат циркония	Пропионовая кислота

Растворы 2-пропанола и 2-пропанол-2, 2, 4-триметилпентана способствовали получению наночастиц с низкой удельной поверхностью, подтверждая тем самым наличие ограниченного испарения прекурсора. Использование пропионовой кислоты в качестве растворителя способствовало получению смеси наночастиц с удельной поверхностью  $60 \text{ м}^2/\text{г}$ . На рис. 2.20 приведены результаты сканирующей электронной микроскопии и данные удельной поверхности образцов  $ZrO_2$ , а на рис. 2.21 – результаты просвечивающей электронной микроскопии частиц  $ZrO_2$ .

Результаты экспериментов показали, что новый способ получения раствора прекурсора из пропионата циркония и пропионовой кислоты способствовал увеличению скорости газофазовой реакции в процессе распылительного пиролиза в пламени и получению наночастиц  $ZrO_2$  с высокой удельной поверхностью.

В институте прикладного материаловедения г. Тайпей (Тайвань) [31] исследовали особенности ультразвукового распылительного пиролиза капель прекурсора гидроксилацетата циркония для синтеза сферических частиц  $ZrO_2$ , размер которых измеряли лазерной дифрак-

цией света. На рис. 2.22 приведена схема распылительного пиролиза наноразмерных частиц.

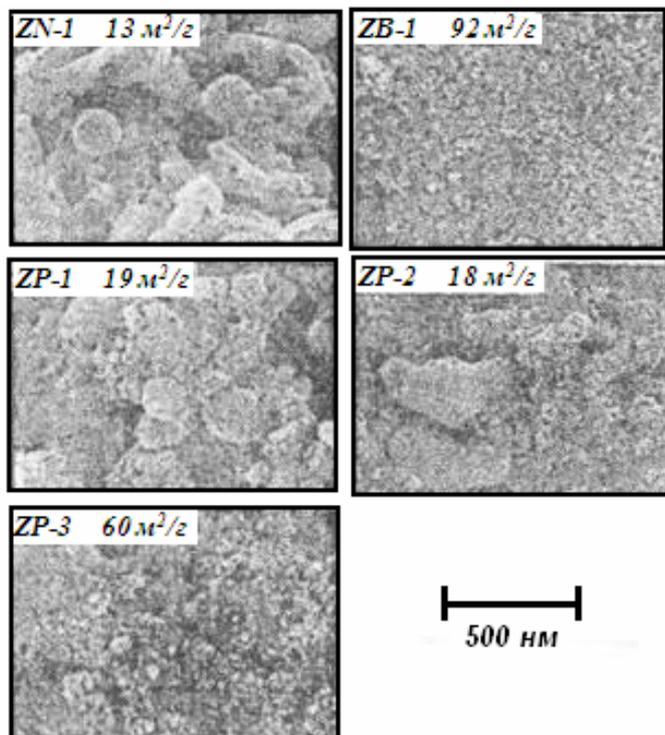
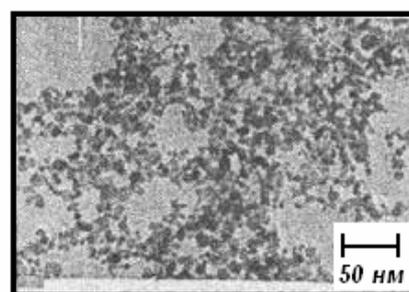
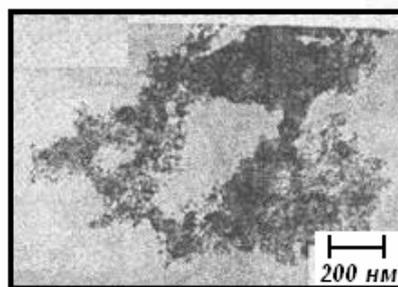


Рис. 2.20. Результаты сканирующей электронной микроскопии и данные удельной поверхности частиц  $ZrO_2$  (см. табл. 2.3)



а)



б)

Рис. 2.21. Результаты трансмиссионной электронной микроскопии частиц  $ZrO_2$ : а – ZB-1; б – ZP-3

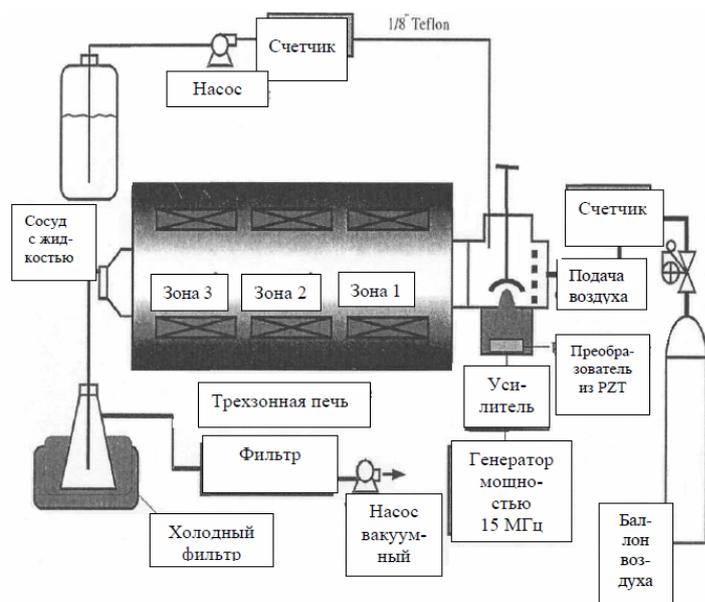


Рис. 2.22. Схема установки распылительного пиролиза

Установка распылительного пиролиза включает три основные части: трехзонную печь (модель Lindberg Blue M) длиной 130 см с максимальной температурой нагрева  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; трубчатый кварцевый реактор длиной 170 см, расположенный в печи; форсунку с распылителем для получения капель прекурсора и точные расходомеры (модель MKS 1179). На рис. 2.23 и

2.24 приведены температурный профиль трубчатого реактора, результаты термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии прекурсора полученных наночастиц.

При прохождении капле прекурсора через реактор происходило три основных процесса: испарение капле, превращение прекурсора в оксиды и образование наночастиц. Размер получаемых наночастиц определялся, прежде всего, концентрацией прекурсора. При концентрации прекурсора 0,01 масс. % и использовании распыляемых капле прекурсора диаметром 5 – 8 мкм распылительный пиролиз приводил к образованию однородных сферических частиц диаметром 73 нм, внешний вид которых представлен на рис. 2.25.

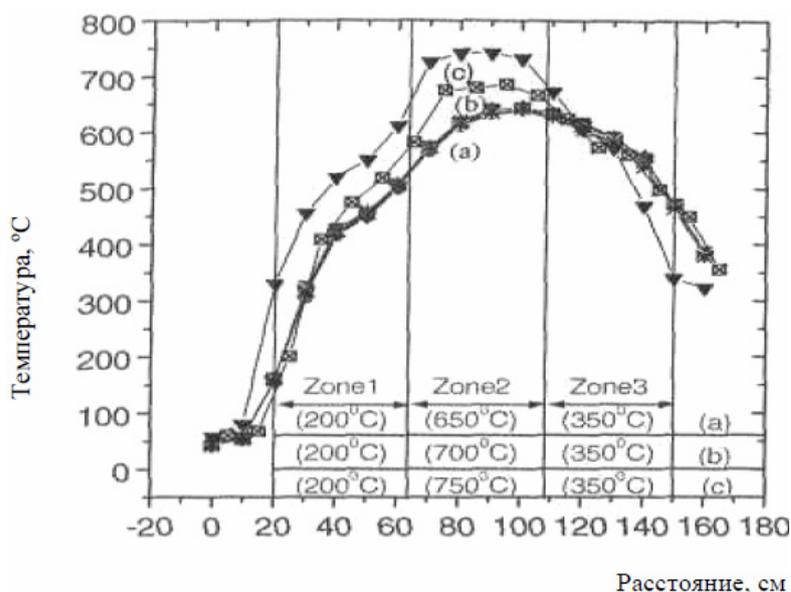
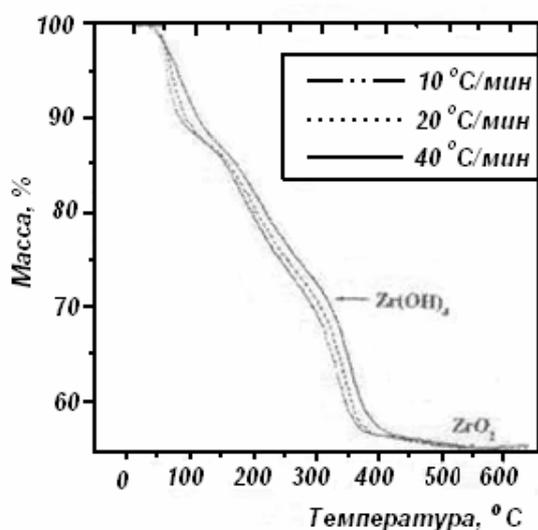
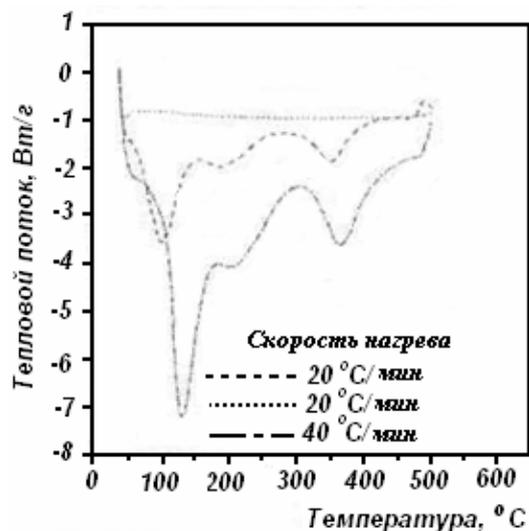


Рис. 2.23. Температурный профиль трехзонного трубчатого реактора (диаметр 7,6 см) для распылительного пиролиза при максимальной температуре реактора: а – 650 °С; б – 700 °С; в – 750 °С

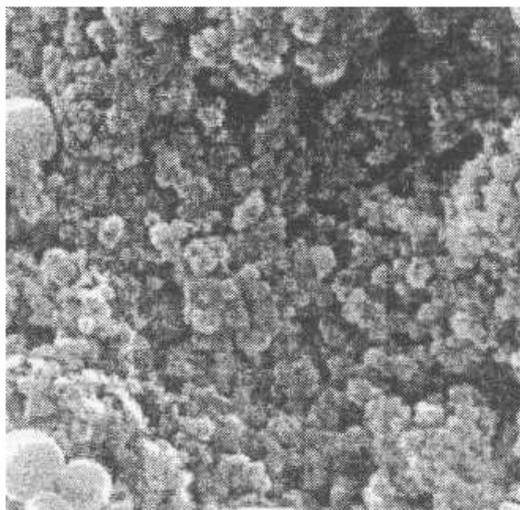


а)



б)

Рис. 2.24. Термогравиметрический анализ (а) и дифференциально-сканирующая калориметрия (б) прекурсора гидроксилцетата циркония



100 нм

Рис. 2.25. Результат сканирующей электронной микроскопии частиц, полученных при 650 °С и скорости воздушного потока 31 л/мин в реакторе диаметром 2,5 см для 0,01 масс.% подаваемых в реактор капель прекурсора диаметром 6 – 9 мкм

### 2.2.3. Получение распылительным пиролизом смешанных наночастиц ZnO/SiO<sub>2</sub>

В Токийской центральной исследовательской лаборатории [32]

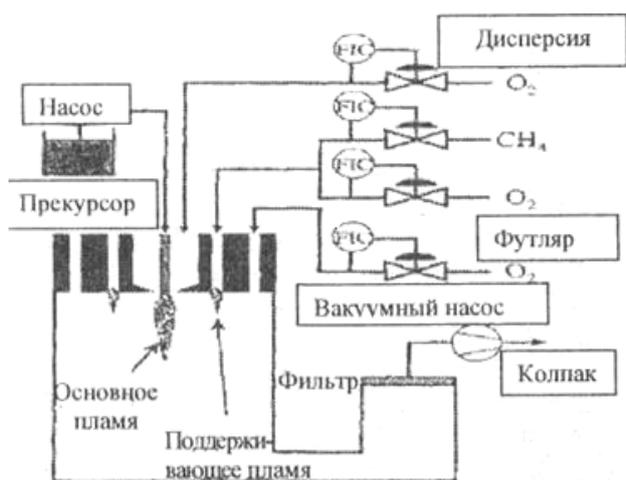


Рис.2.26. Схема реактора для синтеза частиц распылением в пламени

изучали развитие морфологии чистых и смешанных наночастиц ZnO/SiO<sub>2</sub>, полученных распылительным пиролизом в пламени ацетата Zn и гексаметилдисилоксана или золя SiO<sub>2</sub>, диспергированного в метаноле или в водомасляной эмульсии. На рис. 2.26 приведена схема реактора для синтеза частиц.

Частицы получаемого продукта исследовали адсорбцией азота, ИК-адсорбцией и рентгеновской дифракцией, а развитие процесса образования твердых или пустотелых частиц вдоль оси пламени горелки исследовали просве-

чивающей электронной микроскопией после сбора термофоретически полученного материала. На рис. 2.27 представлена морфология частиц  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученных различными способами.

Порошки с использованием HMDSO (гексаметилдисилоксана) в качестве прекурсора Zn и Si состояли из наночастиц с включением нескольких больших частиц размером до 100 нм (рис. 2.27, а, б). Порошки  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученные из золя  $\text{SiO}_2$  в качестве прекурсора Si (рис. 2.27, в, г), представляли собой смесь наночастиц и больших частиц размером 100 – 300 нм.

На рис. 2.28 – 2.30 приведены спектры энергодисперсивной рентгеновской спектроскопии наночастиц, полученных из различных прекурсоров, результаты рентгеновской дифракции (XRD) порошков и ИК-спектры полученных порошков.

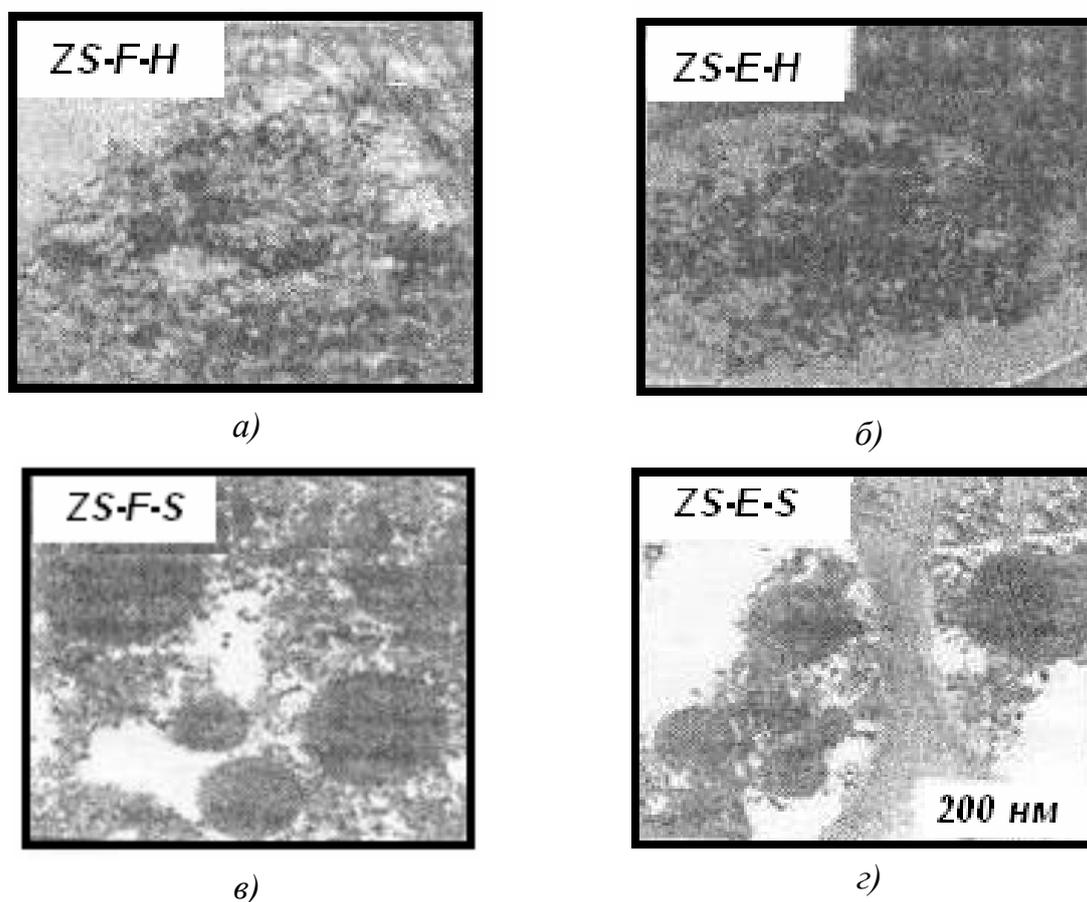


Рис. 2.27. Морфология частиц  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученных различными способами: а – ZS-F-H:  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученный пламенным распылительным пиролизом (FSP) с использованием HMDSO; б – ZS-E-H:  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученный методом горения эмульсии (ECM) с использованием HMDSO; в – ZS-F-S:  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученный пламенным распылительным пиролизом (FSP) с использованием золя  $\text{SiO}_2$ ; г – ZS-E-S:  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученный методом горения эмульсии (ECM) с использованием золя  $\text{SiO}_2$

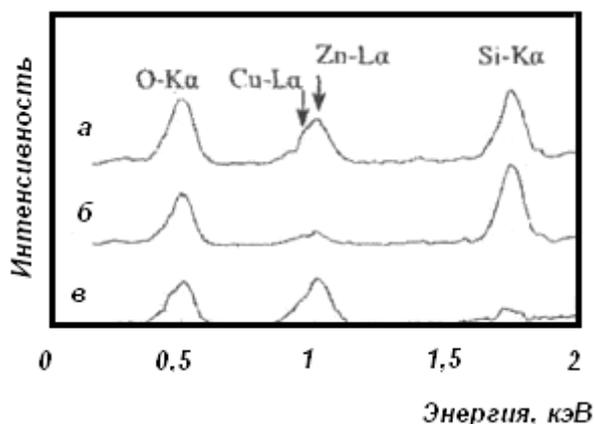


Рис. 2.28. Спектры энерго-дисперсивной рентгеновской спектроскопии: а –  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученный из HMDSO (ZS-F-H); б –  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученных из золя  $\text{SiO}_2$  (ZS-F-S); в – наночастицы в ZS-F-S, полученные FSP

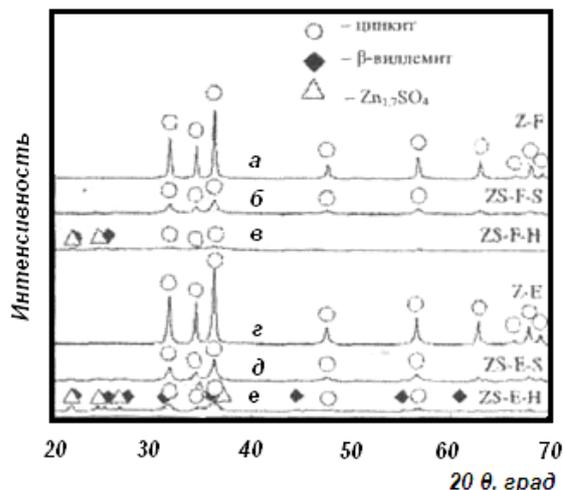


Рис. 2.29. Результаты рентгеновской дифракции порошков

В ZnO (рис. 2.29, а, з) и в  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученного из золя  $\text{SiO}_2$  (рис. 2.29, б, д), был обнаружен только цинкит, а в  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученного из HMDSO, установили наличие цинкита и силиката цинка (рис. 2.29, в, е). ИК-абсорбция Si – O была сдвинута от  $\sim 100$  до  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  для  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученного из HMDSO, подтверждая тем самым, что большинство связей Si – O обусловлены (или зависят) от Zn, тогда как связи Si – O без или с влиянием Zn сосуществовали в  $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ , полученных из зольей  $\text{SiO}_2$ .

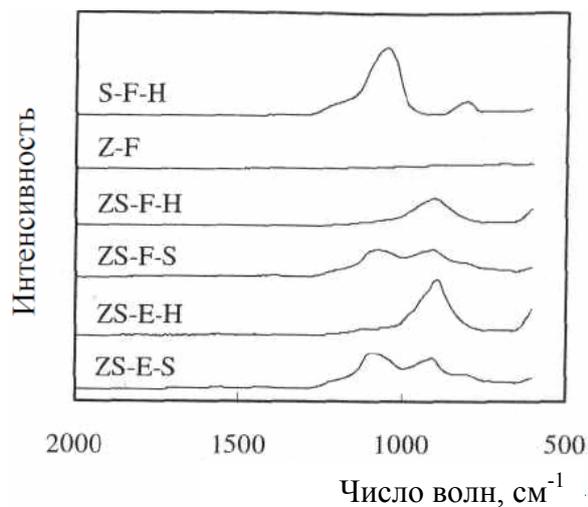


Рис. 2.30. ИК-спектры порошков

В табл. 2.4 и на рис. 2.30 приведены результаты определения удельной поверхности и размера полученных частиц при различных условиях распыления.

Таблица 2.4

Удельная поверхность (SSA), размер частиц (BET) и размеры частиц ZnO по данным XRD

Образцы	SSA, $\text{m}^2/\text{г}$	$d_{\text{BET}}$ , нм	$d_{\text{XRD}}$ , нм
Z-F	23	47	127

Образцы	SSA, м <sup>2</sup> /г	d <sub>БЕТ</sub> , нм	d <sub>XRD</sub> , нм
ZS-F-H	71	19	-
ZS-F-S	32	41	26
S-F-H	227	12	-
S-F-S	81	34	-
Z-E	31	34	53
ZS-E-H	56	24	-
ZS-E-S	39	34	27
S-E-H	338	8	-
S-E-S	115	24	-

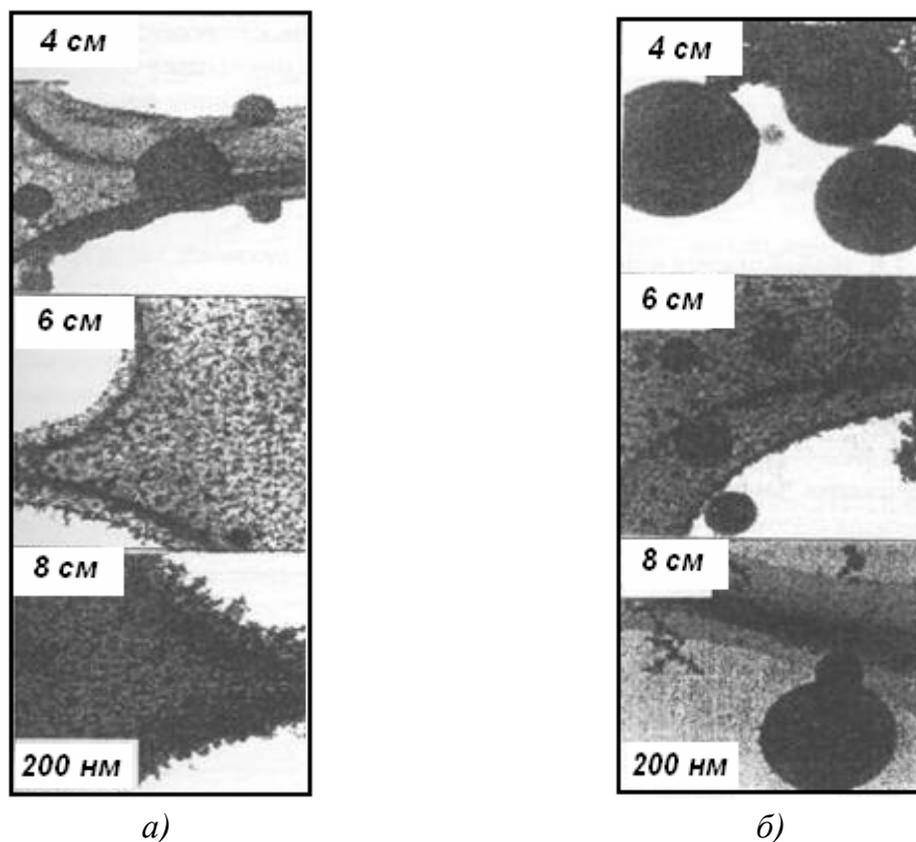


Рис. 2.31. Морфология порошков, полученных методом ESP из золя SiO<sub>2</sub> (ZS-F-S): а – 2ZnO/SiO<sub>2</sub> (ZS-F-H); б – 2ZnO/SiO<sub>2</sub> (ZS-F-S) при высоте пламени 4, 6, 8 см

Как видно из рис. 2.31, Zn и Si полностью испарялись при высоте пламени 6 см для ZS-F-H, в то время как частицы ZnO нуклеировались в газовой фазе и смешивались с частицами SiO<sub>2</sub> из золя для

ZS-F-H. Разработанная технология позволила контролировать реакцию в пламени и получать частицы оптимизированного размера для специальных оксидных систем, используемых в оптике и в качестве катализаторов.

#### 2.2.4. Распылительный пиролиз композиционных частиц $Fe_3O_4 - BaTiO_3$

В университете Shizuoka (Япония) [33] показали, что сегнетомягкие ферриты, такие как ферриты Ni – Cu – Zn и Mg – Cu – Zn, широко используются в технике в качестве важных функциональных материалов для индуктивных установок, таких как многослойные ферритные индукторы и высокочастотные установки. Относительно недавно внимание привлекли наноразмерные частицы ферритной шпинели, ввиду их интересных физических и химических свойств. Наночастицы  $Fe_3O_4$  использовали в качестве сенсоров и для доставки лекарств в нужную область тела человека. Предложили новое использование наноразмерных частиц  $Fe_3O_4$  в качестве композиционного материала между  $Fe_3O_4$  и  $BaTiO_3$ . Разработка композиционных наночастиц предложена в двух вариантах (рис. 2.32): тип-1 (наноконпозиционный) и тип-2 (ядро-оболочка).

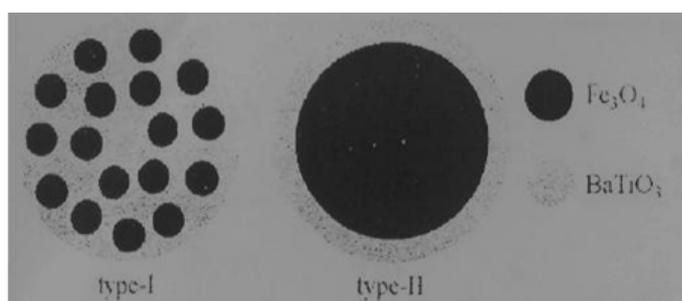


Рис. 2.32. Схема композиционных частиц  $Fe_3O_4 - BaTiO_3$ : тип-1 (наноконпозиционный тип) и тип-2 (тип ядро-оболочка)

$Fe_3O_4$  является полупроводником с величиной электропроводности при обычной температуре, равной  $2,7 \cdot 10^4$  См/м, и по этой причине для композиционного материала  $Fe_3O_4 - BaTiO_3$   $Fe_3O_4$  играл роль внутреннего электрода для  $BaTiO_3$ .

Водные растворы, содержащие исходные материалы, заливали в сосуд, находящийся внутри кварцевого трубчатого реактора, помещенного в электрическую печь, и распыляли в ультразвуковом распылителе при частоте 2,4 МГц в смеси 90 об. % азота и 10 об. % водорода с последующей сушкой и пиролизом в печи при 800 – 1000 °С. В результате распыления полу-

чили 3 вида частиц: (1) –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (2) –  $\text{BaTiO}_3$  и (3) – композиционный порошок  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ . Частицы (1) получали, используя водные растворы  $0,5\text{MFe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Частицы (2) получали из  $0,5\text{M}$  водных растворов  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{TiCl}_4$ . Частицы (3) получали из прекурсора  $0,5\text{M}$  водного раствора ( $\text{Fe}:\text{Ba}:\text{Ti}=2:1:1$ ). Раствор получали, используя водные растворы  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{TiCl}_4$ .

На рис. 2.33, а приведены данные рентгеновской дифракции порошка, полученного при  $800 - 900^\circ\text{C}$  с использованием водного раствора  $0,5\text{MFe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Этот рисунок показывает, что образование монофазного  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  происходило при  $800^\circ\text{C}$ , а образование монофазного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – при  $900^\circ\text{C}$ . На рис. 2.33, б показан внешний вид частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  по данным SEM. Из рисунка следует, что сферические частицы имеют гладкие поверхности при большом распределении зерен по размерам.

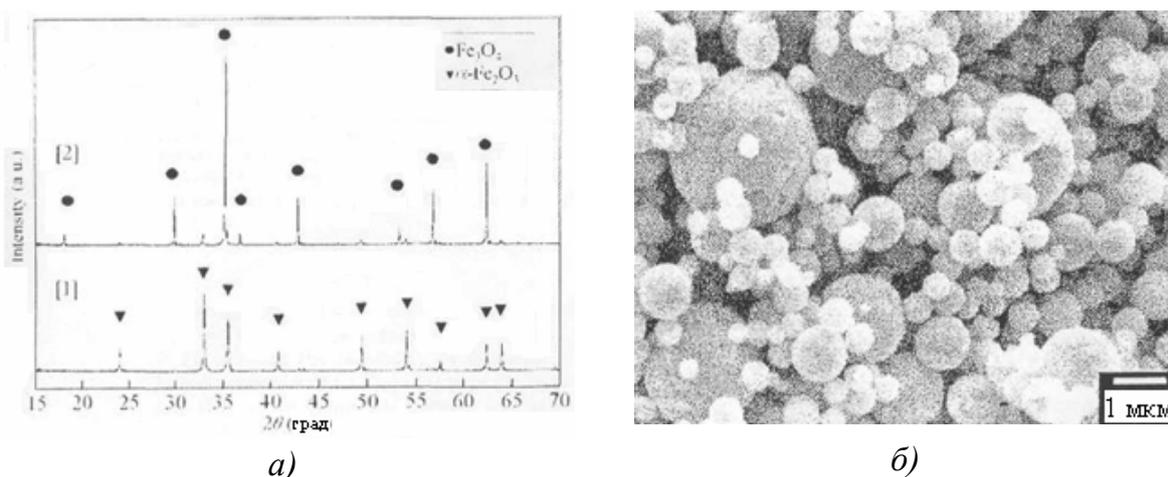


Рис. 2.33. Результаты XRD порошка, полученного при использовании водных растворов  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  при спекании на  $800$  (1) и  $900^\circ\text{C}$  (2) (а); результаты SEM частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (б)

На рис. 2.34, а приведены результаты XRD порошка, полученного при использовании водных растворов  $0,5\text{M Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{TiCl}_4$  при  $800$  и  $900^\circ\text{C}$ .

Из рис. 2.34, а следует, что кристаллическая чистая фаза кристаллизовалась при  $900^\circ\text{C}$ , однако, при  $800^\circ\text{C}$  она оставалась практически аморфной. Из результатов SEM следует, что поверхность частиц  $\text{BaTiO}_3$  была грубой при большой величине распределения частиц по размерам (рис. 2.34, б).

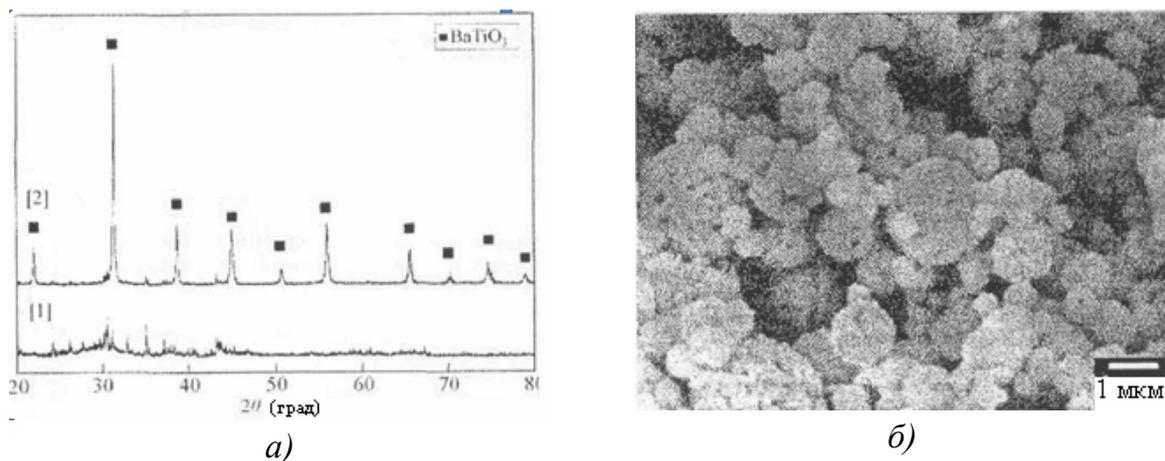


Рис. 2.34. Результаты XRD порошка, полученного при 800 (1) и 900 °C (2) при использовании водных растворов  $Ba(CH_3COO)_2$  и  $TiCl_4$  (а); результат SEM частиц  $BaTiO_3$  (б)

Результаты, представленные на рис. 2.33, а и 2.34, а показывают, что кристаллические порошки  $Fe_3O_4$  и  $BaTiO_3$  могут быть получены при 900 °C. По этой причине предприняли попытку синтезировать композиционные порошки  $Fe_3O_4 - BaTiO_3$  из смеси растворов  $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ ,  $Ba(CH_3COO)_2$  и  $TiCl_4$ . На рис. 2.35 показаны результаты XRD полученного порошка.

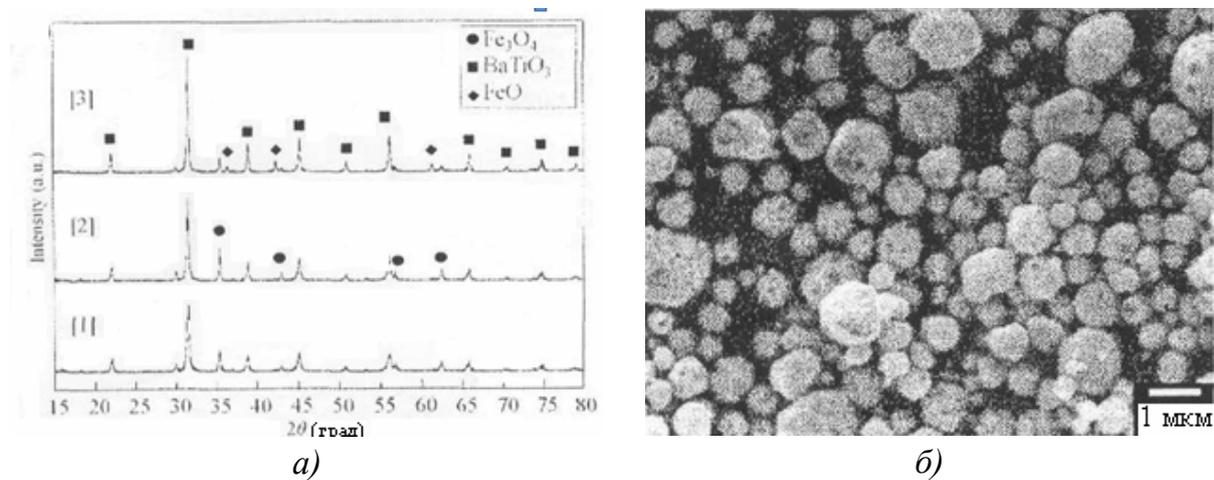


Рис. 2.35. Результаты XRD порошка, полученного из водных растворов  $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ ,  $Ba(CH_3COO)_2$  и  $TiCl_4$  при 900 (1), 950 (2) и 1000 °C (3) (а); результаты SEM композиционных частиц  $Fe_3O_4 - BaTiO_3$  полученных при 950 °C (б)

Просвечивающая электронная микроскопия показала, что композиционные частицы состояли из нанокристаллитов с исходным размером частиц 25 нм. Величина константы параметра решетки нанокomпозиционных частиц  $Fe_3O_4 - BaTiO_3$  составила 0,8404 нм, что

больше, чем у чистого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Величина коэрцетивной силы композиционных частиц (390 Э) была намного выше, чем у чистого  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (140 Э). Полученные результаты подтвердили наличие слабой диффузии Ва в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### **2.2.5. Синтез пламенным распылительным пиролизом наночастиц форстерита с добавкой Cr**

В работе [34] (Япония) пламенным распылительным пиролизом (FSP) исследовали синтез наночастиц форстерита с добавкой Cr ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ ), который является необычным материалом, о чьем активном поведении впервые сообщили в 1988 г. Его монокристаллы использовали в лазерной технике в диапазоне около ИК-спектра. Композиционные материалы на основе форстерита с наночастицами полимера (или стекла) обладают повышенной деформируемостью и низкой себестоимостью. Пиролиз методом FSP является необычным способом получения наночастиц оксидов металлов одностадийным горением прекурсора раствора, в котором соли металла растворены в органическом растворителе. Частицы продукта образуются за счет процессов испарения, конденсации и окисления частиц металлов в газовой фазе. Высокая температура и короткое время пребывания в горячей зоне FSP способствуют повышению кристалличности наночастиц. В работе исследовали стехиометрический состав  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$  в  $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0.99}\text{Cr}_{0.01})\text{O}_4$ . Исследовали синтез 5 составов с различным количеством вводимого избытка  $\text{SiO}_2$  ( $x = 0; 0.1; 0.2; 0.6$  и  $1.0$  в мольном отношении). Здесь  $x = 0,1$  соответствует составу  $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0.99}\text{Cr}_{0.01})\text{O}_4 + 0,1 \text{SiO}_2$ . Тетрагидрат ацетата Mg, гексаметилсилоксан и ацетат использовали в качестве источников Mg, Si и Cr. Эти прекурсоры растворяли в смеси метанола и 1 – бутанола при объемном отношении метанол/бутанол = 9:1, получая растворы прекурсора при концентрации ионов металла 1,0 мол/л. Средний диаметр полученных наночастиц составил 20 – 50 нм. На рис. 2.36 – 2.42 приведены результаты исследований синтезированных материалов.

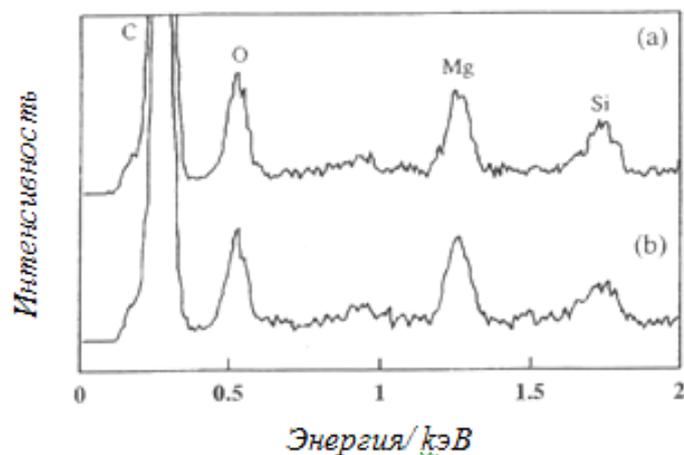


Рис. 2.36. Спектры энерго-дисперсивной рентгенографии: *a* – агрегатов наночастиц, *b* – больших частиц в стехиометрическом порошке  $Mg_2SiO_4:Cr$ . Отношения  $Mg/Si$  сходны для обеих частиц, что указывает на отсутствие сегрегации  $Zn$  и  $Si$

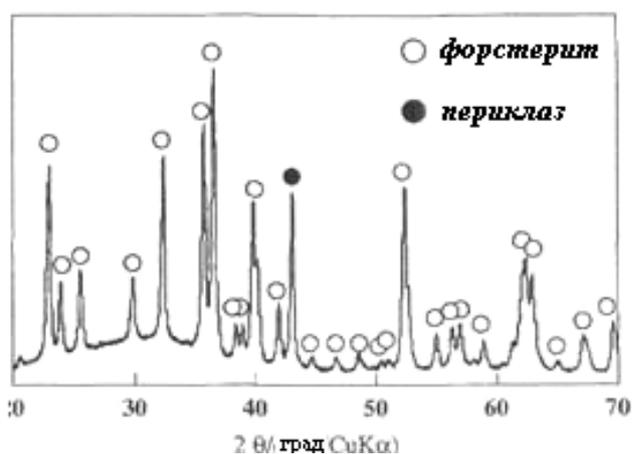


Рис. 2.37. Спектры XRD стехиометрического порошка  $Mg_2SiO_4:Cr$ . Форстерит и периклаз существуют в виде аморфных фаз

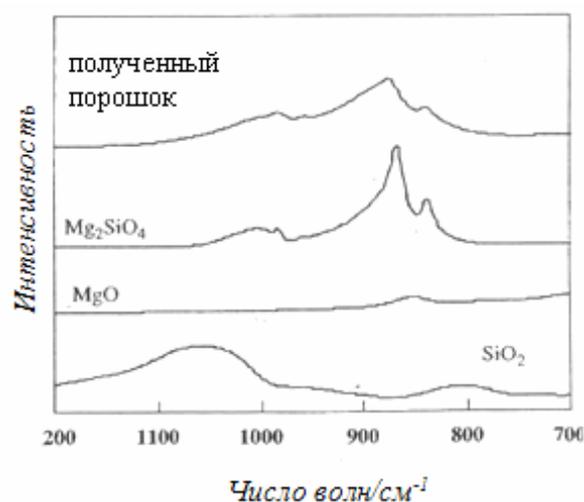


Рис. 2.38. ИК-спектры стехиометрического порошка  $Mg_2SiO_4:Cr$ . Для сравнения приведены спектры  $Mg_2SiO_4$ ,  $MgO$  и  $SiO_2$ . Абсорбция при 870 и 1000  $cm^{-1}$  типична для  $Mg_2SiO_4$

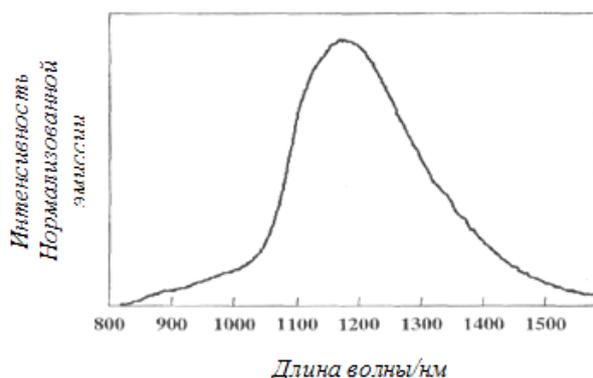


Рис.2.39. Спектры нормализованной фотолуминесценции стехиометрического порошка  $Mg_2SiO_4$ , Типичная эмиссия при 1200 нм для  $Mg_2SiO_4$ , подтверждающая, что ионы Cr замещают не только Mg, но и Si

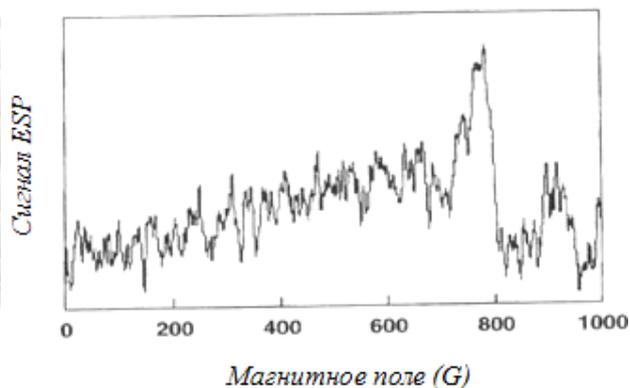


Рис. 2.40. Спектры электронно-спигового резонанса (ESP) при  $x = 0$ . Сигнал ESP наблюдается при 800 °C

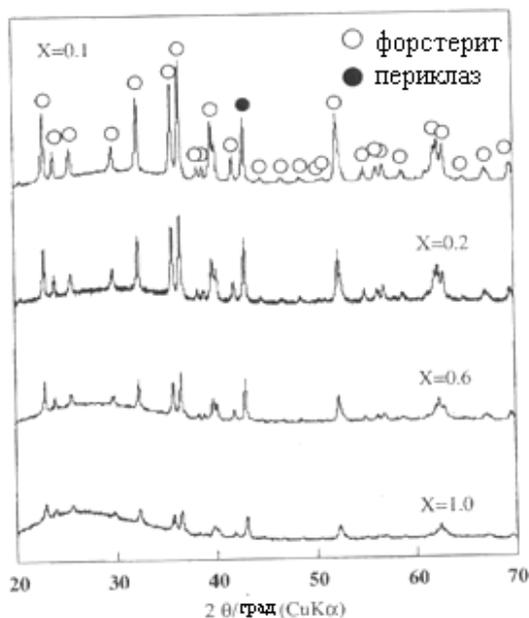


Рис. 2.41. Спектры XRD порошков с различным количеством избытка вводимого  $SiO_2$  ( $X$ ) в  $Mg_2(Si_{0.99}Cr_{0.01})O_4$ . По сравнению со стехиометрическим порошком (см. рис. 2.37), высота пиков форстерита и периклаза ниже, а ширина пиков возрастает по мере увеличения избытка  $SiO_2$

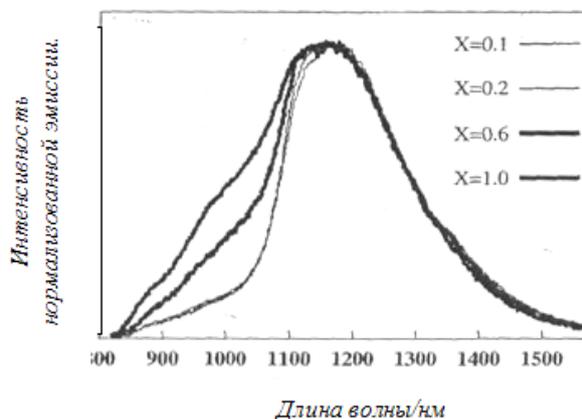


Рис. 2.42. Нормализованные спектры фотолуминесценции порошков с различным количеством избытка  $SiO_2$  ( $X$ ), вводимого в  $Mg_2(Si_{0.99}Cr_{0.01})O_4$ . При  $X = 0,1$  и  $0,2$  эмиссия спектров сходна с эмиссией стехиометрического порошка (см. рис. 2.39), тогда как дальнейшее введение избытка  $SiO_2$  ( $X = 0,6$  и  $1,0$ ) приводит к эмиссии Cr

Из представленных результатов следует, что методом FSP успешно можно получать наночастицы форстерита с добавкой Cr диаметром в несколько десятков нанометров. Сигналы электронно-спи-

нового резонанса подтвердили, что при FSP часть ионов  $\text{Cr}^{4+}$  внедряется на места ионов  $\text{Si}^{4+}$ . Введение избытка  $\text{SiO}_2$  до 20 мол.% не оказывало влияния на структурные и оптические характеристики продуктов, но способствовало образованию аморфной фазы и приводило к дополнительной эмиссии  $\text{Cr}^{3+}$  в аморфной фазе.

### **2.2.6. Получение распылительным пиролизом нанопорошков $\text{BaZrO}_3$**

В работе [35] исследовали процесс получения распылительным пиролизом нанопорошков  $\text{BaZrO}_3$ . Твердые растворы различных составов на основе  $\text{BaZrO}_3$  представляют собой ионные и/или электронные проводники и по этой причине являются перспективными для различного вида использования в области электрокерамики. Исследовали применение ультразвука (УЗ) в распылительном пиролизе, основанном на термическом разложении раствора нитрата Zr и Ba для получения мелкозернистых порошков  $\text{BaZrO}_3$ . Аэрозоли 0,1; 0,01 и 0,001М растворов нитратов термически обрабатывали при 800, 1000 и 1200°. Полученные порошки состояли из частиц сферической формы с размером 90 – 500 нм, размер которых в основном зависел от концентрации раствора нитрата и в меньшей степени определялся температурой пиролиза. Синтезированные частицы состояли из кристаллитов размером 25 – 60 нм, и их размер сильно зависел от температуры пиролиза и в меньшей степени от концентрации раствора.

### **2.2.7. Получение неспеченных сферических наночастиц $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ распылительным пиролизом с использованием спирта**

Частицы  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  являются перспективным материалом для получения различного рода магнитных устройств, благодаря их высокой одноосной магнитной анизотропии и высокой температуры Кюри, большого насыщения намагничиваемости и коэрцитивности и очень высокой химической стабильности и устойчивости к коррозии.

В работе [10] (Корея) распылительным пиролизом с использованием спирта (AASP) для синтеза частиц  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  раствор прекурсора получали растворением стехиометрического соотношения  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в смеси этилового спирта (EtOH) и дистиллированной воды. Объемные проценты спирта и воды в прекурсоре регулировали для снижения размера частиц  $< 100$  нм и увеличения кристалличности гексагональной фазы. Ввиду того, что поверхностное натяжение (EtOH) составляло при обычной температуре всего  $0,026 \text{ кг/с}^2$ , его добавка к воде резко снижала поверхностное натяжение воды. Кроме того, (EtOH), являясь разновидностью углеводов, при сгорании выделял большое количество тепла. Использованные прекурсоры приведены в табл. 2.5, а результаты испытаний – на рис. 2.43 – 2.49.

Таблица 2.5

*Растворы прекурсоров для получения наночастиц  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$*

Химическая концентрация (в молях)			Растворитель (мл)	
Растворы прекурсора	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	EtOH
A	0.0060	0.0005	100	0
B	0.0060	0.0005	90	10
C	0.0060	0.0005	80	20
D	0.0012	0.0001	80	20

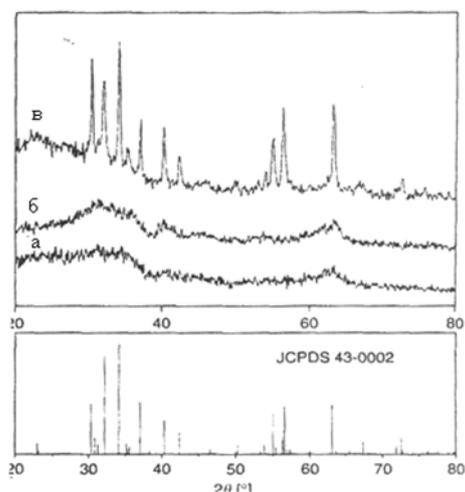


Рис. 2.43. Результаты XRD частиц, полученных при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (а),  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  (б)  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  (в)

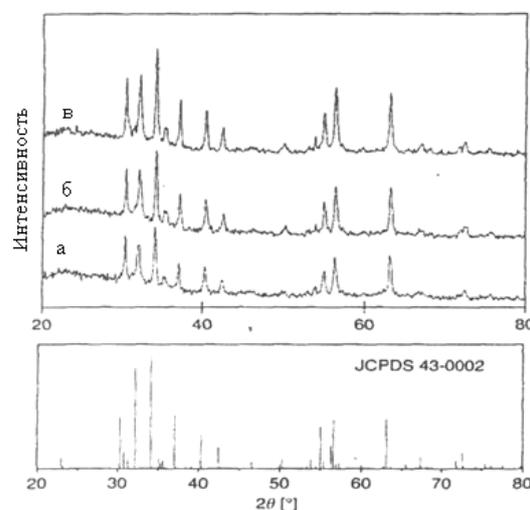
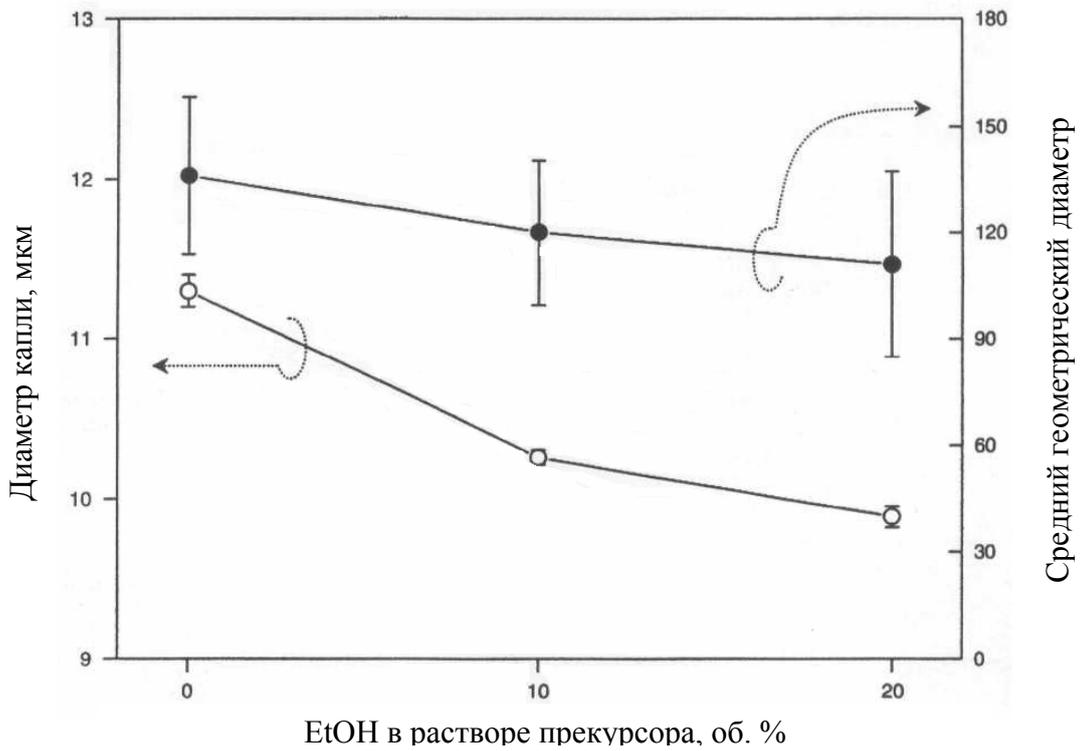
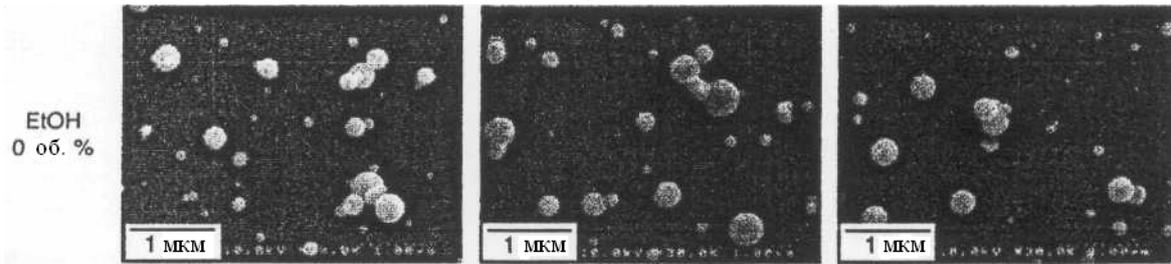


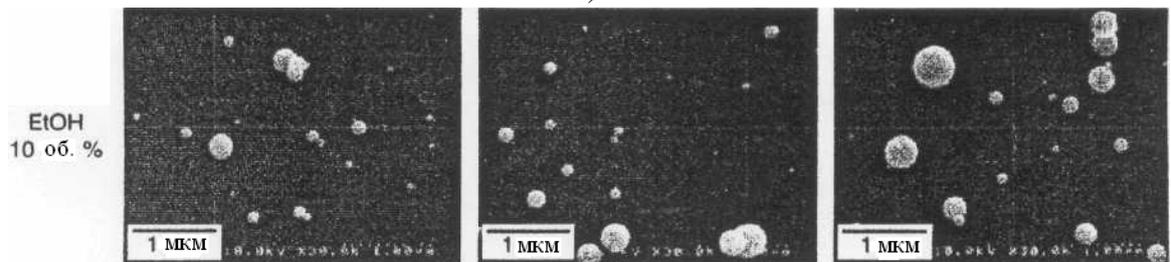
Рис. 2.44. Результаты XRD частиц  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , полученных из растворов прекурсора с объемным содержанием: а – EtOH 0 % (раствор А), б – EtOH 10 % (раствор Б) и в – EtOH 20 % (раствор В)



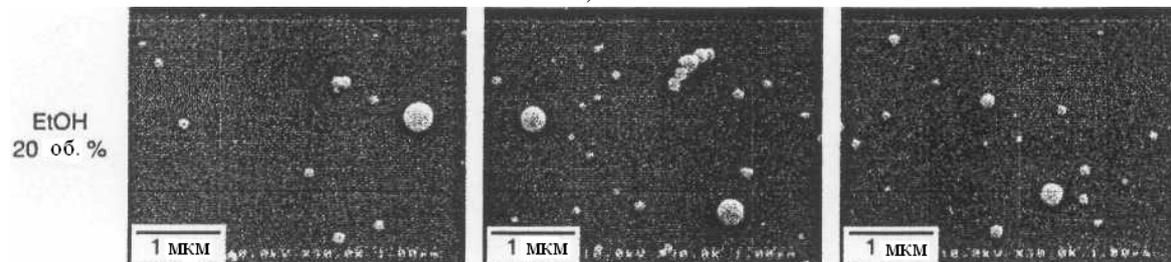
а)



б)



в)



г)

Рис. 2.45. Размеры распыленных капель и полученных частиц с различным содержанием EtOH в растворе прекурсора (а) и результаты SEM полученных частиц при различном содержании EtOH: 0 % (б); 10 % (в); 20 % (г)

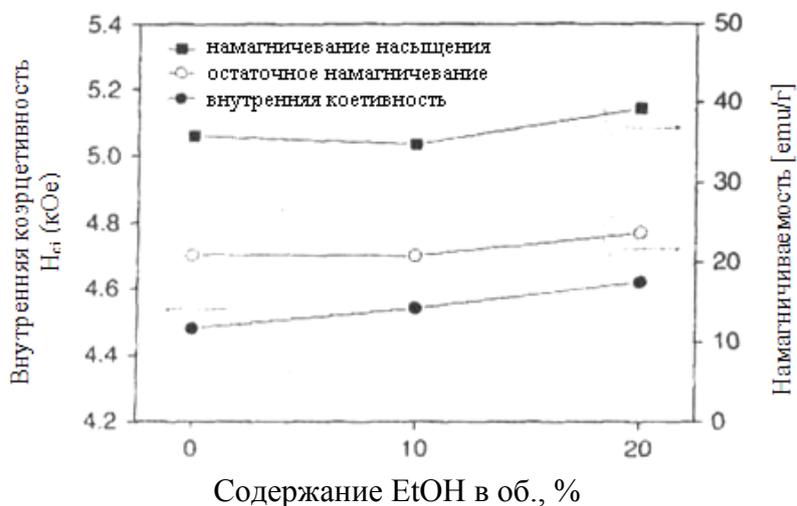


Рис. 2.46. Магнитные свойства частиц  $BaFe_{12}O_{19}$ , полученных из растворов прекурсоров с различным объемным содержанием EtOH

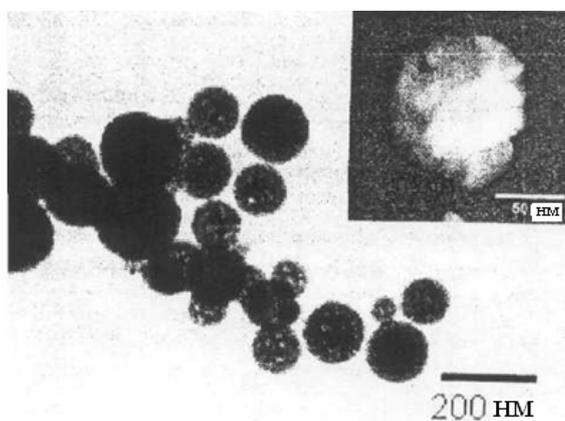


Рис. 2.47. Результаты ТЕМ частиц  $BaFe_{12}O_{19}$ , полученных из раствора прекурсора А (10 об.% EtOH)

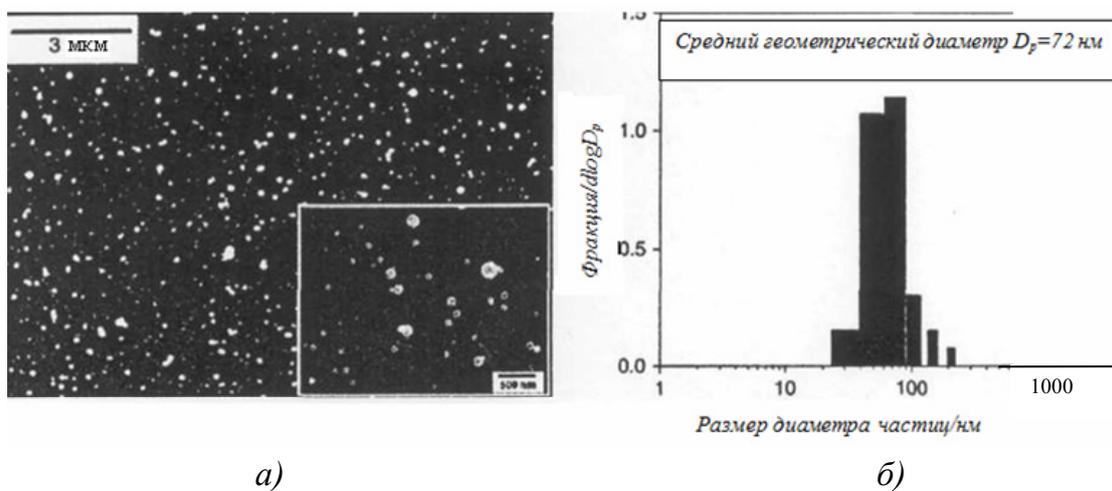


Рис. 2.48. Результаты SEM – сканирующей электронной микроскопии (а) и распределение частиц  $BaFe_{12}O_{19}$ , полученных из раствора прекурсора D – 20 об.% EtOH (б)

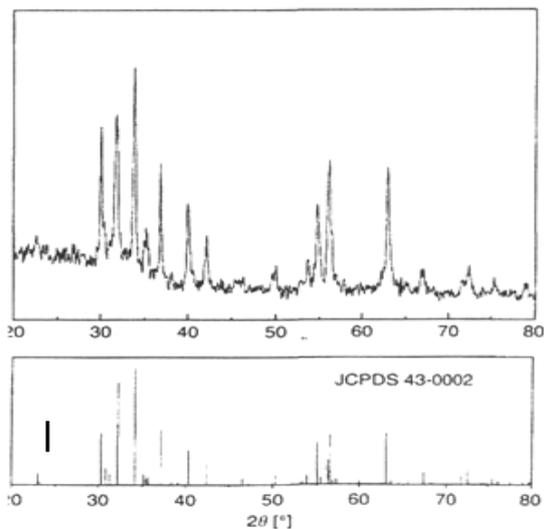


Рис. 2.49. Результаты XRD частиц  $BaFe_{12}O_{19}$ , полученных из раствора прекурсора D (20 об.% EtOH)

нем диаметре распыляемых капель 1,4 мкм. Величина внутренней коэрцитивности (напряженности магнитного поля) составила 4510 Ое или 360800 А/м.

### 2.2.8. Новая техника распылительного пиролиза получения нанокристаллического порошка стронций-марганцевого La

В институте стекла и керамики Kolkata (Индия) [36] необычным процессом распылительного пиролиза получили монофазный (монокристаллический и высокогетерогенизированный порошок  $La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_3$  (LSM) с размером нанокристаллитов 30 – 70 нм, который использовали в топливных элементах с твердым оксидным электролитом. Водные растворы нитрата La, нитрата Sr и ацетата Mn смешивали до получения мольного отношения  $(La+Sr):Mn=1:1$ . К полученному раствору добавляли моногидрат лимонной кислоты до получения отношения  $C/N=0,75$  с последующим нагревом смеси до 200 °С и полимеризацией раствора. После полимеризации прекурсор раствора распыляли через сопло диаметром 0,7 мм при скорости потока 26 мл/мин и давлении воздуха 140 кПа. Распыление цитрат-нитратного раствора прекурсора, состоящего из ионов  $La^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , в мольном отношении 0,84:0,16:1,0, проводили непосредственно в горячей камере пиролизатора при 500 °С, что способствовало инициированию экзотер-

мических анионных окислительно-восстановительных реакций, приводящих к самораспространяющейся автогорящей реакции внутри отдельных капель и способствующей конверсии прекурсора в соответствующий монофазный порошок LSM. На рис. 2.50 и 2.51 приведены результаты исследования полученных порошков методами DTA, TGA и XRD.

Анализ результатов говорит о том, что в работе происходило образование только нанокристаллического монофазного порошка LSM. Резкий интенсивный экзотермический пик на DTA около 187 °С и резкий пик на кривой потерь массы TGA указывают на наличие самораспространяющейся автогорящей реакции, происходящей при горении образца гелей. Отсутствие SrCO<sub>3</sub> в порошках, полученных распылительным пиролизом, по сравнению с порошками, полученными лабораторным способом, подтверждает лучшую гомогенность порошков, получаемых распылительным пиролизом.

На рис. 2.52 приведена сравнительная характеристика размера частиц порошков, полученных распылительным пиролизом и порошков, прокаленных 4 ч при 750 °С.

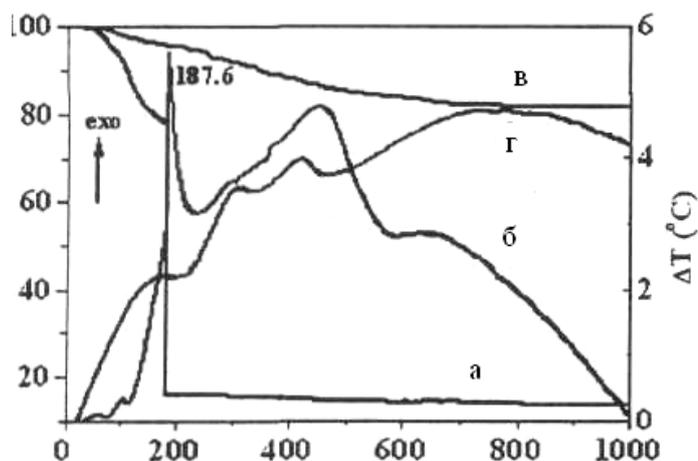


Рис. 2.50. Характеристики термического разложения: а – TGA геля; б – DTA геля; в – DTA распыленного порошка; г – TGA распыленного порошка

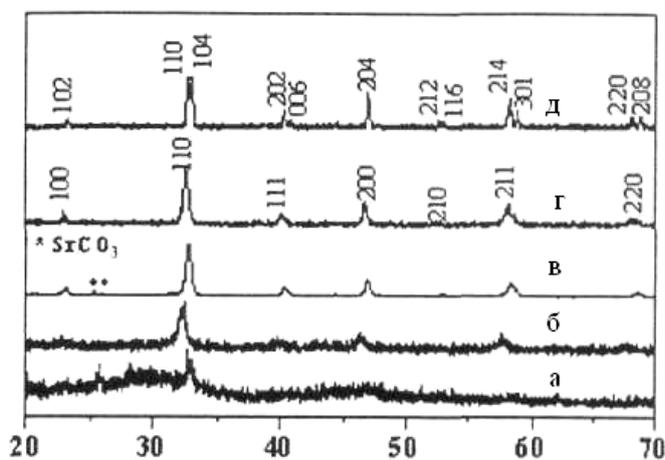


Рис. 2.51. Результаты XRD: а – порошок, синтезированный обычным лабораторным способом; б – порошок, полученный распылением; в – порошок (а), прокаленный 4 ч при 750 °С; г – порошок (б), прокаленный 4 ч при 750 °С; д – порошок (б), прокаленный 4 ч при 1250 °С

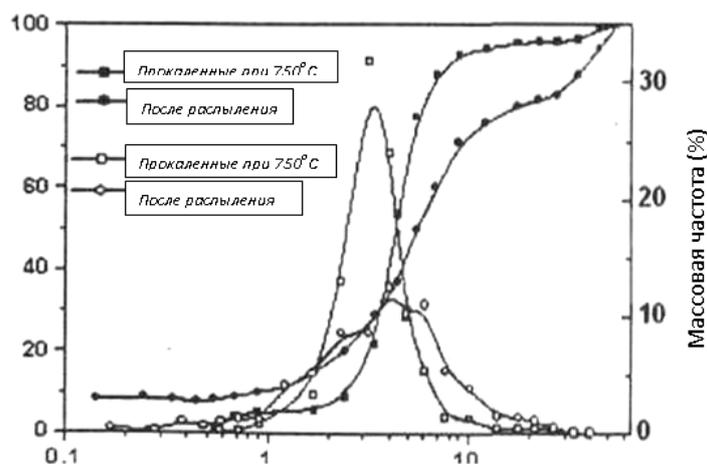


Рис. 2.52. Распределение размера частиц в распыленных и в прокаленных при распылении порошков

Морфология порошков, полученных распылительным пиролизом, представлена на рис. 2.53.

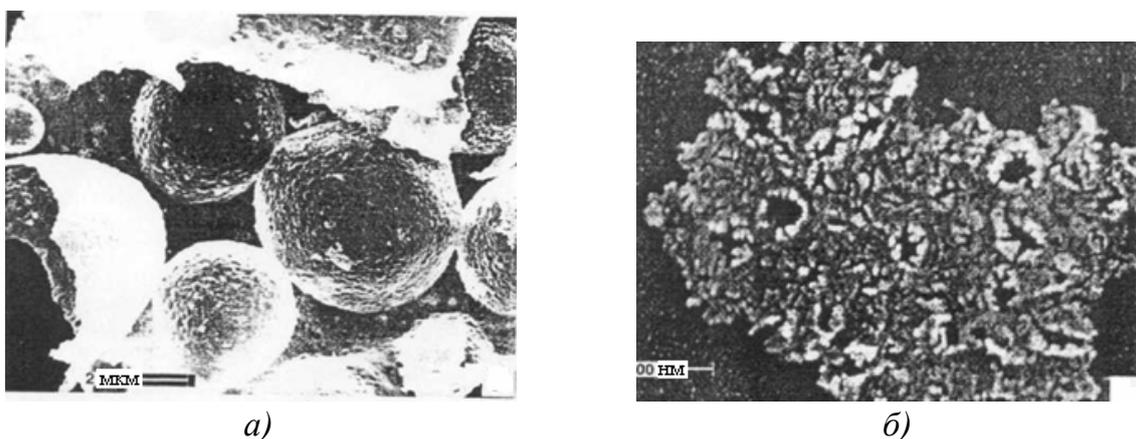


Рис. 2.53. Морфология порошков, полученных распылительным пиролизом

Как следует из рис. 2.53, а, получаемые распылительным пиролизом частицы представляли собой высокопористые сферы, однако высокое разрешение (рис. 2.53, б) показало, что отдельные сферы состояли из хорошо диспергированных кристаллитов размером 30 – 70 нм. Таким образом, распылительный пиролиз – перспективный способ получения нанокристаллических многокомпонентных материалов (оксидных частиц) одностадийным способом.

### 2.2.9. Получение нанокристаллического SiC из растворимого стекла

В работе [37] нанокристаллический SiC синтезировали из прекурсора, полученного распылительной сушкой растворимого стекла и

сажи. Влияние технологических параметров, таких как температура реакции, время реакции и содержание углерода на фазообразование, размер кристаллитов и удельную поверхность полученных образцов исследовали методами XRD, SEM и низкотемпературной адсорбцией азота. Порошок, полученный в этом процессе, обладал очень мелкими размерами кристаллитов и высокой удельной поверхностью, поэтому реакция заканчивалась в течение 2 ч при 1550 °С, когда величина отношения C/Si была равна или больше 5,0. Порошок обладал высокой чистотой, поэтому Na<sub>2</sub>O в прекурсор улетучивался при высокой температуре. Этот простой и дешевый способ синтеза нанокристаллического SiC использует дешевое растворимое стекло в качестве источника кремния.

### **2.3. Термохимическое разложение металлоорганических прекурсоров**

Пламенные процессы широко используются для синтеза наноразмерных порошков керамических материалов. Эти процессы представляют другой тип технологии конденсации газа с исходным материалом, представляющим собой жидкий химический прекурсор. Этот процесс часто называют химической конденсацией пара (CVC). Вначале химические прекурсоры испаряют, а затем окисляют горением, используя для этого смеси топливо/окислитель, такие как пропан/кислород или метан/воздух. Этот процесс соединяет процессы быстрого термического разложения (прекурсор – поток газоносителя) в среде с пониженным давлением окружающей среды и с термофоретически проводимым осаждением быстроконденсирующихся частиц продукта на холодной подложке. Пламя обеспечивает высокую температуру (1200 – 3000 К), ускоряющую быстрое протекание газофазовых химических реакций.

Известно несколько типов пламенных реакторов [38, 39]. Один из них – диффузионный пламенный реактор, в котором процессы горения лимитированы скоростью взаимной диффузии окислителя и топлива. Максимальная температура пламени обычно находится в вершине факела пламени, где происходит плавление агломератов и их последующий срыв с факела, в результате чего температура быстро па-

дает и коагуляция частиц продолжается без спекания, способствуя получению больших агломератов, состоящих из исходных частиц. Таким образом, получают большое количество наноразмерных керамических материалов, в том числе  $TiO_2$  и  $SiO_2$ . Преимущество диффузионного пламенного реактора заключается в обеспечении стабильного пламени при различных условиях синтеза. Другой пример – недавно разработанный реактор горения низкого давления с плоским пламенем (рис. 2.54).

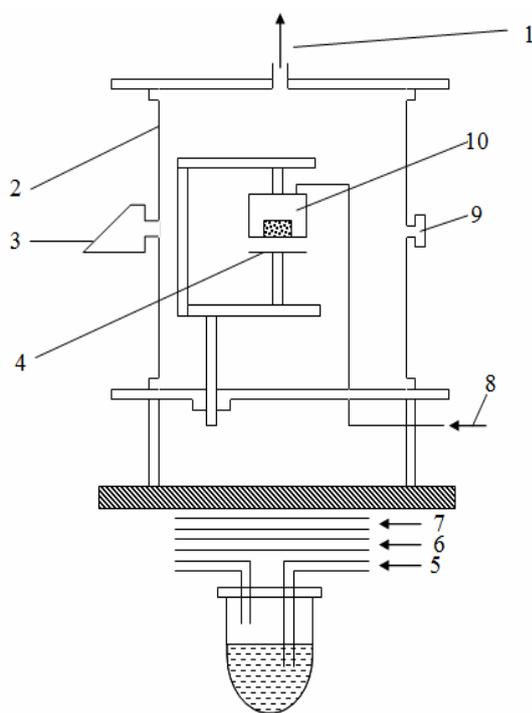


Рис. 2.54. Схема реактора горения с плоским пламенем: 1 – контроль давления к насосу; 2 – камера водоохлаждаемая; 3 – окно из плавного кварца; 4 – подложка; 5 – газonosитель; 6 – кислород; 7 – топливо; 8 – топливо + прекурсор кислорода + газonosитель; 9 – окно; 10 – горелка с плоским пламенем

Преимуществом этого способа заключается в использовании реактора с горячими стенками, что позволяет увеличить производительность. Пиролиз и конденсация происходят в газовой фазе и это устраняет загрязнение материала в результате столкновения со стенками реактора. Используя данный реактор, успешно синтезировали различные керамические оксиды, такие как  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ . В качестве прекурсоров для получения  $TiO_2$  использовали  $TiCl_4$ , для  $SiO_2$  –  $SiCl_4$ , а также металлоалкильные прекурсоры, алкоксиды металлов, газообразные гидриды металлов, например силан. Хлориды наиболее широко применяются в качестве прекурсоров. Способ получения керамических порошков с их использованием называется *хлоридным процессом*. Высокое давление паров хлоридов и их безопасность при работе с ними являются

причинами их использования в качестве перспективных прекурсоров. Недостатки при работе с использованием хлоридов – образование кислотных газов и загрязнение окружающей среды отходами галогенов.

Пламенные процессы используют в промышленности для получения промышленных керамических порошков, таких как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и тому подобных, в связи с низкой стоимостью получения по сравнению с другими способами. Недостаток пламенного синтеза – сложность контролирования размера частиц (исходных и агломератов), а также их морфологии и состава.

### **2.3.1. Синтез нанокерамики с применением металлоорганических соединений**

Синтез нанокерамики и композитов необходимо рассматривать с единых позиций способов получения органо-неорганических нанокompозитов, основных проблем развития этого нового направления материаловедения, находящегося на стыке науки о полимерах, коллоидной химии и физикохимии ультрадисперсного состояния, способов формирования композиционных материалов и полимерноорганических сетчатых гибридов с взаимопроникающими сетками. Основное внимание уделяется золь-гель методам синтеза, в том числе темплатным процессам, протекающим в условиях строгой стереохимической ориентации реагентов, интеркаляции мономеров и полимеров в пористые и слоистые матрицы, их внутрикристаллическим и постинтеркаляционным превращениям; методам синтеза и свойствам металлополимерных полимолекулярных пленок Ленгмюра – Блоджетт – своеобразных супрамолекулярных ансамблей, включающих наноразмерные частицы, содержащие металлы. Процессы образования органо-неорганических нанокompозитов в объектах живой и неживой природы имеют единую природу, что открывает широчайшие возможности для применения новых знаний.

В Харбинском технологическом институте (Китай) для оценки методов синтеза нанопорошка 3Y-TZP (тетрагональный поликристаллический диоксид циркония с добавкой 3 мол. % оксида иттрия) использовали теорию фракталов. Порошки синтезировали методом дистиллирования и методом нагрева водно-спиртовых растворов солей, а размеры зерен и агломератов определяли просвечивающей электронной микроскопией. Используя теорию фракталов, получили зависимости между размером фрактала и полученными характеристиками

спекания. Экспериментально установили, что характеристики спекания порошков можно повысить за счет снижения размеров фрактала и радиусов агломератов при условии сохранения размера зерен порошка постоянными. Размеры фракталов, полученных по данным микроскопии, сопоставлены с результатами спекания и данными ИК-спектроскопии. Метод водно-спиртового раствора солей для получения наноразмерных порошков оказался более приемлемым.

В институте химии силикатов РАН (г. Санкт-Петербург) исследовали влияние добавки алюмоорганического соединения на спекание и свойства керамики на основе  $ZrO_2$ . Алюмоорганическое соединение представляло собой находящийся в активной форме продукт термодеструкции элементоорганического соединения (ЭОС), в качестве которого был выбран алюмокс (АО) – алкоксиалюмооксид, стабилизированный ацетоуксусным эфиром. Добавка АО способствовала спеканию в значительно большей степени, чем кристаллический  $Al_2O_3$ .

В Московском институте химии и технологии элементоорганических соединений синтезировали и исследовали свойства нанометаллополикарбосиланов ( $n$ -MPCS) и специфику их превращения в керамику. Прекерамические полимеры получали из металлических наночастиц быстрым термолизом соединений, содержащих металлы в полимерном расплаве или растворе. Металлические наночастицы получали из тетрабензилтитана, тетрабензилциркония, би- (циклопентадиенил) дихлорида Ti и Zr. Прекурсоры  $Cr_2ZrCl_2$  и  $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$  способствовали получению наночастиц с диаметром 2–4 мкм. Разложение гидроксида алюмокарбонатного аммония (ААСН) является перспективным методом получения ультрачистого и наноразмерного хорошо спекаемого порошка  $Al_2O_3$ , что устраняет проблему загрязнения окружающей среды выбросами  $SO_2$ , образующимися при прямом пиролизе, например, алюмофосфатного аммония (ААС). Поскольку ААСН обычно синтезируют в жидкой фазе, метод используют для точного контроля размера, распределения по размерам и формы частиц ААСН при оптимизации процессов синтеза с целью получения хорошо спекаемых порошков  $\alpha$ - $Al_2O_3$  разложением ААСН. При нагреве до 1150 °С ААСН проходит серию аморфных превращений, при которых  $\theta$ -форма переходит в  $\gamma$ -форму  $Al_2O_3$ . Снижение температуры перехода позволяет получать ультразернистые порошки  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .

### 2.3.2. Синтез $ZrO_2$ нагревом прекурсора оксалата

В Центральном южном университете (Китай) [40] наноразмерные порошки  $ZrO_2$ , стабилизированные 8 мол.%  $Y_2O_3$  (8YSZ) получили нелинейным нагревом прекурсора оксалата иттрия ионов Zr. Исследовали влияние мольного отношения ионов металла к  $H_2C_2O_4$  и термического разложения прекурсора на структуру кристалла, удельную поверхность, размер зерен и морфологию порошка 8YSZ. Процесс термического разложения прекурсора оксалата оптимизировали, варьируя скорость нагрева при различных температурах. На рис. 2.55, а, б и в табл. 2.6. представлены кривые TG-DTA, результаты XRD и влияние условий прокаливания на размер частиц 8 YSZ.

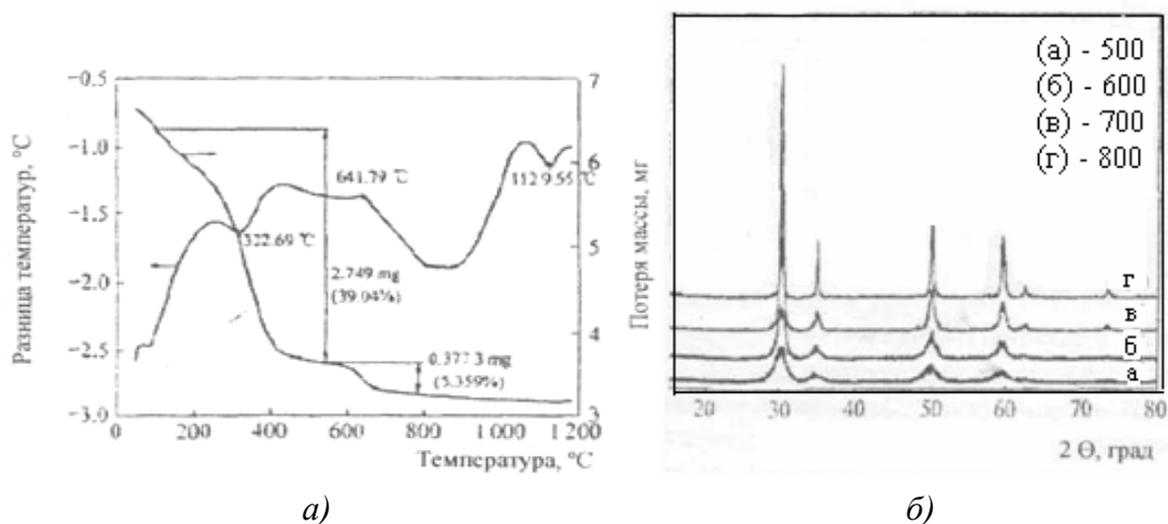


Рис. 2.55. Кривые TG-DTA прекурсора (а); результаты XRD порошков 8YSZ, прокаленных при различных температурах (б)

Таблица 2.6

Влияние условий прокаливания на размер частиц 8YSZ

Скорость нагрева, °C/ч	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер вторичных частиц, нм
100	8 – 12	36	150 – 270
250	10 – 12	62	100 – 200
600	9 – 11	45	100 – 220
Нелинейный нагрев	12 – 14	76	90 – 100

На рис. 2.56 и 2.57 приведены результаты ТЕМ порошков и схема роста зерен в процессе прокаливания.

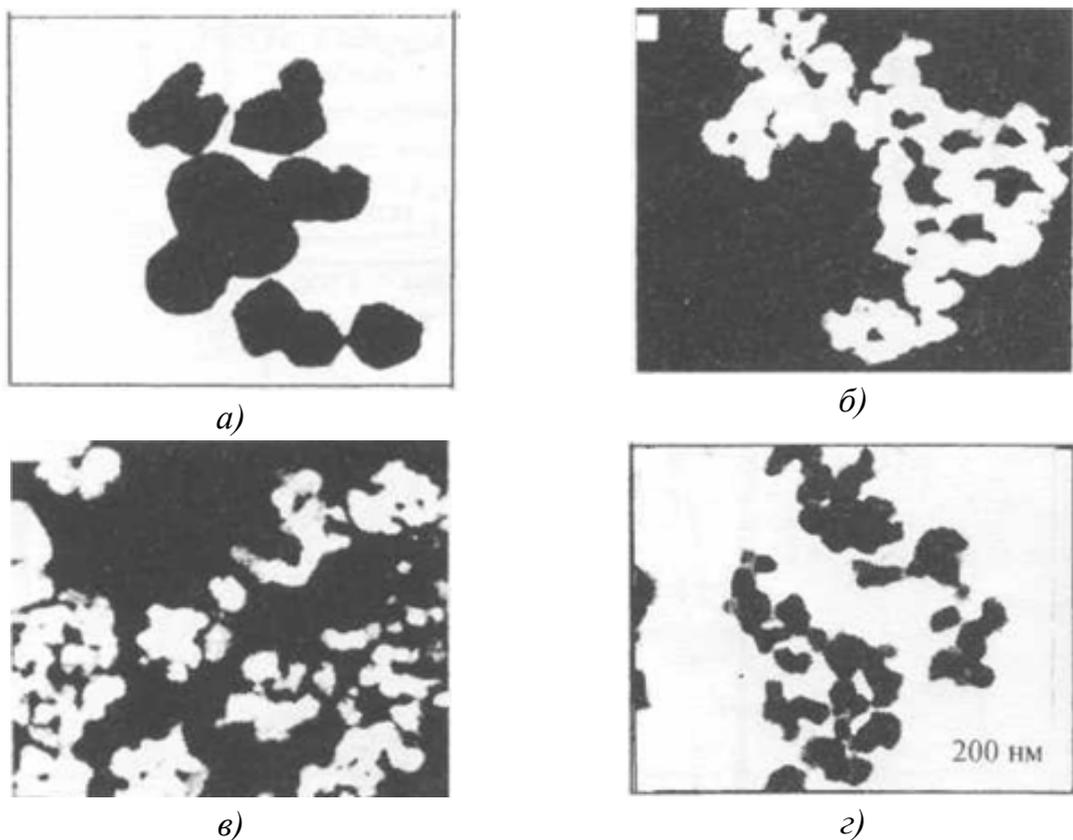


Рис. 2.56. Результаты TEM порошков YSZ, прокаленных при различных скоростях нагрева: а –  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ; б –  $600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ; в –  $250\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ; г – нелинейный нагрев

Порошки, полученные оптимизированным термическим разложением (нелинейный нагрев при  $600 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), были слабо агрегированы и равноосны с узким распределением зерен по размерам ( $90 - 120\text{ нм}$ ). Рост зерен контролировался границами зерен или диффузией решетки с повышенной энергией активации ( $192,92\text{ кДж/моль}$ ), когда температура была  $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , или контролировался поверхностной диффузией с пониженной энергией активации ( $87,38\text{ кДж/моль}$ ) при температуре  $< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Рис. 2.57. Схема роста зерен порошков 8YSZ, прокаленных при различных скоростях нагрева: а –  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ; б –  $600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ; в –  $250\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ; г – нелинейный нагрев

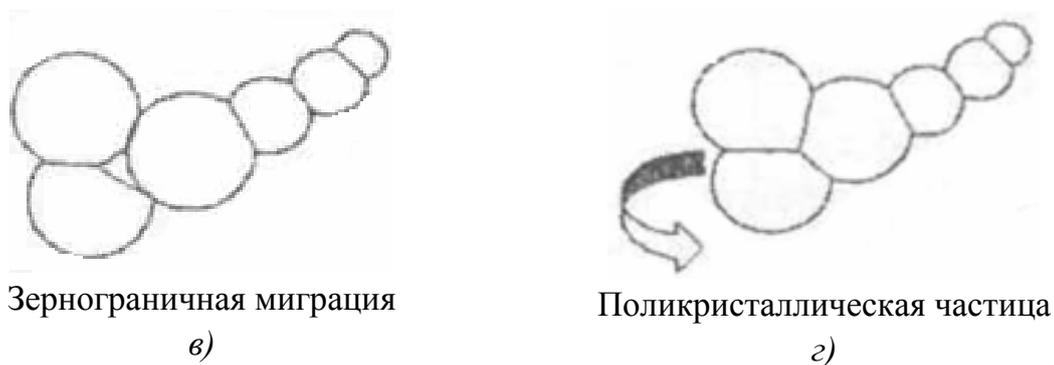


Рис. 2.57. Окончание

### 2.3.3. Синтез нанокристаллических частиц $TiO_2$ гидролизом титанилорганических соединений при низкой температуре

В южно-китайском технологическом университете [41] ИК-спектроскопией с Фурье-преобразованием, ядерно-магнитным резонансом и термогравиметрией установили факт синтеза нанометрического размера кристаллов анатаза и рутила гидролизом титанилорганического комплекса в воде или в растворе азотной кислоты при температуре  $< 60\text{ }^\circ\text{C}$ . Присутствие ионов титанила и карбоксильных групп явилось фундаментальным фактором для получения наноразмерных кристаллов  $TiO_2$  при гидролизе титанил-карбоксильного комплекса при низкой температуре. Полученные кристаллы анатаза имели округлую форму размером 5 – 8 нм. Размеры и морфологии кристаллов рутила зависели от концентрации раствора азотной кислоты и времени реакции. При высоких концентрациях раствора азотной кислоты растущие кристаллы анатаза превращались в кристаллы рутила. На рис. 2.58 и 2.59 приведены данные ре-

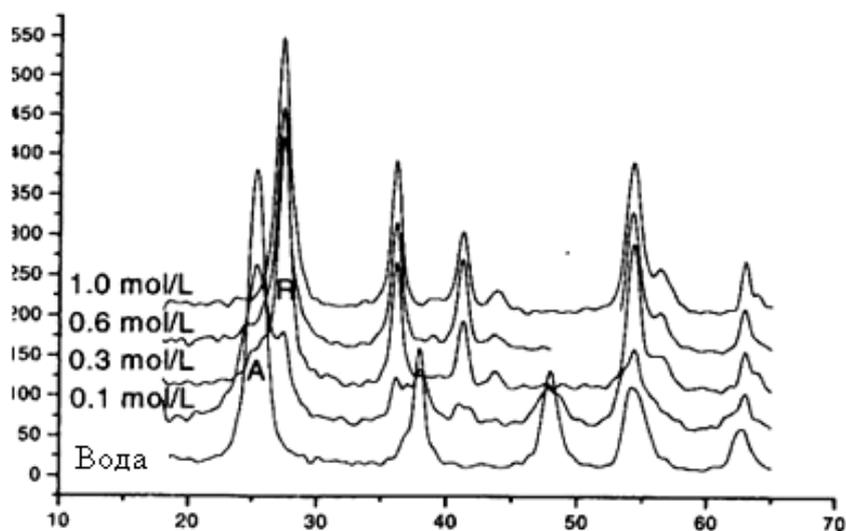


Рис. 2.58. Результаты XRD образцов кристаллического  $TiO_2$  в воде и в различных растворах азотной кислоты

рентгеновской дифракции наномерных образцов кристаллического  $TiO_2$  в воде и в растворе азотной кислоты и образцов, полученных при различном времени реакции в 0,3 моль/л растворе азотной кислоты.

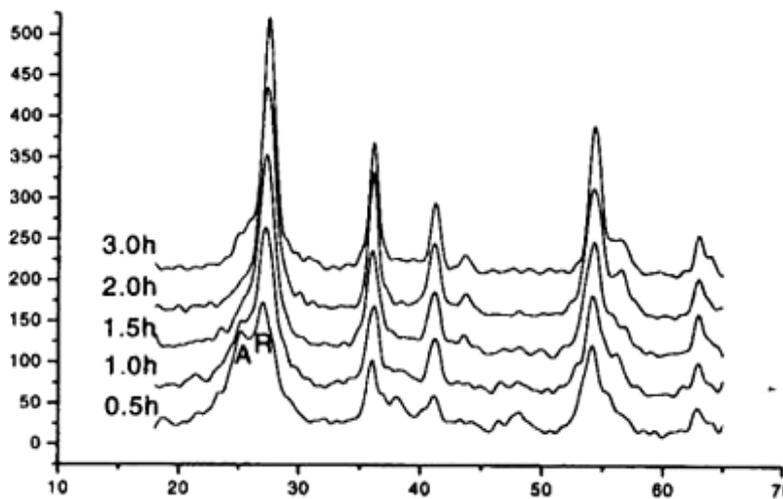


Рис. 2.59. Результаты XRD образцов кристаллического  $TiO_2$  в растворе азотной кислоты при различном времени реакции

происходило образование рутила (на рис. 2.58 и 2.59 обозначено, как R).

Когда титанил-карбокислый комплекс гидролизовали в дистиллированной воде, то происходило образование анатаза (на рис. 2.58 и 2.59 обозначено как A). В 0,1 моль/л растворе азотной кислоты шло образование и рутила, и анатаза. При концентрации  $>0,3$  моль/л

Из рис. 2.59 следует, что при увеличении времени реакции происходило постепенное превращение смеси фаз в рутил. При времени реакции  $> 1,5$  ч появление пика связано только с образованием рутила.

В табл. 2.7 и 2.8 приведены результаты определения удельной поверхности нанокристаллов, полученных

в растворе, и порошков, полученных после прокаливания, а также влияние концентрации раствора азотной кислоты и времени на размер частиц.

Таблица 2.7

Удельная поверхность нанометрических кристаллов рутила в 0,3 моль/л растворе азотной кислоты и порошков, полученных после прокаливания при различных температурах в течение 3 ч

Температура прокаливания, °С	Удельная поверхность, $m^2/g$
300	136,5
500	88,0
700	37,5
Без прокаливания	149,3

Таблица 2.8

Влияние концентрации раствора азотной кислоты и времени реакции на размер частиц и кристаллические фазы полученных образцов

Концентрация $\text{CHNO}_3$ , моль/л	Размер частиц, нм	Кристаллическая фаза	Время реакции, ч	Кристаллическая фаза
0	6,1	100% А	0,5	AR
0,1	A=4,1,R=0,9	A=26%,R=74%	1,0	AR
0,3	8,7	100%R	1,5	100%,R
0,6	11,0	100%R	2,0	100%,R
1,0	7,6	100%R	3,0	100%,R

На рис. 2.60 представлены микрографии нанокристаллических образцов  $\text{TiO}_2$ , синтезированных в различных растворах азотной кислоты и при различном времени реакции.

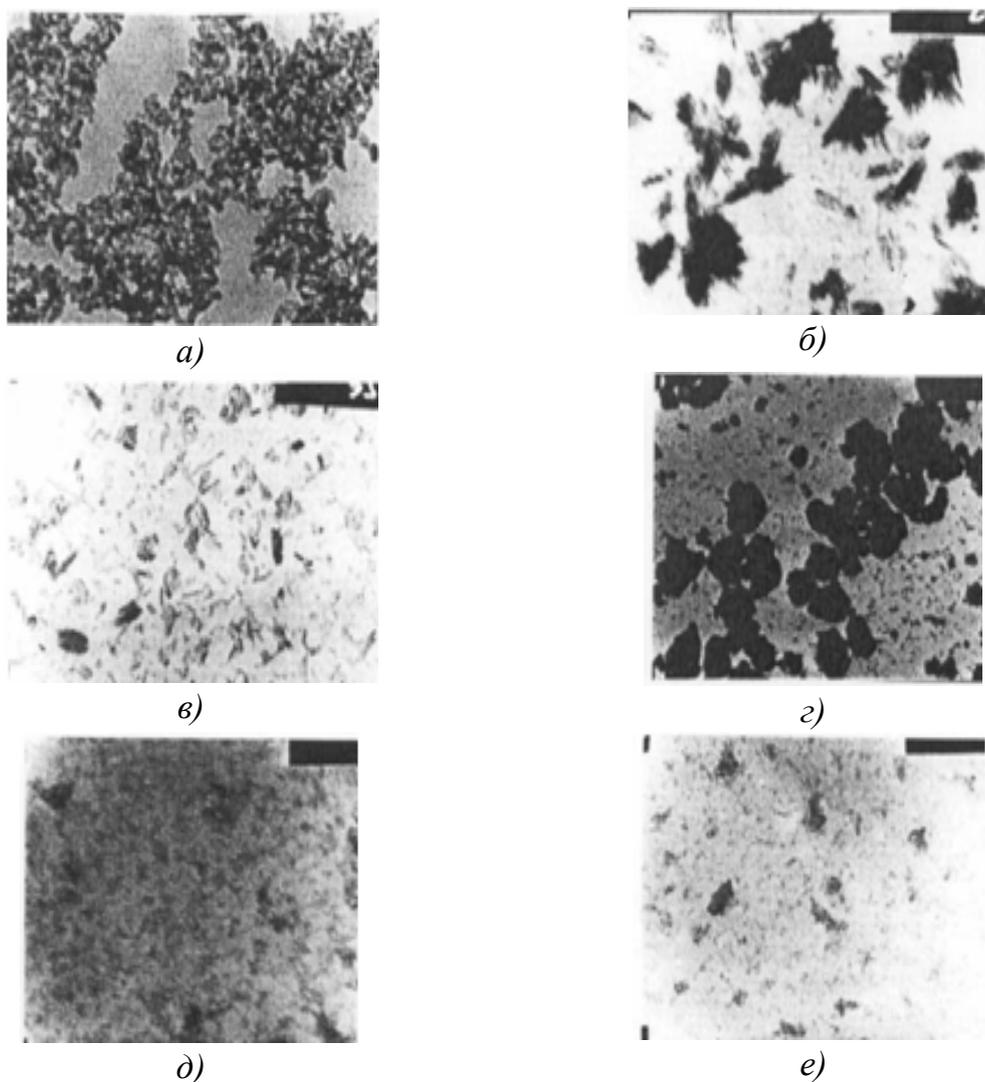


Рис. 2.60. Микрографии нанокристаллических образцов  $\text{TiO}_2$ , синтезированных в различных растворах азотной кислоты при различном времени реакции: а – 0, б – 0,1, в – 0,3, г – 1,0 (моль/л); д – 0,5, е – 1,0 (ч)

## **Глава 3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР**

*Применение химии жидких фаз в технологии новых керамических материалов дает возможность улучшить качество наноматериалов. Наиболее широко известный способ получения материалов с использованием химизма жидких фаз – золь-гель способ. Кроме этого используют и другие влажные химические способы, такие как микроэмульсионный способ и осаждение из растворов. Механохимические методы синтеза, включающие химические реакции, протекающие в твердо-фазовом состоянии, представляют один из альтернативных путей синтеза нанокристаллических материалов, включая керамику.*

### **3.1. Классификация химических методов синтеза керамических порошков**

Химические методы изготовления порошков [4] обычно – многостадийные, что затрудняет их классификацию. Их можно классифицировать по среде (жидкость, газ, плазма), в которой происходит основной физико-химический процесс. Выбор основного процесса достаточно условен и, как правило, определяется автором метода получения порошка. В жидкой среде используют методы осаждения, гетерофазный синтез, золь-гель метод, гидротермальный метод; в газовой фазе – газофазный синтез, взаимодействие твердого тела с газом и процессы разложения солей, гидроксидов, элементоорганических соединений. Плазмохимический, электроэрозионный, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) происходят при участии плазмы. Условность такого деления усугубляется тем, что большинство процессов являются гетерофазными. В них чаще всего твердая фаза взаимодействует с жидкостью, газом или плазмой, и только условно можно говорить о том, что основным является процесс, происходящий в окружающей среде, а не в твердой фазе.

Твердая фаза может зарождаться гомогенно или гетерогенно. Движущая сила процесса – разность химических потенциалов вещества в исходной и конечной (обычно твердой) фазах. Вместо химиче-

ских потенциалов используют разность между текущей концентрацией и концентрацией насыщения. Чем больше сила процесса, тем выше может быть степень его неравновесности. Системы развиваются по схеме «устойчивость – неустойчивость – устойчивость». В неустойчивом состоянии система приобретает повышенную чувствительность даже к очень небольшим внешним или внутренним воздействиям. При высокой степени неравновесности из неустойчивого состояния система, благодаря явлениям самоорганизации, может переходить в новое устойчивое, с высоко упорядоченной диссипативной структурой. Этим можно объяснить наблюдаемое в некоторых химических методах образование субмикронных частиц примерно одинакового размера. При реализации гомогенного зародышеобразования необходимо принимать специальные меры, чтобы по возможности устранять гетерогенное зародышеобразование на твердых включениях и стенках сосуда. Особенно важно тщательно очищать исходные вещества от посторонних твердых включений.

Гетерогенное зародышеобразование требует меньше энергии, чем гомогенное, и происходит на границе твердой фазы с жидкостью, газом, плазмой или другой твердой фазой. После возникновения в гомогенных условиях зародышей твердой фазы процесс также становится гетерогенным. Наличие второй фазы влияет на направление эволюции системы и, в частности, на образующиеся диссипативные структуры. Появляется возможность использования внутренних управляющих сигналов (элементы структуры, возникшие на предшествующих стадиях) для воздействия на систему, когда она находится в неустойчивом состоянии. Реакции, в которых одно из исходных веществ и продукт являются твердыми, называют топохимическими. Для них характерно «наследование» продуктом формы, а иногда и кристаллографической структуры исходного твердого вещества. При обмене ионами или радикалами исходного порошка с окружающей средой можно получить порошок нового вещества с кристаллографической структурой, близкой к исходной.

Высокая неравновесность процесса образования новой твердой фазы приводит к тому, что частицы порошка имеют округлую форму с фрактальной структурой и сильно искаженную кристаллическую структуру (рентгеноаморфную), поскольку именно такая диссипатив-

ная структура обеспечивает при данных условиях наиболее эффективное рассеивание энергии и вещества. Система (частица порошка) вынуждена аккумулировать значительную часть энергии внутри себя на образование неравновесных дефектов структуры на субуровне. Высокая избыточная энергия предопределяет поведение частиц порошка и прежде всего стремление эту энергию понизить. Дальнейшее взаимодействие с окружающей средой вызывает диссипацию (рассеяние) энергии за счет агрегации частиц и совершенствования их кристаллической структуры. Частицы в агрегате могут удерживать различные причины: силы Ван-дер-Ваальса, поверхностное натяжение в присутствии жидкой фазы, электростатические силы, клеящее действие органических и неорганических веществ, твердотельные мостики. Агрегация – кооперативный процесс самоорганизации системы с целью снижения слагающих ее элементов структуры – отдельных частиц. Процессы агрегации сильно влияют на структуру и свойства керамики. Для получения плотной мелкокристаллической керамики прочные агрегаты должны быть разрушены, например, помолом или ультразвуковой диспергацией. Агрегаты фактически являются диссипативными структурами, обеспечивающими системе (агрегату) наиболее эффективное рассеивание энергии и вещества. Обычно стремятся управлять процессом таким образом, чтобы агрегаты имели примерно одинаковый размер, не превышающий 1 – 2 мкм. Большое влияние на процесс оказывают вещества, изменяющие свойства поверхности твердой фазы, например, поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они понижают степень неравновесности процесса, препятствуют росту частиц и образованию прочных агрегатов с твердотельными мостиками.

Химические методы используют для введения в керамику небольших количеств модифицирующих добавок, изменяющих процессы спекания и свойства керамики в желаемом направлении. Высокая неравновесность процесса способствует более равномерному распределению добавок, поскольку они не успевают выделиться в виде отдельных фаз. Регулируя степень неравновесности, можно управлять равномерностью распределения добавок по сечению частицы. При изготовлении порошков широкие возможности открывает использование топохимических реакций.

## 3.2. Золь-гель способ синтеза наночастиц

### 3.2.1. Получение наночастиц золь-гель способом

В золь-гель методе [8] сначала получают золь, а затем гель. Этот метод наиболее широко используют для получения нанопорошков. Изменение параметров процесса позволяет регулировать размер частиц, вплоть до наноразмеров. Схема получения наночастиц и керамики золь-гель методом представлена на рис. 3.1. Гель можно использовать непосредственно для получения пленок или монолитных изделий. Проблемой является получение изделий больших размеров, поскольку при их сушке и обжиге усадка достигает 70 %, что может приводить к возникновению механических напряжений вплоть до образования трещин. Весьма эффективно использование геля в качестве технологической связки в технологии керамики. Она не только облегчает формование, но и снижает температуру обжига. Большее распространение нашел способ, при котором гель сушат, переводя его в ксерогель, а порошок используют для формования изделий, плазменного напыления и т.д.

Для получения золя проводят гидролиз солей слабых оснований ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  и так далее) или алкоколятов. Золи с низким соотношением  $\text{ОН/катион}$  получают при быстрой экстракции образующейся кислоты несмешивающимися с водой органическими аминами типа  $\text{R}_3\text{C} - \text{NH}_2$ , где  $\text{R}$  – алкильный радикал, содержащий от 18 до 22 атомов углерода. Можно использовать и другие реакции, приводящие к образованию гелеобразных осадков. Применение пептизаторов позволяет получить стабильные и достаточно концентрированные золи. Для сдерживания процессов взаимодействия наночастицы с окружающей средой воду можно заменить на органическую среду. Так, нанопорошок оксида титана получали гидролизом титанил-сульфата. Аморфный осадок прокачивали при 1000 – 1300 К.

Перевод золя в гель осуществляют при удалении из него частиц воды нагреванием, экстракцией соответствующим растворителем. Эффективно распыление водного золя в нагретую несмешивающуюся с водой жидкость, например керосин. Проницаемость границы раздела для воды можно регулировать с помощью ПАВ.

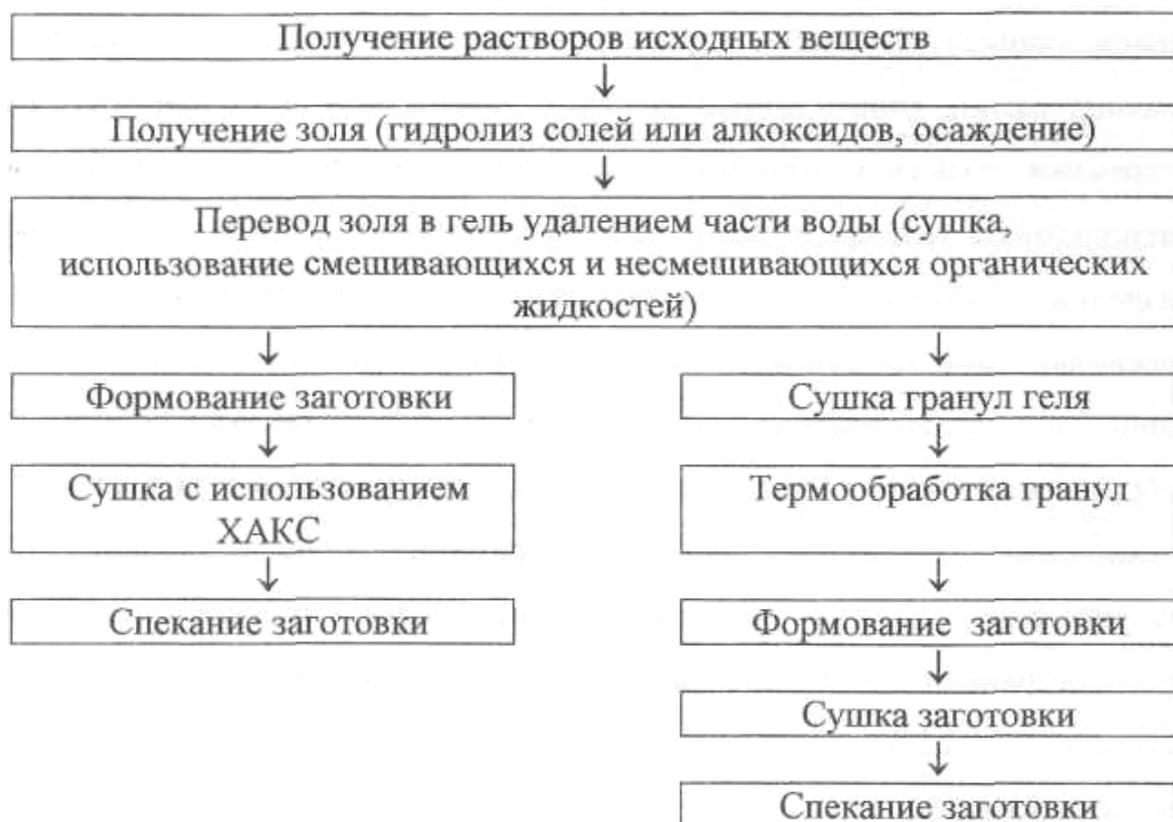


Рис. 3.1. Получение наночастиц золь-гель методом и керамики из них

Вариантом золь-гель способа считают распределение водорастворимых солей в матрице из геля поливинилового спирта. Его получают при смешивании и нагревании водных растворов поливинилового спирта и соответствующих солей. Последующее прокаливание приводит к разложению солей и образованию ксерозолей соответствующих оксидов. Фактически здесь реализуется процесс образования полимерного защитного слоя вокруг наночастицы, что способствует сохранению ее размеров и свойств. В то же время защитный слой может препятствовать взаимодействию наночастиц, когда задачей является получение химического соединения, например сложного оксида. Получение сложного оксида осложняется тем, что температуры разложения солей при их переводе в оксиды могут значительно различаться. Появляющийся первым оксид может образовывать крупные частицы до начала взаимодействия с другими оксидами, входящими в сложный оксид. Более перспективно использование в качестве веществ предшественников двойных солей или комплексных соединений, в которых входящие в сложный оксид катионы находятся в таком же соотношении, как в синтезируемом сложном оксиде.

Для получения золей гидроксидов с концентрацией до 1М можно использовать пропускание водного раствора соли (например, нитрата) через колонку, заполненную ионообменной смолой (анионитом, переведенным в ОН-форму). В результате ионного обмена в смолу переходит анион соли, а из смолы – ОН-группа. Последующей криосушкой золя и его термообработкой в соответствующих газовых средах получают наночастицы оксидов или других соединений.

Золи также получают электролизом растворов солей. Так, например, электролизом водного раствора четыреххлористого титана получен золь гидратированного диоксида титана с размером частиц 10 нм. Метод представляется весьма перспективным.

Весьма удобно в золь-гель методе использование гидролиза алкоксидов металлов. Использование алкоксида кремния особенно удобно, когда при синтезе соединений необходим оксид кремния, у которого мало растворимых солей, не содержащих катионов щелочного металла. Алкоксиды хорошо растворимы в спиртах, и их достаточно просто получить при взаимодействии соответствующих спиртов и металлов. Особенно важно, что можно использовать не очень чистые и поэтому недорогие металлы и в дальнейшем очистить алкоксиды дистилляцией. При гидролизе спирт препятствует агрегации и экстрагирует воду, обеспечивая переход золя в гель. Гидролизуя смесь алкоксидов, можно синтезировать сложные соединения. Примеси органических веществ удаляют во время термообработки порошков в процессе перевода гидроксидов в оксиды. Меняя газовую среду при прокаливании, можно изготавливать порошки неоксидных соединений. При синтезе сложных оксидов значительную часть компонентов можно вводить вместе с водой, используемой для гидролиза алкоксида.

Высокая неравновесность процесса требует применения специальных мер для предупреждения старения частиц порошка. Брак при сушке керамических заготовок, изготовленных непосредственно из геля, удаляется химическими агентами, контролирующими сушку (ХАКС): глицерином, формамидом и другими.

Золь-гель метод в настоящее время широко используют для получения наночастиц из неорганических неметаллических материалов. Многостадийность открывает возможность для регулирования размера частиц и их структуры на наноуровне. Перспективно проведение

гидролиза солей слабых оснований в неводных средах при малой концентрации твердой фазы. Это замедлит процессы роста частиц и их агрегации. Гидролиз разбавленных спиртовых растворов алкоксидов в большом избытке воды позволяет получать достаточно устойчивые золи наночастиц. Высокая степень неравновесности обеспечивает получение частиц с наноразмерами, а малая объемная концентрация наночастиц предохраняет их от агрегации. При проведении гидролиза разбавленных алкоксидов в водоспиртовых растворах с соотношением вода – алкоксид, близким к стехиометрическому, проявляется обратный гидролизу процесс взаимодействия гидроксида металла со спиртом – этерификация. Это может приводить как к уменьшению размеров частиц, так и к их росту. Перспективно нанесение на наночастицы в процессе гидролиза защитного слоя из водорастворимых полимеров или ПАВ, добавляемых вместе с водой для гидролиза. Если полимер не растворим в используемом спирте, то это способствует образованию пленки на поверхности наночастиц.

Смешивание соответствующих алкоксидов до их гидролиза открывает возможности получения наночастиц из сложных оксидов. При этом сложный оксид может образовываться в процессе старения или после низкотемпературной термообработки. В основном этот способ использовали для приготовления оксидов металлов через операции гидролиза прекурсоров металлов. Обычно используют алкоксиды в спиртовых растворах и получают в дальнейшем соответствующий гидроксид [42]. При испарении растворителя происходит инверсия фаз, при которой дисперсная фаза (алкоксиды металлов) инвертируется в дисперсионную среду с образованием достаточно прочной пространственной сетки гидроксида металла. При этом формируется гель. Дальнейшее испарение растворителя приводит к образованию высокопористой сетчатоподобной структуры гидроксида металла. При разрушении структурной сетки гидроксида получают ультрадисперсный порошок гидроксида металла. Дальнейшая термообработка способствует получению соответствующего ультрадисперсного порошка оксида металла. Поскольку процесс начинается с наноразмерных единиц, а реакции проходят на наноуровне, в результате происходит образование наноразмерных материалов. Схема типичного золь-гель

способа получения наноразмерных порошков металлов показана на рис. 3.2.

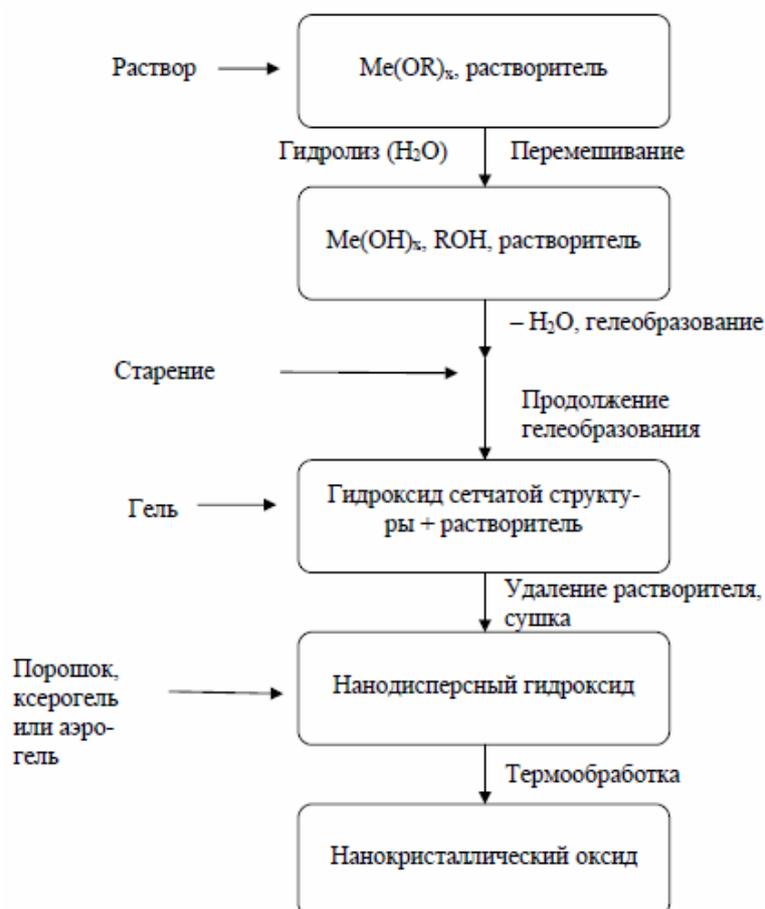


Рис. 3.2. Схема получения порошков оксидов металла золь-гель способом

Технология получения пористых сфер  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> золь-гель способом была разработана в 1999 г. [43]. Золь гидроксида алюминия подвергали гелеобразованию с использованием химического дегидратирующего материала (2-этиленгексанол) и поверхностно-активного вещества (SPAN-80). Для получения сферических форм гелеобразного материала реакцию проводили в стеклянной колонке (рис. 3.3). Золь инжектировали форсункой, способствующей образованию практически совершенно сферических капель.

Скорость потока в инъекционной системе была оптимизирована для контроля диаметров получаемых сфер. Конструкция колонки позволяла каплям золя падать вниз, то есть навстречу потоку дегидратирующего реагента, причем скорость потока позволяла достаточно долго каплям золя находиться в потоке дегидратирующего реагента в

процессе образования геля. Полученные сферы геля сушили и прокаливали на воздухе при 400 °С, способствуя тем самым получению пористого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с диаметром зерен примерно 0,5 мм, при этом каждое сферическое зерно было составлено из кристаллитов размерами 4 – 5 нм. Гидролиз и сушка – два ключевых момента, определяющие окончательный продукт, получаемый золь-гель способом. *Гидролиз* алкоксидов металла  $\text{Me}(\text{OR})_z$  включает нуклеофильную реакцию с водой:  $\text{Me}(\text{OR})_z + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OR})_{z-x}\text{OH} + x\text{ROH}$ .

Механизм этой реакции включает введение отрицательно заряженной группы  $\text{HO}^{\delta-}$  в положительно заряженный центр металла  $\text{Me}^{\delta+}$ , после чего положительно заряженный протон присоединяется к алкоксильной группе с последующим удалением  $\text{ROH}$ :

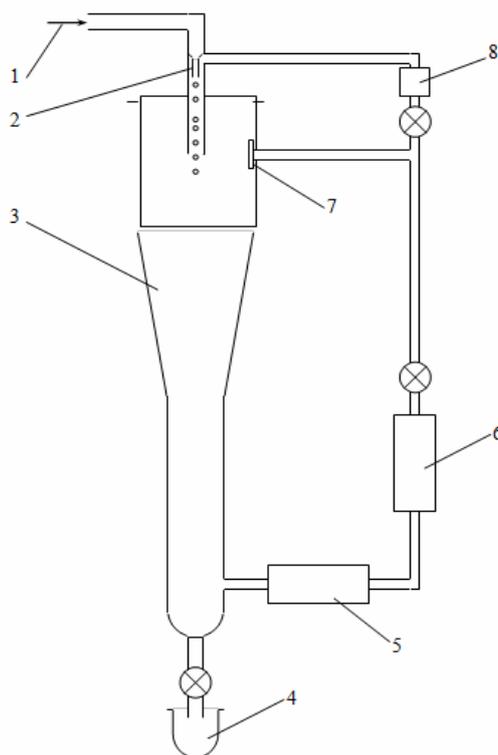
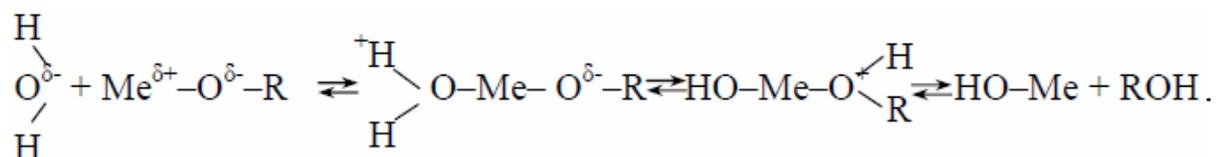
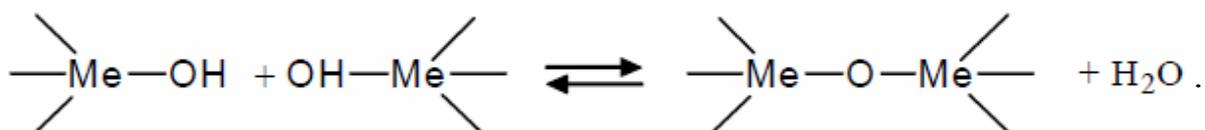


Рис. 3.3. Схема получения золь-гель способом сферических частиц гелеобразного материала: 1 – золь; 2 – форсунка; 3 – дегидратирующий реагент; 4 – сбор гелеобразного материала; 5 – насос; 6, 8 – расходомеры; 7 – фильтр

Конденсация реализуется в том случае, когда молекулы гидроксида связываются вместе, освобождая молекулы воды, после чего получают гель-сетку гидроксида, как показано на следующей схеме:



Скорости гидролиза и конденсации – основные параметры, оказывающие влияние на свойства конечного продукта. Замедленный и более контролируемый гидролиз обычно способствует получению более мелких по размеру частиц и с более необычными свойствами. Скорости гидролиза и конденсации зависят от следующих факторов.

1. Электроотрицательность атома металла и его стабильность увеличивают его координационное число: этот фактор подтверждается вышеуказанным механизмом. Скорость гидролиза  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  на 5 порядков выше скорости гидролиза  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ , поэтому время гелеобразования алкоксидов кремния намного больше (примерно несколько дней), чем время гелеобразования алкоксидов титана (несколько секунд или минут). Здесь Et – этил [44].

2. Стереоскопические помехи алкоксильных групп: чувствительность алкоксидов металлов к гидролизу снижается по мере увеличения размера групп OR. Малый размер групп OR обуславливает повышенную реактивность соответствующих алкоксидов по отношению к воде и в некоторых случаях приводит к неконтролируемому осаждению гидроксида. В табл. 3.1 показано время гелеобразования различных алкоксидов кремния. Как следует из данных табл. 3.1, выбор растворителя в золь-гель спосо-

бе очень важен, поскольку возможны еще и реакции обмена спиртов. Например, когда при получении геля  $\text{SiO}_2$  из  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  в

качестве растворителя использовали EtOH, то после нагрева при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  удельная поверхность составила  $300\text{ м}^2/\text{г}$  при среднем диаметре пор  $29\text{ \AA}$ .

Таблица 3.1

*Время гелеобразования различных алкоксидов кремния*

Алкоксид	Время гелеобразования, ч
$\text{Si}(\text{OMe})_4$	44
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	242
$\text{Si}(\text{OBu})_4$	550

*Примечание.* Et – этил; Bu – бутил.

Однако удельная поверхность падала до  $170 \text{ м}^2/\text{г}$ , а средний диаметр пор возрастал до  $36 \text{ \AA}$ , если в качестве растворителя использовали MeOH.

3. Структура молекул алкоксидов металлов: чем выше в алкоксиде координационное число вокруг центра металла, тем медленнее будет проходить гидролиз. Поэтому у алкоксидов, имеющих тенденцию к образованию олигомеров, скорости гидролиза понижены, что, однако, позволяет легче контролировать и управлять процессом. Наиболее предпочтительным прекурсором для различных оксидов является *n*-бутоксид ( $\text{O-Bu}^n$ ), включая  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ввиду очень больших размеров алкоксильных групп, не препятствующих олигомеризации [45].

Большинство алкоксидов металла высокореактивны по отношению к воде, поэтому требуют очень тщательного контроля (для обеспечения сухой атмосферы) во избежание быстрого гидролиза и неконтролируемого осаждения. Для алкоксидов с низкими скоростями гидролиза, для увеличения скорости процесса могут быть использованы кислотный или основной катализаторы.

Кислотные протоны относительно отрицательных алкоксидов создают лучшие условия для прохождения реакций и устраняют необходимость перевода протона в переходное состояние. Основания при гидролизе обеспечивают, с одной стороны, повышенную нуклеофильность. С другой стороны, освобождение от протонов групп гидроксидов металлов повышает скорости их конденсации.

*Удаление растворителя и сушка.* При проведении сушки за счет испарения в обычных условиях сетка геля за счет капиллярного давления сжимается, и получаемый продукт гидроксида в этом случае называется *ксерогелем*. Однако если осуществляется сверхкритическая сушка за счет использования высокого давления автоклава при температуре более высокой, чем критические температуры растворителей, то усадка сетки гелей значительно меньше ввиду отсутствия капиллярного давления и поверхности раздела жидкость – пар, поэтому в этом случае пористая структура материала будет лучше сохраняться. Полученный таким образом гидроксидный продукт называют *аэрогелем*. У аэрогельных порошков обычно более высокая пористость и большая удельная поверхность, чем у аналогичных порошков ксерогеля. Аэро-

гельный процесс очень выгоден при получении тонких порошков различных оксидов металлов. Золь-гель способ очень перспективен для получения только оксидов металлов из-за наличия металлокислородных связей в соответствующих алкоксидных прекурсорах. Однако некоторые исследования показали, что золь-гель способ можно использовать и для получения монооксидных порошков из органометаллических прекурсоров, а не только из алкоксидов. Например, монодисперсные сферической формы частицы  $\beta$ -SiC получают при использовании метанольного раствора фенилтриэтоксисилана  $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$  и тетраэтилортосиликата  $Si(OC_2H_5)_4$ . Термообработка полученного геля при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  в аргоне способствовала получению сферических агломератов размером  $0,6\text{ }\mu\text{m}$ , состоящих из исходных частиц диаметром  $40\text{ nm}$ .

Золь-гель способ по сравнению с другими способами синтеза нанопорошков керамики из оксида металла имеет ряд преимуществ: он позволяет получать ультрадисперсные однородные пористые порошки, а также выпускать продукцию в больших количествах.

### **3.2.2. Синтез различных нанопорошков золь-гель способом**

В институте химии Коми НЦ УрО РАН золь-гель способом синтезировали микрокристаллическую керамику состава корунд – алюминат лантана [6]. Получение керамики основано на использовании метода синтеза ультрадисперсных частиц при гидролизе органических и неорганических соединений металлов. Золи сложного состава получили смешением золь оксидов после предварительного изучения электроповерхностных свойств частиц дисперсной фазы и определения границ области коагуляционной устойчивости системы. Полученные в результате дальнейшей обработки золя порошки характеризовались постоянством химического состава, и керамика, полученная на их основе, имела микрокристаллическую структуру и однородное распределение кристаллов оксидных фаз различной формы по всему объему. Фазовый состав керамики был сформирован из  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $LaAl_{11}O_{18}$  и незначительного количества перовскита  $LaAlO_3$ . Алюминат лантана имел кристаллы слоистой структуры пластинчатого типа с длиной граней до  $14\text{ }\mu\text{m}$ . Кристаллы корунда имели столбчато-призматическую форму с различным числом граней и размером  $20 - 30\text{ }\mu\text{m}$ .

В институте материаловедения научного центра ДВО РАН (г. Хабаровск) золь-гель технологию использовали для получения тонкодисперсных композиционных порошков на основе цирконийсодержащего минерального сырья [6]. Золь-гель способом получили аморфный порошок из циркониевого концентрата состава 49 %  $ZrO_2$ , 47 %  $SiO_2$ . Высушенный на воздухе продукт представлял собой тонкодисперсный порошок, состоящий из агломератов размером до 50 нм и содержанием  $ZrO_2$  до 52 %. Исходными реагентами для синтеза геля являлись бораты циркония и кремния, полученные методом сплавления циркониевого концентрата со смесью буры и соды, взятых в соответствующих пропорциях. При температуре  $\sim 700$  °С начиналась кристаллизация из аморфного порошка кристаллических фаз:  $ZrO_2$  – моноклинной и кубической.

В Сыктывкарском государственном университете исследовали поликристаллические оксидные волокна на основе ультрадисперсных порошков, полученных по золь-гель способу [6]. Получили микрокристаллические керамические волокна на основе ультрадисперсных порошков оксидов алюминия, кремния, титана и смешанного муллитового состава с использованием золь-гель способа. Синтез волокон соответствующих составов проведен с образованием оксидных золей, полученных гидролизом алкоксидных соединений и неорганических солей данных элементов. Требуемый состав сложных золей оксидов формировали путем смешения золей отдельных оксидов, опираясь на знание электроповерхностных свойств частиц дисперсной фазы каждого золя. Полученные золи переводили в состояние ксерозолей, сохраняя нанометровый размер частиц оксидов и высокую однородность химического и фазового составов частиц во всем объеме системы. Подбор системы растворитель–загуститель–золь позволил получить оксидные волокна с микрокристаллической структурой методом вытягивания или продавливания через фильеру. Полученные волокна имели величину удельной поверхности до  $100$  м<sup>2</sup>/г, диаметр ( $d$ )  $1 - 10$  мкм и соотношение  $1/d$  более 100. Преимущество данного метода заключается в возможности варьирования характеристик волокна при формировании частиц различного размера.

В университете Autonoma de Nueva Leon (Мексика) золь-гель способом синтезировали при обычных условиях нанокomпозиционное

соединение  $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$  в присутствии гидроксида аммония в качестве катализатора гидролиза. В процессе получения материала роль прекурсоров выполняли изопророксид Ti и соль ацетата Li. Полученные образцы геля отжигали при различных температурах. Полученные нанобразцы использовали в качестве катализатора при разложении изопроропанола с выделением пропилена и ацетона, что является индикатором кислотности и основности исследованного нанокристаллического твердого материала.

Разработана технология золь-гель синтеза метатитаната бария в водных средах с получением порошков перовскитовой структуры. Такие порошки представляют интерес для синтеза пьезоэлектрической керамики, а также нанокерамик и стёкол, содержащих сегнетоэлектрические наноматериалы с квантово-размерными эффектами. Показано, что метатитанат бария может быть синтезирован золь-гель способом в водной среде с использованием в качестве прекурсоров гидратированных титанатов аммония или натрия и воднорастворимых солей бария. Для оптимизации условий синтеза:

- изучено гетерогенное замещение катионов натрия на ионы водорода в гидратированном титанате натрия и рассчитаны термодинамические характеристики процесса, позволяющие определить условия наиболее эффективного использования прекурсоров на основе оксигидроксидной матрицы титана (IV);

- определено влияние концентрации ионов водорода и концентрации бария в растворе, а также температуры и времени термообработки, получаемых в результате золь-гель синтеза твёрдых продуктов на состав образующихся фаз;

- установлено, что протонирование гидратированных титанатов аммония или натрия и последующие процессы оляции и оксоляции оксигидроксидной матрицы титана (IV) ведут к частичной потере ионообменных центров и отклонению от стехиометрии целевого продукта (метатитаната бария);

- найдено, что при синтезе целевого продукта присутствие карбоната бария в твердой фазе провоцирует образование тетрагональной структуры метатитаната бария.

Определены оптимальные условия получения однофазного метатитаната бария стехиометрического состава со структурой перовскита при использовании в качестве прекурсоров гидратированных



Полученные наночастицы  $\text{BaTiO}_3$  быстро осаждались при седиментации. Введение ПАВ в количестве 7,1 масс. % снижало размер агломератов в суспензии и скорость седиментации при сохранении стехиометрического состава. Оптимальное содержание добавки для получения минимального размера агрегатов диаметром 100 – 200 нм и самой высокой стабильности дисперсии составило 7,1 масс. %.

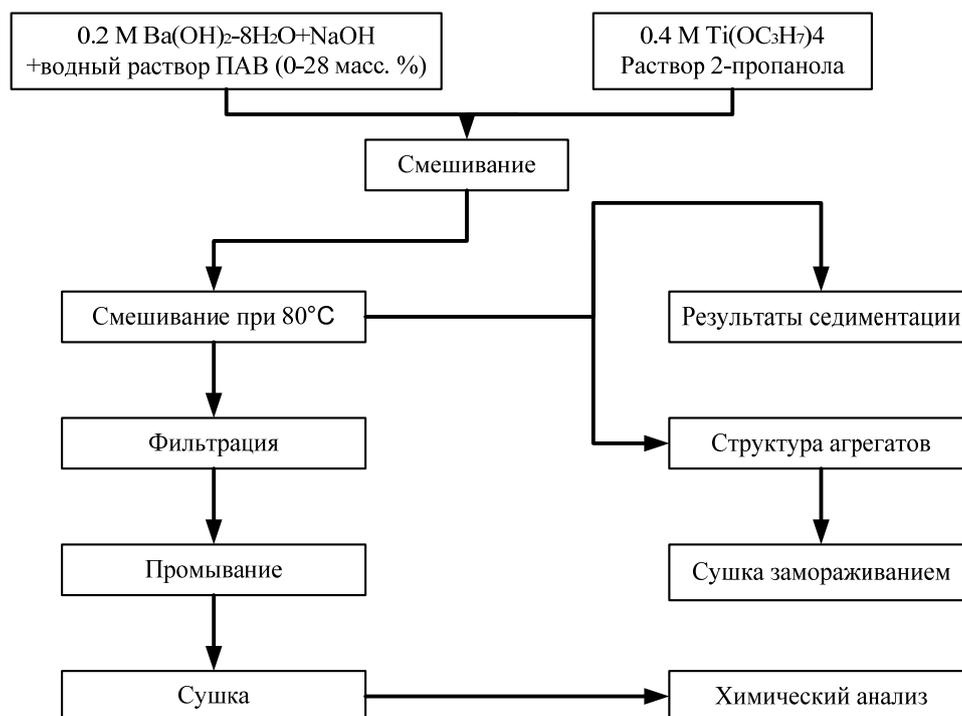


Рис. 3.5. Схема процесса получения нанопорошка  $\text{BaTiO}_3$  с введением добавок ПАВ в процессе синтеза

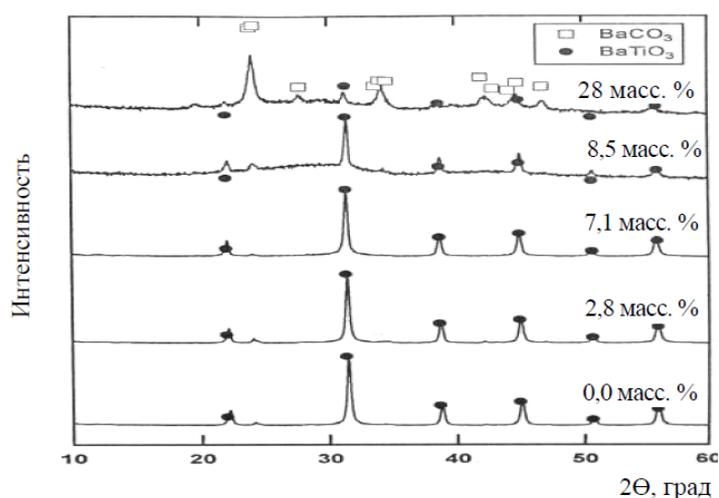


Рис. 3.6. Результаты рентгеновской дифракции синтезированных нанопорошков  $\text{BaTiO}_3$  при наличии и отсутствии ПАВ

На рис. 3.6 и в табл. 3.2 приведены результаты рентгеновской дифракции синтезированных нанопорошков  $\text{BaTiO}_3$  и влияние содержания добавок ПАВ на кристаллическую фазу, а также результаты замера удельной поверхности и размера наночастиц порошка.

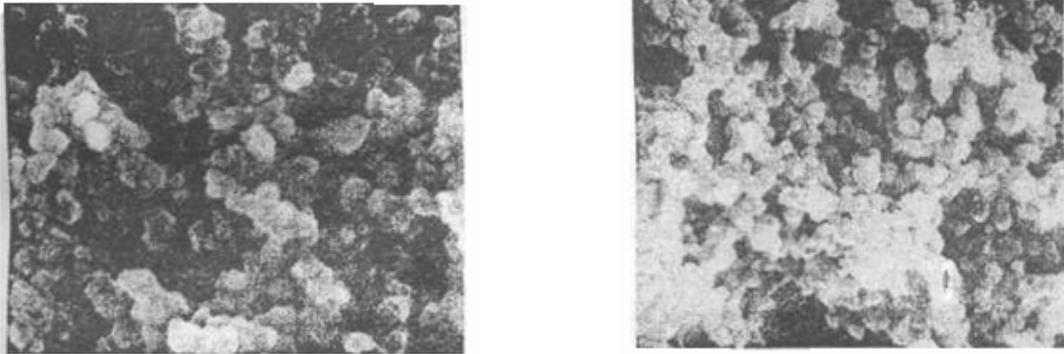
Таблица 3.2

*Удельная поверхность нанопорошков и размер частиц  $\text{BaTiO}_3$ , полученных при различных условиях синтеза*

$C_D$ , масс. %	Ba/Ti	Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2$	Исходный размер частиц, нм
0	0,998	28,2	31,4
1,4	0,999	38,9	30,1
2,8	1,004	34,9	40,5
5,6	0,946	38,4	34,2
7,1	0,975	40,9	46,1
8,5	0,585	147,6	-

На рис. 3.7 приведены результаты 24-часовой сушки в печи при  $80^\circ\text{C}$  порошков  $\text{BaTiO}_3$ . Средний размер частиц составил 30 – 40 нм.

На рис. 3.8 показано влияние содержания добавок ПАВ на характеристики седиментации наночастиц  $\text{BaTiO}_3$ . Для суспензий без введения ПАВ осаждение частиц в суспензии начиналось сразу после того, как раствор перелили в цилиндр. С одной стороны, седиментация наночастиц  $\text{BaTiO}_3$  закончилась в течение 40 мин после начала замеров. С другой стороны, введение ПАВ снижало скорость седиментации наночастиц. Дисперсионная стабильность синтезированных наночастиц  $\text{BaTiO}_3$  в суспензии возрастала с увеличением в ней содержания добавок ПАВ. На рис. 3.9 и 3.10 приведены результаты исследования эмиссионной сканирующей электронной микроскопией суспензий без ПАВ, полученных сушкой замораживанием, и с добавкой 7,1 масс. % ПАВ. Использование ПАВ позволило получить относительно плотные и однородные суспензии хорошо диспергированных наночастиц  $\text{BaTiO}_3$ . Схема молекулярной структуры ПАВ и процесса синтеза наночастиц  $\text{BaTiO}_3$  в растворе приведена на рис. 3.11.



а)

б)

Рис. 3.7. Результаты сканирующей электронной микроскопии порошков  $BaTiO_3$ , высушенных в течение 24 ч в печи при  $80^\circ C$ . Содержание добавок ПАВ составило, масс. %: а – 0, б – 2,8

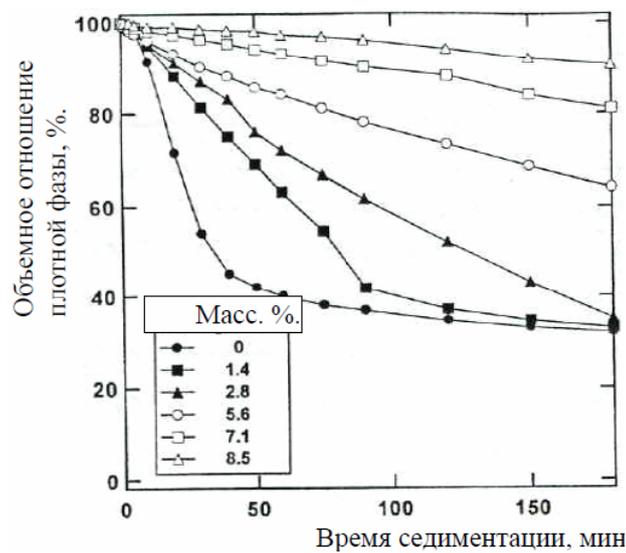
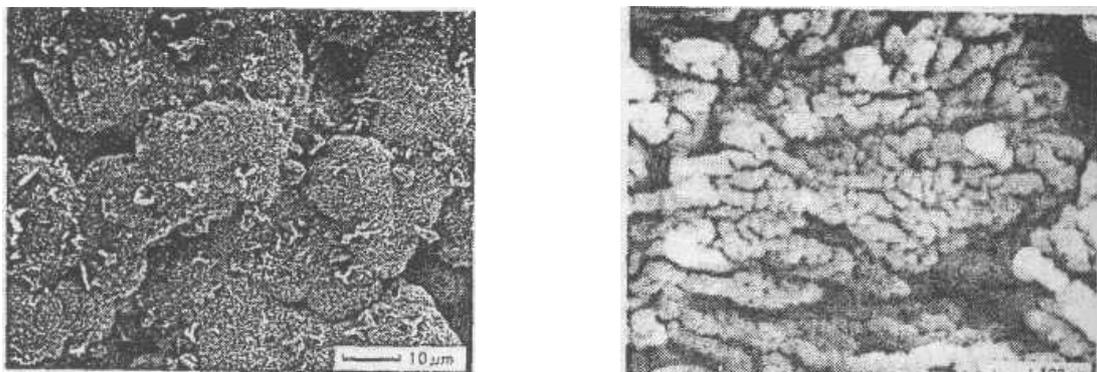


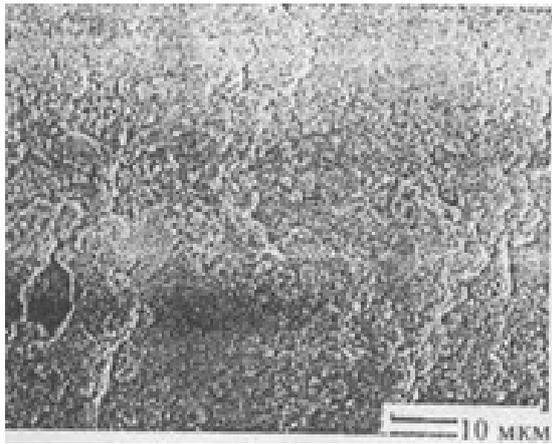
Рис. 3.8. Влияние содержания добавок ПАВ на характеристики наночастиц  $BaTiO_3$  в полученных суспензиях



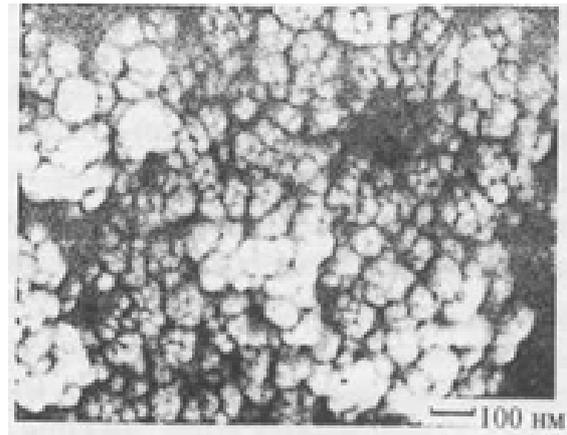
а)

б)

Рис. 3.9. Результаты эмиссионной сканирующей электронной микроскопии суспензий без ПАВ, полученных сушкой замораживанием при различном увеличении: а – 10 мкм; б – 100 нм

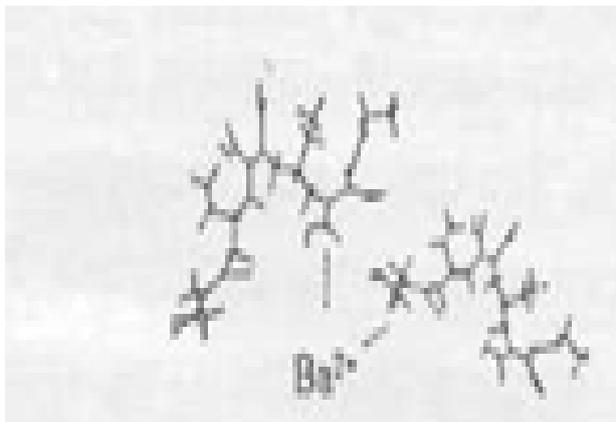


а)

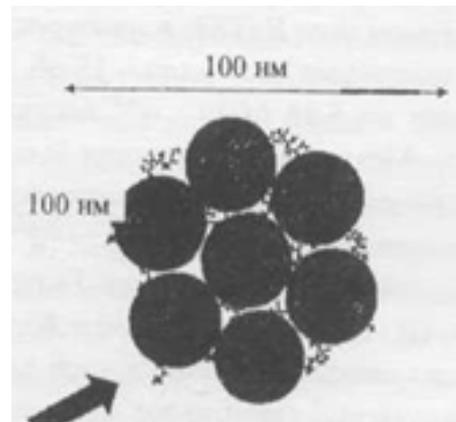


б)

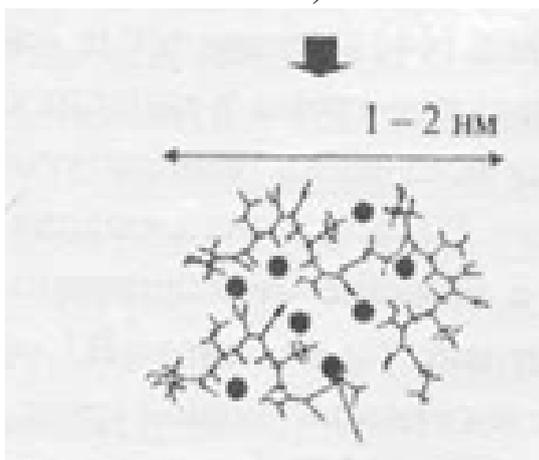
Рис. 3.10. Результаты эмиссионной сканирующей электронной микроскопии суспензий, содержащих 7,1 масс. % ПАВ при различном увеличении: а – 10 мкм, б – 100 нм



а)



б)



в)

Рис. 3.11. Схема молекулярной структуры ПАВ и процесса синтеза наночастиц  $BaTiO_3$  в растворе: а – моделирование стабильной молекулярной структуры, б – наноразмерная водная структура среди ПАВ при нуклеации  $BaTiO_3$ , в – окончательная структура суспензии с синтезированными частицами и ПАВ

В университете Sogang (Корея) [47] разработали золь-гель способ изготовления наноразмерного  $BaTiO_3$  при очень низких температурах, используя гель (Ba – Ti) в качестве прекурсора. Для получе-

ния данного геля в качестве исходных материалов использовали ацетат бария и изопропоксид титана [TIP]. TIP смешивали с ледяной уксусной кислотой (AcOH) в соотношении AcOH/TIP = 4 с последующим перемешиванием в течение одного часа до образования прекурсора из ацелированного титанала. Раствор бария получали растворением ацетата бария в дистиллированной воде до получения мольного отношения ионов воды к ионам бария, равного 1:2. Раствор (Ba – Ti) получали смешиванием прекурсора из ацелированного титанала и раствора бария. Конечный раствор получили после 1 ч смешивания и 48-часовой выдержки при 45 °С. В качестве катализатора для получения BaTiO<sub>3</sub> использовали KOH различной нормальности. Полученные порошки промывали дистиллированной водой, 24 ч сушили в вакуумной печи при 50 °С и подвергали термообработке при различных температурах. На рис. 3.12 – 3.14 приведены результаты исследования полученных гелей методом XRD и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием.

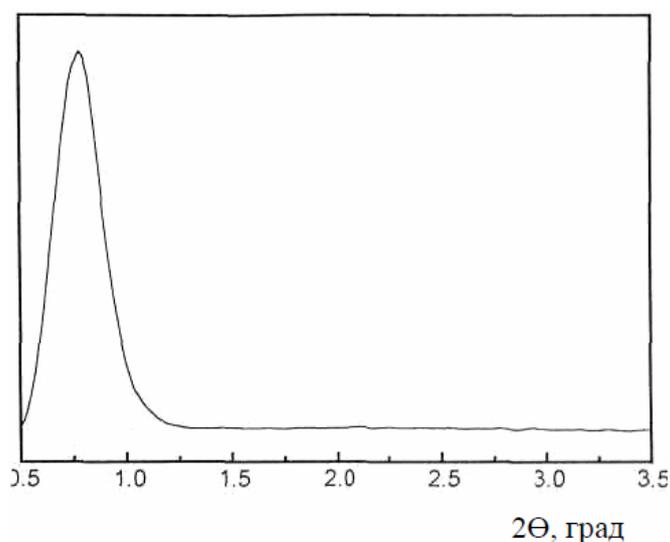
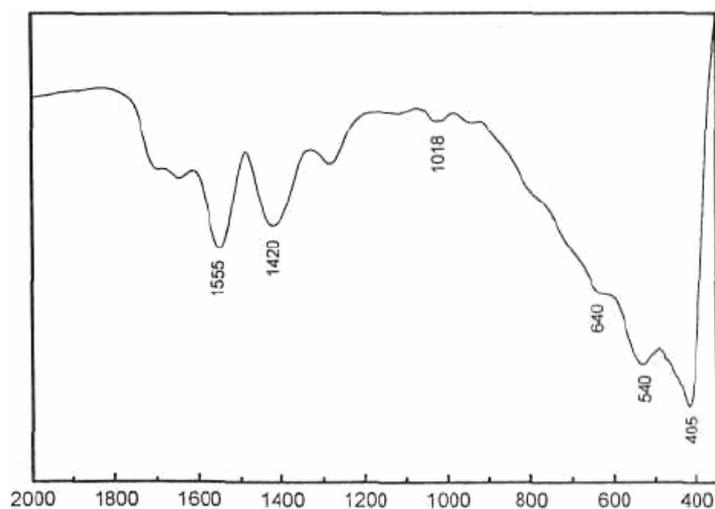


Рис. 3.12. Результаты XRD геля (Ba – Ti) при соотношении  $[Ba^{2+}]/[Ti^{2+}] = 1,0$ , полученного старением смеси ацелированного ацетанила при  $[AcOH]/[TIP] = 4$  и водного раствора бария при отношении  $[вода]/[ацетат\ бария] = 55,6$  в течение 48 ч при 45°С

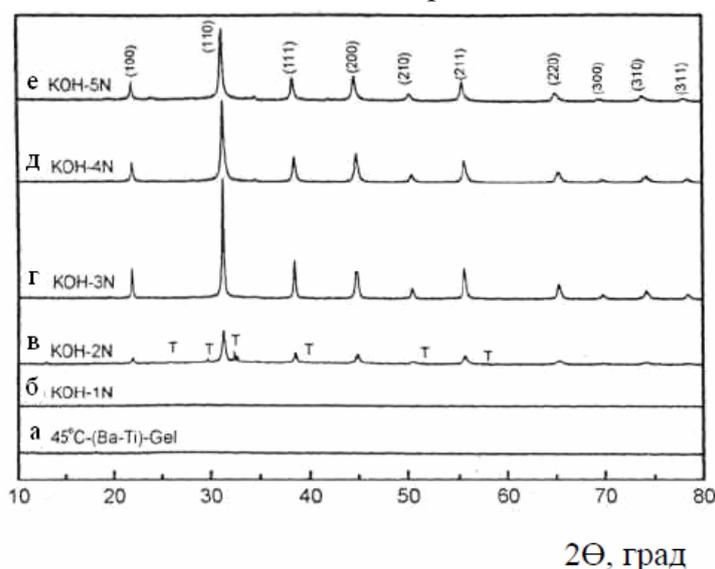
Результаты XRD показали наличие только одного пика с величиной  $d = 91,75/1$ , указывающей на образование короткоупорядоченных мезопор геля (Ba – Ti) за счет агломерации мелких частиц. Данные ИК-спектров показали, что два пика при 1420 и 1555 см<sup>-1</sup> с симметричной и асимметричной вибрацией карбоксильных групп

связаны с барием и/или титаном. Пик при  $1018\text{ см}^{-1}$  обусловлен изо-пропильной группой, связанной с атомами титана, а пики при  $600 - 480\text{ см}^{-1}$  и  $480 - 350\text{ см}^{-1}$  соответствовали октаэдру  $\text{TiO}_2$  в поликристаллических порошках  $\text{BaTiO}_3$ . Результаты XRD порошка показали, что образование  $\text{TiO}_2$  начинало происходить при  $45^\circ\text{C}$  при использовании 2Н раствора KOH.



Волновое число,  $\text{см}^{-1}$

Рис. 3.13. ИК-спектры геля (Ba-Ti) при  $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{Ti}^{2+}]=1,0$ , полученного старением смеси ацелированного ацетанила при  $[\text{AcOH}]/[\text{TIP}]=4$  и водного раствора бария при отношении  $[\text{вода}]/[\text{ацетат бария}]=55,6$  в течение 48 ч при  $45^\circ\text{C}$



$2\theta$ , град

Рис. 3.14. Результаты XRD геля (Ba-Ti) и порошков  $\text{BaTiO}_3$ , синтезированных 24-часовой реакцией геля с растворами KOH различной нормальности при  $45^\circ\text{C}$ . (Обозначение T в (C) представляют собой  $\text{TiO}_2$ )

На рис. 3.15 и 3.16 приведены фотографии порошков  $\text{BaTiO}_3$ , синтезированных при использовании  $\text{KOH}$  различной нормальности и их морфология при разном времени реакции.

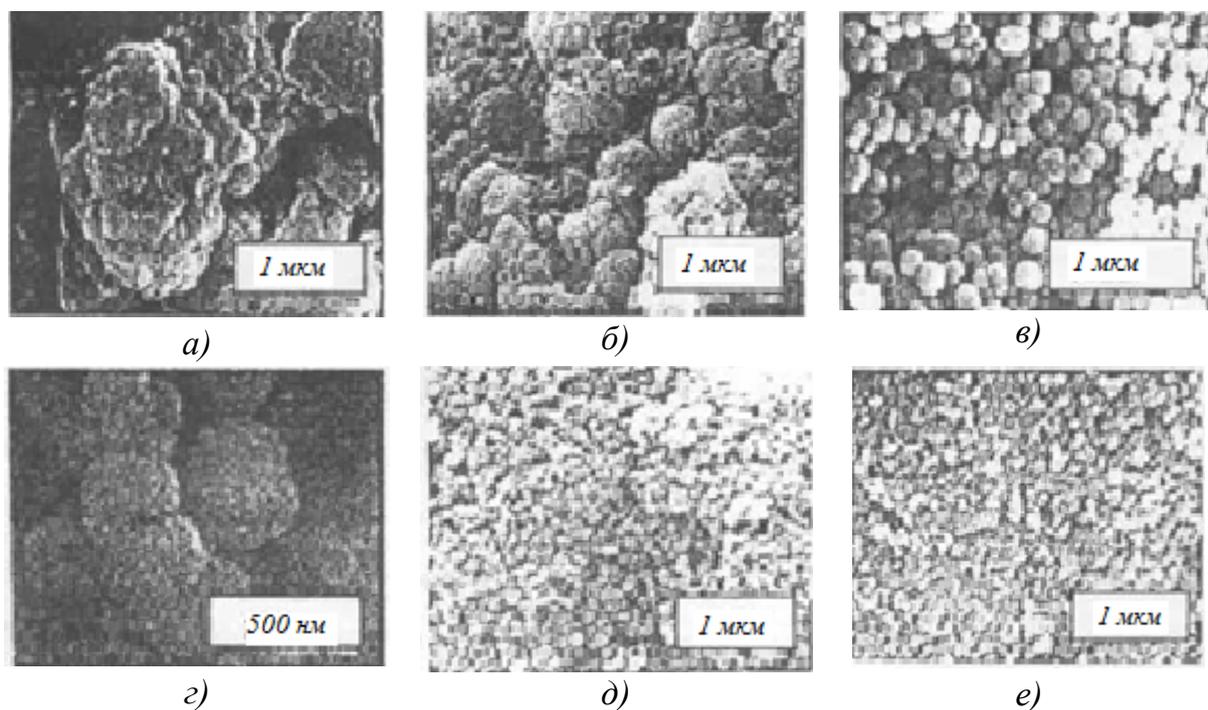


Рис. 3.15. Микрографии SEM порошков  $\text{BaTiO}_3$ , синтезированных 24-часовой реакцией при  $45^\circ\text{C}$  геля ( $\text{Ba} - \text{Ti}$ ) с раствором  $\text{KOH}$  концентраций: а – 1 Н; б – 2 Н; в – 3 Н; г – 3 Н; д – 4 Н; е – 5 Н

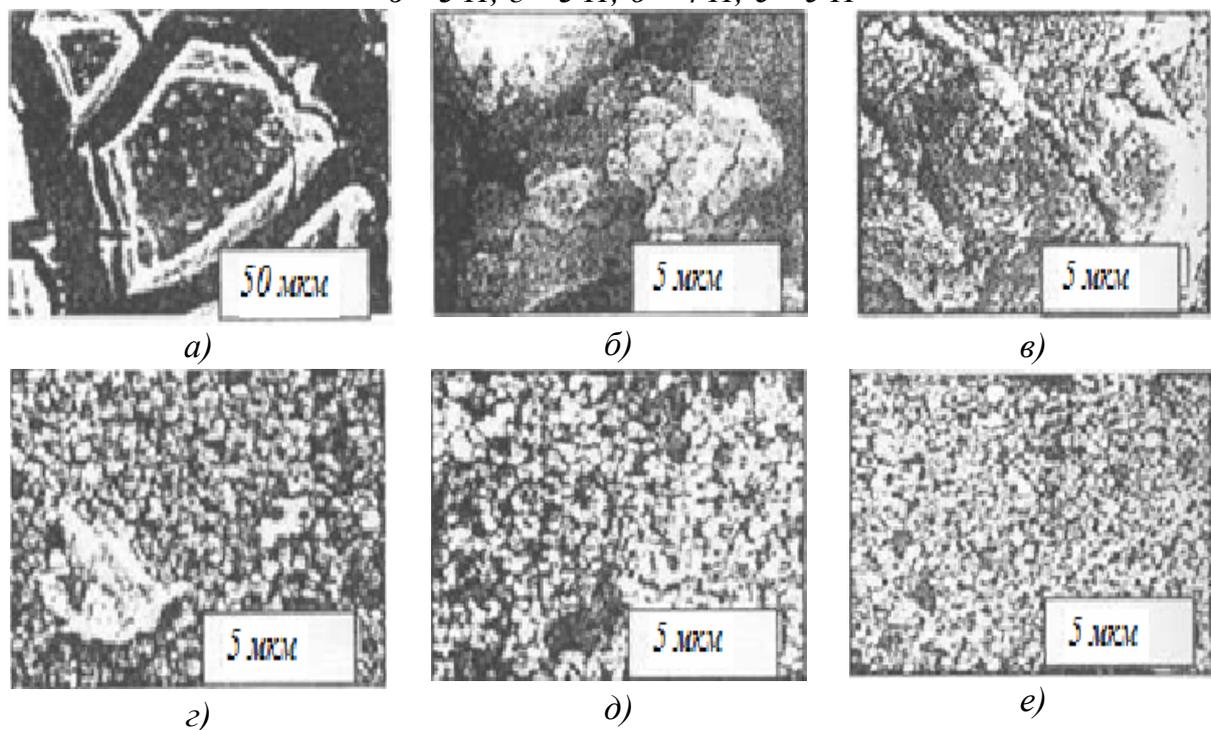


Рис. 3.16. Результаты исследования SEM морфологии порошков  $\text{BaTiO}_3$ , синтезированных за различное время после введения 3 Н раствора  $\text{KOH}$  в гель ( $\text{Ba} - \text{Ti}$ ) при  $45^\circ\text{C}$ : а – исходный; б – 1 ч; в – 3 ч; г – 6 ч; д – 12 ч; е – 24 ч

Рис. 3.16 показывает на драматические изменения в морфологии порошков, полученных при использовании раствора КОН с концентрацией 3Н. Образование окончательных частиц происходило за счет агрегации наноразмерных кристаллитов. При увеличении концентрации КОН средний размер частиц резко снижался с ~ 250 до 50 нм.

Образование сферических частиц начиналось на поверхности структуры геля после часа реакции. С увеличением времени реакции количество сферических частиц возрастало, а объем геля снижался. Механизм образования кристаллических наноразмерных сферических частиц  $\text{BaTiO}_3$  включал четыре стадии: нуклеация исходных частиц и рост частиц с образованием коллоидной дисперсии мелких частиц с узким распределением их по размерам; коагуляция с образованием агрегатов, состоящих из трех и более частиц с последующим образованием структуры из сетки геля; пептизация объемного геля ( $\text{Ba} - \text{Ti}$ ) в маленькие частицы и образование кристаллических сферических частиц  $\text{BaTiO}_3$ . На рис 3.17 – 3.20 приведены результаты исследования полученных порошков  $\text{BaTiO}_3$  методом XRD, Раман-спектроскопией и ИК-спектроскопией с Фурье-преобразованием.

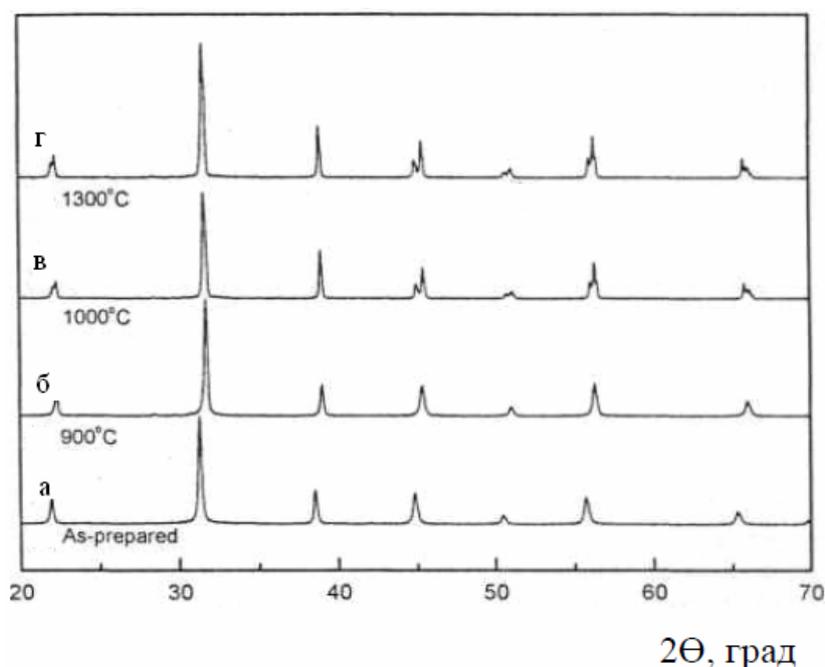


Рис. 3.17. Результаты XRD синтезированных и прокаленных при 45 °С порошков 3Н  $\text{BaTiO}_3$

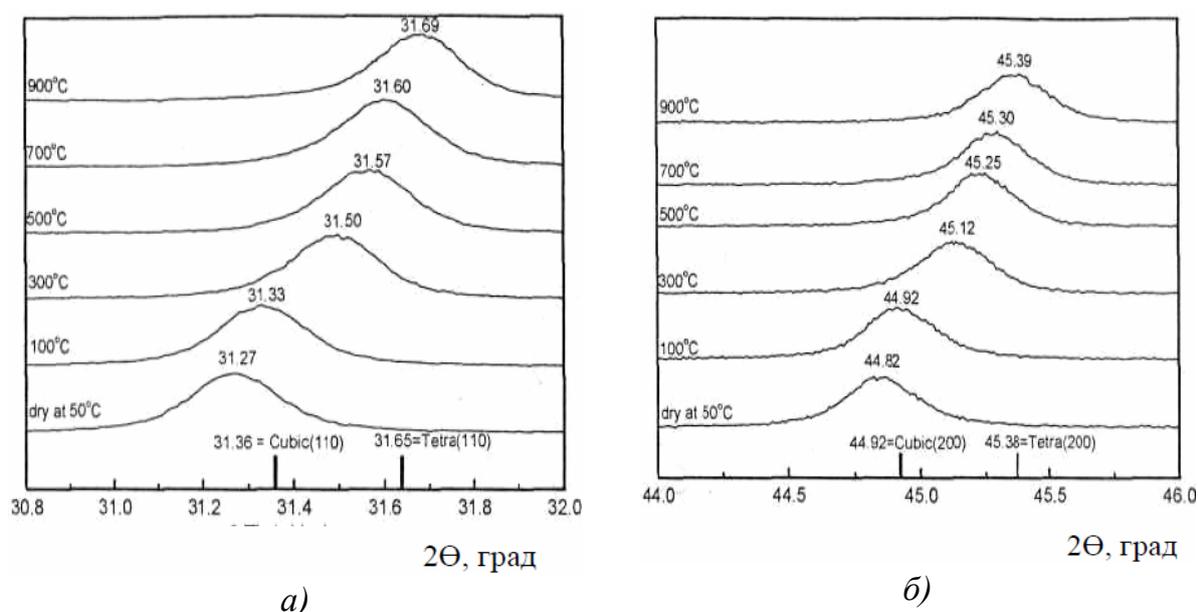


Рис. 3.18. Результаты XRD синтезированных при  $45^\circ\text{C}$  порошков  $3\text{H BaTiO}_3$  и прокаленных при различных температурах в результате дифрактивного угла: а – от 30,8 до 32 град; б – от 44,0 до 46,0 град

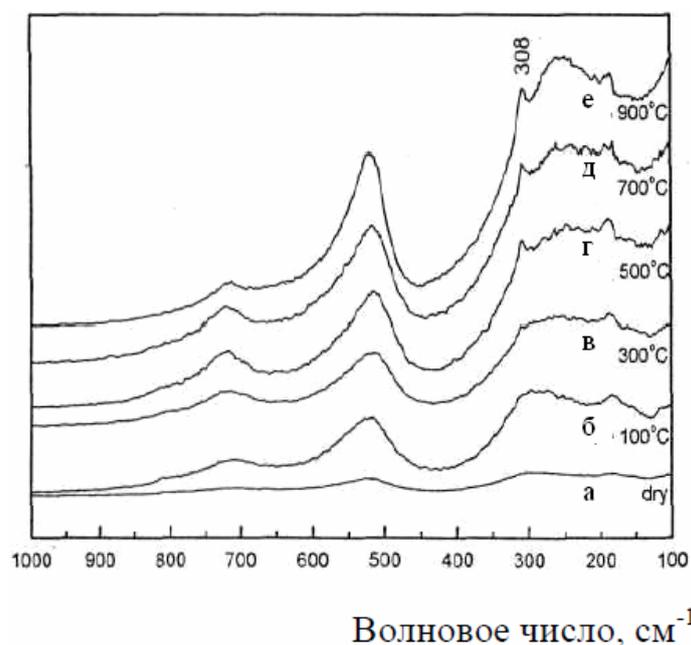


Рис. 3.19. Раман-спектры синтезированных и прокаленных порошков  $\text{BaTiO}_3$

Из представленных результатов следует, что с повышением температуры прокаливания образующиеся частицы кубического  $\text{BaTiO}_3$  трансформировались в тетрагональную структуру, а образование полностью тетрагональной фазы достигается благодаря перераспределению катионов и атомов кислорода после часового нагрева при  $1000^\circ\text{C}$ .

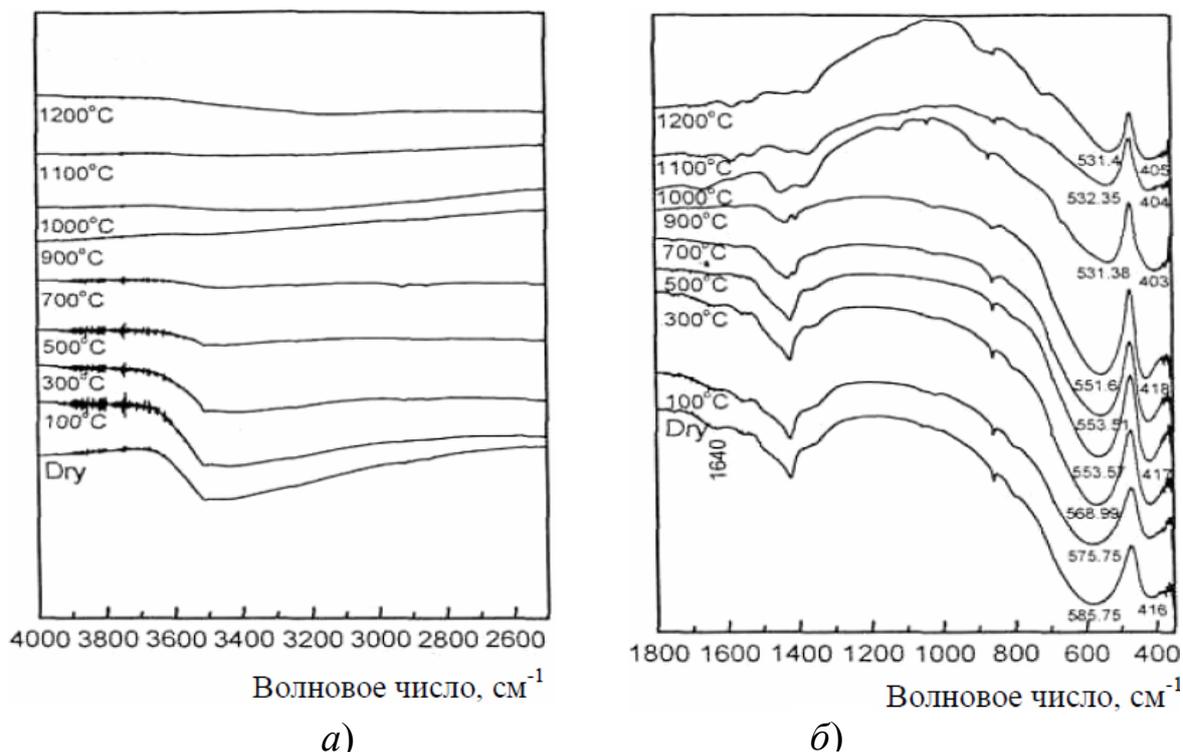


Рис. 3.20. ИК-спектры с Фурье преобразованием порошков  $3H BaTiO_3$  при различных температурах в интервале волновых чисел: а – 4000 до  $2600\text{ см}^{-1}$ ; б – от 1800 до  $400\text{ см}^{-1}$

В университете Zhejiang (Китай) [48] золь-гель способом успешно синтезировали нанопорошки  $PbTiO_3$  (PT) с добавкой  $Tb^{3+}$ . Фазовую структуру, морфологию и размер зерен определяли дифференциально-термическим анализом, просвечивающей электронной микроскопией и рентгеновской дифракцией. Результаты показали, что аморфная матрица порошка практически полностью превратилась после прокаливания при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в кристаллическую перовскитовую фазу. Средний размер зерен в порошке составил  $\sim 18\text{ нм}$ , что меньше, чем у порошка  $PbTiO_3$  без добавки  $Tb^{3+}$ . Замещение  $Pb^{2+}$  ионами  $Tb^{3+}$  приводило к абберации решетки, способствующей понижению кристаллизационной возможности перовскита и тетрагональности порошков, что способствовало образованию кубической фазы. Образование пирохлоровой фазы эффективно сдерживалось при температуре на  $100\text{ }^\circ\text{C}$  ниже, чем температура стабилизации без добавки  $Tb^{3+}$ . На рис. 3.21 – 3.23 приведены кривые дифференциально-термического анализа (ДТА) аморфных порошков  $PbTiO_3$  и  $PbTiO_3/Tb^{3+}$ , данные рентгеновской дифракции порошков  $PbTiO_3$ , прокаленных при различных температурах, и результаты рентгенов-

ской дифракции порошков  $\text{PT/Tb}^{3+}$ , прокаленных при различных температурах в течение 45 мин.

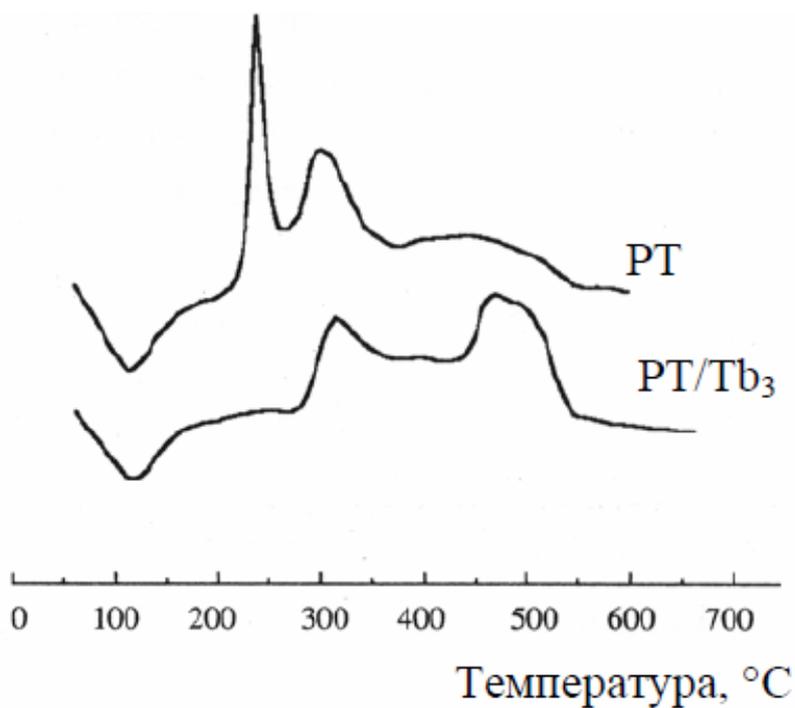


Рис. 3.21. Кривые ДТА аморфных порошков  $\text{PT}$  и  $\text{PT/Tb}^{3+}$

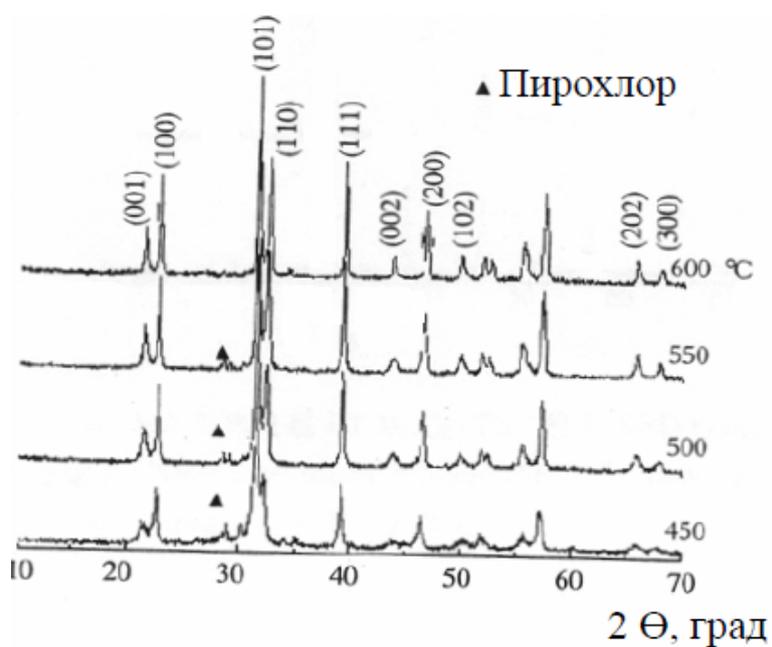


Рис. 3.22. Результаты XRD порошков  $\text{PT}$ , прокаленных при различных температурах

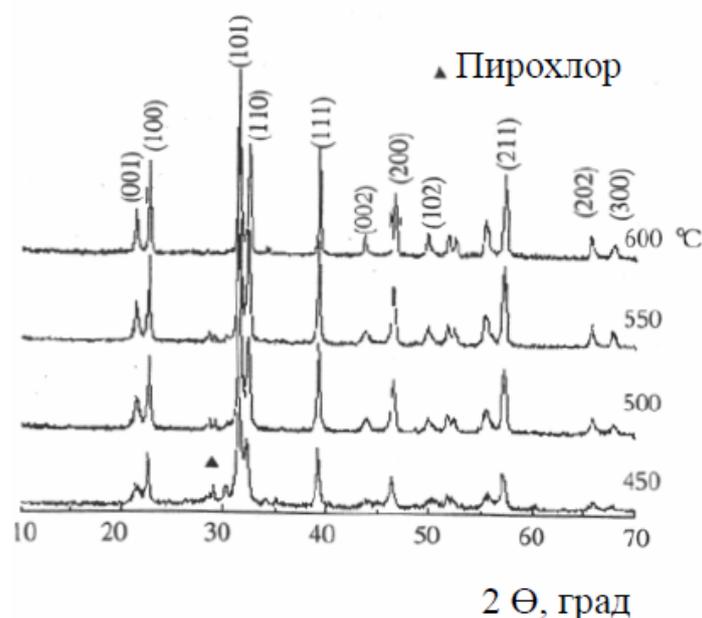


Рис. 3.23. Результаты XRD порошков  $PT/Tb^{3+}$ , прокаленных в течение 45 мин при различных температурах

В табл. 3.3, на рис. 3.24 и 3.25 представлены параметры решетки перовскита, пики интенсивностей и средний размер кристаллов порошков, а также данные XRD порошков, прокаленных 45 мин при 600 °С, и микрография ТЕМ порошков, прокаленных 45 мин при 600 °С.

Таблица 3.3

Параметры решетки перовскита, пики интенсивности XRD и средний размер кристаллов исследованных порошков

Показатель	Образец							
	PT				PT/Tb <sup>3+</sup>			
	Температура, °С							
	450	500	550	600	450	500	550	600
<i>a</i> , нм	-	3,902	3,903	3,896	-	3,915	3,911	3,910
<i>c</i> , нм	-	4,127	4,137	4,142	-	4,111	4,094	4,097
<i>c/a</i>	-	1,058	1,060	1,063	-	1,050	1,047	1,048
Объем единицы ячейки, нм <sup>3</sup>	-	62,83	63,021	62,87	-	63,01	62,62	62,635
(101) – пик интенсивности, число/с	-	5463	6721	7085	-	3541	5534	5245
Средний размер кристаллов перовскита, нм	15,7	17,2	19,7	21,2	15,6	17,2	17,3	19,2

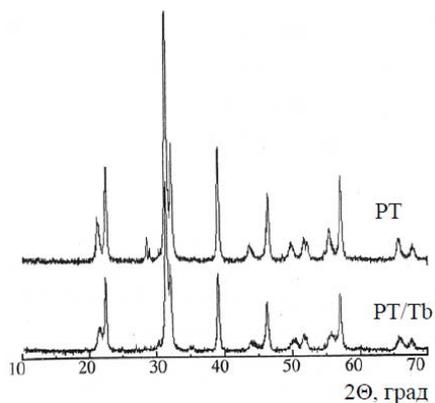


Рис. 3.24. Результаты XRD порошков  $PT/Tb^{3+}$  и  $PT$ , прокаленных в течение 45 мин при  $500^\circ C$

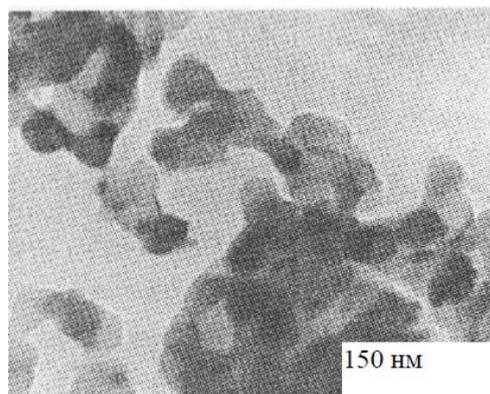


Рис. 3.25. Результаты микрографии порошков  $PT/Tb^{3+}$ , прокаленных в течение 45 мин при  $600^\circ C$

В Гамбургском техническом университете (Германия) [49] плотные нанокпозиционные материалы  $Al_2O_3 - 5 \text{ об. \% SiC}$  получили золь-гель способом, используя наноразмерные (180 нм) порошки SiC с нанесенным на них покрытием и промышленный золь бемита. На порошок SiC предварительно наносили слой бемита путем контролируемого гетерогенного осаждения из раствора нитрата алюминия. Полученный с покрывным слоем порошок SiC диспергировали в золе бемита, проводили гелирование, прокаливали и уплотняли газовым спеканием в среде аргона при давлении 7 – 8 МПа. На рис. 3.26 и 3.27 представлена схема получения золь-гель способом нанокпозиционного материала  $Al_2O_3 - SiC$  и кривая спекания этого материала.

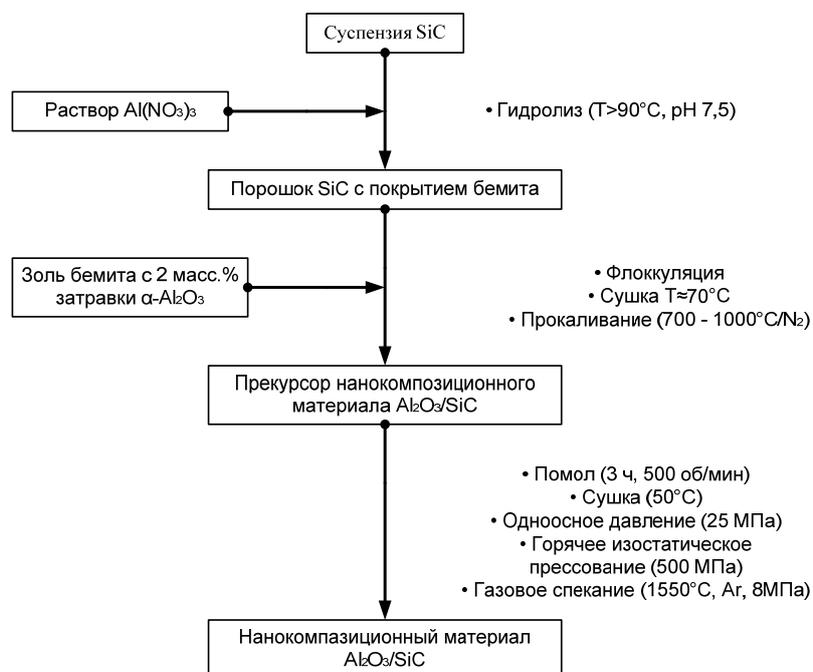


Рис. 3.26. Схема получения золь-гель способом нанокпозиционного материала  $Al_2O_3/SiC$

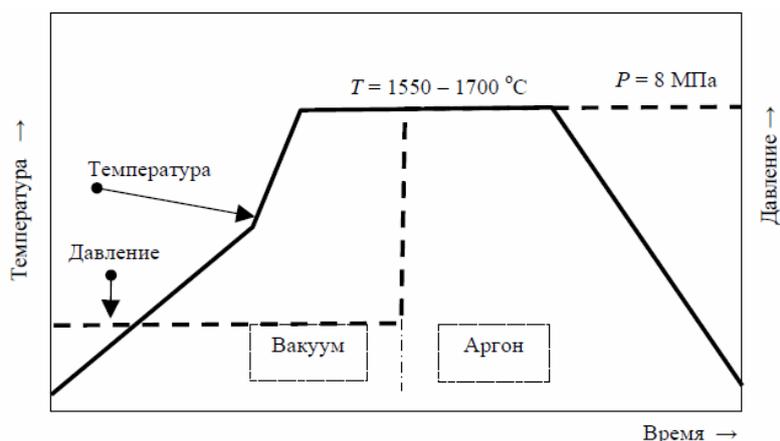


Рис. 3.27. График спекания нанокomпозиционного материала  $Al_2O_3/SiC$

На рис. 3.28 и 3.29 приведены микрография предварительно покрытых частиц SiC и величины  $\xi$ -потенциала. Из рис. 3.28 видно, что толщина покрывающего слоя неоднородна, но поверхность частиц SiC полностью покрыта осажденным  $Al_2O_3$ . Этот эффект подтверждается результатами замеров  $\xi$ -потенциала. На рисунке ясно виден сдвиг изоэлектрической точки порошка SiC с покрытием с pH от 4 до 8, указывающий на изменение характеристик поверхности от SiC к  $Al_2O_3$ . В связи с этим частицы SiC с покрытием являются эффективными дисперсоидами в процессе получения нанокomпозиционных материалов  $Al_2O_3/SiC$ . В работе приведены результаты испытаний и рассмотрено влияние условий прокаливания на уплотнение и роль введения затравки на развитие микроструктуры. Приведены результаты определения механических характеристик спеченных образцов. На рис. 3.30 приведены данные рентгеновской дифракции нанокomпозиционных прекурсоров  $Al_2O_3/SiC$ , а в табл. 3.4 – результаты фазообразования и характеристики уплотнения.

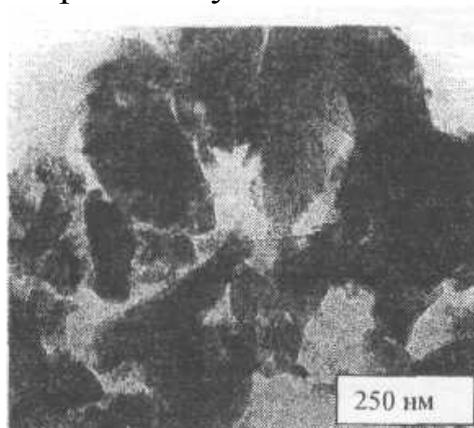


Рис. 3.28. Микрография предварительно покрытых частиц SiC

При температуре прокаливания 1000 °С структура материала была представлена смесью  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\Theta$ - фаз оксида алюминия.

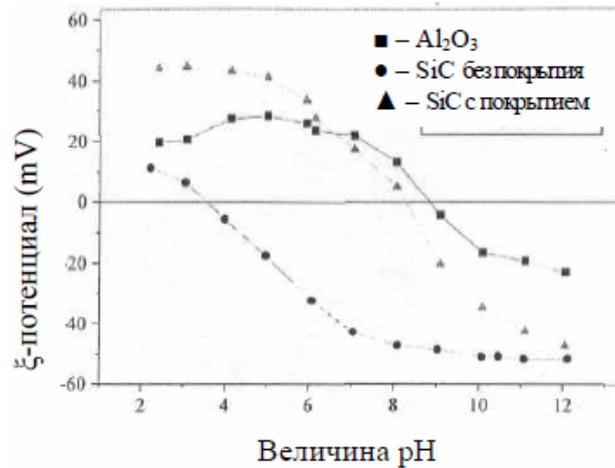


Рис. 3.29. Величина  $\zeta$ - потенциала как функция pH для  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  и SiC с покрытием

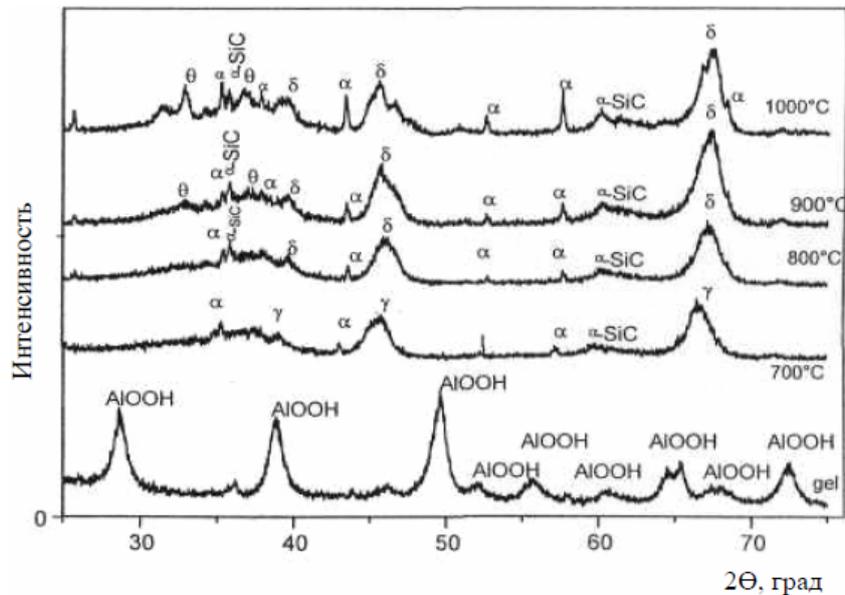


Рис. 3.30. Рентгеновская дифракция прекурсоров нанокompозитов  $\text{Al}_2\text{O}_2/\text{SiC}$ , полученных золь-гель способом и прокаленных при различных температурах

Таблица 3.4

Фазообразование и характеристики уплотнения нанокompозиционных прекурсоров с затравкой, прокаленных при различных температурах и спеченных в течение 90 мин при 1700 °С

Температура прокаливания, °С	Фазы $\text{Al}_2\text{O}_3$	Плотность полуфабриката, %	Плотность спеченного материала, %	Потеря массы при спекании, %
700	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 + \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	46,25	Трещины	7,31

Температура прокаливания, °C	Фазы $Al_2O_3$	Плотность полуфабриката, %	Плотность спеченного материала, %	Потеря массы при спекании, %
800	Переходные фазы+следы $\gamma - Al_2O_3$	48,37	97,6	6,55
900	Переходные фазы $Al_2O_3$	49,77	97,7	6,18
1000	Переходные фазы $Al_2O_3 + \alpha - Al_2O_3$	48,23	99,2	5,15

На рис. 3.31 и 3.32 приведены кривые усадки и характеристики уплотнения нанокomпозиционных прекурсоров.

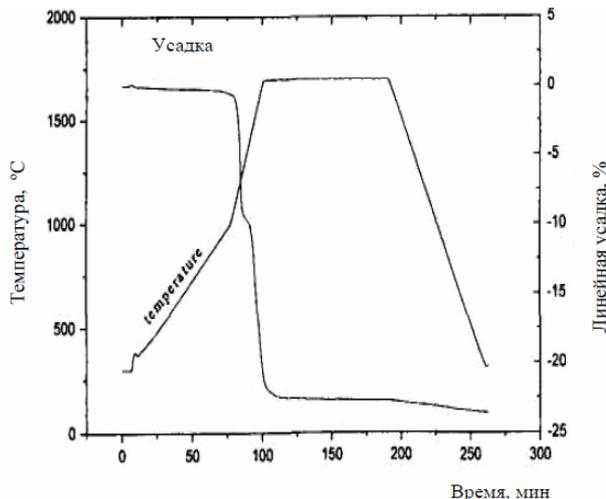


Рис. 3.31. Кривые усадки нанокomпозиционного прекурсора, полученного золь-гель способом и прокаленного при 1000 °C

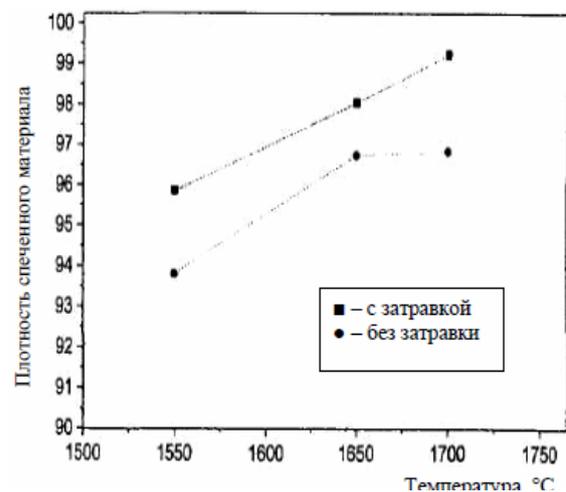


Рис. 3.32. Характеристики уплотнения полученных золь-гель способом нанокomпозиционных прекурсоров с затравкой и без затравки как функции температуры спекания

По данным дилатометрии (см. рис. 3.31) кривые усадки имеют двухстадийный характер с общей скоростью линейной усадки 22 %. Первая стадия соответствует трансформации переходных фаз  $Al_2O_3$  в  $\alpha - Al_2O_3$ , что соответствует ~ 9 % линейной усадки. Усадка, соответствующая процессам уплотнения, началась при температуре >1300 °C и заканчивалась при температуре >1700 °C.

На рис. 3.33, 3.34 и в табл. 3.5 приведены микрографии нанокomпозиционных материалов с затравкой и без затравок, значения проч-

ности при изгибе материалов с затравкой и результаты сравнительных испытаний на механическую прочность образцов  $Al_2O_3$  и композиционного материала.

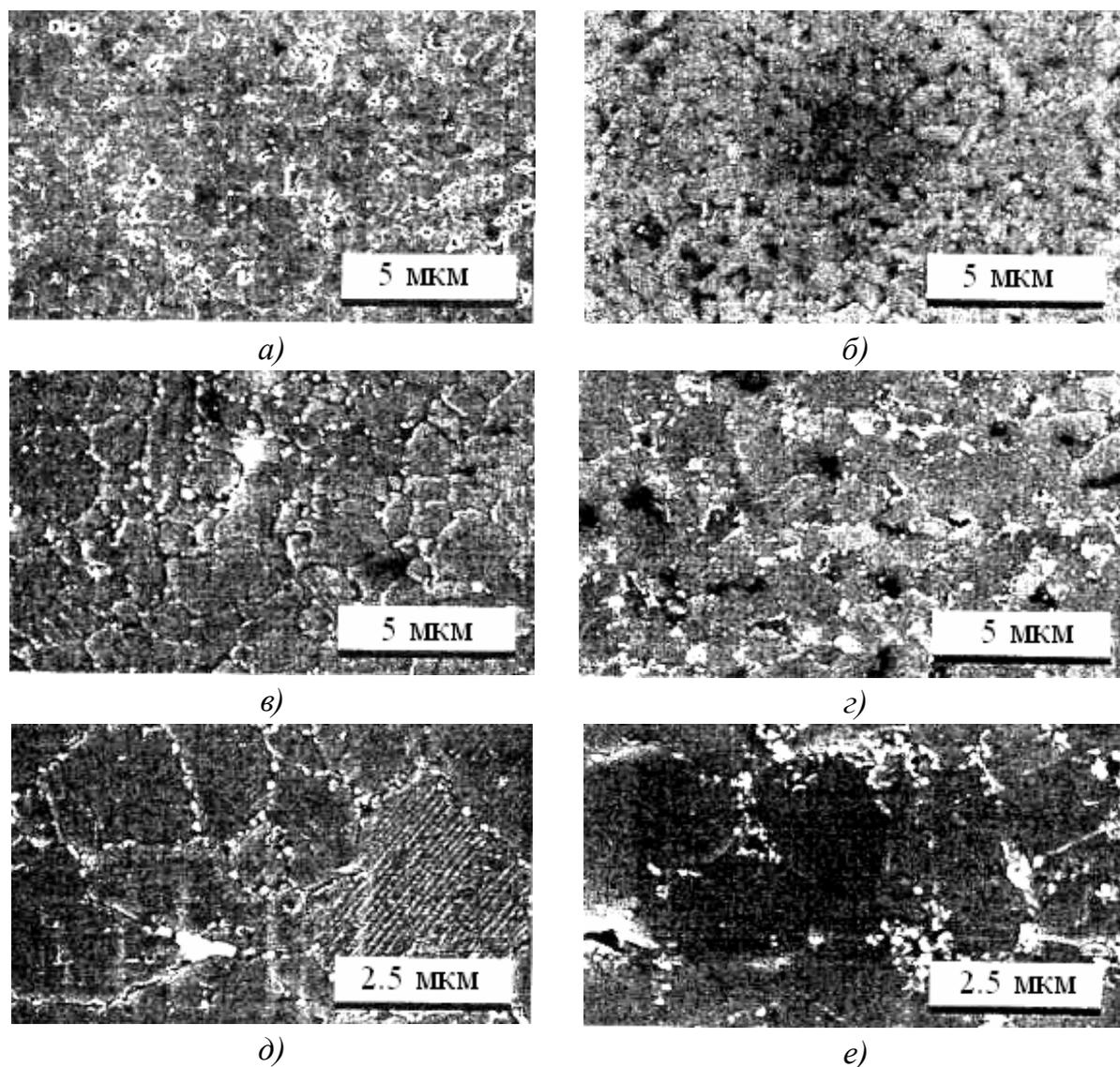


Рис. 3.33. Микрография нанокomпозиционного материала с затравкой, спеченного при различных температурах: а – 1550 °С; б – 1650 °С; в – 1700 °С, и соответственно без затравки: г – 1550 °С; д – 1650 °С; е – 1700 °С

Рис. 3.33 демонстрирует значительное различие в дисперсии частиц SiC между образцами с затравкой и без затравки. В случае образцов без затравки частицы SiC аккумулировались в местах стыка трех зерен, показывая неоднородную дисперсию. В этом случае частицы SiC не были обнаружены внутри матричных зерен  $Al_2O_3$ . Максимальная величина прочности при изгибе (630 МПа) была достигнута у образцов, спеченных при 1700 °С. Увеличение прочности композиционных

материалов с затравкой с увеличением температуры спекания обусловлено повышением плотности.

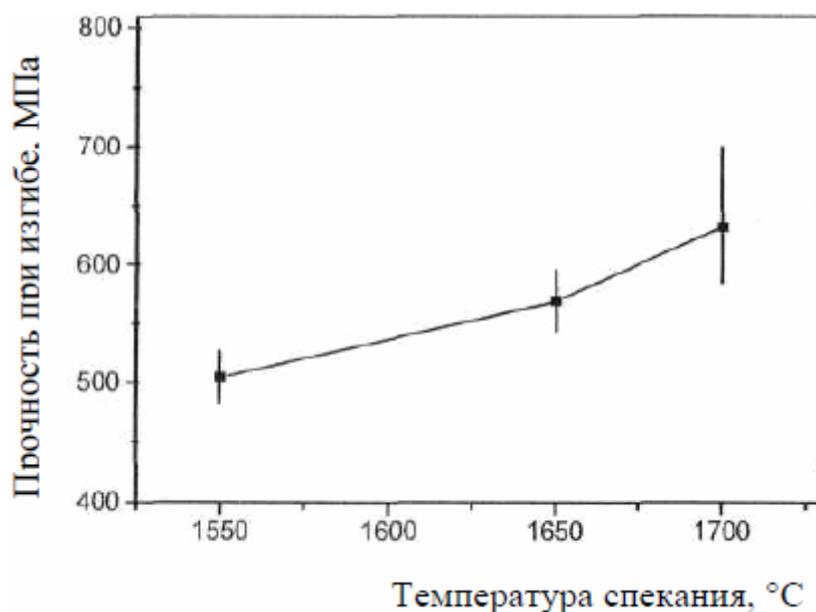


Рис. 3.34. Величины прочности при четырехточечном изгибе композиционных материалов с затравкой (5 об. % SiC) как функция температуры

Таблица 3.5

Сравнительная оценка механических свойств  $Al_2O_3$ , спеченного при 1550 °C, и нанокomпозиционного материала, спеченного при 1700 °C

Свойства	Материал	
	$Al_2O_3$	нанокomпозиционный
Прочность при четырехточечном изгибе, МПа	504	630
Трещиностойкость, МПа·м <sup>0,3</sup>	4,32	4,06
Твердость, ГПа	17,2	19,3

По сравнению с монокристаллическим  $Al_2O_3$  прочность нанокomпозиционного материала возросла на 25 %, а трещиностойкость снижалась на 6 %. Применение золь-гель технологии для получения нанокomпозиционных материалов  $Al_2O_3/SiC$  позволило избежать двух дорогих составляющих, а именно использования ультрадисперсного и чистого порошка  $Al_2O_3$  и горячего прессования.

В работе [50] (Китай) цитратным золь-гель способом синтезировали нанопорошок  $NaNbO_3$ , используя лимонную кислоту в качестве вещества, вызывающего образование желанных соединений, то есть внут-

рикомплексных соединений с цепью, замкнутой координационными связями концевых атомов, а также этиленгликоль в качестве реагента, образующего простой эфир, и воду в качестве растворителя.

Щелочные ниобаты – одни из самых перспективных бессвинцовых систем с высокой температурой Кюри.  $\text{NaNbO}_3$  перспективен в качестве антисегнетоэлектрика, способного одновременно образовывать твердые растворы пьезокерамики со многими сегнетоэлектриками. Исходными материалами служили  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , лимонная кислота (СА), этиленгликоль (EG) и  $\text{HNO}_3$ . 0,1 моля  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  полностью растворяли на водяной бане при  $80^\circ\text{C}$  в 1,4 моля  $\text{HF}$ , затем  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  добавляли в раствор и смешивали до образования  $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Образование белого осадка  $\text{Nb}(\text{OH})_5$  происходило после введения по каплям в раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ . После 12 ч выдержки и фильтрации полученный осадок  $\text{Nb}(\text{OH})_5$  растворяли в водном растворе СА с образованием цитрата Nb. В полученный цитрат вводили  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при мольном отношении  $\text{Na}/\text{Nb}=1:1$ . После полного растворения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  величину pH поддерживали на значении 7,5 за счет ввода  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В полученный раствор при перемешивании медленно вводили EG с образованием бледно-желтого прозрачного полимероподобного золя, после сушки и термообработки которого получили  $\text{NaNbO}_3$ .

На рис. 3.35 и 3.36 приведены TG – DTA кривые прекурсора геля и результаты XRD порошков.

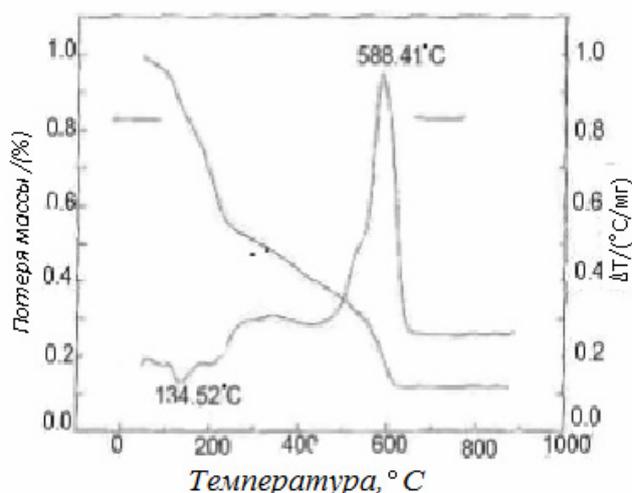


Рис. 3.35. Кривые TG – DTA прекурсора геля Na – Nb

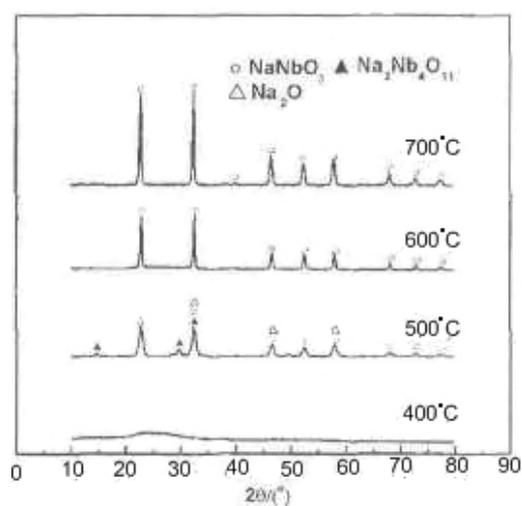


Рис. 3.36. Результаты XRD порошков, полученных при различных температурах

Из рис. 3.35 следует, что разложение геля состояло из двух этапов: потеря массы 48 % происходила при  $\sim 100 - 200$  °С, что соответствовало небольшому эндотермическому эффекту на кривой ДТА при 134,52 °С, обусловленному испарением воды и исчезновением из геля остаточных  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Второй эффект был обусловлен потерей 40 % массы при 400 – 600 °С и соответствовал эндотермическому пику при 586,41 °С, вызываемому разложением соединений лимонной кислоты и выделяемого тепла за счет окисления остаточных органических соединений и наличием фазы  $\text{NaNbO}_3$ .

Из рис. 3.36 следует, что при температурах  $\sim 700$  °С происходило усиление пиков  $\text{NaNbO}_3$ . Прекурсор геля вначале превращался в активные  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ , которые после взаимодействия друг с другом способствовали образованию  $\text{NaNbO}_3$ .

Изучение морфологии показало, что порошки, полученные из прекурсора геля при скорости нагрева 400 °С/ч, сильно агломерировались, а сами частицы были похожи на зерна. С увеличением скорости нагрева степень агломерирования снижалась, и происходило образование кристаллов с изменением их морфологии от округлых до стержнеподобных. При скорости нагрева 100 °С/ч почти все частицы имели форму стержней длиной 200 нм и диаметром 50 нм. СА и ЕГ оказывали важную роль на процесс роста наночастиц  $\text{NaNbO}_3$ . Свободные  $\text{Na}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  связывались СА в растворе двумя гидроксильными группами и в процессе полимеризации образовывали аморфные коллоидные  $\text{NaNbO}_3$ , окруженные СА и ЕГ. С увеличением температуры обработки коллоидные частицы соударялись с образованием ориентированной структуры вдоль граней кристаллов.

#### *Синтез и свойства наноразмерного порошка муллита*

В технологическом университете Wuhan (Китай) [51] синтезировали наноразмерный порошок муллита золь-гель способом с суперкритической сушкой жидкости при средней температуре прокаливания, с использованием изопророксида Al и тетраэтилортосиликата в качестве исходных материалов. На рис. 3.37 представлена схема золь-гель процесса для бинарной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Термогравиметрической дифференциальной сканирующей калориметрией (TG-DSC), просвечивающей электронной микроскопией (ТЕМ) и рентгеновской дифракцией (XRD) исследовали микрострук-

туру бинарных аэрогелей  $Al_2O_3-SiO_2$  и прокаленных наноразмерных материалов.

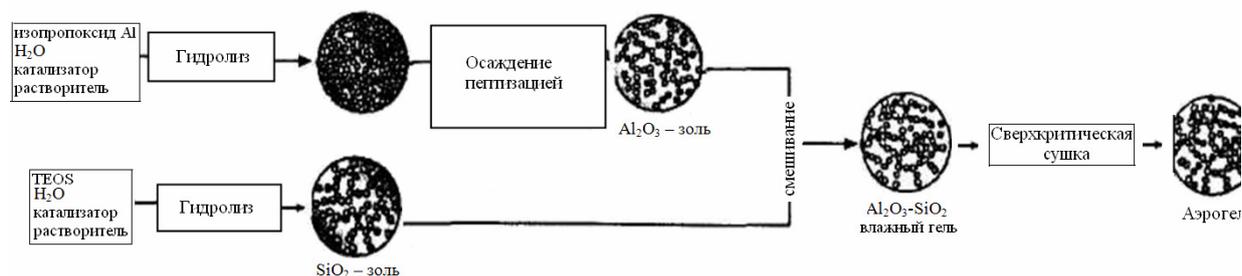


Рис. 3.37. Схема золь-гель способа для бинарной системы  $Al_2O_3-SiO_2$

На рис. 3.38 – 3.40 приведены результаты TG-DSC, XRD, TEM. Термогравиметрия показала, что самая высокая потеря массы аэрогеля (15,98 %) происходила при температуре  $\sim 700$  °С. На кривых DSC обнаружили наличие двух экзотермических пиков (при 445 °С и 1015 °С), обусловленных кристаллизацией Si-O-Al-O в двухфазном геле, и небольшого эндотермического пика при  $\sim 805$  °С, указывающего на разложение структурных молекул воды. Начальная температура муллитизации  $Al_2O_3-SiO_2$  в геле составила  $\sim 1015$  °С, а образование муллита происходило в интервале 1100 – 1200 °С. Величина наноразмерного порошка после прокаливания при 100 °С и 1200 °С составила соответственно 30 нм и 50 нм, а удельная поверхность, соответственно 138,91 м<sup>2</sup>/г и 95,81 м<sup>2</sup>/г.

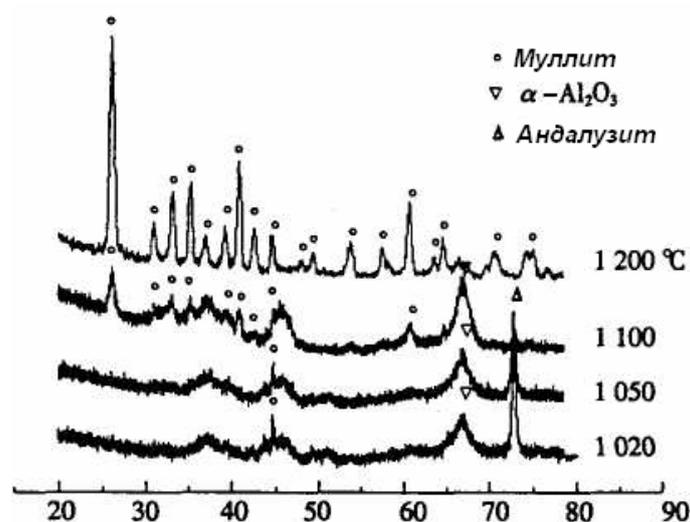


Рис. 3.38. Результаты TG-DSC бинарных аэрогелей, прокаленных при температурах 1020 – 1200 °С



Рис. 3.39. Результаты DSC бинарных аэрогелей

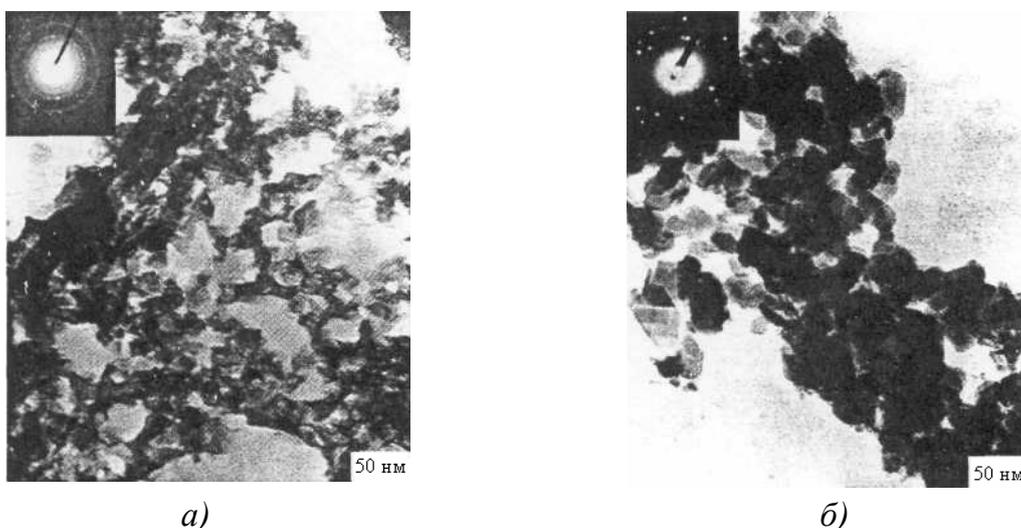


Рис. 3.40. Микрографии TEM образцов, прокаленных при различных температурах: а – 100 °С; б – 1200 °С

На рис. 3.41 приведены графики зависимости плотности и удельной поверхности при различных температурах.

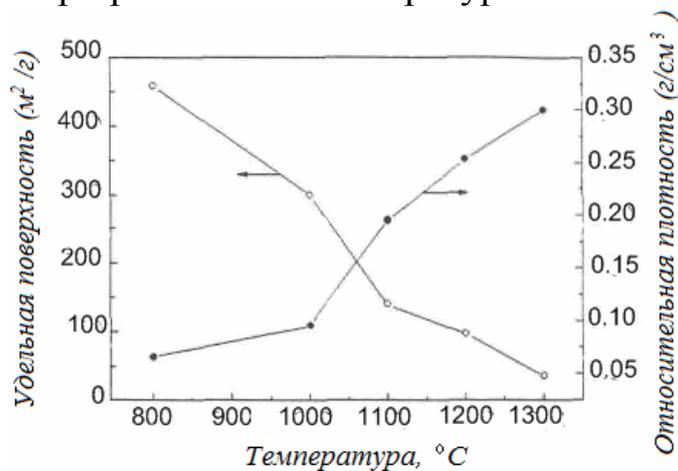


Рис. 3.41. Зависимость плотности и удельной поверхности от температуры

### 3.3. Метод реверсирования мицеллы

Метод реверсирования мицеллы – один из самых интересных способов получения нанокристаллических материалов. Он является одним из перспективных для синтеза нанокристаллических керамических порошков с хорошо определяемыми и контролируемыми характеристиками [52]. Поверхностно-активные вещества растворяют в органических растворителях с образованием сфероидальных агрегатов, называемых *реверсивными мицеллами*. В присутствии воды полярные головные группы поверхностно-активных веществ выстраиваются вокруг водяных капель размером приблизительно 100 Å, способствуя диспергированию водяных фаз в непрерывной фазе масла, как показано на рис. 3.42 [53]. А на рис. 3.43 показана микроструктура нанодисперсного сферического  $\beta$  – SiC.

Реверсивные мицеллы применяют для получения наночастиц при использовании водного раствора реакционного прекурсора с последующим превращением в нерастворимые частицы. Синтез наночастиц внутри мицелл достигается различными способами, включая гидролиз реакционных прекурсоров, например алкоксидов, и реакциями осаждения солей металлов. Удаление растворителя и последующее прокалывание приводят к образованию окончательного продукта [54].

В этих процессах могут быть использованы различные ПАВ, такие как пентадекаоксиэтиленнонилфениловый эфир (TNP-35), декаоксиэтиленнонилфениловый эфир (TNT-10), поли(оксиэтилен)<sub>5</sub>нонилфенольный эфир (NP5) и многие другие промышленные материалы.

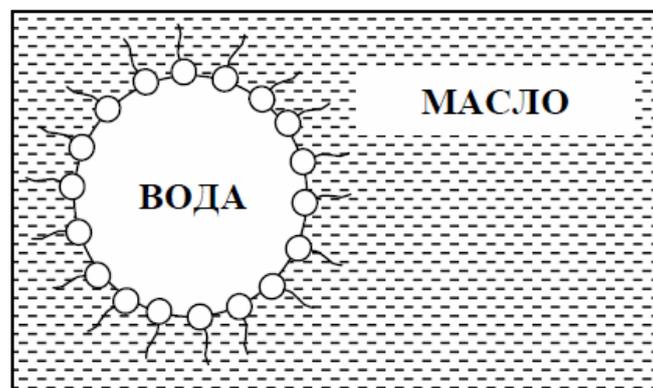


Рис. 3.42. Схема инверсивной мицеллы

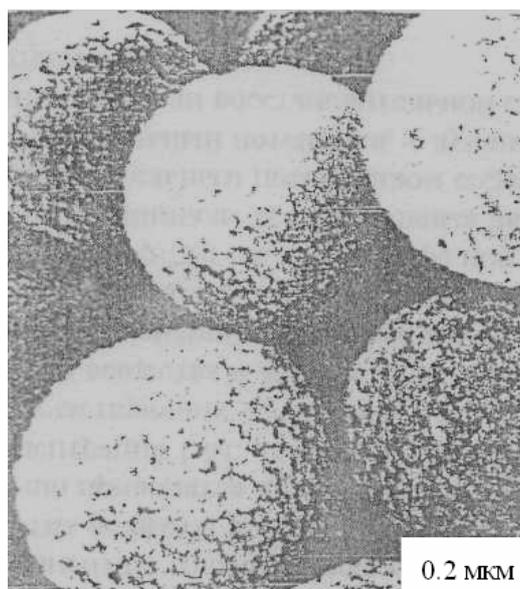


Рис. 3.43. Микроструктура нанодисперсного сферического  $\beta$ -SiC

Некоторые параметры – концентрация реакционного прекурсора в мицелле и массовый процент водной фазы в микроэмульсии – влияют на свойства, такие как размер частиц, распределение частиц по размерам, размер агломератов и фазы конечного керамического порошка. Применение этого способа имеет следующие достоинства: возможность получения очень мелких частиц и четкий контроль их размера. Недостатки: низкая производительность и необходимость использования большого количества жидкостей.

### **3.3.1. Сферические формы $ZrO_2$ , полученные в микроэмульсионной системе**

В университете Tsinghua (Китай) [55] установили, что капли воды в микроэмульсионной системе циклогексан-вода-Triton X110-гексильный спирт могут действовать в качестве нанореакторов, разделяющих растворимые оксихлорид циркония и аммоний. Реакции осаждения имели место в ограниченном пространстве, определяемом размерами капель. Оригинальные прецизионные реакторы помогли получить нанопорошок  $ZrO_2$  сферической формы с однородным распределением по диаметру и слабой агрегативностью. Анализ показал, что полученный порошок обладает совершенной диспергируемостью.

### 3.3.2. Получение циркона из нанопорошков реверсивным мицеллообразованием

В Мадридском институте материаловедения (Испания) [56] высокоомогенные нанопорошки циркона ( $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ) диаметром 20 нм получили при использовании реверсивных мицелл в качестве ПАВ, а циклогексана – в качестве непрерывной масляной фазы. Реверсивные мицеллы получали при обычной температуре введением водного раствора 2,5М  $Zr(OCl)_2$  в раствор, содержащий тетраэтилоксидорто-силикат (TEOS) при мольном отношении  $Zr/Si = 1,0$ , а также ПАВ и циклогексан. Для получения реверсивных мицелл раствор встряхивали 5 мин с последующим четырехчасовым перемешиванием. Контролируемый гидролиз  $Zr(OCl)_2$  и TEOS проводили путем добавления в смесь, содержащую реверсивные мицеллы, равного объема водного раствора аммиака. После 2 ч перемешивания в систему для дестабилизации суспензии и ускорения центрифугирования вводили 10 об. % EtOH. После промывания порошок сушили 6 ч при 50 °С. На рис. 3.44, 3.45 и 3.46 приведены результаты исследования порошка методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ), ИК-спектры, кривые ДТА/ТГ порошков и микрография компакта порошка. Полученные порошки включали мягкие агломераты, составленные из наночастиц со средним размером 20 нм. Микроанализ, выполненный методом ТЕМ, в некоторых местах обнаружил области размером ~ 25 нм с химическим составом, подобным составу порошков.

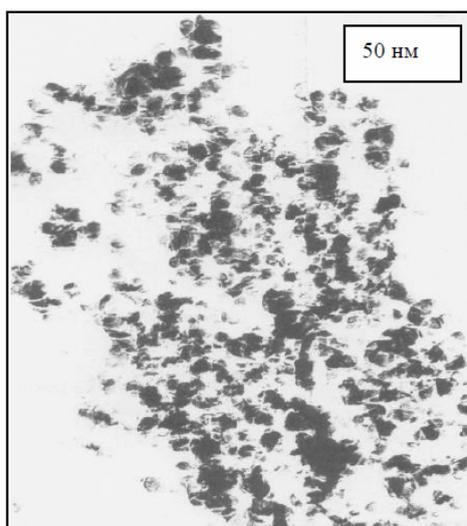


Рис. 3.44. Микрографы ТЕМ нанопорошка циркона, полученного при обычной температуре гидролизом

Полученные ИК-спектры обусловлены образованием связей Si – O и Zn–O, а сдвиг Si – O к пониженным частотам ( $990\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с аморфным  $\text{SiO}_2$  ( $1200 - 1065\text{ см}^{-1}$ ) и отсутствие сетки симметричных связей Si-O-Si при  $800\text{ см}^{-1}$  подтверждают внедрение катионов  $\text{Zr}^{4+}$  в сетку  $\text{SiO}_2$ , образуя кластеры Si-O-Zr.

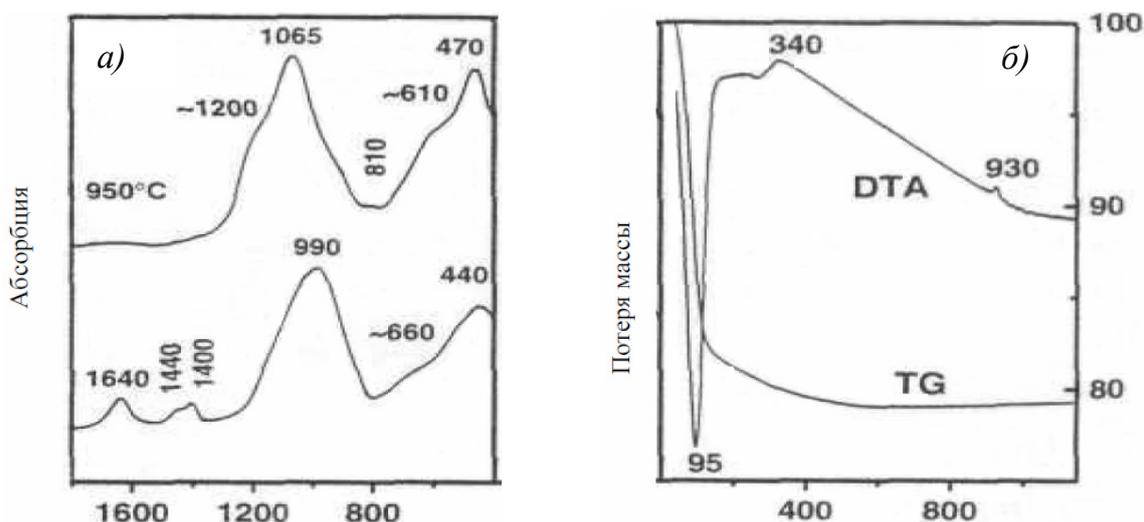


Рис. 3.45. ИК-спектры исходного наноразмерного порошка и порошка, нагретого в течение 5 мин при  $950\text{ °C}$  и скорости нагрева  $10\text{ °C/мин}$  (а); кривые DTA/TG исходных наноразмерных порошков при скорости нагрева  $10\text{ °C/мин}$  (б)

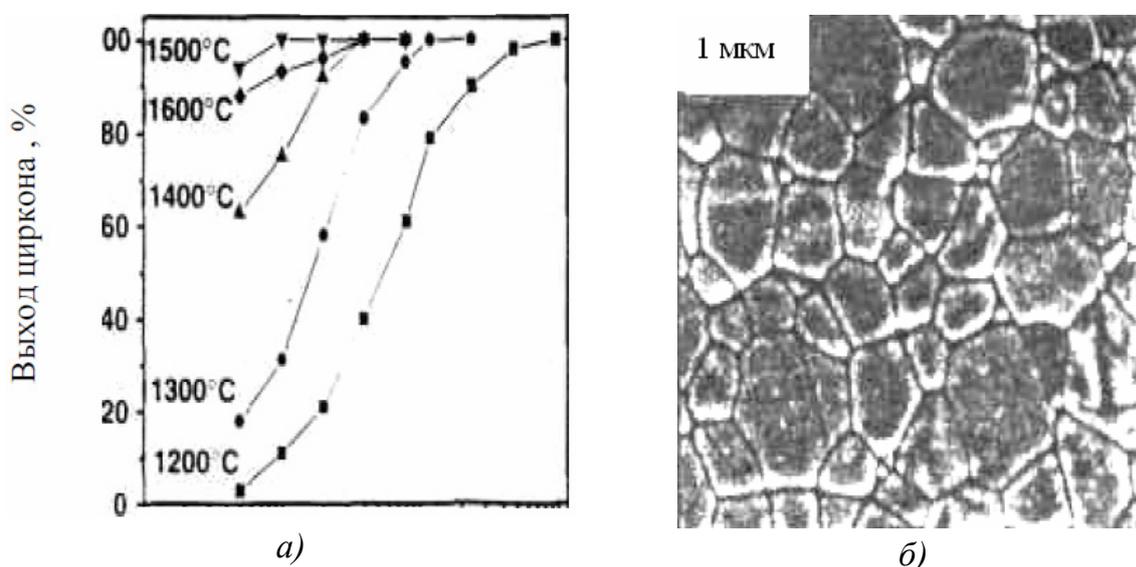


Рис. 3.46. Зависимость выхода циркония от времени нагрева для исходных наноразмерных порошков (а); микрография SEM компакта порошка, нагреваемого в течение 4 ч при  $1500\text{ °C}$  со скоростью нагрева  $10\text{ °C}$  с последующим полированием и термическим травлением при  $1400\text{ °C}$  в течение 1 ч (б)

В зависимости от времени нагрева полное завершение процесса образования циркона происходило в течение 1 – 96 ч. Структура материала после спекания состояла из однородных равноосных зерен со средним размером ~ 0,9 мкм. Высокая температура была необходима для нуклеации фазы  $ZrSiO_4$ , являющейся основным фактором, ответственным за увеличение размера зерен.

### **3.4. Метод получения керамических наночастиц осадением из раствора солей прекурсора**

Одним из необычных способов получения керамических наночастиц из оксидов металлов является метод осаждения. Этот процесс включает растворение соли прекурсора, обычно хлорида, оксихлорида или нитрата. Например,  $AlCl_3$  используют для получения  $Al_2O_3$ ,  $Y(NO_3)_3$  – для получения  $Y_2O_3$  и  $ZrCl_4$  – для получения  $ZrO_2$ . При осаждении в воде обычно образуются соответствующие гидроксиды металлов при введении основных растворов, таких как  $NaOH$  или раствора  $NH_4OH$ . Образующиеся соли хлоридов ( $NaCl$  или  $NH_4Cl$ ) затем промывают водой, а образованный в результате этого гидроксид после фильтрации и промывания прокаливают для получения конечного порошка оксида. Этот способ полезен при изготовлении керамических композиционных материалов из различных оксидов путем соосаждения соответствующих гидроксидов в том же самом растворе. Например, нанокерамические композиционные материалы, содержащие карбиды металлов (5 масс.%  $SiC$  + 15 масс.% ( $ZrO_2 - Al_2O_3$ )), получают из водных суспензий  $nano-SiC$  и водных растворов оксихлорида циркония, хлорида алюминия, а также  $NH_4OH$  [57].

Химию растворов используют для производства неоксидной керамики и прекерамических прекурсоров с последующим превращением в керамику при пиролизе. Несколько керамических наноразмерных материалов, таких как карбиды, нитриды и бориды получают низкотемпературными реакциями неводных фаз. Например, карбиды  $W_2C$  и  $Mo_2C$  синтезируют при обычной температуре восстановлением суспензий тетрагидрофурана хлоридом вольфрама и хлоридом молибдена с  $LiBEt_3H$ , при этом размер частиц, полученных в виде микромерных агломератов, составил 1 – 2 нм. Установлено, что  $LiBEt_3H$ ,

а не растворитель, был источником углерода. Такой вывод был сделан, исходя из двух положений. Во-первых, разложение растворителя более вероятно, и оно приводит к получению оксида металла, а во-вторых, восстановление одинаковых прекурсоров при одинаковых реакционных условиях с использованием  $\text{LiBH}_4$  в качестве восстановителя не способствует получению соответствующих карбидов. При использовании подобного способа ультразвуковые порошки  $\text{TiB}_2$  были получены в результате реакции осаждения  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{NaBH}_4$  [58].

Наноструктурированный порошок  $\text{AlN}$  также возможно синтезировать химическим методом. Хлорид гексагидрата алюминия и мочевины в эквимольном соотношении растворяли в деоксигенатной воде. При тщательном перемешивании через раствор пропускали воздух барботированием. Медленный нагрев реакционного раствора (24 ч) до 363 К приводил к образованию белого геля, который еще 24 ч выдерживали при температуре 393 К.

Удаление растворителя под вакуумом с последующим пиролизом прекурсора геля при 1373 К при постоянном пропускании через установку потока водного аммиака приводило к образованию нанокристаллического порошка  $\text{AlN}$  со средним размером кристаллитов примерно 50 нм [59].

Недостаток способа заключается в трудности контролирования размера и распределения частиц по размерам. Быстрое осаждение приводит к получению крупных частиц.

### **3.4.1. Получение наночастиц $\text{ZrO}_2$**

В университете Tuskegee (США) [60] рентгеновской дифракцией (XRD), атомно-силовой микроскопией (AFM) и низкотемпературной адсорбцией азота исследовали структуру и морфологию наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , модифицированного барием, синтезированных соосаждением хлоридов циркония и бария с последующей сверхкритической сушкой в этаноле. В процессе термообработки размер кристаллитов с пересекающимися границами составил 10 – 50 нм. Образование и стабилизация однородных кристаллитов наночастиц происходила, когда содержание бария способствовало при повышенных

температурах росту наночастиц в большие микрочастицы со «смазанными» и нечетко выраженными границами.

### 3.4.2. Получение нанопорошка $TiO_2$ гидролизацией солей титана с покрытием додецилбензолсульфонатом

В Хунанском университете (Китай) [61] методом гидролиза – осаждения солей титана успешно синтезировали нанопорошок  $TiO_2$  с узким распределением зерен по размерам. В качестве прекурсора использовали раствор сульфата титана, раствор аммония применили в качестве осадителя и додецилсульфонат бензола в качестве поверхностно-активного вещества. На рис. 3.47 представлена схема получения нанопорошка  $TiO_2$ .



Рис. 3.47. Схема получения нано- $TiO_2$  (DBS-додецилсульфонатбензол)

Микроструктуру и тип кристаллов нанопорошков определяли ТЕМ и XRD. Исследовали влияние условий эксперимента, таких как рН раствора, массовой доли DBS и температуры прокаливания, на размеры кристаллов нанопорошка. На рис. 3.48 – 3.50 приведены зависимости между размерами нанокристаллов  $TiO_2$  и массовой доли DBS и величиной рН, а также влияние рН на величину  $\zeta$ -потенциала нанопорошка  $TiO_2$ . На рис. 3.51 – 3.52 представлены результаты ТЕМ частиц  $TiO_2$ , полученных при различных значениях рН после термообработки при разных температурах.

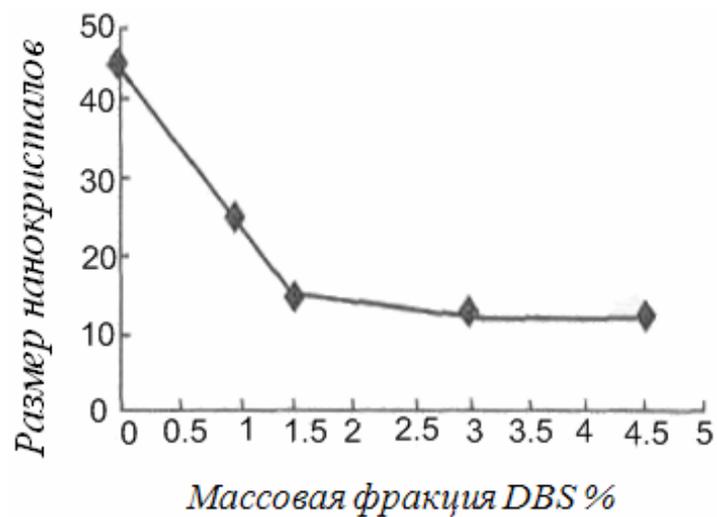


Рис. 3.48. Зависимость размеров нанокристаллов  $TiO_2$  от массовой доли

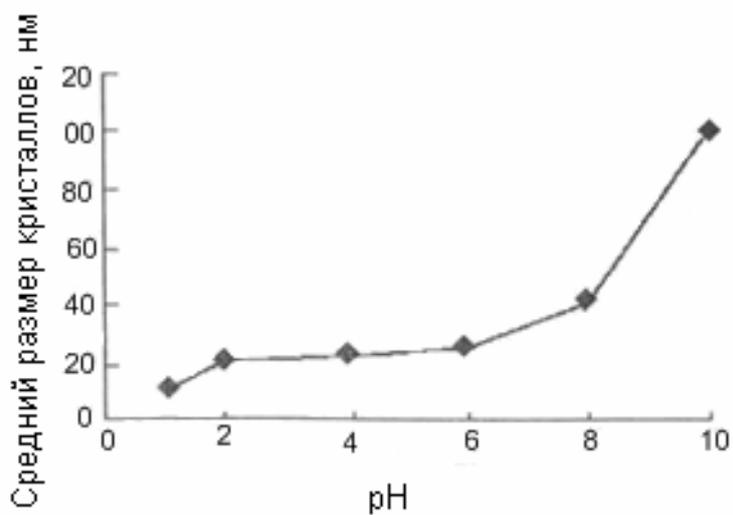


Рис. 3.49. Зависимость между размерами кристаллов  $TiO_2$  и величиной pH

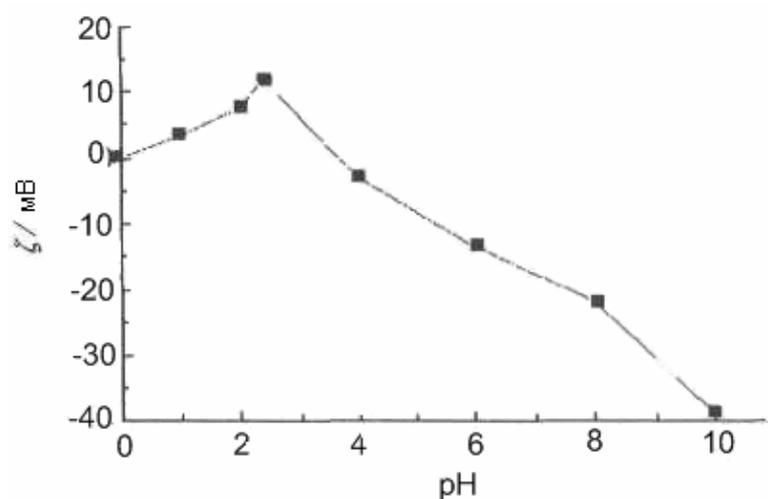
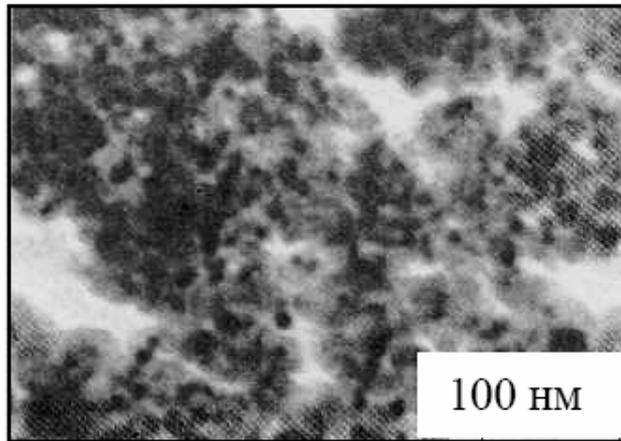
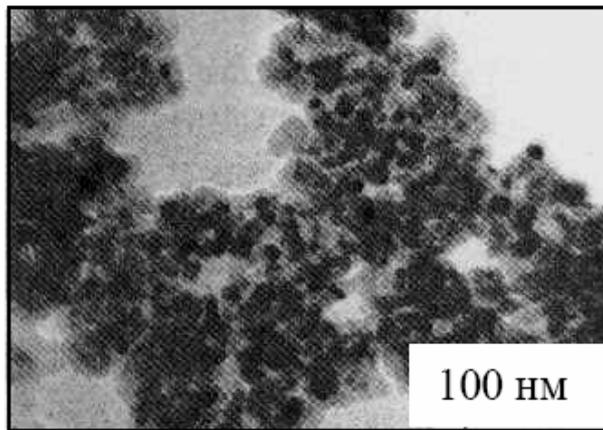


Рис. 3.50. Влияние величины pH на  $\zeta$ -величину потенциала нанопорошка  $TiO_2$

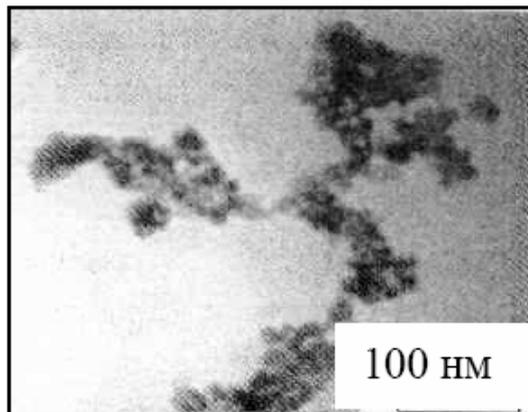


а)



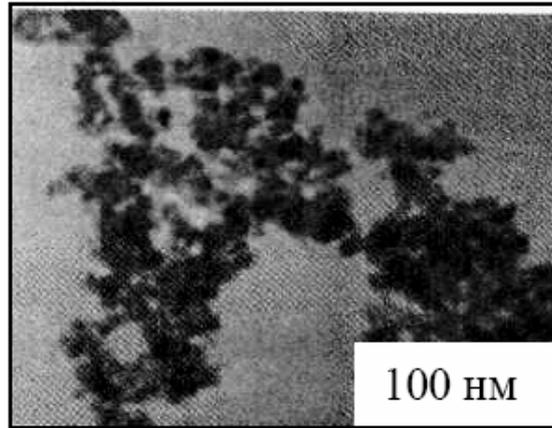
б)

Рис. 3.51. Влияние pH среды на размер и морфологию синтезированного нанопорошка  $TiO_2$ : а – pH = 2,5; б – pH = 9

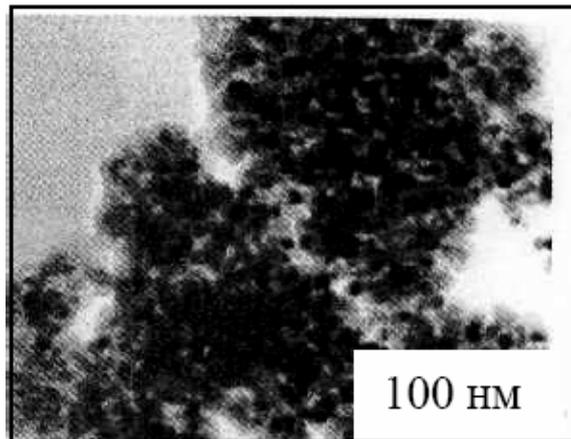


а)

Рис. 3.52. Результаты ТЕМ нанопорошка  $TiO_2$ , синтезированного при различных температурах в течение 2 ч: а – 100 °С; б – 40 °С; в – 700 °С



б)



в)

Рис. 3.52. Окончание

### **3.4.3. Получение и свойства наноразмерных порошков $Al_2O_3 - ZrO_2$**

В Харбинском технологическом институте (Китай) [62] установили, что синтез композиционных порошков с высокими характеристиками – ключевой вопрос при получении нанокomпозиционной керамики. Порошок  $Al_2O_3-ZrO_2$  с очень высокой гомогенностью синтезировали методом комбинированного соосаждения нагретых этанол-водных растворов солей. Исследовали влияние осадителя на агломерацию получаемых порошков, свойства которых определили электронной микроскопией, рентгеновской дифракцией, термогравиметрией (TG) и дифференциально-термическим анализом (ДТА) На рис. 3.53, 3.54, 3.55 приведены результаты ДТА, TG, микроструктуры и рентгеновской дифракции.

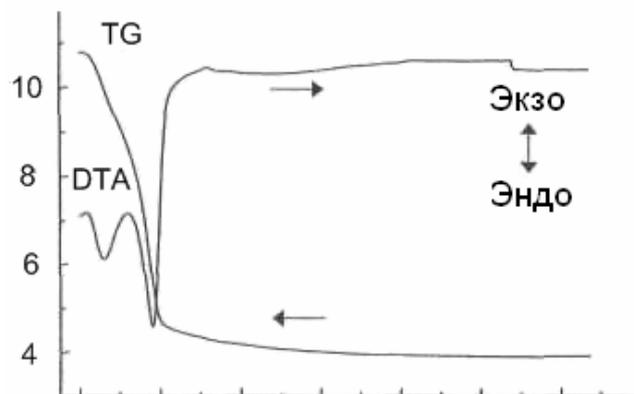


Рис. 3.53. Результаты DTA и TG синтезированных порошков

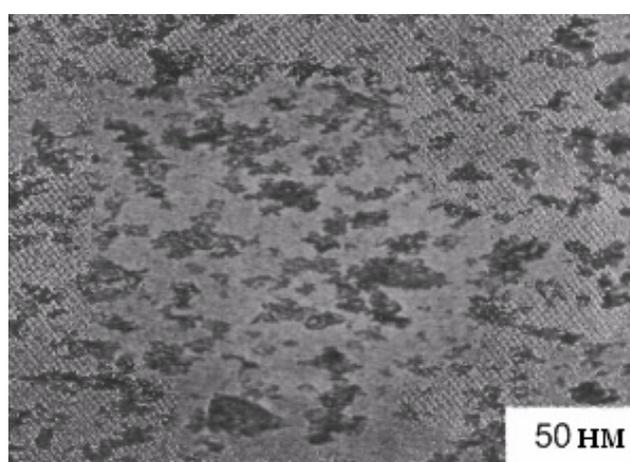


Рис. 3.54. Результаты исследования микроструктуры синтезированных порошков

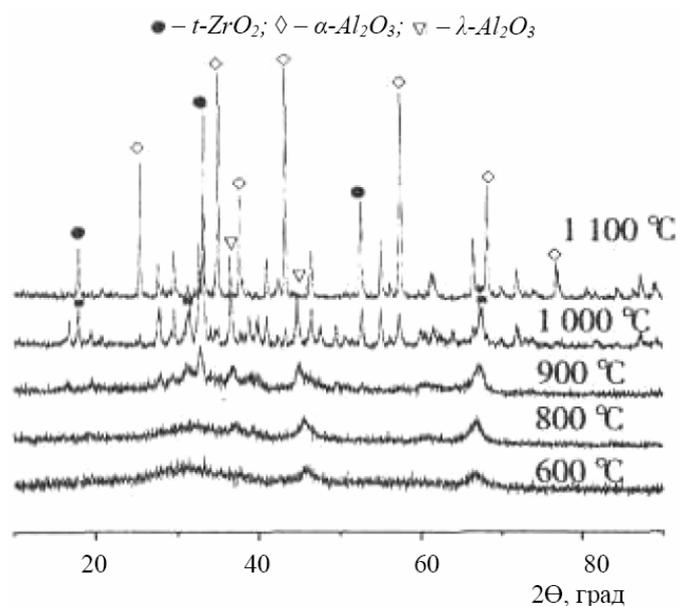


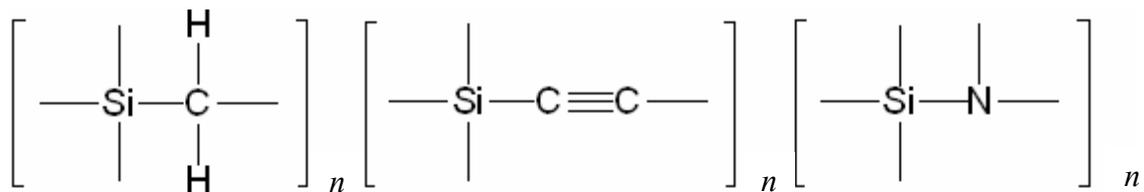
Рис. 3.55. Результаты XRD синтезированных при различных температурах порошков

При использовании аммоний-водородного карбоната получили неагломерированный основной карбонатный прекурсор. Полученные из него порошки обладали хорошей диспергируемостью и прекрасной спекаемостью, в результате чего температура образования кристаллов тетрагонального  $ZrO_2$  резко возрастала, а температура модификационного перехода фазы  $\alpha-Al_2O_3$  резко снижалась. При температуре 1100 °С полностью заканчивался переход порошков в фазу  $t-ZrO_2$  и  $\alpha$ -фазу  $Al_2O_3$ . Порошки обладали хорошей дисперсностью, однородным размером зерен и отсутствием агломерации. В работе получили наноразмерные порошки с размером частиц 15 – 20 нм при удельной поверхности 69,5 м<sup>2</sup>/г.

### **3.5. Химический синтез прекерамических полимеров**

Этот способ включает использование молекулярных прекурсоров, которые способствуют ускорению синтеза наноматериалов, содержащих фазы требуемого состава [63]. Использование химических реакций для получения прекерамических полимеров не только позволяет контролировать фазовые составы, но также помогает преодолеть ограничения по низкой производительности, характерные для физических способов. Этот метод очень полезен для получения неоксидной керамики, например SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Превращение органометаллического прекурсора в керамический материал зависит от различных параметров, таких как молекулярная структура прекурсора и условия азотирования (температура, среда, время). Карбиды и нитриды металлов можно получать пиролизом полимеров, содержащих соответствующие металлы: серебро, алюминий, углерод или азот (прекерамические полимеры). Недостатком способа становится значительное количество свободного углерода, образующегося в процессе термолиза.

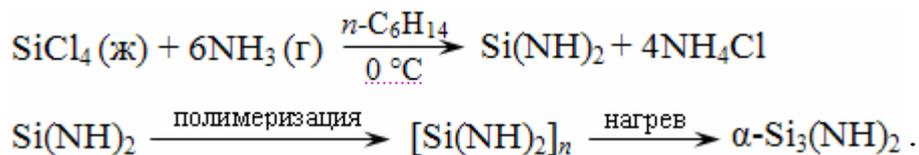
Карбид кремния SiC и нитрид кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> являются более изученными материалами, получаемыми по данному способу. Их обычно синтезируют пиролизом при температуре 1000 – 1200 °С из поликарбоксиланов и полисилазанов, основные формулы которых представлены ниже.



Поликарбоксиланы

Полисилазаны

Наноразмерные порошки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  обычно получают реакцией  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{NH}_3$  в *n*-гексане. Первоначальными продуктами этой реакции являются  $\text{Si}(\text{NH})_2$  – диимид кремния и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Смесь продуктов (осадок) нагревали при  $360^\circ\text{C}$  с последующей сублимацией  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и полимеризацией  $\text{Si}(\text{NH})_2$ . Термический пиролиз полимеризованного  $\text{Si}(\text{NH})_2$  приводит к получению ультрадисперсных частиц  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  по следующей схеме:



В другом случае для получения наночастиц композиционного материала  $\text{Si}_3\text{N}_4$  –  $\text{SiC}$  химический синтез объединили с техникой ультразвукового или лазерного распыления [64]. Жидкий прекурсор мономерного силазана извлекали взаимодействием метилдихлорсилана  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  с аммиаком в диэтиловом эфире при  $0^\circ\text{C}$ .

Полученный продукт в основном состоял из циклического соединения  $[\text{CH}_3\text{SiHNN}]_n$  с некоторым количеством линейных структур и значением  $n = 4$ . Этот жидкий прекурсор мономера превращался в промежуточную полимерную прекерамику, содержащую наночастицы  $\text{Si} - \text{N} - \text{N}$ , что достигалось поликонденсацией в среде, усиленной плазмой и реакцией образования поперечных связей за счет ультрадисперсного инжектирования жидкого прекурсора в луч мощного промышленного  $\text{CO}_2$ -лазера.

Отжиг при  $1100^\circ\text{C}$  в аммиаке аморфного прекерамического порошка приводил к образованию нанокристаллического (40 – 60 нм)  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ . Схема этого процесса показана на рис. 3.56.

Монооксидную керамику можно также получать методами газофазовых реакций, усиленных лазером, плазмохимическими способами, радиочастотной (*RF*) плазмой, прямым введением постоянного

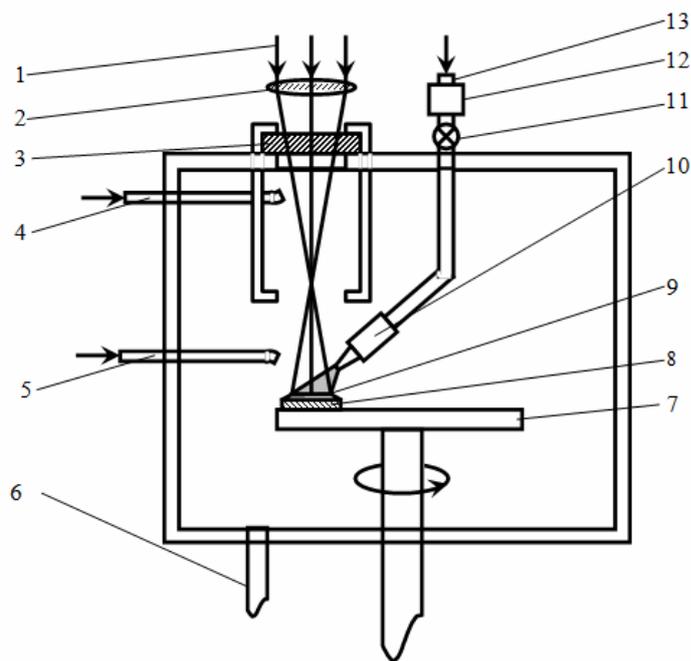


Рис. 3.56. Схема получения ультрадисперс лазерным способом: 1 –  $\text{CO}_2$ -лазер; 2 – линза из  $\text{ZnSe}$ ; 3 – окно из  $\text{ZnSe}$ ; 4 – подача гелия; 5 – подача  $\text{NH}_3$ ; 6 – насос вакуумный; 7 – стол вращающийся; 8 – подложка; 9 – напыляемое покрытие; 10 – сопло ультразвуковое; 11 – клапан контрольный; 12 – резервуар для прекурсора; 13 – подача газа  $\text{N}_2$

( $DC$ ) тока, а кроме того гибридным способом, включающим одновременное использование  $RF$ -плазмы и  $DC$ -дуги.

Указанные способы применяют для получения некоторых керамических ультрадисперсных порошков, особенно  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$  и их компонентов. Для получения наночастиц  $\text{SiC}$  или  $\text{Si}_3\text{N}_4$  исходными материалами служат  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  или аммиак. Для получения композиционных материалов в качестве реагентов применяют  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{SiH}_4$ , иногда вместо  $\text{SiH}_4$  используют пар  $\text{SiCl}_4$ .

### 3.5.1. Получение химическим способом при низкой температуре нанокристаллических частиц твердого раствора стронциевого ниобата бария

В Индийском технологическом институте Kharagpuri [65] исследовали процесс получения химическим способом при низкой температуре нанокристаллического твердого раствора стронциевого ниобата бария [ $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Nb}_2\text{O}_6$ ] (SBN) с  $x = 0,4$ ;  $0,5$  и  $0,6$ , который, начиная с 1980 г., привлекает внимание в качестве возможного заменителя монокристаллов в различных технологических процессах благодаря их низкой стоимости, легкости формования большеразмерных образцов сложной формы, в частности, в электрических и оптических исследованиях, где требуется однородная мелкозернистая микроструктура практически с теоретической плотностью.

Использование метода химического синтеза из раствора гарантирует перемешивание компонентов на атомном уровне и позволяет снизить высокую температуру прокаливания, необходимую для обычного твердо-фазового способа спекания. Получение плотной керамики SBN химическими синтезами усложняется чувствительностью к влаге и легким гидролизом источников Nb.

В рассматриваемой работе исследовали получение монофазного нанокристаллического порошка SBN, используя водный раствор комплекса Nb-тартарата как источника Nb. Способ включает полное испарение раствора водного прекурсора соответствующего соединения металл – комплекс и триэтанолamina (TEA) для получения прекурсора науглероженной массы с последующей сушкой, помолом и прокаливанием для получения требуемого порошка SBN. Исходными материалами для получения SBN служили  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , EDTA (этилендиаминтетрауксусная кислота), TEA и тартарат ниобия.

Раствор комплекса Nb-тартарат получали из гидратированного оксида ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), а стехиометрические количества водных растворов  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и EDTA аммония смешивали вместе для получения водных растворов Ba – Sr – комплексов EDTA, в которых мольное отношение EDTA/металл в растворе равнялось 1,0.

Стехиометрическое количество полученного раствора Nb-тартарат вводили в раствор смеси с последующим добавлением оптимального количества раствора TEA (8 – 10 молей по отношению к общему количеству молей ионов металла). Полученный красного цвета однородный раствор испаряли при  $\sim 200$  °C при постоянном перемешивании. Полная дегидратация раствора сопровождалась разложением металл – комплекса и TEA. Мелкокристаллический углеродсодержащий прекурсор размалывали и 2 ч прокаливали при 750 °C с получением монофазного порошка SBN.

Дифференциально-термический анализ порошков прекурсора показал на наличие экзотермического эффекта, соответствующего потере массы на кривой термогравиметрического анализа (рис. 3.57).

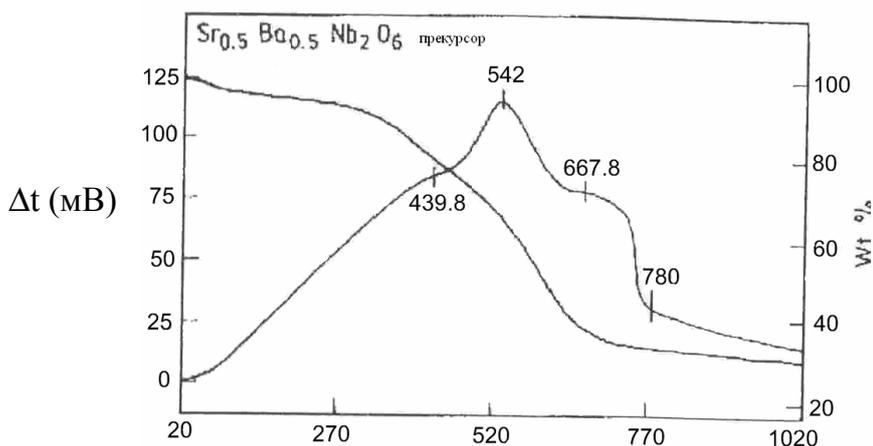


Рис. 3.57. Результаты ДТА порошков прекурсора

Экзотермический эффект был обусловлен окислением остатков углеродсодержащих материалов в разлагающихся комплексах металла и ТЕА за счет газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и паров воды. Однако, при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$  никаких термических эффектов и соответствующих кривых потерь массы по данным термогравиметрического анализа не было обнаружено. Рентгеновские дифрактограммы сырых прекурсоров SBN показали на их рентгеноаморфность, которые после 2 ч прокаливания при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и  $700\text{ }^\circ\text{C}$  кристаллизовались при двух соответствующих температурах без прохождения через какую-либо промежуточную фазу (рис. 3.58).

В трансмиссионных электронных микрографиях (рис. 3.59) очень мелкие изолированные практически сферической формы пятна были идентифицированы как агломераты кристаллических частиц с диаметром  $15 - 20\text{ нм}$ , характерных для нанокристаллитов.

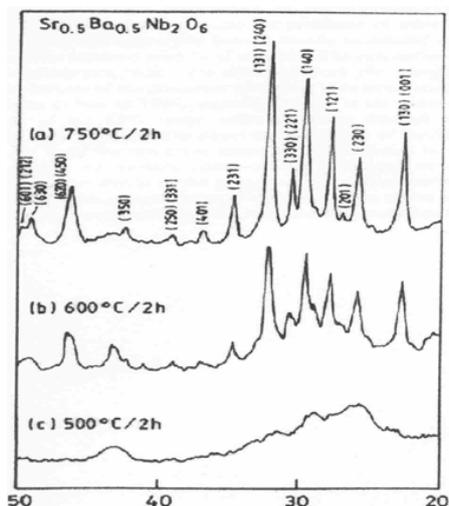


Рис. 3.58. Результаты дифрактограмм сырых прекурсоров SBN

Удельная поверхность генерированного углерода находилась в пределах 160 – 200 м<sup>2</sup>/г. Это подтверждает, что материал прекурсора представлял собой матричный мезопористый углерод. В табл. 3.6 приведены свойства порошков различных составов SBN.

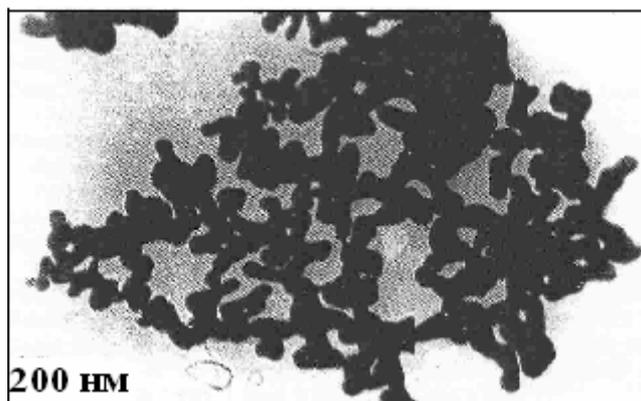


Рис. 3.59. Результаты ТЕМ прекурсоров

Таблица 3.6

Свойства порошков различных составов SBN

Состав SBN	Температура, °С (1)	Температура, °С (2)	Размер кристаллов, нм (3)	Средний размер частиц, ±5 нм (4)
$\text{Sr}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	650	725	13,6	15
$\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	600	750	16,2	18
$\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	600	750	16,8	20

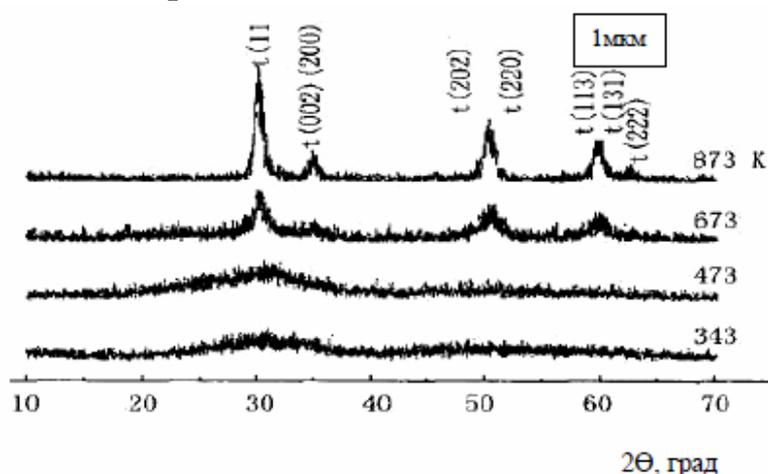
*Примечание:* 1 – минимальная температура прокаливания, необходимая для получения порошков свободного углерода; 2 – минимальная температура прокаливания, необходимая для инициирования соответствующей кристаллической фазы; 3 – средний размер кристаллитов, найденный по формуле Шерера; 4 – средний диаметр наименьших видимых изолированных агломератов частица/кристаллит.

Прямая кристаллизация фазы SBN связана с образованием оксидов металлов, погруженных в высокополярный матричный мезопористый углерод, а тепло, образующееся при разложении ТЕА и комплексов металл-EDTA, способствовало снижению температур, требующихся для образования фазы SBN.

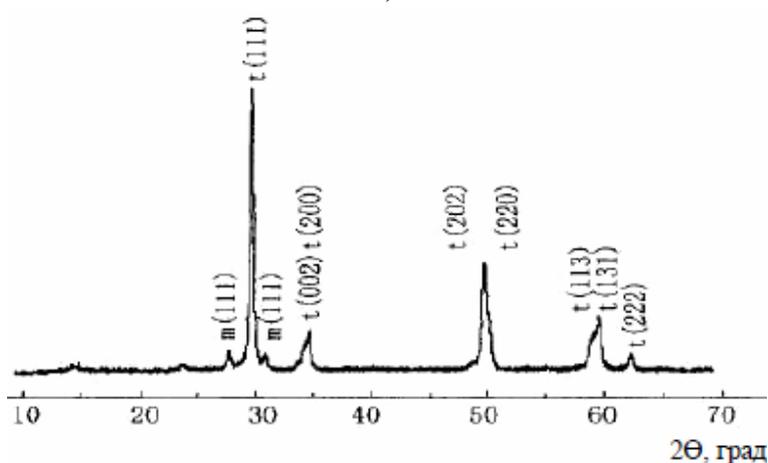
### **3.5.2. Получение и свойства наноразмерного порошка поликристаллического $\text{ZrO}_2$ в сильно щелочной среде при низкой температуре с органическими добавками**

В университете Tsinghua (Китай) [66] при обычных условиях в сильно щелочной среде с органическими добавками получили нано-

размерный порошок поликристаллического  $ZrO_2$ . После прокаливания при температуре до 873 К основная фаза порошка была представлена тетрагональной и кубической структурами при размере частиц до  $\sim 9$  нм. После 3 ч прокаливания при 1123 К средний размер частиц соответствовал 0,46 мкм при хорошей диспергируемости порошка и узком интервале распределения зерен по размерам. Полученные порошки характеризовались высокой чистотой и, благодаря введению полимера, пониженным содержанием хлора. На рис. 3.60 приведены данные XRD порошка  $ZrO_2$  до и после прокаливания при различных температурах, а на рис. 3.61 показаны результаты ТЕМ порошков после прокаливания и распределение частиц порошка по размерам. По сравнению с другими влажными химическими методами разработанный способ с введением органики обладает преимуществом за счет экономии материалов и меньшего загрязнения.



а)



б)

Рис. 3.60. Результаты XRD порошка  $ZrO_2$  при различных температурах: а – до прокаливания; б – после прокаливания

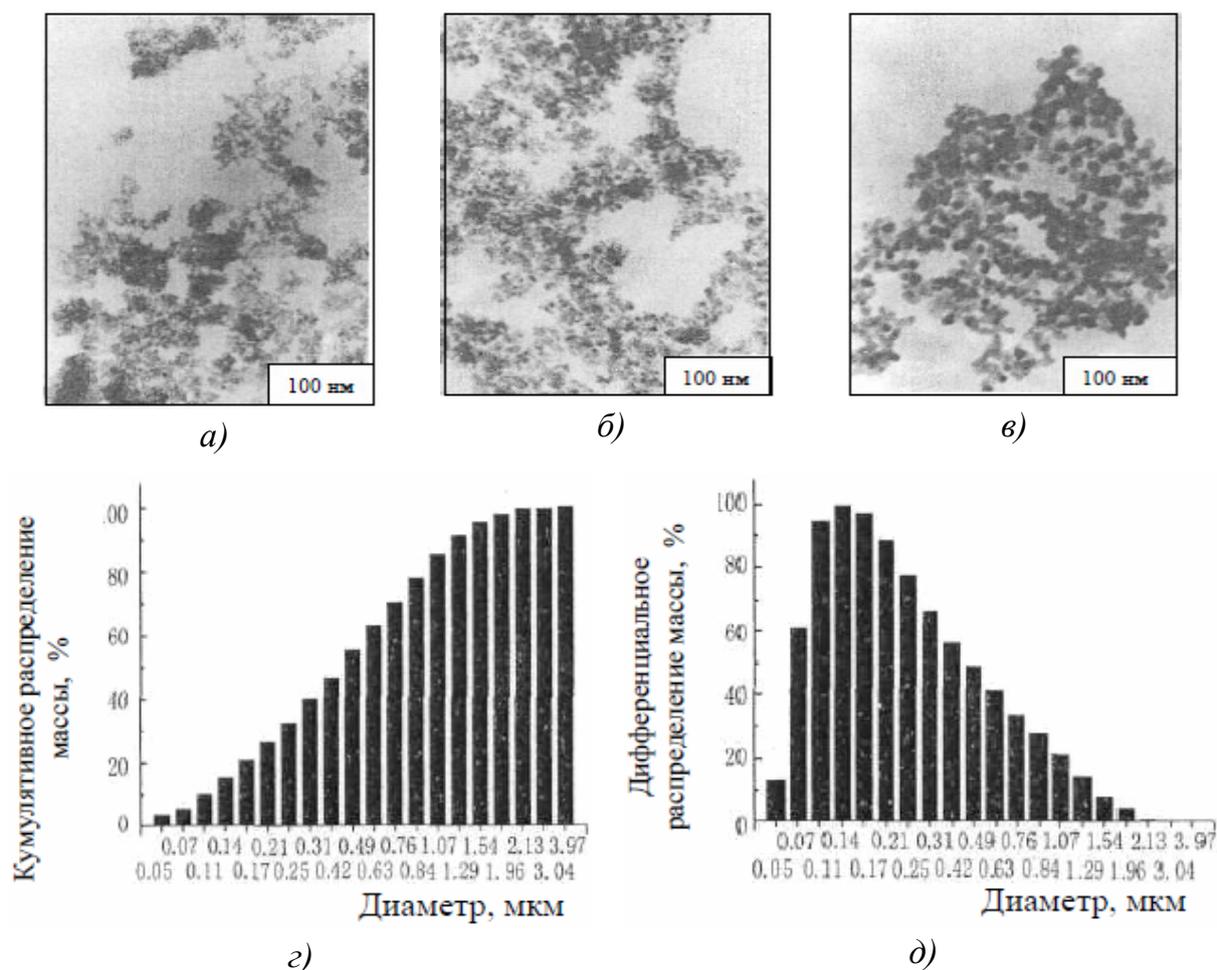


Рис. 3.61. Результаты ТЕМ наноразмерного  $ZrO_2$  после прокаливания при различных температурах, К: а – 673; б – 873; в – 1123 и распределение частиц по размерам порошка, прокаленного при 1123 К (з, д)

### 3.5.3. Простой способ получения нанокристаллов $Si_3N_4$ органо-неорганической реакцией

В работе [67] предложили простой способ получения нанокристаллов  $Si_3N_4$  органо-неорганической реакцией исходных чистых  $CH_3SiCl_3$  и  $NaN_3$ . Высокие механические свойства, термостойкость, устойчивость к износу и коррозии, химическая стабильность и прекрасное сопротивление ползучести  $Si_3N_4$  делают его очень перспективным материалом во многих областях, особенно для высокотемпературной конструкционной керамики. 0,037 моля  $CH_3SiCl_3$  смешивали с 0,115 моля  $NaN_3$  в автоклаве, нагревали до 250 °С и выдерживали при этой температуре 2 ч. Все операции проводили в среде азота. После охлаждения полученный продукт несколько раз промывали  $(CH_3CH_2)_2O$  и деиони-

зированной водой. Конечный продукт 6 ч сушили при 70 °С. Результаты испытаний полученного порошка приведены на рис. 3.62 – 3.68.

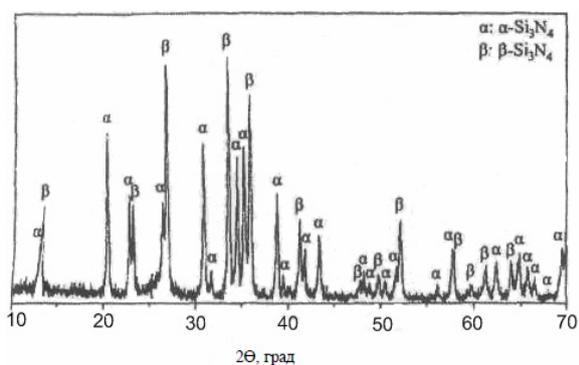


Рис. 3.62. Результаты XRD порошка конечного продукта, полученного в результате 2 ч реакции при 250 °С

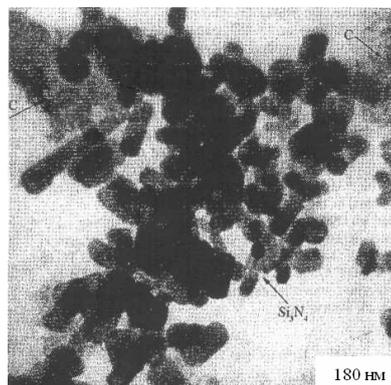
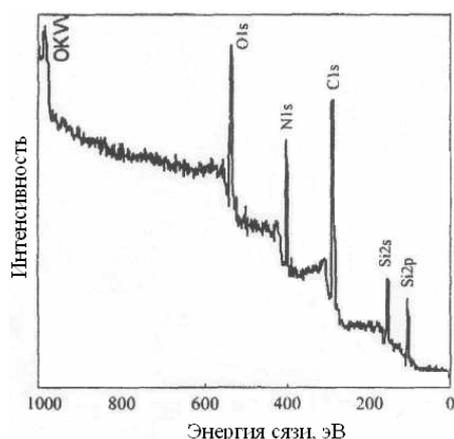
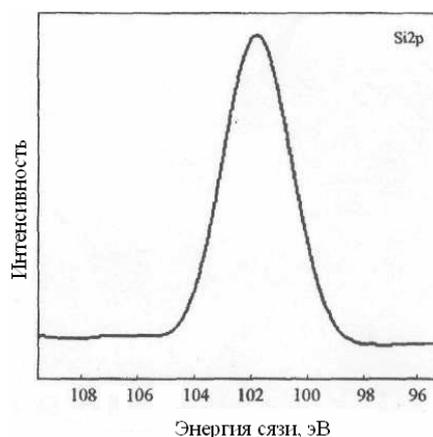


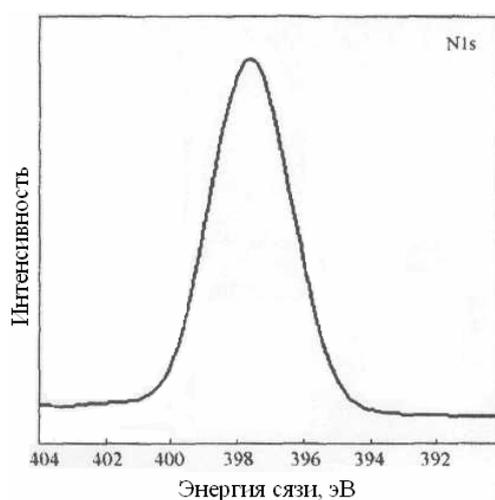
Рис. 3.63. Результаты TEM продуктов, полученных 2 ч реакцией при 250 °С



а)



б)



в)

Рис. 3.64. Данные XPS продуктов, полученных в результате 2 ч реакции при 250 °С при различной энергии связи, эВ: а – 0 – 1000; б – 96 – 108; в – 392 – 404

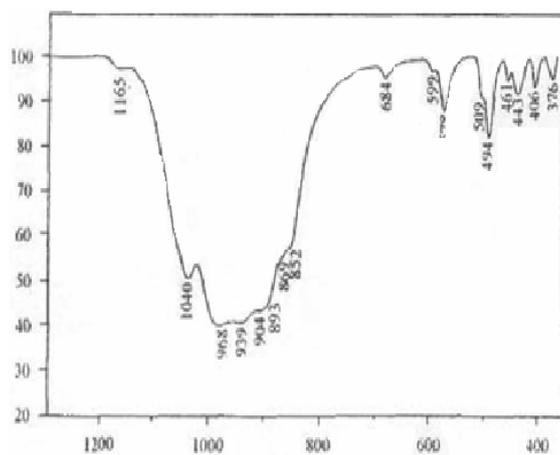


Рис. 3.65. ИК-спектры продукта, полученного после 2 ч реакции при 250 °С

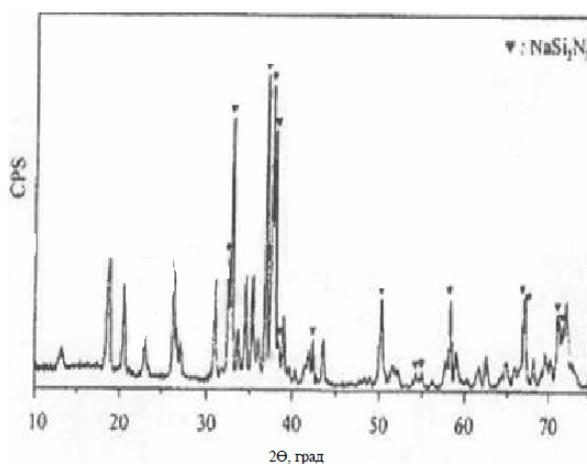


Рис. 3.66. Результат XRD продукта, полученного 2 ч реакцией при 250 °С (без выдержки)

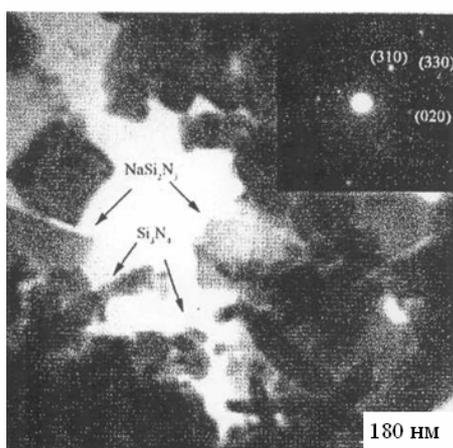


Рис. 3.67. Результаты TEM продукта, полученного 2 ч реакцией при 250 °С (без выдержки) и результаты SAED

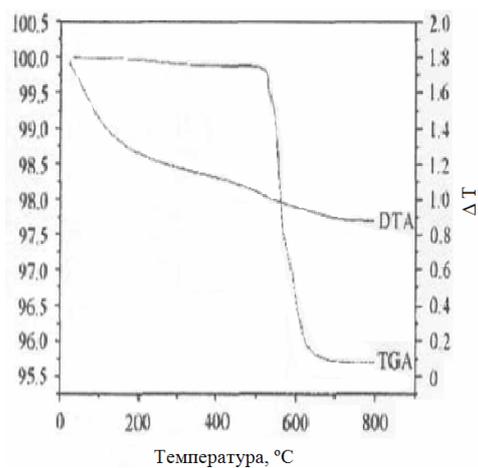


Рис. 3.68. Результаты TGA и DTA продуктов реакции, полученных при 250 °С (без выдержки)

Пики на рис. 3.62, отмеченные знаком  $\alpha$ , соответствуют  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$  с параметрами решетки  $a = 7,770$  и  $c = 5,631 \text{ \AA}$ , а отмеченные знаком  $\beta$  соответствуют  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$  с параметрами  $a = 7,624$  и  $c = 2,911 \text{ \AA}$ . Как следует из рис. 3.63, продукты реакций представляют собой частицы фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с размерами  $40 - 180 \text{ нм}$  с незначительным содержанием хлопьев углерода, который удаляли простым нагревом продукта при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Результаты XPS указывают на наличие элементов Si, N, O и C при отсутствии пиков элемента Cl. Наличие  $\text{O}_2$  обусловлено абсорбцией  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  на поверхности образцов и незначительным окислением поверхности. Величина энергии связи  $\text{Si}_3\text{N}_4$  составила  $397,64 \text{ эВ}$  при соотношении  $\text{Si:N}=0,75$ . Как видно из рис. 3.65, пики при  $968, 939, 904, 893, 869, 852, 684, 494, 461$  и  $406 \text{ см}^{-1}$  четко соответствовали адсорбции  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ , а при  $578, 443$  и  $376 \text{ см}^{-1}$  соответствовали адсорбции  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ . Из рис. 3.67 видно, что несмотря на незначительное количество прутков и частиц, основными составляющими морфологии являются пластины  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Из результатов TGA и DTA (см. рис. 3.68) следует, что никаких реакций между образующимися продуктами  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$  не обнаружили, что говорит о том, что  $\text{NaSi}_2\text{N}_3$  устойчив при температуре  $< 800 \text{ }^\circ\text{C}$  и не может трансформироваться в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### 3.6. Механохимический синтез наночастиц

При измельчении материалов происходит разрыв химических связей, что предопределяет возможность последующего образования новых химических связей, то есть протекание механохимических реакций. В условиях механохимического воздействия можно осуществлять полиморфные превращения, а также реакции разложения или синтеза.

На химическую реакцию влияет не только собственно разрыв химических связей при разрушении твердого тела, но и сопровождающие это явление электрические разряды, триболюминисценция, различные виды излучения от акустического до электромагнитного в широкой области длин волн (от радиоволн до рентгеновских), эмиссия молекул, ионов, электронов, локальное повышение температуры и давления. Это позволило некоторым ученым ввести понятие «магма-плазма» для объяснения наблюдаемых процессов.

Выделяющаяся при высокой степени неравновесности во время удара или истирания энергия из-за низкой теплопроводности твердых тел приводит к тому, что какая-то часть вещества находится в виде ионов и электронов, то есть в состоянии плазмы. Механохимические процессы в твердом теле можно объяснить с привлечением фононной теории разрушения хрупких тел, когда процесс рассматривают через генерирование, распространение и взаимодействие фононов. При этом в твердом теле все дефекты оказываются взаимосвязанными и взаимозависимыми благодаря фононным взаимодействиям.

Многokратность и высокая частота подобных воздействий на материал, реализуемая в высокоэнергетических мельницах (вибрационных, планетарных, атриторах и др.), позволяет механохимическим методом синтезировать вещества, для получения которых при обычных условиях требуются высокие температуры.

При взаимодействии рабочих органов с измельчаемым материалом возможен локальный разогрев до высоких температур, вплоть до образования плазмы. Это ускоряет химические реакции, но далеко не всегда является определяющим фактором в механохимии. Установлена независимость скорости ряда механохимических реакций от температуры.

При помолe взаимодействие порошков с окружающими газами или жидкостями, как для обычных гетерогенных процессов, лимитируется либо скоростью реакции на поверхности раздела (кинетическая область), либо подводом исходных веществ или отводом продуктов (диффузионная область). Если продукт реакции твердый, то его образование на поверхности частиц тормозит дальнейший процесс. При измельчении слой продукта непрерывно удаляется и не замедляет процесс.

Механохимические процессы применяют для получения нанопорошков с размером частиц от 200 до 5 – 10 нм. Благодаря процессам самоорганизации эволюция системы, которой является получаемый механосинтезом порошок, может привести к образованию близких по размеру наночастиц. Механохимический синтез нанопорошков прост в исполнении, но требует длительного времени. В процессе помола в измельчаемый материал попадает материал мельющих тел и футеровки мельницы [8].

Механохимические синтезы включают в себя механическую активацию реакций твердофазового состояния. Этот способ успешно использовали для получения наночастиц ряда материалов, включая керамику из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  [68].

В методе применяют помол порошков прекурсора (обычно солей или оксидов металлов) с образованием структуры наноразмерных композиционных исходных материалов, которые реагируют при помолу и последующем нагреве, если это необходимо, с образованием смеси диспергированных нанокристаллотребуемых оксидов с матрицей из растворимой соли. Метод основан на использовании при высокоинтенсивном измельчении в планетарных мельницах вещества, названного *катализатором измельчения*. После измельчения порошки имеют структуру, представленную на рис. 3.69. Порошки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  со средним размером частиц в диапазоне 18 – 60 нм (в зависимости от условий измельчения) могут быть использованы в различных областях, в том числе для производства нанокерамических материалов.

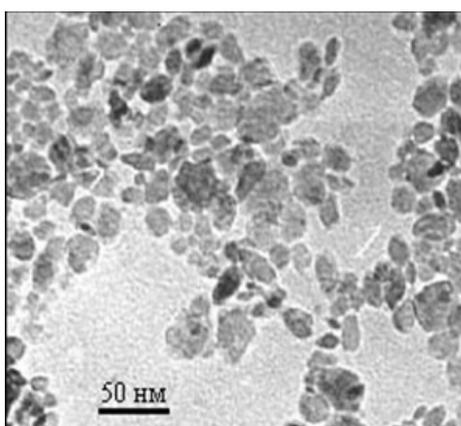
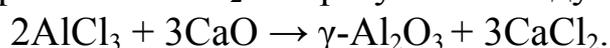


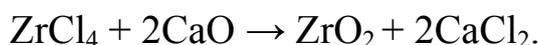
Рис. 3.69. Структура нанопорошков, полученных измельчением в планетарной мельнице с применением катализатора измельчения

Например, наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают помолом  $\text{AlCl}_3$  с порошком  $\text{CaO}$ , в результате чего изготавливают нанокпозиционную смесь частиц  $\text{CaO}$ , погруженную в аморфный матричный  $\text{AlCl}_3$  [69]. Последующий нагрев при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  внутри матричного  $\text{CaCl}_2$  как результат следующей реакции:



После удаления  $\text{CaCl}_2$  получают чистые частицы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В другом случае синтезируют ультрадисперсный порошок  $\text{ZrO}_2$  путем по-

мола и последующей термообработкой порошков  $ZrCl_4$  и  $CaO$ . Образование наночастиц  $ZrO_2$  в матричном  $CaCl_2$  проходило в соответствии со следующей реакцией:



Удаление  $CaCl_2$  проводят обычным промыванием, что приводит к образованию частиц  $ZrO_2$  размером приблизительно 5 нм [70]. Разработан новый метод получения сверхтонкого порошка  $\alpha-Al_2O_3$  [71]. Для этих целей использовали две пробы порошка с различным содержанием примесей (табл. 3.7). Их свойства представлены в табл. 3.8.

Таблица 3.7

*Содержание примесей в оксиде алюминия двух составов*

Проба порошка	Основные примеси, масс. %						
	Na	Mg	Si	Cr	Fe	Mn	Ti
1	$7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-1}$	1	$1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$
2	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$< 1 \cdot 10^{-3}$

Таблица 3.8

*Свойства порошков*

Показатель свойств	Порошок 1	Порошок 2
1. Фазовый состав	100 % $\alpha-Al_2O_3$	
2. Удельная поверхность, $m^2/g$	57	39,8
3. Размер кристаллов по уширению рентгеновских линий, нм	25	40
4. Размер частиц по методу лазерного светорассеяния, нм	25	-
5. Плотность материала, полученного одноосным сухим прессованием при давлении 145 МПа, $g/cm^3$	2,4	2,6
6. Плотность материала, полученного изостатическим прессованием при давлении 220 МПа, $g/cm^3$	-	2,8
7. Плотность керамики, спеченной при 1300 °С, $g/cm^3$	3,7	3,96

### **3.6.1. Фазовые превращения нанокристаллических порошков анатаза за счет механической активации**

В Шанхайском университете [72] исследовали особенности развития микроструктуры нанокристаллического  $TiO_2$  (анатаза) в процессе высокоэнергетического помола. В природе  $TiO_2$  существует в

трех кристаллических формах: рутил, анатаз и брукит. Рутил является термодинамически стабильной фазой, а анатаз и брукит переходят в рутил при различных температурах. Кроме того, при высоких давлениях существуют еще две фазы – шриланкит с орторомбической структурой и  $TiO_2$ . При высоком давлении ( $>2,6$  ГПа) анатаз и рутил трансформируются в шриланкит. При соответствующих условиях фаза шриланкита переходит обратно в рутил. Нанокристаллические порошки  $TiO_2$  получали осаждением золь-гель способом.  $H_2TiO_3$ , пероксид водорода и аммоний смешивали в мольном отношении 1 : 6 : 2 при постоянном перемешивании в ледяной воде. После получения чистого раствора вводили небольшое количество ПАВ. После завершения гелирования образцы фильтровали, сушили при 393 К и прокачивали при 823 К. Помол нанокристаллического порошка  $TiO_2$  проводили стальными шарами (диаметр 8 мм) в планетарной шаровой мельнице при соотношении шары/порошок=15:1. На рис. 3.70 приведены результаты рентгеновской дифракции молотых порошков, а в табл. 3.9 – средний размер микрокристаллитов при различном времени помола.

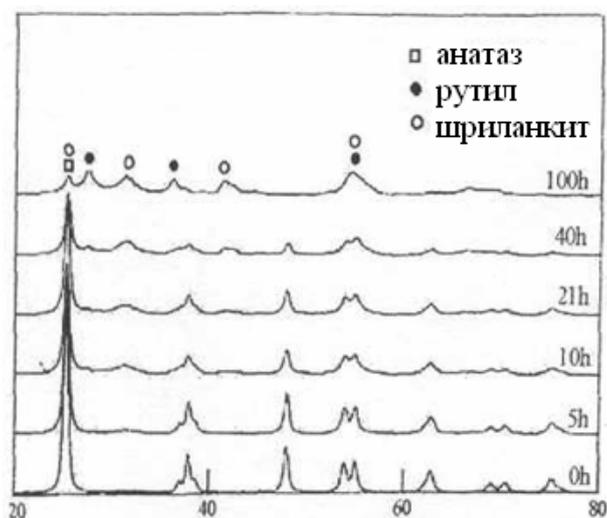


Рис. 3.70. Результаты рентгеновской дифракции молотых порошков

Таблица 3.9

*Средний размер кристаллитов при различном времени помола*

Время помола (час)	Средний размер кристаллитов (нм) по данным электронной микроскопии	Средний размер кристаллитов по данным рентгеновской дифракции (нм)
0	20	17
40	12	10
100	10	6

Результаты работы показали, что эффективный активационный помол способствовал модификационному превращению при обычной температуре и давлении нанокристаллического порошка анатаза в шриланкитовую и рутиловую фазы с уменьшением размера получаемого порошка. В процессе помола не отмечено наличия образования аморфной фазы. В целом, переход анатаз – рутил происходил при высокой температуре, а переход анатаз – шриланкит осуществлялся при высоком давлении. Однако при помоле в шаровой мельнице переход из анатаза в шриланкит и в рутил происходил при обычной температуре и обычном давлении, что обусловлено локальным повышением температуры и давления при соударении шаров с частицами. Полученная дополнительная энергия, наличие дефектов и разупорядочения решетки – основные причины необычных фазовых превращений в процессе помола длительное время в шаровой мельнице.

### **3.6.2. Синтез наноразмерного порошка $B_4C$ механической активацией и спеканием в плазме искрового разряда**

Материал  $B_4C$  – твердый раствор, конгруэнтно плавящийся при 2450 °С. Его твердость при обычной температуре составляет 28 – 35 ГПа, и он является самым твердым материалом при температуре >1100 °С. При низкой плотности (2,52 г/см<sup>3</sup>) и высоком модуле Юнга (457 ГПа) он обладает высокой химической стабильностью устойчивостью к окислению. В Калифорнийском университете США [73] плотные нанозернистые порошки  $B_4C$  синтезировали спеканием в плазме искрового разряда, используя механически активированные элементарные порошки с плотностью > 95 %. Исходные порошки получали из аморфного порошка бора и четырех различных порошков углерода. После смешивания в стехиометрическом соотношении смесь помоли в планетарной мельнице и прессовали в аргоне при давлении 79 МПа при одновременном приложении постоянного тока в 1000 А при 950 °С. На рис. 3.71 приведены дифракционные пики аморфной смеси порошка до реакции после 0, 10 и 20 ч помола и полученного аморфного бора. На рис. 3.72 приведены результаты дифракции  $B_4C$ , полученного из аморфного бора и углерода, размолотых в течение 0, 10 и 20 ч. Относительная плотность образцов после реакции зависела от времени помола. Она возрастала от 83,3 % для образцов, полученных из

немолотых порошков, до 91,6 % для образцов, молотых в течение 10 ч, и до 95,2 % для образцов, молотых в течение 20 ч. На рис. 3.73 приведены изображения материала  $B_4C$ , полученного из немолотых и молотых продуктов. В среднем величина размеров кристаллов после помола составляла 20 – 40 нм.

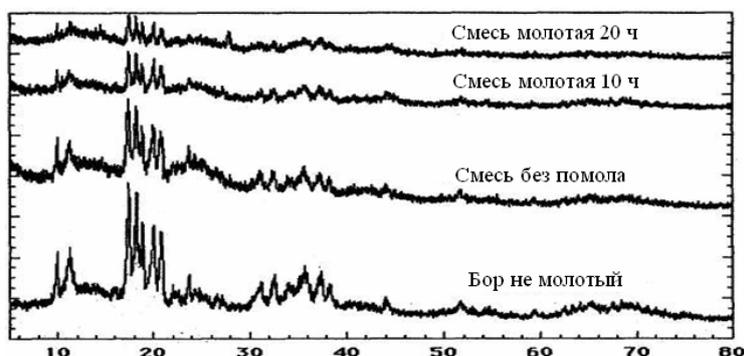


Рис. 3.71. Дифракционные пики аморфной смеси порошка до реакции после 0, 10 и 20 ч помола и пики полученного аморфного бора

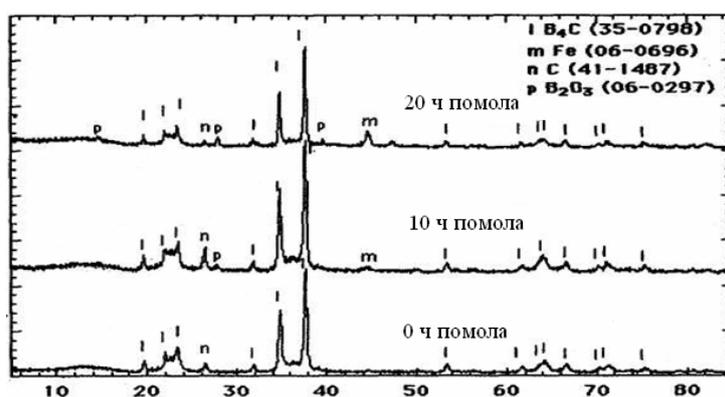


Рис. 3.72. Дифракционные пики  $B_4C$ , полученного из аморфного бора, углерода и молотых продуктов

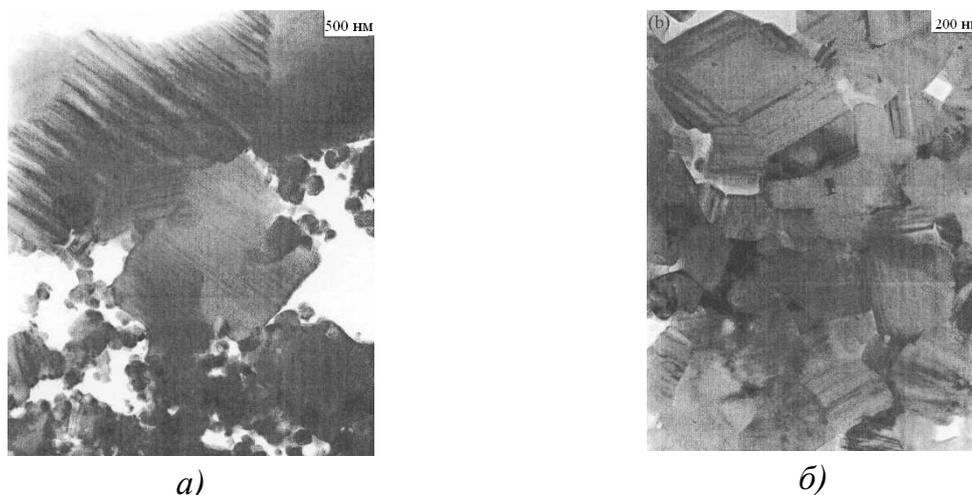


Рис. 3.73. Микрография продукта  $B_4C$  из немолотых реагентов (а) и из реагентов, молотых 20 ч (б)

### 3.6.3. Исследование нанокристаллического порошка PZT (цирконат-титаната Pb), полученного механохимическим способом

В технологическом институте Yancheng (Китай) [74] путем исследования процесса помола системы  $PbO-ZrO_2-TiO_2$  определили условия синтеза нанометрического порошка PZT. Из смеси оксидов 6 ч помолем при скорости вращения мельницы 65 об/мин получили порошок PZT с размером частиц 10 – 30 нм. Смеси порошков с различным временем помола анализировали рентгеновской дифракцией, дифференциально-термическим анализом, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией. На рис. 3.74 – 3.77 приведены данные рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа и исследованные микроструктуры.

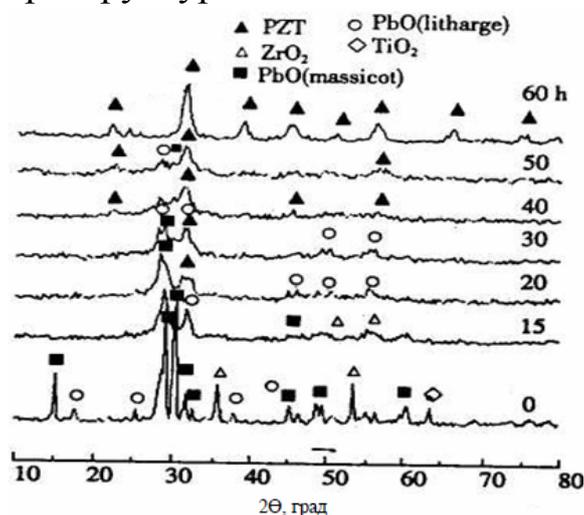


Рис. 3.74. Результаты XRD порошка после помола различной продолжительности

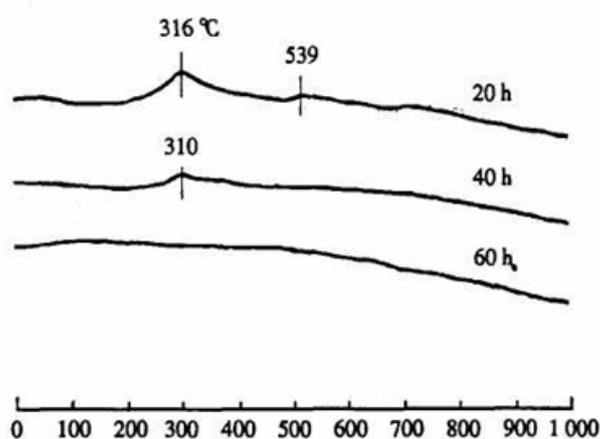


Рис. 3.75. Результаты DTA порошков, полученных помолем при различной продолжительности

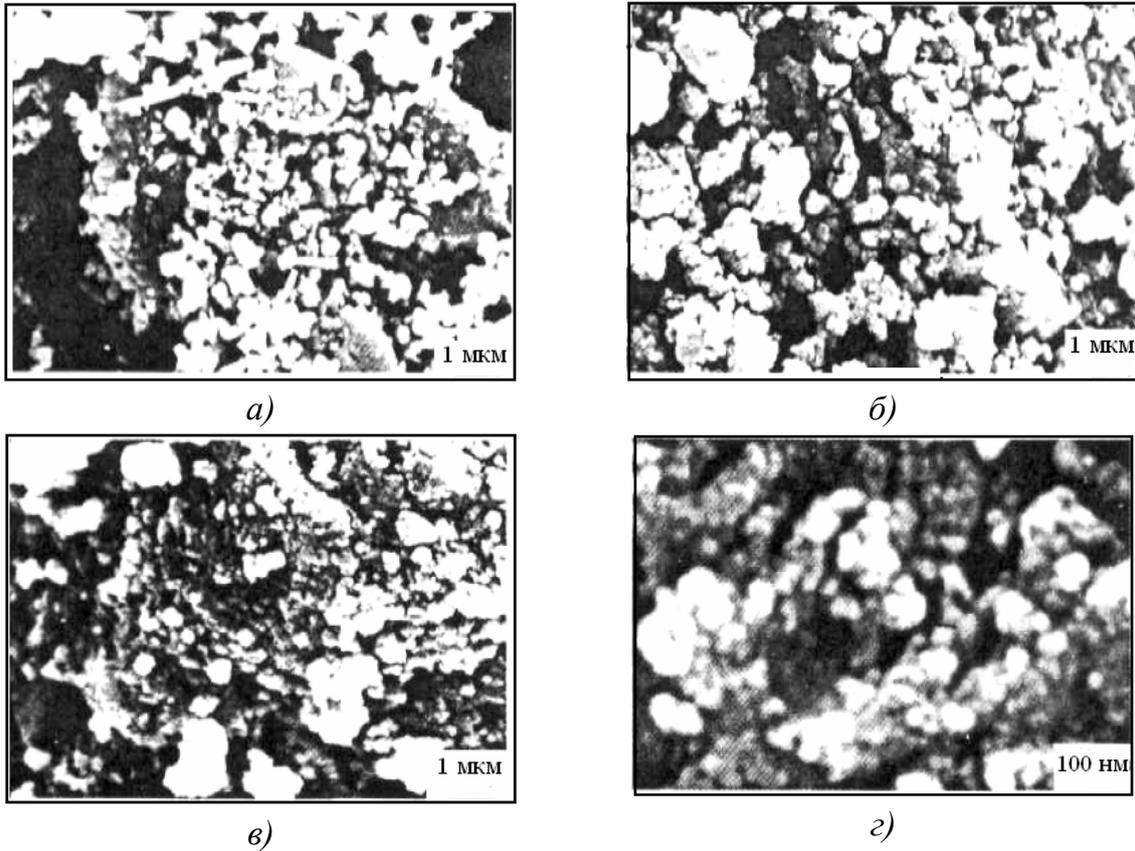


Рис. 3.76. Результаты исследования микроструктуры синтезированных порошков, полученных в течение 0 (а), 5 (б), 20 (в), 60 (г) ч

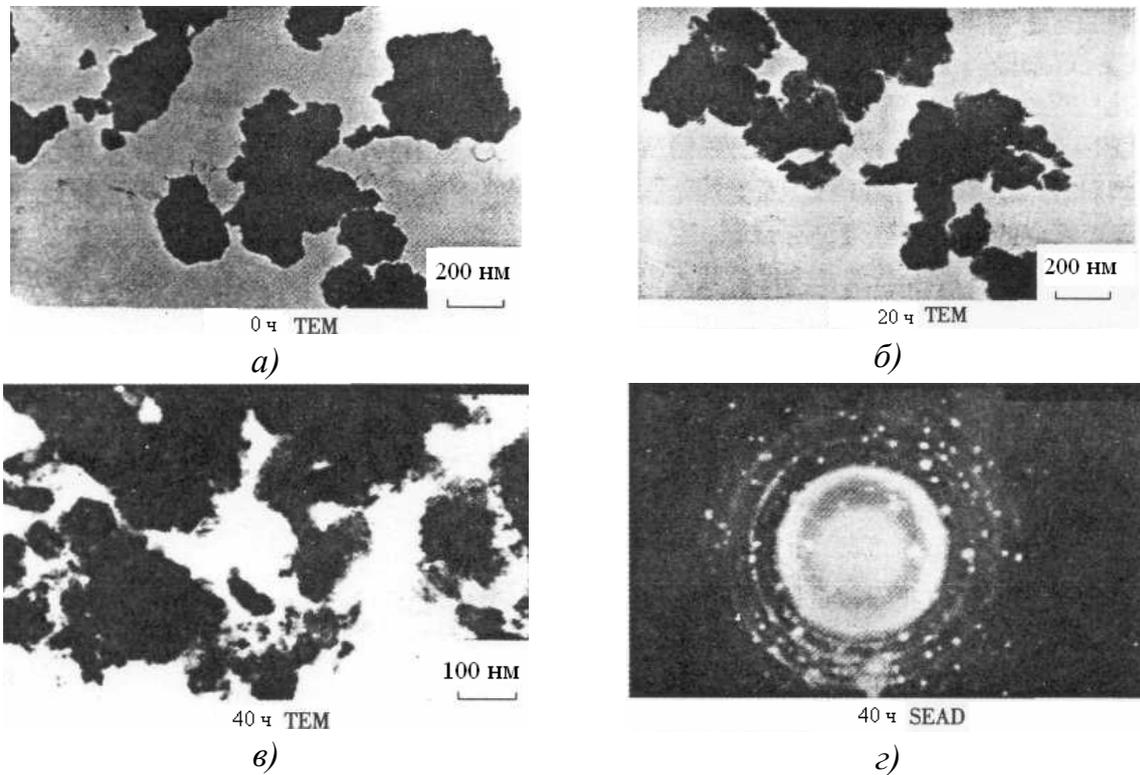


Рис. 3.77. Результаты TEM: внешний вид порошков, полученных при различном времени помола

Результаты замеров показали, что процесс синтеза наноразмерных кристаллов механохимическим помолом включает очистку частиц, снижение размеров кристаллитов, разрушение решетки, аморфизацию смеси порошка и твердофазовую реакцию. После проведения высокоэнергетического помола смеси порошков практически стехиометрического состава происходило видоизменение  $P_2O$ .

### 3.6.4. Новые стратегии получения наноразмерной керамики $Si_3N_4$

В национальном институте материаловедения Tsukuba (Япония) [75] разработали способ получения наноразмерной керамики  $Si_3N_4$  посредством механического помола и последующего спекания в плазме искрового разряда. Исходный порошок, состоящий из 93 мол.% порошка  $\beta-Si_3N_4$  с размером частиц 0,5 мкм и спекающих добавок (5 мол.%  $Y_2O_3$  и 2 мол.%  $Al_2O_3$ ), 4 ч смешивали в этаноле шарами  $Si_3N_4$ . Полученную смесь (P0) подвергали 4 ч высокоэнергетическому помолу при скорости помола 475 об/мин при соотношении шары/порошок=20:1 (порошок  $P_2O$ ). После прессования в графитовой форме образцы спекали 5 мин в плазме искрового разряда при 1600 °С. Результаты рентгеновской дифракции (XRD) порошков P0 и  $P_2O$  приведены на рис. 3.78.

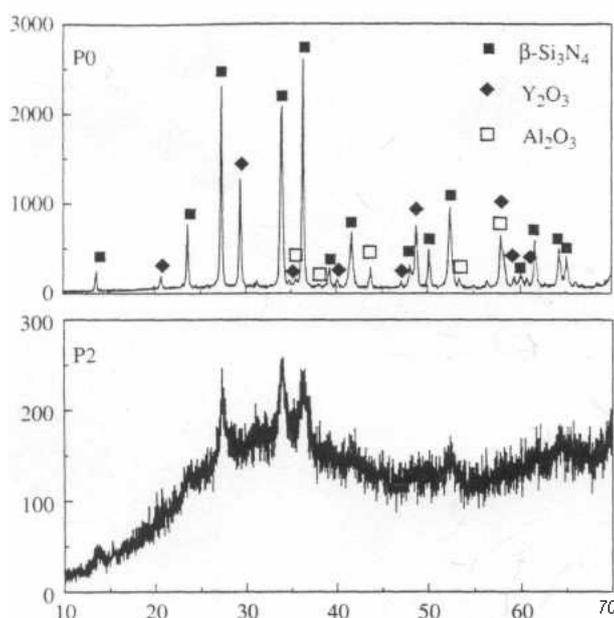


Рис. 3.78. Дифракционные пики порошков P0 и  $P_2O$

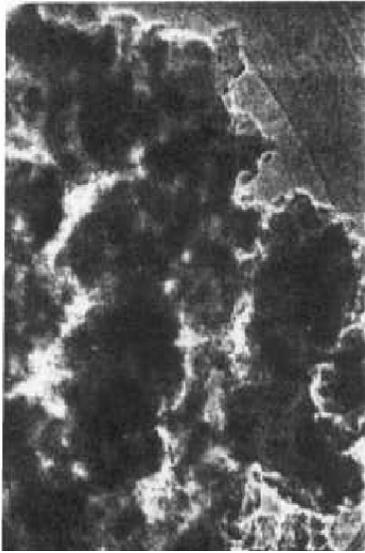


Рис. 3.79. Морфология порошка  $P_2O$

В результате высокоэнергетического помола порошок полностью трансформировался в аморфное состояние. Результаты ТЕМ (рис. 3.79) подтверждают аморфизацию исходных порошков при наличии наноразмерных частиц  $Si_3N_4$  с размером диаметра  $\sim 10$  нм.

После спекания в плазме искрового разряда полностью уплотненный образец состоял из гомогенных зерен нано- $Si_3N_4$  со средним диаметром  $\sim 70$  нм, что приводило к заметной высокотемпературной пластичности и повышенной твердости.

### 3.6.5. Механохимический способ получения наноразмерного композиционного порошка из матричного $Ti_5Si_3$ и частиц $TiN$

В Сеульском институте науки и техники (Ю.Корея) [133] наноразмерный композиционный порошок получили высокоэнергетическим помолем в шаровой мельнице. Исходные порошки  $Ti$  со средним

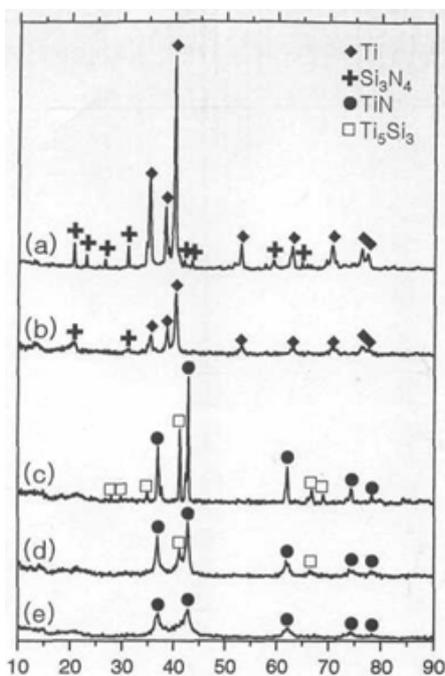


Рис. 3.80. Результаты XRD порошков после различного времени помола

размером частиц  $45$  мкм и  $Si_3N_4$  со средним размером частиц  $0,3$  мкм (мольное соотношение  $9:1$ ) смешивали в течение до  $20$  ч в среде  $Ar$  в шаровой мельнице при соотношении шары:порошок  $5:1$ . На рис. 3.80 приведены данные XRD порошков после различного времени помола, а на рис. 3.81 показано изменение температуры поверхности порошка от продолжительности помола.

Первоначальное повышение температуры обусловлено теплотой, образующейся при столкновении шаров со стенками мельницы. Резкое повышение температуры указывает на внезапную экзотермическую реакцию, образующуюся по-

сле 100 мин помола и говорящую о начале самораспространяющейся реакции, наводимой механическим помолом:  $9\text{Ti} + \text{Si}_3\text{N}_4 = 4\text{TiN} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$ .

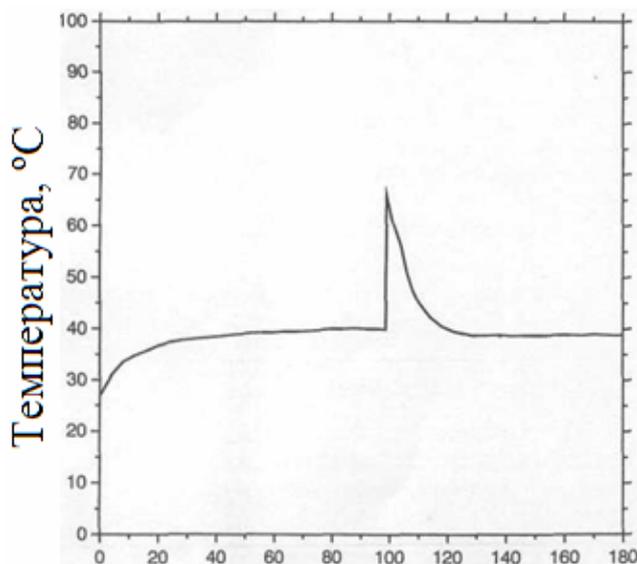


Рис. 3.81. Продолжительность помола (мин)

В табл. 3.10 суммированы термодинамические функции, касающиеся вышеуказанной реакции.

Таблица 3.10

Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), энтальпии ( $\Delta H$ ) реакции, удельной теплоты продуктов реакции ( $C_p$ ) и  $-\Delta H/C_p$  при 25 °C

$\Delta G$	$\Delta H$	$C_p$	$-\Delta H/C_p$ (К)
-73700	-74500	21,0	3550

Теоретически установили, что самораспространяющаяся реакция может начинаться без подвода дополнительной энергии извне при величине  $-\Delta H/C_p$  выше 2000 К. В данной работе эта величина составила 3550 К.

На рис. 3.82 приведены результаты исследования сканирующей электронной микроскопией порошков, молотых в течение различного времени. Молотый порошок состоял из кристаллитов TiN размером в несколько сотен нанометров, погруженных в матричный  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . После 20 ч помола размер кристаллитов не превышал 5 нм.

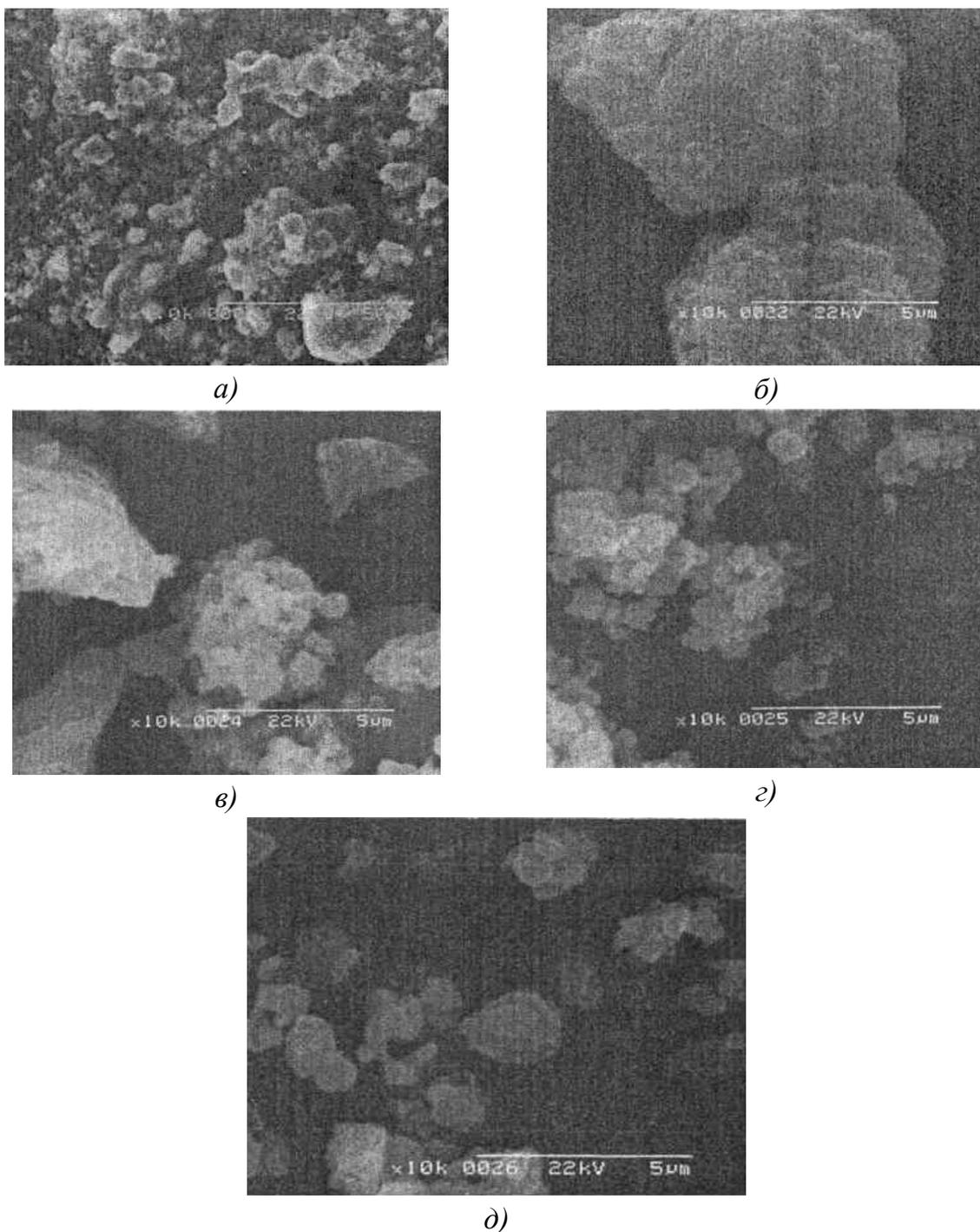
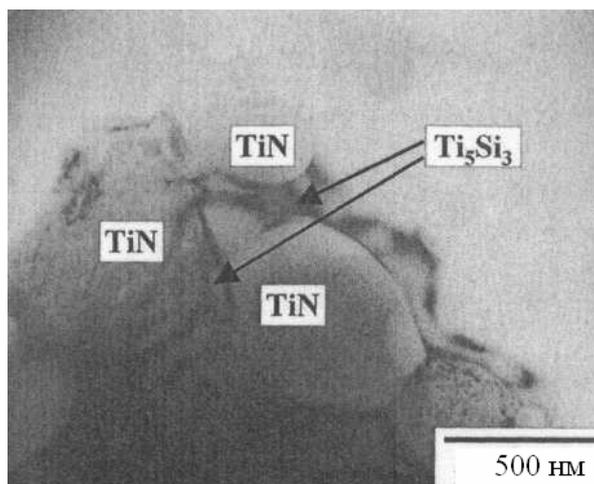


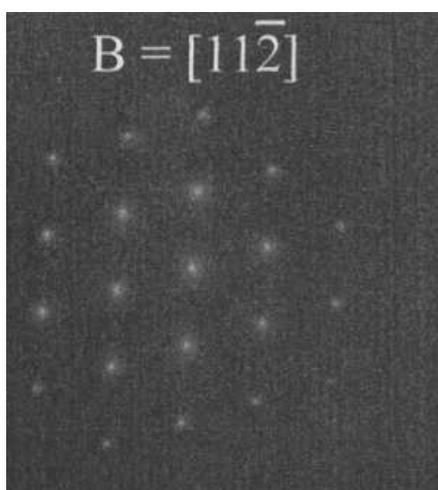
Рис. 3.82. Результаты SEM порошков, молотых в течение различного времени

На рис. 3.83 показаны результаты исследования порошка методом просвечивающей электронной микроскопии после завершения реакции, а на рис. 3.84 – 3.85 результаты ТЕМ после 20 ч помола.

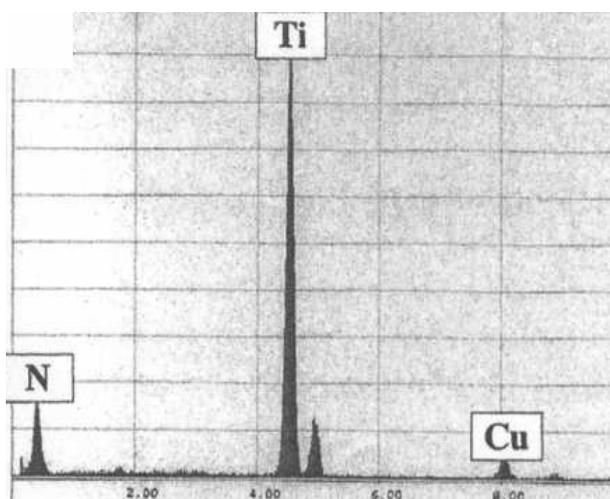
Проведенные исследования подтвердили, что после 20 ч помола размер кристаллитов TiN составил ~ 5 нм, при этом структура Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> становилась почти аморфной.



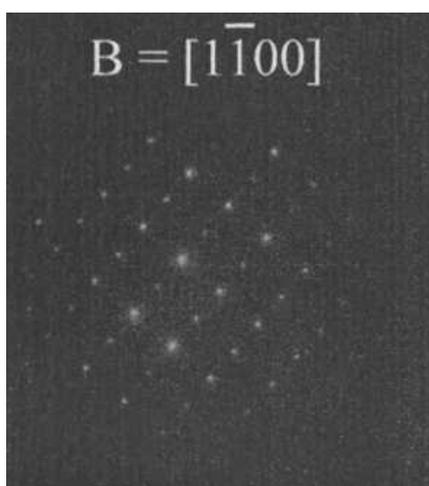
a)



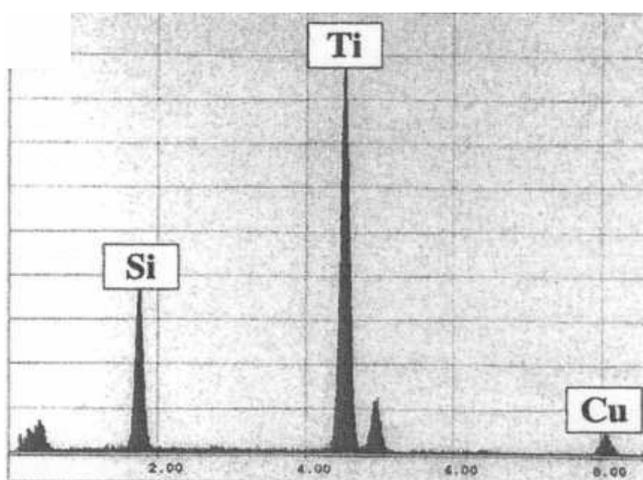
б)



в)



г)



д)

Рис. 3.83. Микрографии ТЕМ порошка после завершения реакции: а – изображение в ярком поле; б и в – дифракционные и энерго-дисперсионные рентгеновские спектры TiN; г и д – те же спектры для Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>.

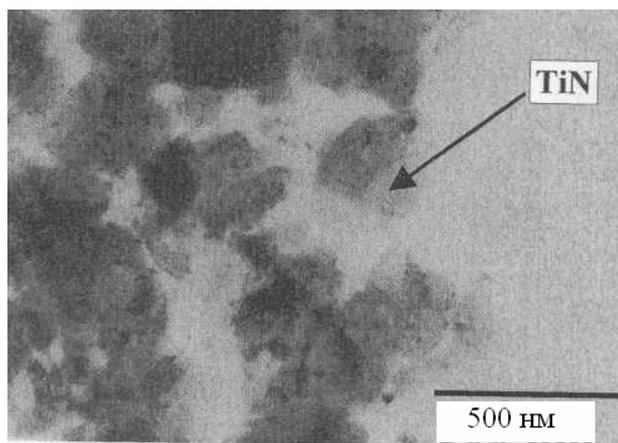
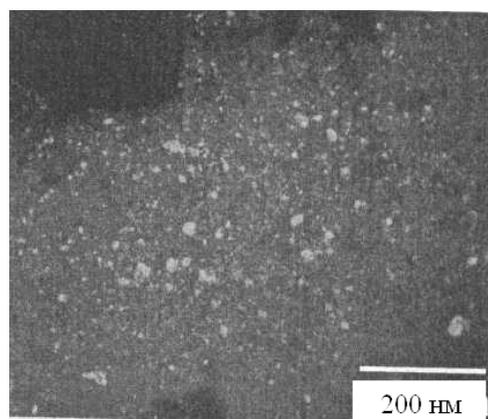


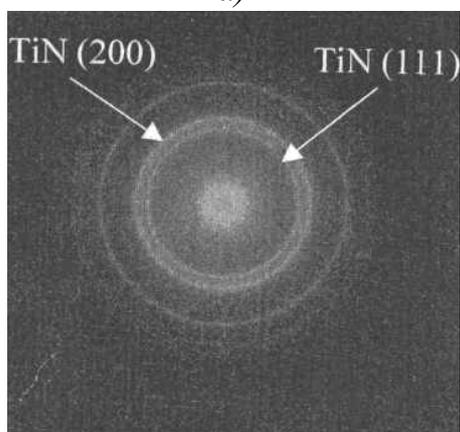
Рис. 3.84. Результаты ТЕМ после 20 ч помола



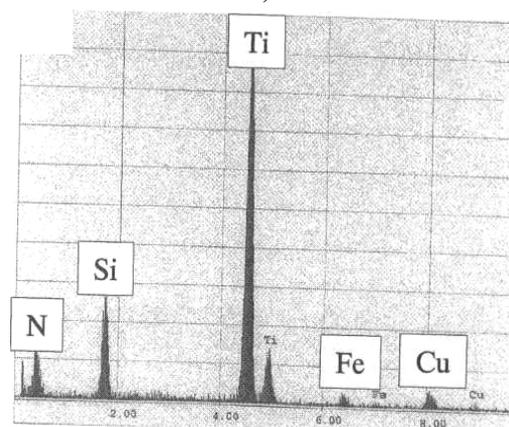
а)



б)



в)



г)

Рис. 3.85. Микрография ТЕМ порошка после 20 ч помола

### **3.6.6. Получение сухим помолом в шаровой мельнице нанокристаллического гидроксиапатита и керамических систем с $TiO_2$**

В работе [76] высокоэнергетический сухой помол в шаровой мельнице применили для получения нанокристаллических порошков гид-

роксиапатита (НАР), используя в качестве исходных материалов  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а кальций-фосфатную систему с  $\text{Ti}(\text{CaP} - \text{Ti})$  синтезировали из  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и  $\text{TiO}_2$ . НАР получали после 5, 10 и 15 ч помола, а в реакции с  $(\text{CaP} - \text{Ti})$  – после 5 ч помола. НАР и  $\text{CaP} - \text{Ti}$  исследовали методом XRD и SEM. Исследование размера зерен XRD показало, что размер частиц НАР возрастал, а размер частиц  $\text{CaTi}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$  снижался по мере увеличения времени помола.

### **3.6.7. Получение помолом в струе воды нано- и субмикронно-размерных частиц $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Агломерированные порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с исходными размерами частиц 43 – 570 нм диспергировали в водном растворителе методом помола в струе воды [77]. Агломерированные суспензии с низким содержанием твердой составляющей после этого полностью дезагломерировались, при этом средний размер частиц практически не отличался от исходного размера частиц. Эти размеры возрастали с увеличением содержания твердой составляющей. Для оценки изменения этих частиц рассчитали отношение средней поверхности к расстоянию между частицами (SDP). Величина SDP уменьшалась с увеличением твердой составляющей и становилась постоянной при величине  $\sim 10$  нм. При повышении содержания твердой составляющей частицы агломерировались до величины SDP равной  $\sim 10$  нм. Эти результаты показали, что дисперсия и агломерирование сильно связаны с SDP.

### **3.7. Осаждение в водной среде**

Наибольшее распространение получили методы изготовления порошков в жидкой фазе: в водных и неводных растворах, в расплавах [8]. Исходные вещества и растворитель выбирают так, чтобы побочные продукты можно было полностью удалять из основного продукта при промывании и последующей термообработке без загрязнения окружающей среды. Схема получения наночастиц осаждением в жидкой фазе представлена на рис. 3.86. Для эффективного смешивания реагентов кроме мешалок различных конструкций, обеспечивающих сложную траекторию потоков (пропеллерные, стержневые, турбинные,

барботажные, гидроакустические и другие), используют различные конструкции распылителей. В качестве распылителей применяют форсунки (сопла), вращающиеся диски, ультразвуковые распылители и тому подобное.



Рис. 3.86. Схема получения наночастиц методами осаждения

С точки зрения увеличения производительности реактора растворимость исходных веществ должна быть большой. Однако при получении наночастиц это будет повышать их концентрацию в растворе и вероятность объединения в агрегаты. В то же время для обеспечения высокой степени неравновесности процесса зародышеобразования твердой фазы необходимо использовать насыщенные растворы исходных веществ. Чтобы при этом сохранить малую концентрацию наночастиц, целесообразно использовать малорастворимые исходные вещества, хотя производительность установки при этом будет уменьшаться. Другой возможностью является использование малого количества осаждаемого вещества и большого избытка осадителя. Перспективно использование вязких жидкостей, в которых замедлены скорость диффузионного массопереноса и рост частиц, что облегчает контроль за тем, чтобы частицы находились в пределах наноразмеров.

Для получения наночастиц можно использовать растворение более крупных частиц в подходящих растворителях. Для этого необходимо затормозить процесс растворения в интервале наноразмеров. Таким способом можно проводить коррекцию размеров получаемых

перечисленными выше методами частиц, если их размер оказался больше наноразмеров.

При осаждении в водных растворах в качестве осадителей чаще всего используют растворы аммиака, углекислого аммония, щавелевую кислоту или оксалат аммония. Например, для получения нанопорошков оксидов титана и циркония часто используют осаждение оксалатов. В качестве исходных веществ при осаждении обычных порошков выбирают хорошо растворимые соли азотной, соляной или уксусной кислот. При синтезе сложных оксидов, например  $\text{BaTiO}_3$ , применяют иногда сложные совместные комплексные соединения, прокаливание которых облегчает синтез.

Основная проблема при получении наночастиц в водной среде – взаимодействие осадка с окружающей средой (процесс старения осадка). При старении гидроксидов в качестве диссипативной структуры на субуровне возникают связи  $-\text{M}-\text{O}-\text{M}-$ , характерные для оксидов (следствие удаления воды). Связи  $-\text{M}-\text{O}-\text{M}-$  образуют бесконечный кластер, как бы армирующий частицу и способствующий сохранению ее формы в процессе последующей термообработки для перевода в оксиды. Между поверхностями соприкасающихся наночастиц могут происходить реакции поликонденсации, приводящие к их соединению в прочный агрегат.

Замедлить процессы старения, в первую очередь агрегацию и рост частиц, можно за счет снижения степени их неравновесности. Поскольку основная причина, вызывающая агрегацию в водном растворе, – поверхностное натяжение на границе жидкость – газ, то его понижение уменьшает неравновесность и, соответственно, агрегацию. Старение усиливается в процессе удаления дисперсионной среды, так как появляется граница жидкость – газ, возрастает концентрация примесей в остающейся жидкости, а сам процесс обычно проводят при нагревании (например при сушке).

Поверхностное натяжение жидкость – газ обычно понижают за счет жидкости. Это технологически проще, а достигаемый эффект больше, чем при замене газовой среды. Понизить поверхностное натяжение на границе газ – жидкость можно замещением маточного раствора другой жидкостью (ацетон, спирт), в которой старение идет значительно медленнее. Замещение проводят промыванием на фильт-

ре или в центрифуге. Для повышения эффективности процесса часто используют последовательное замещение воды сначала первой органической жидкостью, неограниченно смешивающейся с водой (ацетон, спирт), затем второй жидкостью, не смешивающейся с водой, но неограниченно смешивающейся с первой органической жидкостью (толуол, бензол и др). На заключительной стадии для облегчения сушки эта жидкость вновь замещается первой органической жидкостью. При последующей сушке некоторое количество незамещенной воды может остаться после испарения органической жидкости и способствовать агрегации. Чтобы этого не произошло, применяют жидкости, образующие с водой азеотропные смеси. Перспективно применение смесей, содержащих органические жидкости с более высокой температурой кипения, чем вода. Аналогичный результат дают правильно подобранные ПАВ. Особенно популярным для получения наночастиц в настоящее время является поливинилпирролидон (ПВП). Очень быстрое замораживание и перевод воды в лед с последующей сублимацией в вакууме также резко снижают поверхностное натяжение и старение. Поверхностное натяжение на границе лед – газ на несколько порядков меньше, чем на границе вода – газ. Процессы химического взаимодействия наночастица – вода также резко замедляются при кристаллизации воды. Проведение процесса в сверхкритических условиях, когда исчезает граница между жидкостью и газом и теряет смысл понятие поверхностного натяжения, замедляет агрегацию и рост частиц, но не препятствует совершенствованию их кристаллографической структуры.

Перспективным для сохранения структуры и наноразмеров является нанесение на их поверхность защитных слоев из водорастворимых полимеров, например из ПВП. Он будет компенсировать химическую активность наночастиц, предохранять их от нежелательного взаимодействия с водой, понижать поверхностное натяжение. На стадии подготовки формовочной массы и формования заготовки полимерная защитная оболочка может играть роль временной технологической связки, а на стадии спекания – удаляться с поверхности наночастицы. Следует отметить, что вода – очень активное вещество и управлять процессом взаимодействия с ней наночастиц весьма сложно.

### **3.7.1. Синтез нанопорошков гетерофазным осаждением из водных растворов**

Серьезные работы по внедрению нанотехнологии в производство керамических материалов проводятся в Белорусском государственном университете [5]. Синтез титаната алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  (тиалит) проведен с применением метода гетерофазного осаждения. В качестве исходных веществ использовали плазмохимический  $\text{TiO}_2$  (размер зерен 60 – 120 нм) и водные растворы  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Повышенная реакционная способность плазмохимического  $\text{TiO}_2$  (в виде модификации анатаза), обусловленная метастабильным фазовым состоянием и высокой дисперсностью, способствовала значительному увеличению выхода тиалита, благодаря влиянию эффекта Хедвала. Гидроксид алюминия, осажденный при  $\text{pH} = 6 - 8$ , при термообработке переходил в аморфный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а затем в  $\gamma$ - и  $\alpha$ -формы, что также способствовало активизации химической реакции при термообработке осажденных смесей. При  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  синтез тиалита на основе совместно осажденных смесей практически заканчивался, а выход этой фазы составлял ~90 %. Благодаря гетерофазности осадков, их фильтрация не вызывала затруднений. Порошки, спеченные при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , использовали для получения тиалитовых керамических материалов. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) этих материалов, полученных полусухим прессованием при давлении 100 МПа и обжиге при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , составил  $5,6 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , прочность на сжатие – 25 – 30 Мпа. При такой технологии не требуется проводить предварительный синтез титаната алюминия и существенно снижается температура обжига керамических материалов.

Что касается муллита, то для его синтеза методом совместного осаждения использовали водные растворы  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Осадок оставался рентгеноаморфным до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и представлял собой смесь гидроксида алюминия и поликремниевой кислоты, то есть в процессе осаждения взаимодействия между ними не происходило. В зависимости от условий получения осажденных смесей при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  возможно образование как муллита, так и силлиманита в качестве промежуточной фазы. Данные рентгенофазового анализа РФА и инфракрасной спектроскопии (ИКС) указывают на интенсивное образование муллита в образцах, обожженных при  $1200 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Получение муллито-

тиалитовых композиций проводили с помощью гетерофазного осаждения титаната алюминия и муллита, при этом осадки получали действием  $\text{NH}_4\text{OH}$  на раствор, содержащий  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и плазмохимический  $\text{TiO}_2$ , а также смешиванием свежесажженных осадков муллитового и тиалитового составов. Рентгенограммы полученных смесей после термообработки при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  фиксировали наличие непрореагировавшего  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза, корунда и незначительного количества муллита. С повышением температуры до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  количество муллита резко возрастало и появлялись пики тиалита. Процесс формирования муллита и тиалита практически завершился при  $1450 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Текстура материалов представляла собой однородный конгломерат спекшихся частиц с порами между ними, а структура была представлена продолговатыми кристаллами муллита и округлыми кристаллами тиалита размером  $1 - 4\text{ мкм}$ . Муллитотиалитовые керамические материалы, полученные методом осаждения, имели следующие свойства: ТКЛР  $(10-12)\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ , прочность на сжатие  $96 - 98\text{ Мпа}$ , водопоглощение  $7 - 9\%$ . Изделия выдерживали 100 теплосмен ( $1100\text{ }^\circ\text{C} - \text{вода}$ ). При синтезе алюмомагниевого шпинели ( $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) из совместно осажденных гидроксидов магния (II) и алюминия (III) взаимодействие между ними происходило на стадии осаждения с образованием кристаллогидрата состава  $\text{Mg}_5\text{Al}_4\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ . Пиков, принадлежащих индивидуальным гидроксидам или оксидам магния (II) и алюминия (III), не было обнаружено. С повышением температуры обжига до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдали увеличение интенсивности пиков шпинели.

### **3.7.2. Производство наноразмерных порошков $\text{ZrO}_2$ осаждением и быстрым экстрагированием**

В китайском университете Tsinghua [78] для получения ультразернистых керамических порошков разработали новый способ, при котором высокогидрофильные осадки гидроксида эффективно и быстро экстрагировали из водного раствора. Этим способом получили наноразмерные порошки  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного 8 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (8YSZ). В полученных порошках средний размер частиц кубической модификации составил  $20 - 30\text{ нм}$ . Результаты испытаний показали, что разработанный способ является перспективным для синтеза ульт-

разернистых керамических порошков. На рис. 3.87 – 3.89 приведены схемы процесса, результаты ИК-спектроскопии комбинационного рассеяния света, микрофотографии порошков.

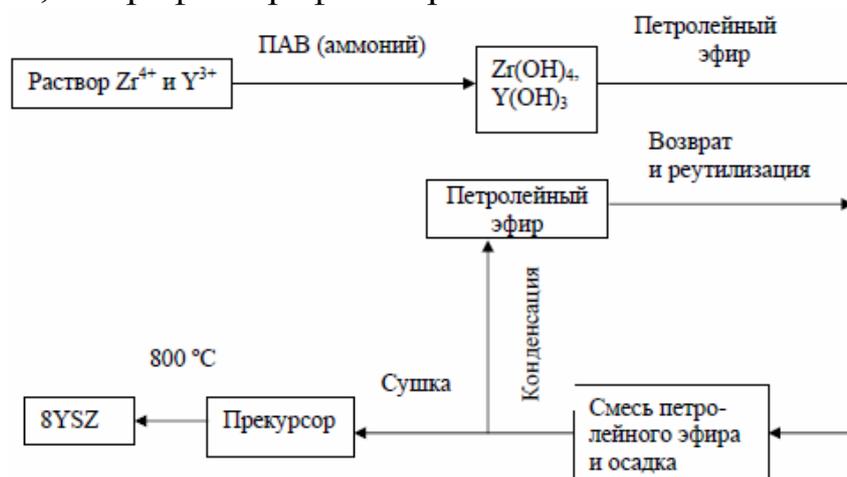


Рис. 3.87. Схема получения наноразмерных нанопорошков

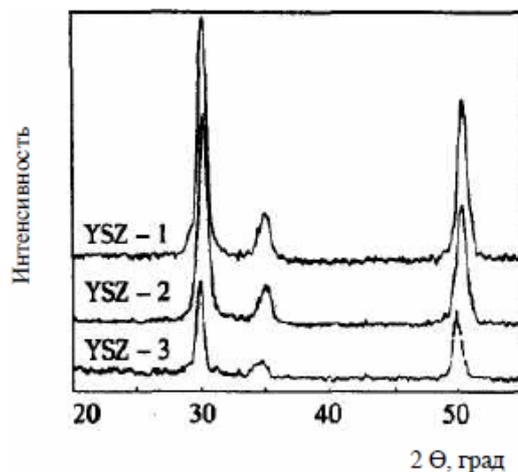


Рис. 3.88. ИК-спектроскопия YSZ, полученного с помощью LAS (YSZ-1), SPAN80 (YSZ-2) и без введения ПАВ (YSZ-3)

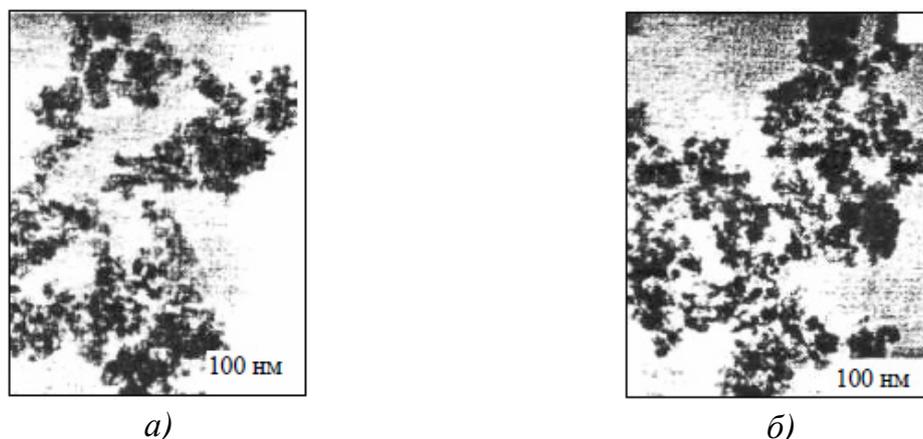


Рис. 3.89. Микрография порошков 8YSZ, полученных при использовании ПАВ: а – LAS; б – SPAN80

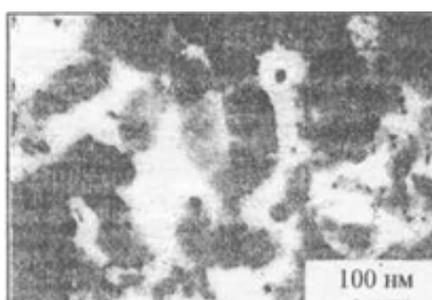
### 3.7.3. Получение и свойства нанопорошка иттрий-железистого граната (YIG)

В Юго-Западном университете Jiatong (Китай) [79] методом соосаждения получили нанометрический порошок YIG с добавкой Се. В табл. 3.11 показаны результаты осаждения при различных величинах рН, а на рис. 3.90 – результаты ТЕМ порошков Се:YIG, получаемых при различных условиях.

Таблица 3.11

Параметры осаждения при различных величинах рН

Величины рН	Скорость осаждения	Остаточные ионы в водном растворе (Na <sub>2</sub> S)
7–8	Медленная	Незначительное количество
8–9	Средняя	Достаточное количество
9–10	Очень медленная	Достаточное количество



а)



б)

Рис. 3.90. Результаты просвечивающей электронной микроскопии порошков Се: YIG, полученных при различных условиях: а – обычные процессы с осаждением без контроля рН; б – введение осадителя по каплям в раствор смеси при рН = 8,5

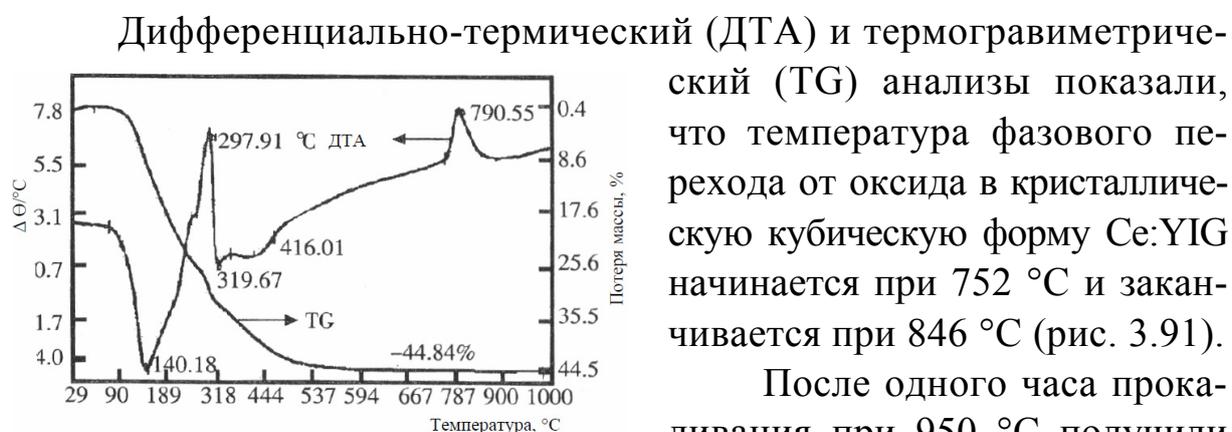


Рис. 3.91. Кривые ТГ-ДАТ порошка Се:YIG

фаз в процессе спекания не было обнаружено, однако на кривых рентгеновской дифракции были отмечены пики, характерные для непрореагировавшего  $\text{CeO}_2$ . На рис. 3.92 и 3.93 приведены данные рентгеновской дифракции порошков соответственно при различных температурах прокаливания и при прокаливании при температуре  $950^\circ\text{C}$ .

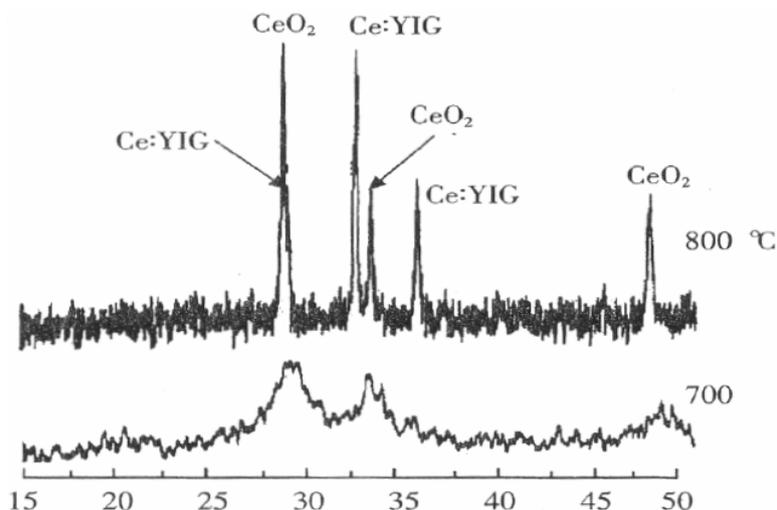


Рис. 3.92. Результаты рентгеновской дифракции порошков  $\text{Ce:YIG}$  при различных температурах прокаливания

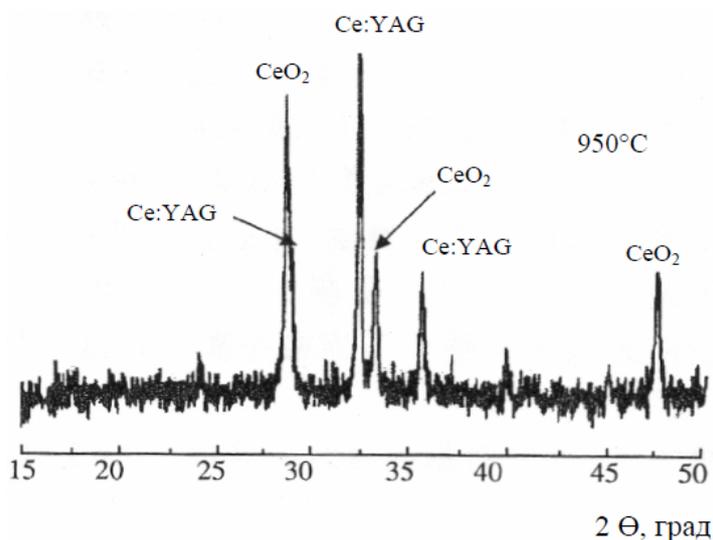


Рис. 3.93. Результаты рентгеновской дифракции порошков  $\text{Ce:YIG}$ , прокаленных при  $950^\circ\text{C}$

Величина магнитного насыщения порошка изменялась в процессе спекания, достигая значения  $17,01 (\text{A}\cdot\text{m}^2)/\text{кг}$  при  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 3.94, табл. 3.12).

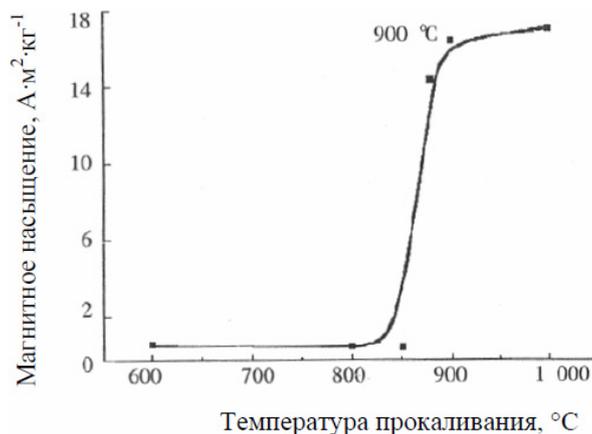


Рис. 3.94. Зависимость магнитного насыщения от температуры отжига

Таблица 3.12

Магнитное насыщение частиц Ce:YIG при различных температурах спекания

Температура, °С	600	800	850	880	900	1000
Магнитное насыщение, (A·м <sup>2</sup> )/кг	0,54	0,37	0,38	14,36	16,43	17,01

### 3.7.4. Синтез наночастиц BaTiO<sub>3</sub>

В университете г. Генуи (Италия) [80] исследовали особенности синтеза наночастиц BaTiO<sub>3</sub> методом осаждения из водных растворов. Титанат бария является хорошо известной сегнетоэлектрической и пьезоэлектрической керамикой, которая благодаря высокой диэлектрической проницаемости (1000 – 5000 в зависимости от размера зерен) в основном используется в качестве диэлектрика в многослойных керамических конденсаторах (MLLC). Последние достижения в микроэлектронике способствовали миниатюризации MLLC. Повышенная емкость при малых габаритах требует уменьшения толщины керамических слоев до 2 – 3 мкм и увеличения их активных слоев до 200 – 400 шт., а это достигается только в случае получения однородных зерен размером 200 – 300 нм или кристаллических материалов, или прекурсоров геля в качестве источника титана, а также необходимости последующих операций. Реализация прямого непрерывного способа получения ускоряется при использовании растворов, при этом размер осаждающихся из раствора частиц зависит от относительной скорости образования зародышей кристаллитов и их роста.

Оба эти фактора очень чувствительны к температуре, концентрации и условиям смешивания. На скорость роста наночастиц оказывала влияние и агломерация кристаллитов. Тщательный контроль кинетических параметров позволяет синтезировать частицы с требуемой формой и размерами от микро- до нанометрических [33].

За последнее время повысился интерес к получению титаната Ва методом его прямого осаждения в водных или в смесях растворов  $\text{H}_2\text{O}$ /органика при температурах ниже  $100\text{ }^\circ\text{C}$  и при обычном давлении с использованием растворов органометаллических соединений [81] или неорганических соединений [82]. Достоинство способа заключается в том, что в этом случае избегают предварительного получения прекурсоров твердых, аморфных или кристаллических материалов или прекурсоров геля в качестве источника Ti, а также необходимости последующих операций [83, 84]. Основные термодинамические расчеты гидротермального синтеза  $\text{BaTiO}_3$  и других перовскитов были изложены в работе [85]. Расчеты показали, что титанат Ва может быть получен при температуре менее  $100\text{ }^\circ\text{C}$  даже без применения внешнего давления. Величины pH и парциального давления  $\text{CO}_2$  – основные термодинамические параметры, при этом растворимость титаната Ва сильно зависела от pH, а понижение температуры сдвигало кривые растворимости в сторону более высоких значений pH, поэтому осаждение кристаллов титаната Ва можно проводить в сильно щелочном растворе, содержащем гидроксид Na по реакции:

$$\begin{aligned} & \text{раствор аммиака (pH = 10,0) + BaCl}_2(\text{водн.}) + \text{TiCl}_4(\text{водн.}) + \\ & + 4\text{NaOH}(\text{водн.}) \rightarrow \text{BaTiO}_3(\text{тверд.}) + 4\text{NaCl}(\text{водн.}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{жидк.}), \end{aligned}$$

где (жидк.) – обозначает соль, растворенную в водном растворе.

Когда  $\text{TiCl}_4$  растворялся в  $\text{H}_2\text{O}$ , то в процессе реакций гидролиза и конденсации, в зависимости от pH и концентрации раствора, происходило образование комплексов гидроксид-Тi (IV) или полианионов Ti (IV). В работе [55] установили, что реакция значительно ускорялась при температуре  $\geq 80\text{ }^\circ\text{C}$  и концентрации катиона  $> 0,1$  моль/л, что приводило к быстрому выпадению белых кристаллов  $\text{VtiO}_3$ . Эксперименты по осаждению проводили в сосудах емкостью 500 мл, используя  $\sim 250$  мл водных растворов  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Эксперименты проводили при  $82$  и  $92\text{ }^\circ\text{C}$ , при этом концентрации растворов Ва и Cl изменяли в ин-

тервале 0,046 – 0,73. Верхний предел концентрации определялся растворимостью  $\text{BaCl}_2$ . В работе всегда использовали избыток Ba по сравнению с стехиометрическим количеством. В основном отношение  $[\text{BaCl}_2]/[\text{TiCl}_4]$  составило 1,11 при постоянной концентрации Ti, равной 0,078 моль/л. Сразу после приготовления раствор катиона 20 с тщательно смешивали с таким же объемом раствора NaOH до получения вязкой суспензии геля, обогащенной Ti. После перемешивания сосуд закрывали, помещали в термостат с последующей выдержкой при температуре реакций. При смешивании в термостате наблюдали четкое образование белых кристаллов порошка  $\text{BaTiO}_3$ . В конце реакции величина pH составила  $\sim 14,0$ .

После реакции плавающую сверху часть отделяли центрифугированием и титровали. Порошок суспензии промывали до исчезновения ионов хлорида. Высокая величина pH, обусловленная наличием аммиака, сильно снижала выщелачивание ионов Ba с поверхности частиц  $\text{BaTiO}_3$ .

Полученный порошок после сушки при температуре заморозания и диспергирования в ацетоне исследовали сканирующей электронной микроскопией.

Во всех экспериментах мольное отношение Ba/Ti в геле, полученном после смешивания раствора катиона с раствором NaOH при обычной температуре, составляло  $0,60 \pm 0,05$ , при этом  $\sim 50\%$  исходных ионов Ba находилось в водной фазе и отношение ионов Ba в растворе к количеству ионов Ba в геле было практически постоянным. Кристаллизация  $\text{BaTiO}_3$  происходила менее, чем за 20 мин при  $C \geq 0,1$  моль/л. Однако при  $C \leq 0,07$  моль/л при  $82^\circ\text{C}$  и  $C \leq 0,06$  моль/л при  $92^\circ\text{C}$  завершения кристаллизации не происходило даже после 24 ч смешивания.

Результаты рентгеновской дифракции (рис. 3.95) свежесажденных порошков показывают на отсутствие различий между разными образцами.

Все свежеполученные после гидротермальной обработки порошки обладали обычной псевдокубической структурой кристаллов без признаков наличия тетрагональной фазы. Однако в случае частиц, полученных при пониженных концентрациях, результаты рент-

геновской дифракции показали, что тетрагональной фазы было значительно больше, чем кубической. Нормальная тетрагональная структура  $\text{BaTiO}_3$  восстанавливалась только после прокаливания при температуре  $\geq 1100^\circ\text{C}$ , что обусловлено крупными размерами частиц и влиянием гидроксильных групп из решетки перовскита. Некоторые образцы морфологии только что осажденных порошков показаны на рис. 3.96.

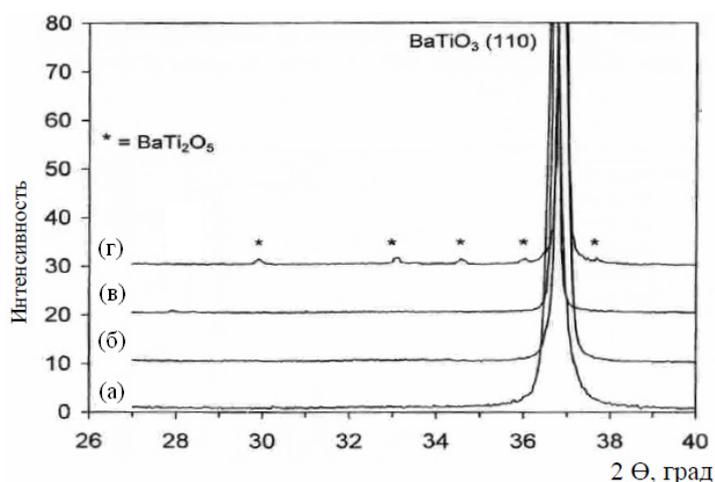


Рис. 3.95. Результаты рентгенографии порошков  $\text{BaTiO}_3$ , синтезированных при  $82^\circ\text{C}$  из водных растворов с различной концентрацией  $\text{BaCl}_2$  и  $R=1,11$ : а –  $0,73$  моль/л сразу после осаждения; б –  $0,73$  моль/л, прокаленных 6 ч при  $950^\circ\text{C}$ ; в –  $0,07$  моль/л сразу после осаждения; г –  $0,07$  моль/л, прокаленных 6 ч при  $950^\circ\text{C}$ . Звездочки означают пики фазы  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ .

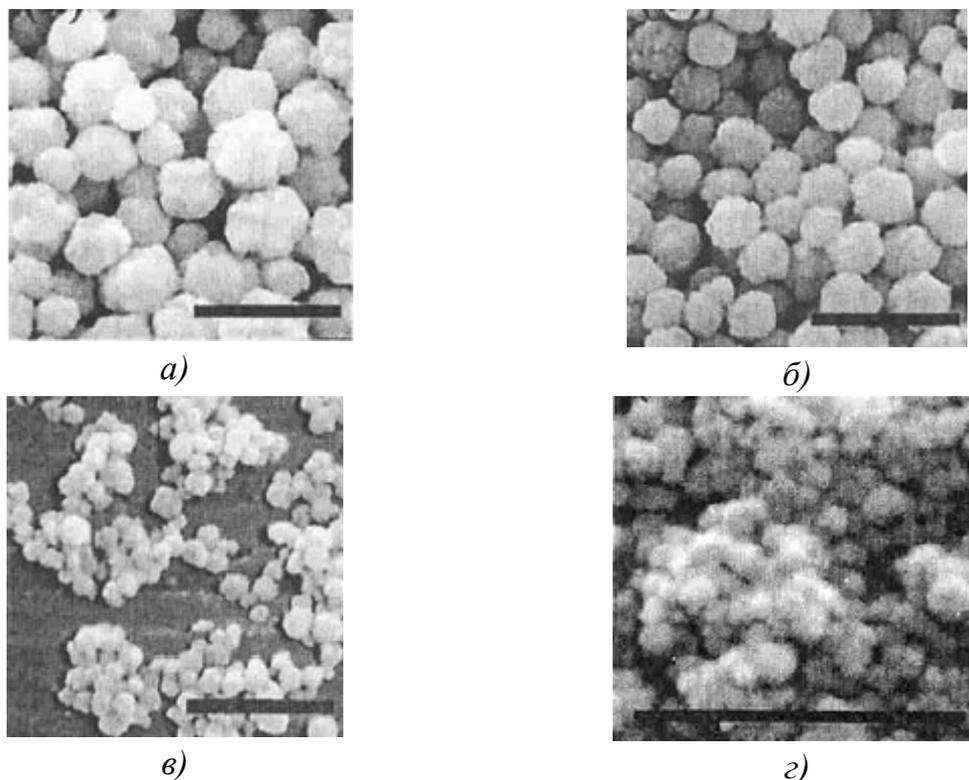


Рис. 3.96. Морфология частиц  $\text{BaTiO}_3$ , осажденных при  $92^\circ\text{C}$  из водных растворов  $\text{BaCl}_2$  различных концентраций (моль/л) и  $R = 1,11$ ; а –  $0,081$ ; б –  $0,117$ ; в –  $0,373$ ; г –  $0,73$  (масштабная черная линия соответствует  $10\ \mu\text{м}$ )

Частицы, соответствующие стехиометрическим порошкам, имели практически сферическую форму, а частицы, соответствующие нестехиометрическим порошкам, имели тенденцию образовывать дендритоподобную морфологию, как показано на рис. 3.97.

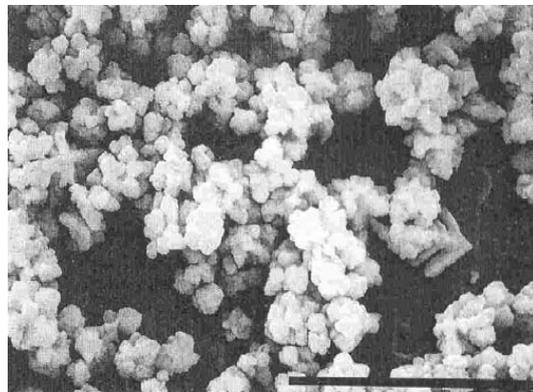


Рис. 3.97. Морфология частиц  $BaTiO_3$ , осажденных при  $92\text{ }^\circ\text{C}$  из водных растворов  $BaCl_2$  концентрации  $0,045\text{ моль/л}$  и  $R=1,11$  (масштабная черная линия соответствует  $10\text{ мкм}$ )

Поскольку дендритные частицы были в основном равноосны, их диаметр и являлся размером частиц. Вариации среднего размера частиц ( $d_{50}$ ) при обеих исследованных температурах показаны на зависимости  $\log$  диаметра частиц –  $\log C$  (рис. 3.98).

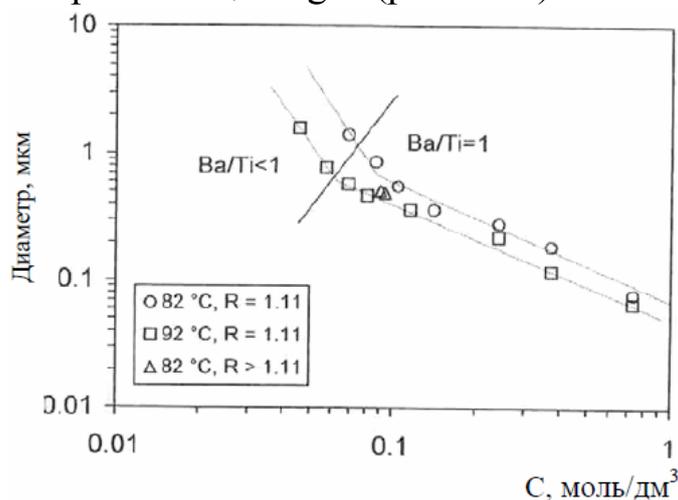


Рис. 3.98. Средний диаметр частиц осажденного  $BaTiO_3$  как функция концентрации  $Ba(C)$  в растворе хлорида. Область, отмеченная как  $Ba/Ti=1$  соответствует стехиометрическим порошкам, а как  $Ba/Ti<1$  – порошкам, обогащенным титаном

При  $C \geq 0,1$  моль/л поведение кривых очень сходно. Снижение концентрации приводило к последовательному увеличению размера частиц. Частицы, полученные при  $82\text{ }^\circ\text{C}$ , в среднем были примерно в 1,5 раза больше, чем у частиц, полученных при  $92\text{ }^\circ\text{C}$ . При более низких концентрациях изменение размера частиц в зависимости от концентрации носило более крутой характер наклона кривых.

Увеличение концентрации на порядок от  $0,07 - 0,09$  моль/л до  $0,73$  моль/л (для практически стехиометрических составов) приводило к снижению на порядок среднего размера частиц (с  $600$  до  $65$  нм при  $92\text{ }^\circ\text{C}$  и с  $900$  до  $80$  нм при  $82\text{ }^\circ\text{C}$ ). На рис. 3.98 показано также и влияние  $R$  на размер частиц порошков, полученных при  $82\text{ }^\circ\text{C}$  при постоянной концентрации  $T_i$ , равной  $0,078$  моль/л. Увеличение  $R$  с  $1,11$  до  $1,2$  приводило к снижению размера частиц с  $840$  до  $490$  нм. Отношение  $V_a/T_i$  в растворе хлорида оказывало значительное влияние на кинетику реакций. При величине  $R=1,2$  осаждение заканчивалось ~ за  $10$  мин, а при величине  $R=1,11$  оно возрастало до  $2$  ч.

Характер распределения частиц порошков по размерам, полученным при  $82\text{ }^\circ\text{C}$  и  $R=1,11$ , показан на рис. 3.99.

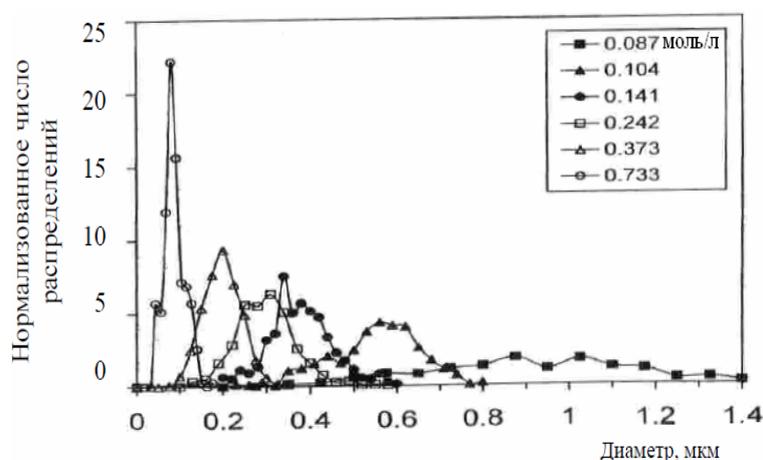


Рис. 3.99. Распределение частиц по размерам порошков  $VaTiO_3$ , осажденных при  $82\text{ }^\circ\text{C}$  из водных растворов различных концентраций  $VaCl_2$  при  $R=1,1$  (все распределения имеют одинаковую площадь)

Распределение частиц по размерам порошков стехиометрического состава значительно более узкое, что подтверждается сканирующей электронной микроскопией (рис. 3.100). Для всех порошков, синтезированных при обеих температурах, интервал распределения, определенный как  $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$ , составил  $0,6 \pm 0,1$ . Для порошков, обогащен-

ных Ti, интервал возрастал до 0,9 – 1,2. По данным низкотемпературной адсорбции азота эквивалентный диаметр частиц снижался до 200 – 300 нм при низкой концентрации и до 30 – 40 нм при высокой концентрации. Размер частиц, полученных низкотемпературной адсорбцией азота, сопоставим с результатом замера диаметра частиц рентгеновской дифракцией.

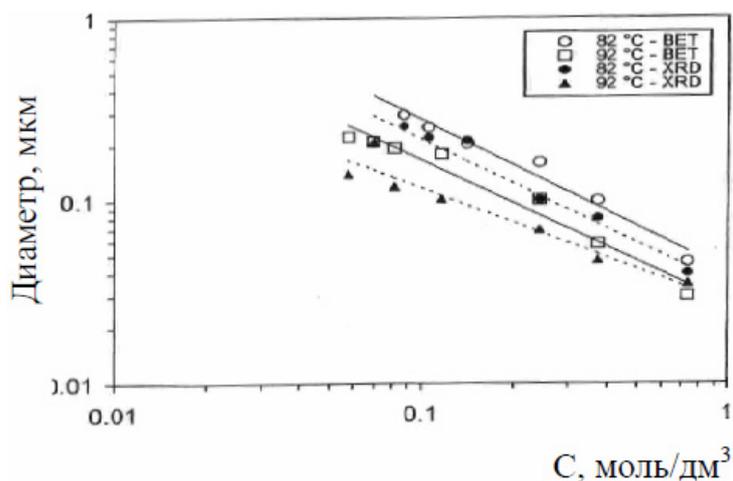


Рис. 3.100. Эквивалентный размер кристаллитов по BET XRD осажденных порошков  $BaTiO_3$  как функция концентрации бария в растворе хлорида,  $R=1,11$  (сплошные линии – данные BET, пунктирные – данные XRD)

Среднее значение отношения  $d_{(BET)}/d_{(XRD)}$  оказалось равным  $1,3 \pm 0,3$ , то есть размер кристаллов, полученных рентгеновской дифракцией, был незначительно меньше, чем определенный низкотемпературной адсорбцией азота.

### 3.7.5. Новый способ получения нанокристаллического порошка цирконат-титаната свинца

Цирконат-титаната Pb (PZT) – один из широко известных пьезо-керамических материалов с прекрасными свойствами, который повсеместно используется в качестве ультразвуковых передатчиков, гидрофонов, сенсоров, актюаторов, электрических резонаторов и волновых фильтров. В Вашингтонском университете США [86] разработали новый способ получения нанокристаллических мезопористых порошков PZT перовскитового типа из водных растворов ионов металлов Pb, Zr

и Ti, используя сахарозу (тростниковый сахар) в качестве темплаты. В процессе прохождения сложных процессов образования материала сахароза ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) сохраняла в растворе ионы металлов. В данной работе сахароза являлась полимерной матрицей для ионов металла. Дегидратация и термическое разложение массы металл/сахароза приводило к образованию большого количества газообразных продуктов, способствующих получению пористости и высокой удельной поверхности конечного продукта. Размер частиц синтезированного порошка составил 50 – 60 нм при средней удельной поверхности 20 – 25 м<sup>2</sup>/г. На рис. 3.101 и 3.102 приведены кривые термогравиметрического анализа (TG) и данные дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), а также данные рентгеновской дифракции (XRD) по образованию перовскитовой фазы.

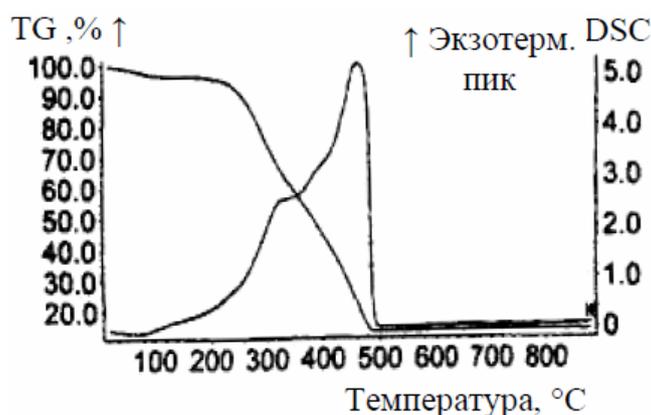


Рис. 3.101. Результаты TG и DSC синтезированных порошков цирконат-титаната Pb

Из рис. 3.101 следует, что в интервале 200 – 485 °C потеря массы составила 85 % за счет удаления углерода, а кривые DSC в этом же интервале показывают большой экзотермический пик, обусловленный удалением углерода. Прокаливание сухих масс при повышенных температурах приводило к образованию нанокристаллического порошка PZT. Результаты XRD порошков PZT, прокаленных при 450 °C, приведены на рис. 3.102, а, который подтверждает образование чистой фазы перовскита PZT. Рис. 3.107, б показывает синтезированный порошок PZT со средним размером частиц 50 – 60 нм с мезопористой морфологией. Отношение длины частиц к их диаметру составляет практически единицу, что позволило достичь высокой плотности при спекании.

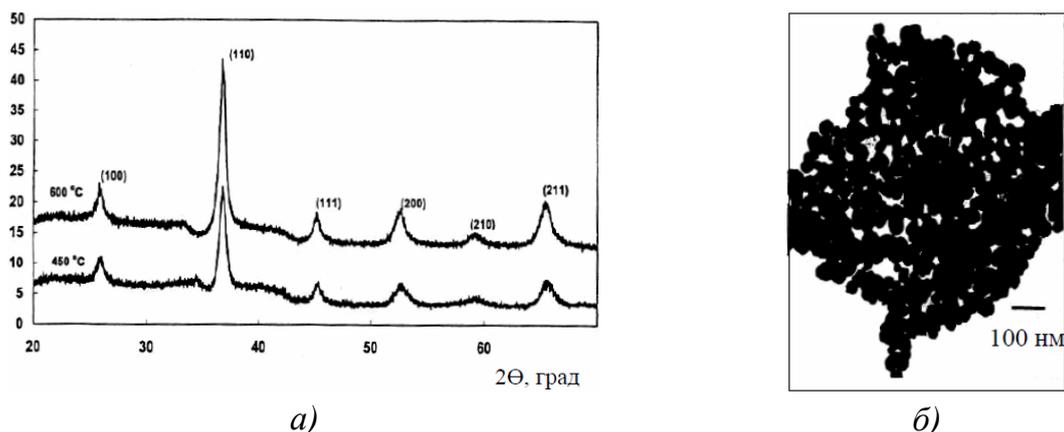


Рис. 3.102. Результаты XRD порошков PZT, прокаленных при 450 °С: а – результаты рентгеновской дифракции (XRD), показывающие образование перовскитовой фазы порошков, нагретых на пластине при 450 °С и прокаленных при 600 °С; б – данные просвечивающей электронной микроскопии (TEM) синтезированных порошков PZT с отношением PZT/сукроза 1:40, нагретых на горячей пластине 20 мин с последующим 15 мин прокаливанием при 500 °С

На рис. 3.103 показано влияние отношения PZT/сукроза на удельную площадь поверхности, а на рис. 3.104 – влияние температуры прокаливания на площадь удельной поверхности нанопорошков.

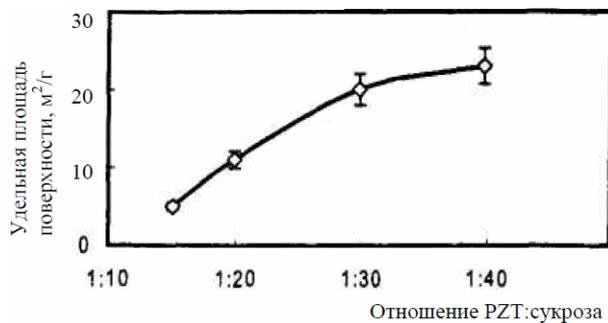


Рис. 3.103. Влияние отношения PZT/сукроза на удельную площадь поверхности полученных частиц

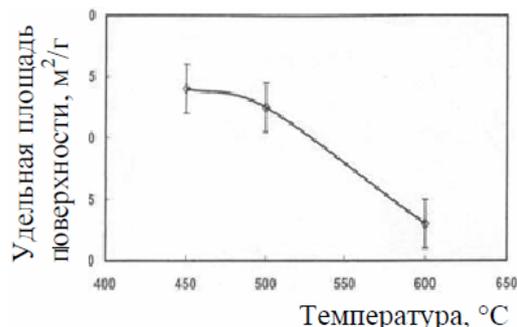


Рис. 3.104. Влияние температуры прокаливания на удельную площадь поверхности

### 3.7.6. Синтез в водной среде наноразмерного $ZrO_2$ , стабилизированного тетрагональным $Y_2O_3$ , с использованием лигандов металлов

В Пенсильванском государственном университете (США) [87] исследовали возможность получения в водных суспензиях хорошо диспергированного наноразмерного порошка  $ZrO_2$ , стабилизированного

тетрагональным  $Y_2O_3$  (Y-TZP). Порошок получали осаждением из гомогенных растворов при 200 °С при гидротермальных условиях с использованием комплекснообразующих реагентов, химическая структура которых приведена на рис. 3.105, где Citric Acid – лимонная кислота, EDTA – этилендиаминтетрауксусная кислота, Bicine и DL-Lactic Acid – молочная кислота.

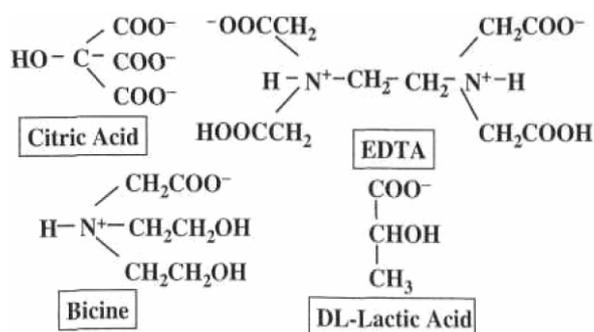


Рис. 3.105. Имиическая структура четырех комплексообразующих реагентов, используемых в данной работе

На рис. 3.106 представлена микрография синтезированного порошка Y-TZP, а на рис. 3.107 показаны результаты фазового анализа порошка, полученного методом XRD и ИК-спектроскопией с комбинационным рассеянием света.

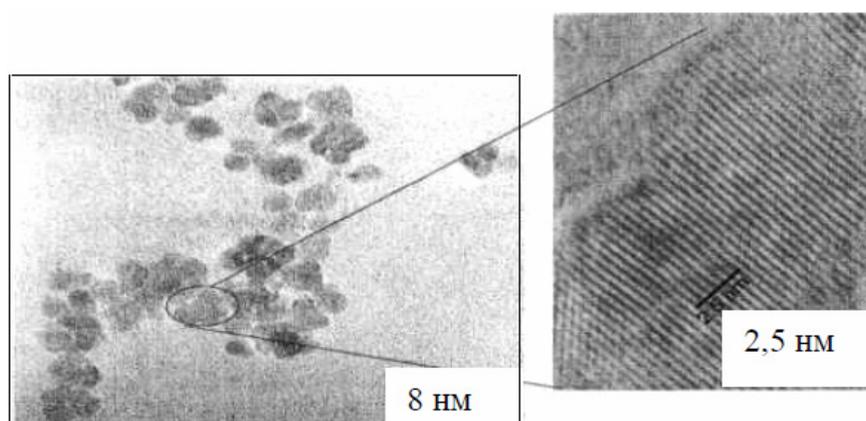


Рис. 3.106. Микрография высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии синтезированного 1,7Y-TZP

Микрография синтезированного 1,7Y-TZP получена высокоразрешающей электронной микроскопией в результате 8 ч гидротермальной обработки при 200 °С с рН раствора, равного 13,0. Рентгеновская дифракция подтвердила кристаллический характер полученных нанокристаллитов.

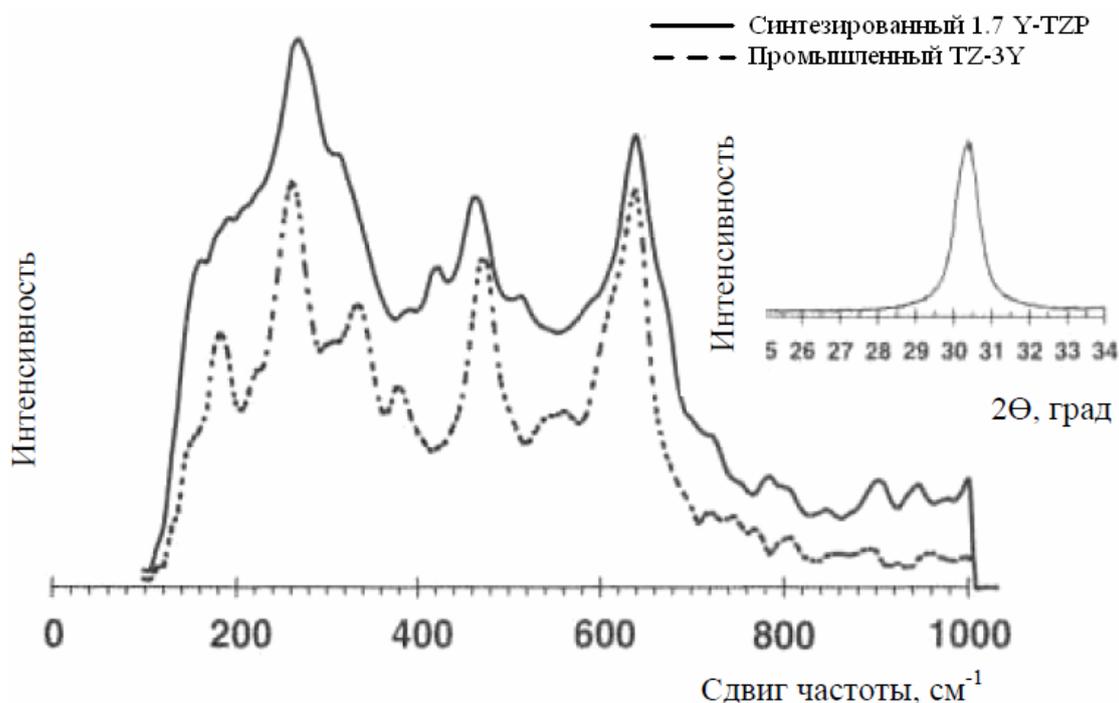


Рис. 3.107. ИК-спектроскопия синтезированного 1,7Y-TZP и промышленного порошка TZ-3Y

ИК-спектроскопия показала, что промышленный порошок, содержащий до 19 ат. % моноклинной фазы, показал три значительных моноклинных пика при сдвиге частоты 180, 380 и 560 см<sup>-1</sup>, которые практически отсутствуют в исследованном образце.

### 3.7.7. Получение методом Печчини нанопорошков $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$

В институте материаловедения Великобритании [88] нанопорошки  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  (NKN) синтезировали из прекурсоров нитрата натрия ( $\text{NaNO}_3$ ), нитрата калия ( $\text{KNO}_3$ ), аммониевого гидрата оксалата ниобия ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_9$ ), лимонной кислоты [ $\text{HO}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ] и этиленгликоля ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ). Схема синтеза нанопорошка и результаты испытаний приведены на рис. 3.108 – 3.114.

По результатам испытаний установили, что полученные порошки хорошо закристаллизованы и соответствуют псевдокубической системе. Нет доказательства наличия вторичных фаз, однако некоторое количество (несколько %) материала представляло собой аморфные образования. В среднем размер частиц порошка составил 50 – 150 нм, но частицы в основном агломерированы.

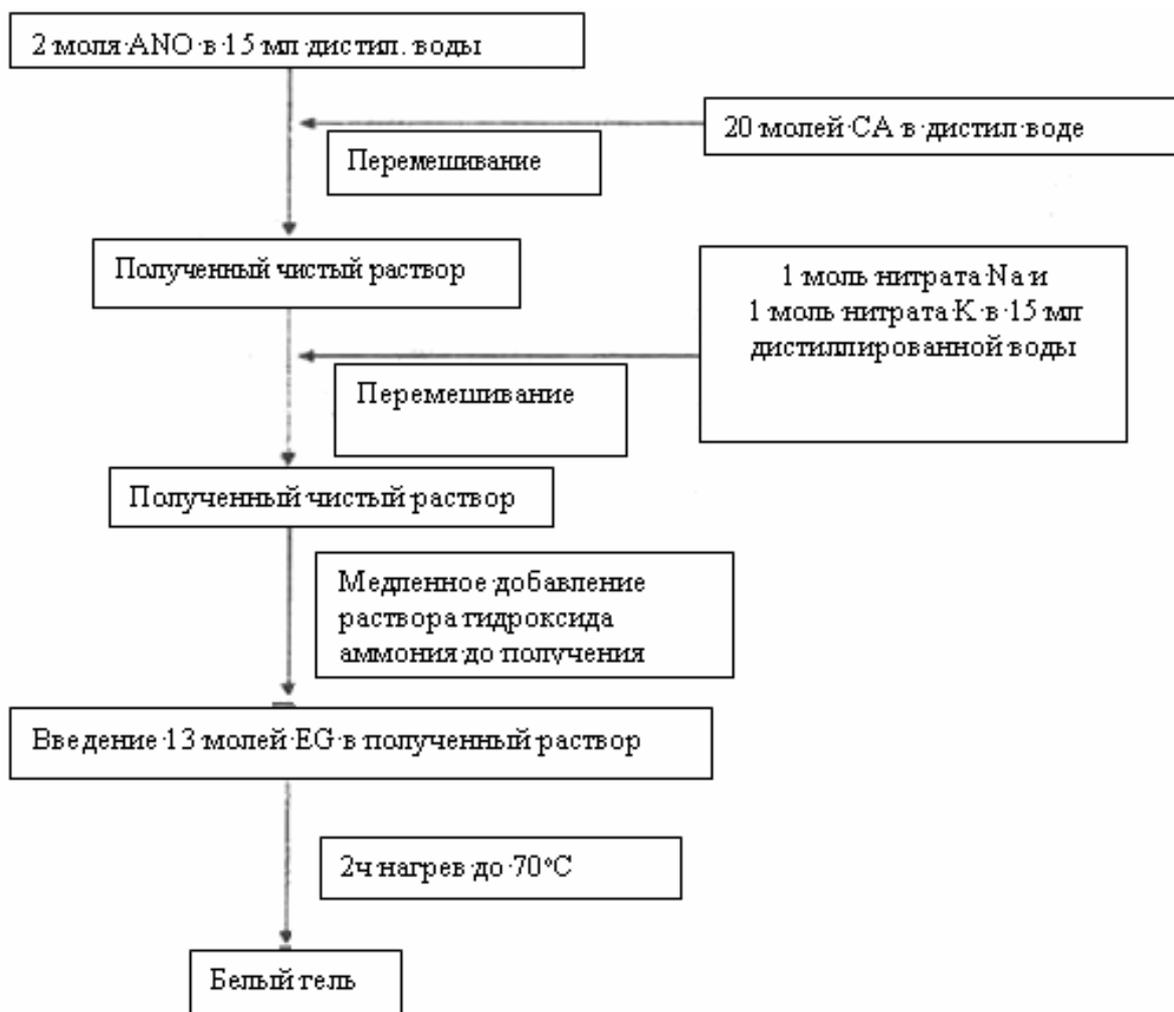


Рис. 3.108. Схема получения прекурсора  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ ; ANO,  $(C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O)$ ; СА,  $[НОС(СООН)(СН_2СООН)_2]$ ; EG,  $(НОСН_2СН_2ОН)$

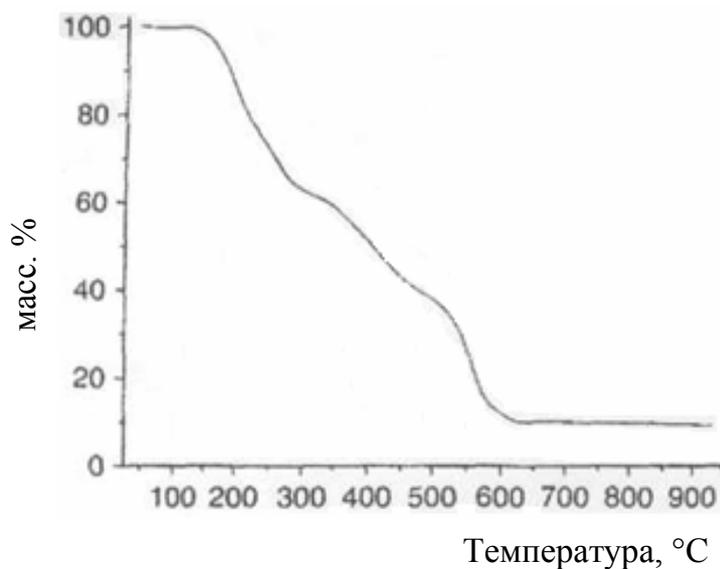


Рис. 3.109. Термогравиметрический анализ прекурсора геля  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$

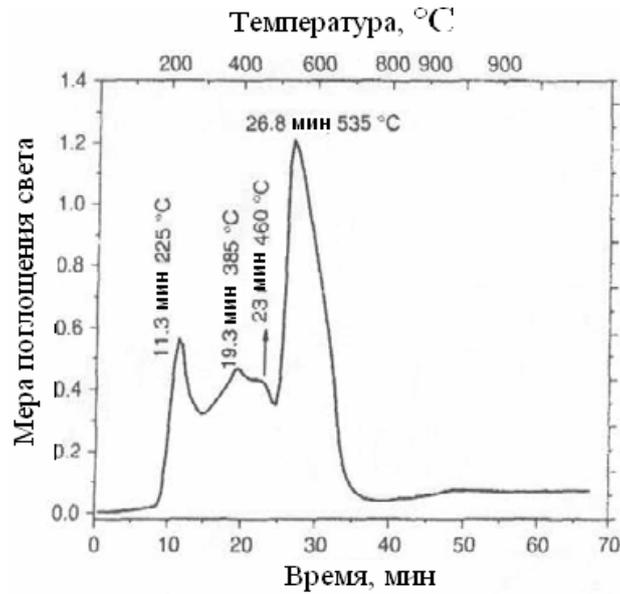
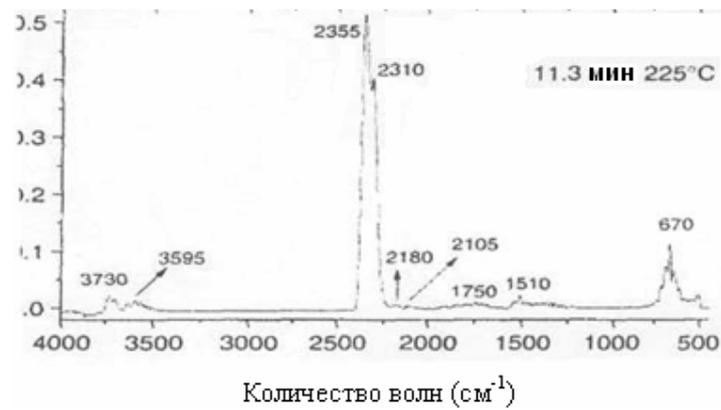
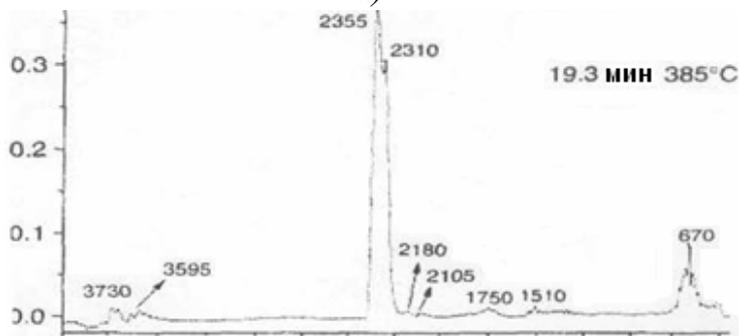


Рис. 3.110. Зависимость абсорбции газов от времени и температуры. Мера поглощения света – десятичный логарифм отношения интенсивности падающего и пропущенного света

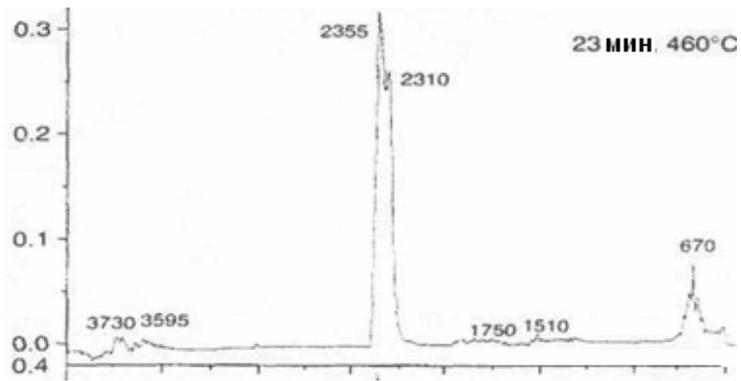


а)

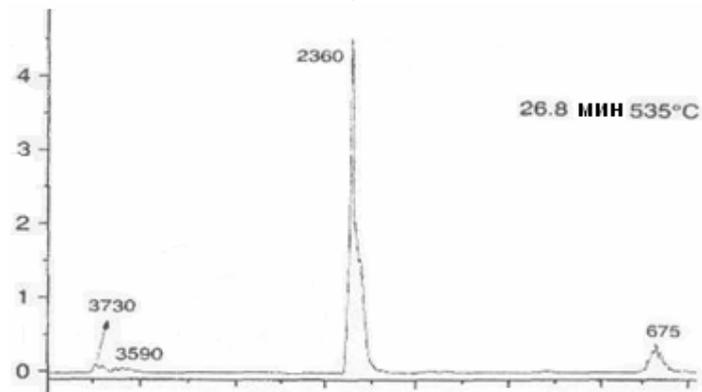


б)

Рис. 3.111. Спектры газов, выходящих из прекурсора геля  $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$  за время и температуры, соответствующие пикам температур на рис. 3.110: а – 225 °C, б – 385 °C, в – 460 °C и г – 535 °C



в)



г)

Рис. 3.111. Окончание

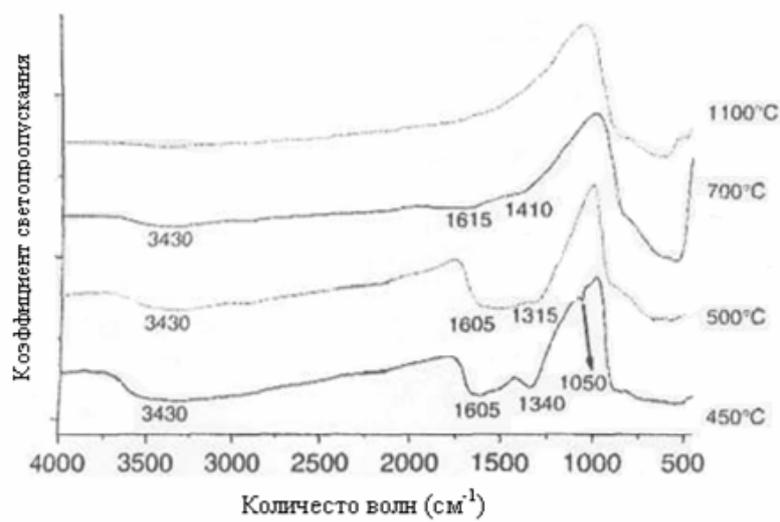


Рис. 3.112. Результаты ИК-спектров с Фурье-преобразованием порошков, полученных при 450 – 1100 °С

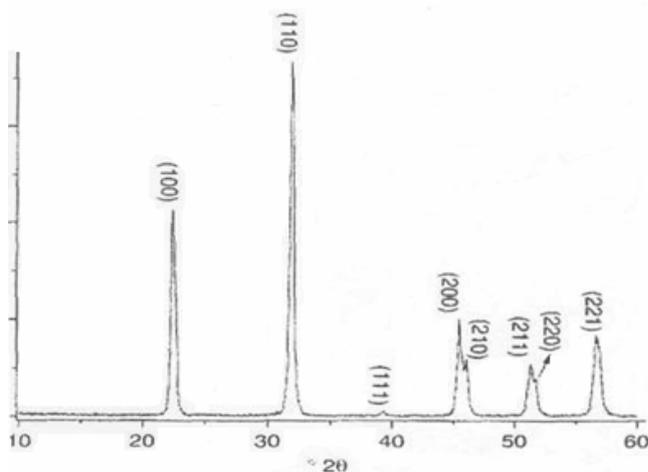


Рис. 3.113. Результаты XRD порошков, полученных при 700 °С

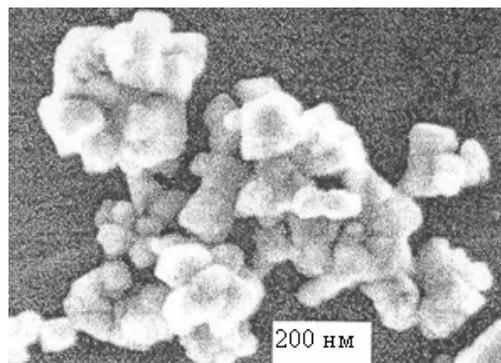


Рис. 3.114. Результаты SEM порошков, полученных при 700 °С

### 3.8. Осаждение в неводной среде

Проведение осаждения в неводных органических средах замедляет процессы старения, в первую очередь рост частиц и агрегацию [8]. Это весьма привлекательно для получения наночастиц. В этом случае положительным оказывается то, что большинство неорганических солей слабо растворимы в органических растворителях. Это дополнительно уменьшает вероятность агрегации, хотя и понижает производительность реактора. Как и при получении частиц в водной среде, можно использовать не только образование новой фазы, но и растворение более крупных частиц до достижения наноразмеров. Так, порошки  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{S}_4$  и  $\text{MgS}$  с размером частиц менее 1 мкм получали при взаимодействии соответственно диэтилцинка, триэтилалюминия и диэтилмагния с  $\text{H}_2\text{S}$  в растворе толуола. При взаимодействии жидкого аммиака при пониженных температурах с  $\text{SiCl}_4$  образуется осадок имида кремния –  $\text{Si}(\text{NH})_2$ . При дальнейшей термообработке имид может переходить в нитрид кремния.

К этому же методу можно отнести осаждение в микроэмульсиях, создаваемых в смесях несмешивающихся водных и неводных растворов. При этом часто используют ПАВ. При необходимости таким способом можно получать наночастицы, покрытые слоем органических молекул. Так, для синтеза покрытых наночастиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  использовали водный раствор  $\text{FeCl}_2$  концентрацией 0,01 моль/л, додецил-бензол-

сульфонат натрия (ДБС) и бензол. Микроэмульсию получали при интенсивном перемешивании жидкостей, затем добавляли NaOH для осаждения в органической среде наночастиц гидроксида железа, покрытых слоем ДБС. На дефлегматоре бензол замещали на толуол и после термообработки при 110 – 140 °С в течение 1 – 3 ч получали красный золь покрытых ДБС наночастиц  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в толуоле. Средний размер частиц по данным просвечивающего электронного микроскопа составлял 2,1 нм.

Недостатком метода является трудность подбора дешевых, доступных и экологически чистых исходных веществ и растворителей. При термообработке в нанопорошок могут попадать примеси углерода из растворителя, что будет влиять на химические свойства наночастиц и диффузионные процессы при спекании нанокерамики. Несмотря на это, осаждение в неводных органических средах очень перспективно для получения наночастиц. Особенно важно то, что из гидроксидов в процессе их старения и образования связей М–О–М можно сразу получать наночастицы оксидов. При этом отпадает необходимость специальной термообработки для перевода гидроксида в оксид, во время которой частицы могут вырасти за наноразмеры. В процессе получения наночастиц на их поверхность достаточно легко нанести защитный слой из органического полимера. Неводные растворители обычно достаточно летучи, и их можно удалить при комнатной температуре.

### **3.8.1. Синтез нанокристаллических порошков Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и YAG**

Иттрий-алюминиевый гранат (YAG) – вид сложных оксидов – получается в результате реакции Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Его химическая формула соответствует Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Обычным способом прозрачный поликристаллический YAG получают при высоких температурах спекания (>1700 °С) и времени спекания >10 ч твердо-фазовым реакционным способом, в связи с чем стоимость такой керамики очень высока. В Юинанском университета (Китай) [89] разработали новый способ получения высокотемпературного порошка Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием смеси порошка с порошком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для получения прозрачной керамики (~4600 °С). По-

рошки  $Y_2O_3$  получали при различных условиях: по методам YNA и YNAS, где YNA означает, что порошок  $Y_2O_3$  получали, используя нитрат иттрия в качестве маточной соли, а водный аммоний осаждающего раствора YNAS означает, что порошок  $Y_2O_3$  получали из маточной соли нитрата иттрия водного аммония в качестве осаждающего раствора с добавлением 0,5 % сульфата аммония. На рис. 3.115 приведена электронная микрография прекурсоров, полученных различными способами. На рис. 3.116 показаны результаты дифференциально-термического анализа прекурсора, а на рис. 3.117 – микрографии порошков  $Y_2O_3$ , полученных различными способами. На рис. 3.118 показаны кривые рентгеновской дифракции прекурсоров и результаты их прокаливания.

Полученную смесь порошков  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  прокаливали, синтезированные компакты прессовали и спекали в вакууме при  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  до получения прозрачной керамики. Спеченный прозрачный YAG показал однородную микроструктуру с величиной светопропускания 45 % в видимой области спектра и 70 % в области ИК-спектра. На рис. 3.119 – 3.121 показаны зависимости относительной плотности YAG от температуры спекания, микрофотографии полированных и протравленных поверхностей YAG и спектры оптического светопропускания монокристаллов YAG и поликристаллической керамики YAG.

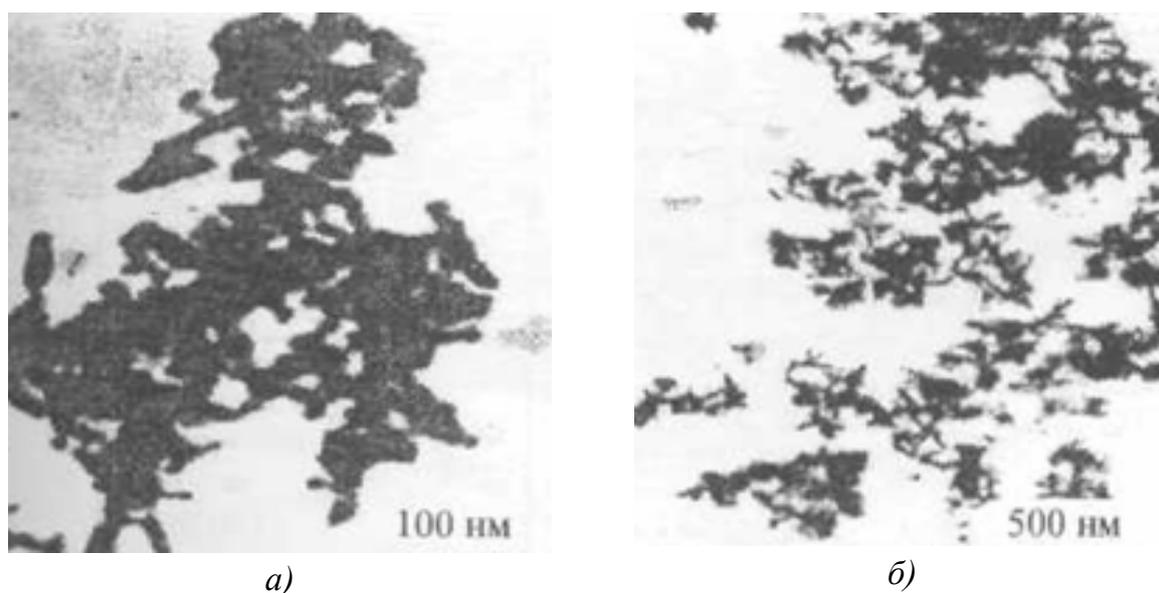


Рис. 3.115. Электронная микрография прекурсоров, полученных различными способами: а – YNA; б – YNAS

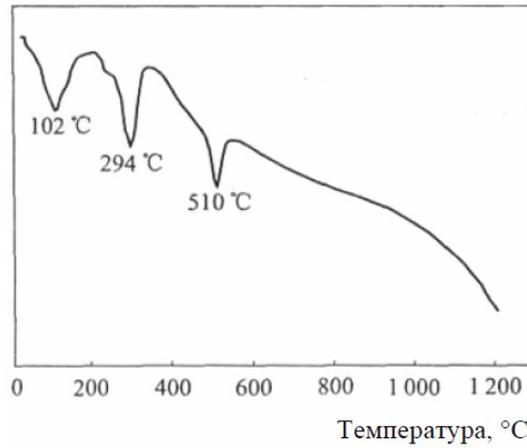


Рис. 3.116. Кривые DTA прекурсоров при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

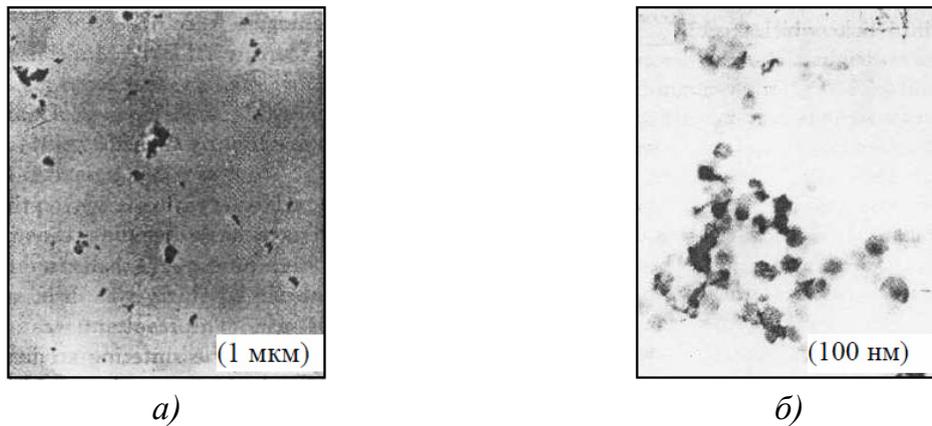


Рис. 3.117. Микрографии порошка  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученного различными способами: а – YNA; б – YNAS

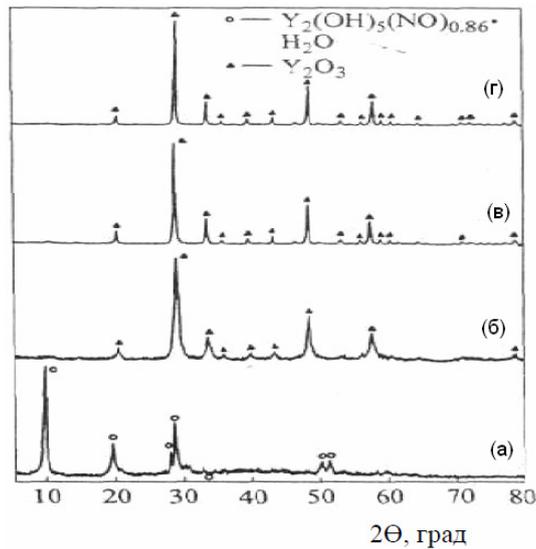


Рис. 3.118. Кривые рентгеновской дифракции прекурсоров и результаты их прокаливания: а – чистых прекурсоров; б – прекурсоров, прокаленных 1 ч при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; в – прекурсоров, прокаленных 2 ч при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; г – прекурсоров, прокаленных 3 ч при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$

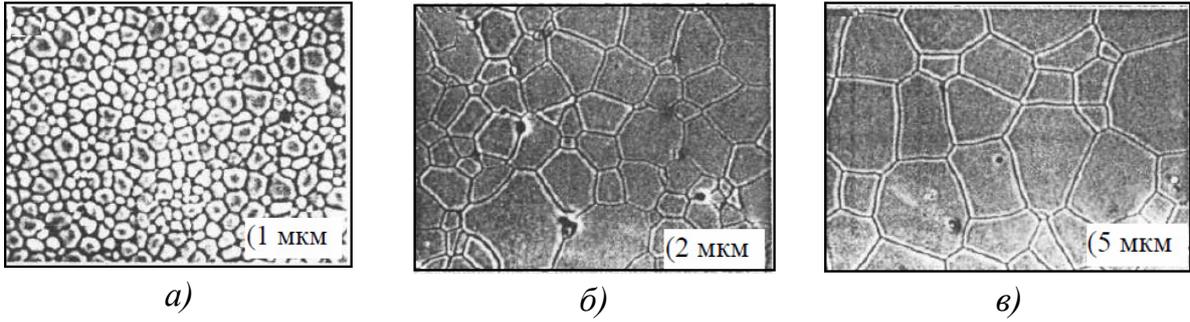


Рис. 3.119. Микрографии поверхности YAG спеченных: а – в течение 2.5 ч при температуре 1500 °С; б – в течение 3 ч при температуре 1600 °С; в – в течение 4 ч при температуре 1700 °С

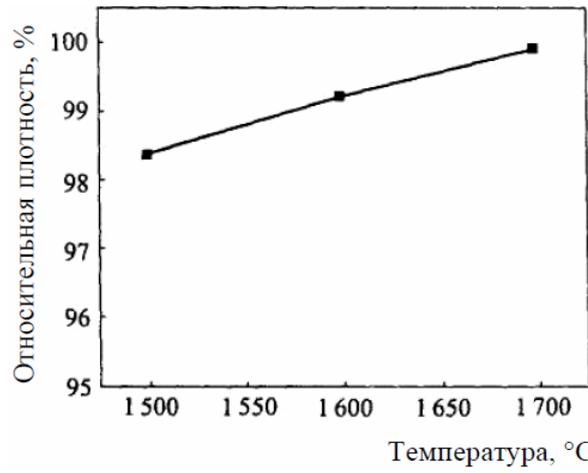


Рис. 3.120. Зависимость относительной плотности YAG от температуры спекания

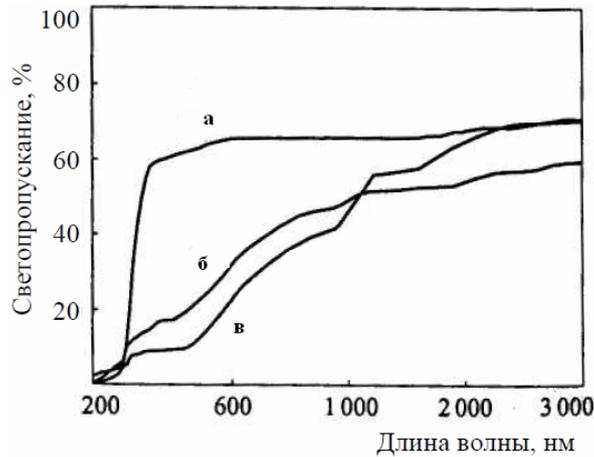


Рис. 3.121. Спектры светопропускания монокристаллов YAG и поликристаллов YAG: а – толщина монокристалла 0,25 мм; б – поликристаллический YAG толщиной 1 мм, спеченный с мелкозернистым  $Al_2O_3$  и YNAS; в – поликристаллический YAG толщиной 1 мм, спеченный с грубозернистым  $Al_2O_3$  и YNAS

В Американском центре исследования материалов [90] сообщили о синтезе наночастиц Nd/YAG методом соосаждения и о разработке оптимальных условий получения прозрачной керамики. Изготовленные соосаждением порошки обладали значительно меньшей агломерацией кристаллитов и более высокой спекаемостью. Полученные зависимости размеров кристаллитов от температуры спекания показали, что 1100 °С – оптимальная температура обжига, при которой было возможно получить чистый нанопорошок YAG с наивысшей спекаемостью. Экспериментально доказали, что для образцов, изготовленных одноосным прессованием при получении прозрачной керамики с однородными размерами частиц ~5 – 7 мкм, оптимальная температура спекания в вакууме – 1785 °С. Выше этой температуры происходил рост очень больших зерен, являющихся причиной ускорения образования больших пор между зернами, что делало керамику хрупкой по границам зерен.

В северо-западном университете Shenyang (Китай) [91] исследовали синтез нанокристаллического порошка  $Y_2O_3$  из раствора  $Y(NO_3)_3$  и аммиачной воды. Осадок прекурсора представлял собой соединение  $Y_2(OH)5(NO_3)H_2O$ . Введение незначительного количества сульфата аммония в раствор нитрата иттрия снижало агломерацию и размер частиц порошка  $Y_2O_3$ . Нанокристаллический (средний диаметр частиц 60 нм) порошок  $Y_2O_3$  получили четырехчасовым прокаливанием прекурсора при 1100 °С. Используя этот порошок и промышленный ультразернистый порошок  $Al_2O_3$ , четырехчасовым спеканием в вакууме при 1700 °С твердофазовой реакцией изготовили полностью прозрачную керамику YAG. Введение 0,5 масс.% тетраэтилортосиликата (TEOS) является оптимальным способом выработки прозрачной керамики YAG. Если количество TEOS составляло <0,05 масс.%, то происходил аномальный рост зерен с порами, включенными в зерна. При количестве TEOS 3 масс.% происходило образование большого количества жидкой фазы с незначительными включениями на границах зерен, что снижало прозрачность керамики YAG.

В университете Shandong (Китай) [92] в течение 1,5 ч при низкой (290 °С) температуре из неорганических прекурсоров сольватермическим способом получили наноразмерные частицы YAG. Исходные растворы гидрата нитрата алюминия, гексагидрата нит-

рата иттрия и карбоната аммония изготавливали растворением этих нитратов металлов в дистиллированной воде, при этом концентрация нитратов алюминия и иттрия составила соответственно 0,05 и 0,03 М. У полученного раствора нитрата мольное катионное соотношение  $Y:Al=3:5$ . Смесь при перемешивании добавляли в 2М раствор карбоната аммония при обычной температуре со скоростью 2 л/мин, в результате чего образовался осадок прекурсора, который помещали в автоклав с добавкой этанола. Данную смесь нагревали до требуемой температуры с скоростью 2 °С/мин и выдерживали в течение 1,5 – 3 ч. В процессе реакции давление в автоклаве постепенно возрастало до 10 МПа. После охлаждения суспензию фильтровали, промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили под ИК-светом при обычной температуре. На рис. 3.122 – 3.125 представлены результаты XRD продуктов, полученных при различных температурах, кривые TG-DTA, ИК-спектры прекурсора и данные ТЕМ.

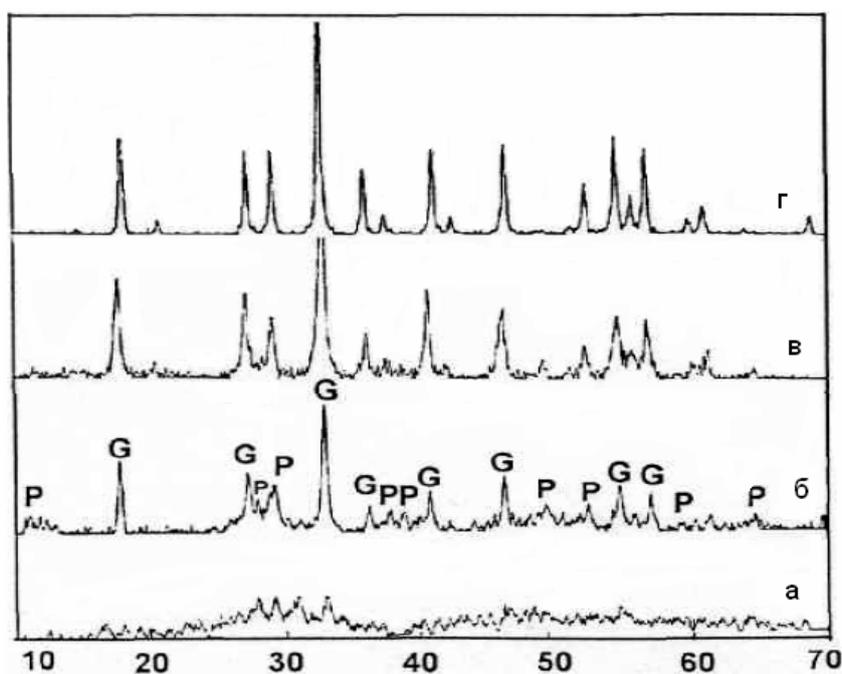


Рис. 3.122. Результаты XRD продуктов: [G, YAG( $Y_3Al_5O_{12}$ ); P, YAP( $YAlO_3$ )] при различных температурах: а – 260 °С; б – 270 °С; в – 280 °С; г – 290 °С

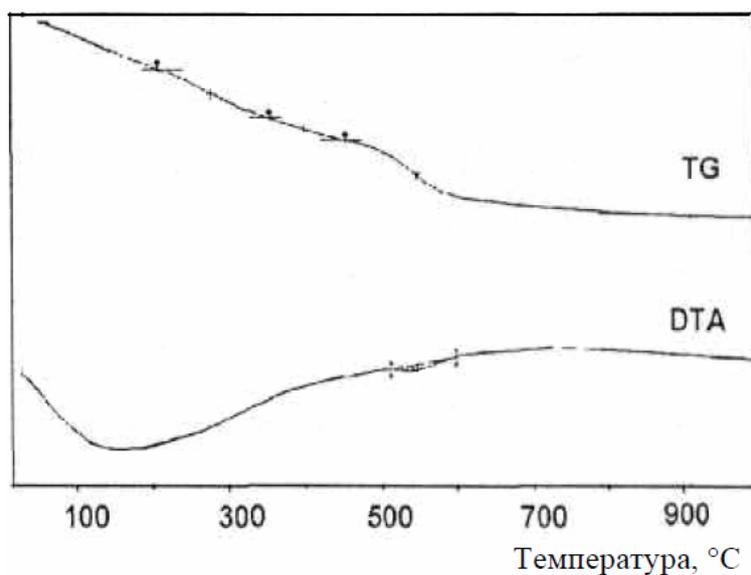


Рис. 3.123. Кривые DG-DTA порошка YAG при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$

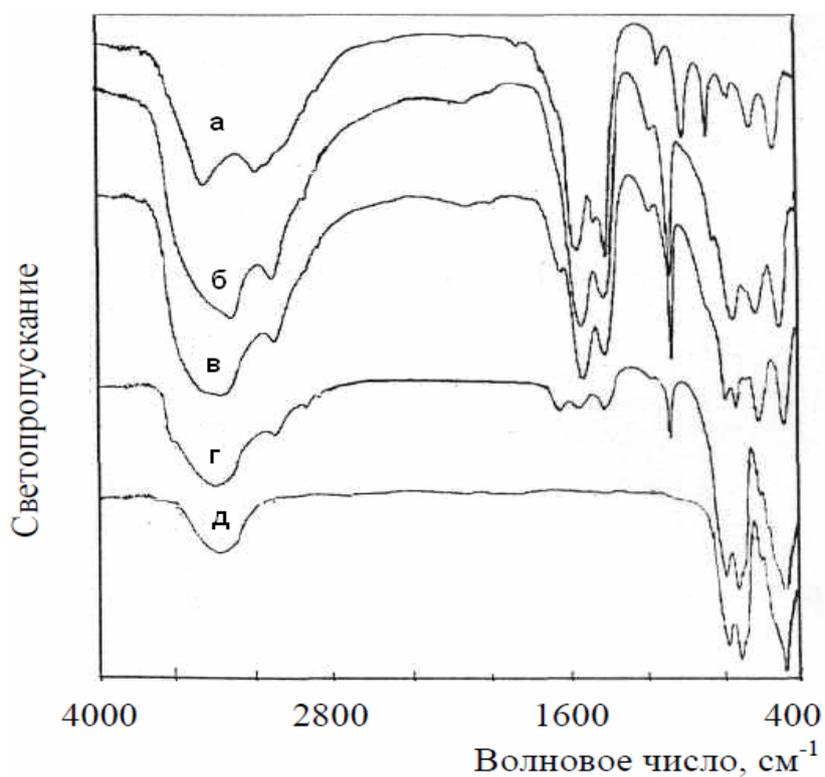


Рис. 3.124. ИК-спектры прекурсора промежуточного и конечного продуктов, полученных при различных температурах,  $^{\circ}\text{C}$ : а – чистого прекурсора; б – 180; в – 250; г – 270; д – 290

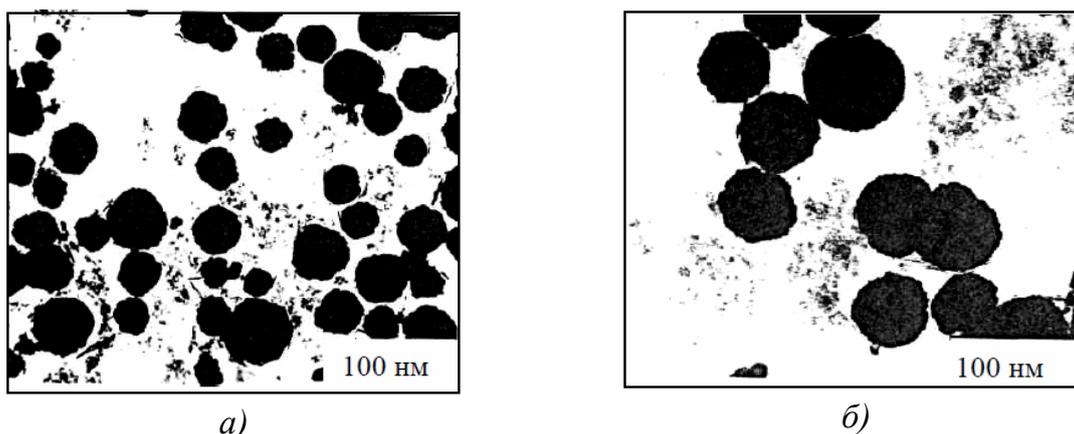


Рис. 3.125. Результаты TEM наночастиц YAG при различной выдержке:  
а – 1,5 ч; б – 3 ч

Кристаллизация и процент выхода порошка YAG возрастали с увеличением температуры реакции. Результаты XRD показали, что термическая сольватация способствовала образованию порошка YAG, а данные TEM позволили установить, что частицы порошка имели сферическую форму, были монодисперсны при среднем размере 60 нм.

### 3.8.2. Синтез нанодисперсных частиц порошка $TiO_2$

В Хунанском университете (Китай) [93] методом гидролиза-осаждения солей титана успешно синтезировали нанопорошок  $TiO_2$  с узким распределением зерен по размерам. В качестве прекурсора использовали раствор сульфата титана, раствор аммония применили в качестве осадителя и додецилсульфонат бензола в качестве поверхностно-активного вещества. На рис. 3.126 представлена схема получения нанопорошка  $TiO_2$ .



Рис. 3.126. Схема получения нанотитана  $TiO_2$  (DBS додецил-сульфоната бензола)

Микроструктуру и тип кристаллов нанопорошков определяли ТЕМ и XRD. Исследовали влияние условий эксперимента, таких как рН раствора, массовой доли DBS и температуры прокаливания на размеры кристаллов нанопорошка. На рис. 3.127 – 3.129 приведены зависимости между размерами нанокристаллов  $TiO_2$  и массовой долей DBS и величиной рН, а также влияние рН на величину  $\zeta$ -потенциала нанопорошка  $TiO_2$ . На рис. 3.130 и 3.131 представлены результаты ТЕМ частиц  $TiO_2$ , полученных при различных значениях рН и после термообработки при различных температурах.

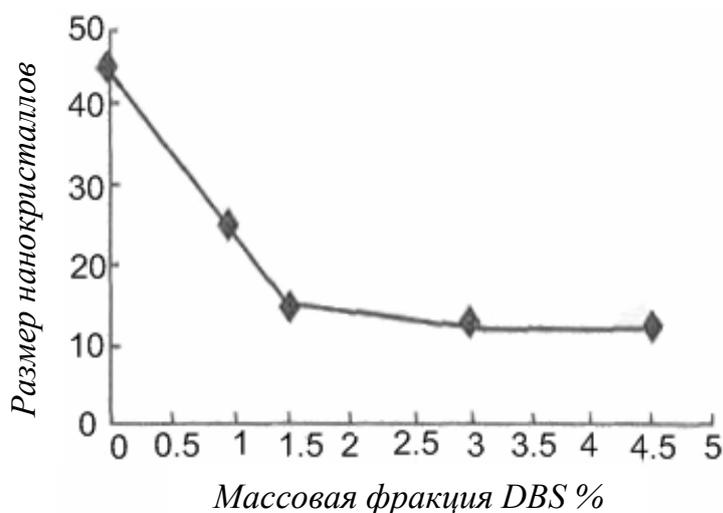


Рис. 3.127. Зависимость между размерами нанокристаллов  $TiO_2$  и массовой фракцией DBS

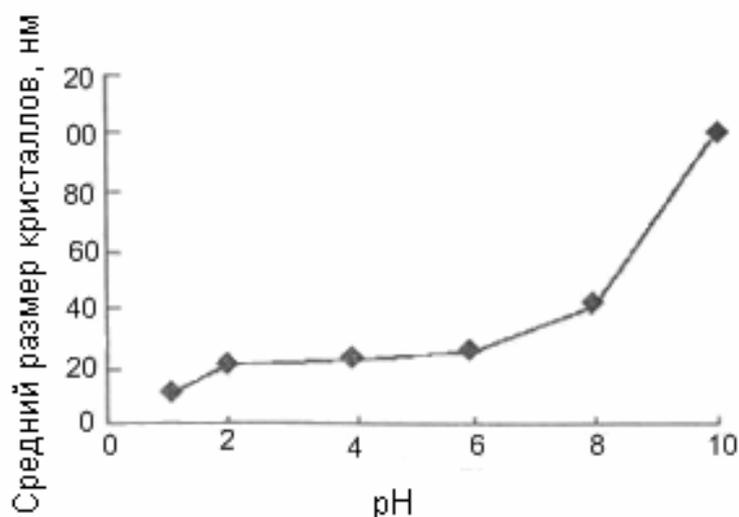


Рис. 3.128. Зависимость между размерами нанокристаллов  $TiO_2$  и величиной рН

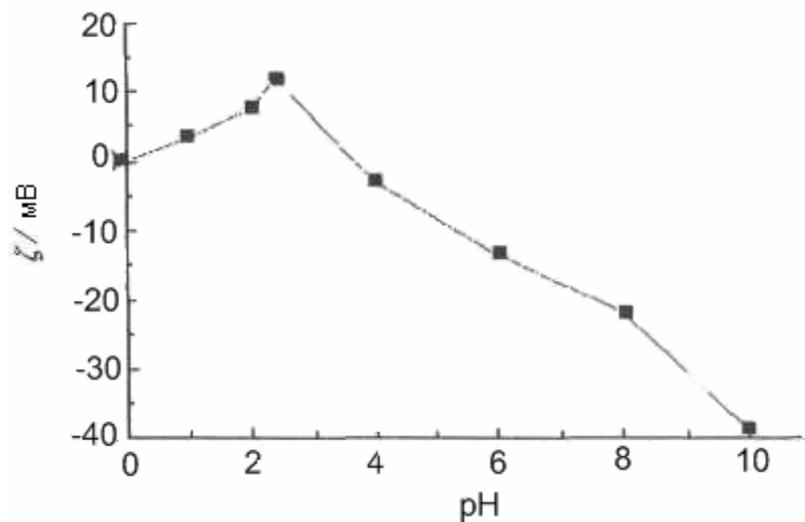


Рис. 3.129. Влияние pH на  $\zeta$ -потенциалы нанопорошка  $TiO_2$

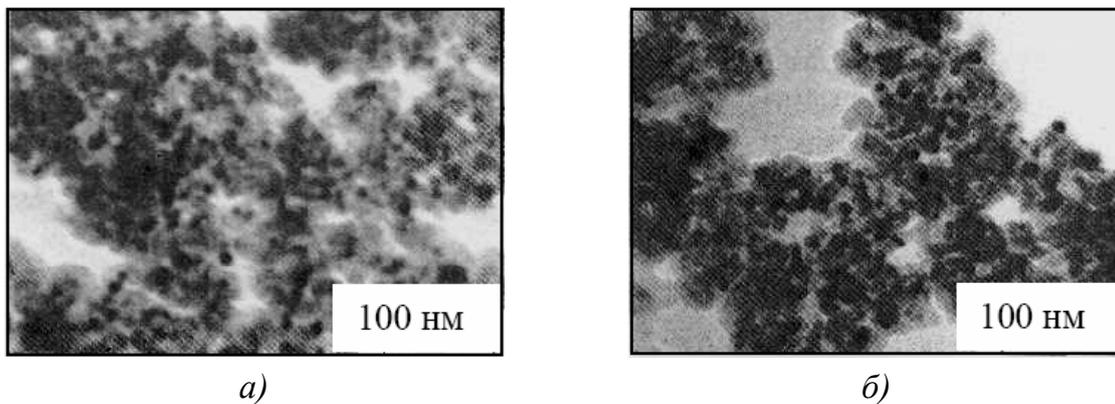


Рис. 3.130. Микрографии частиц  $TiO_2$ , полученных: а – при pH=2,5; б – при pH=9

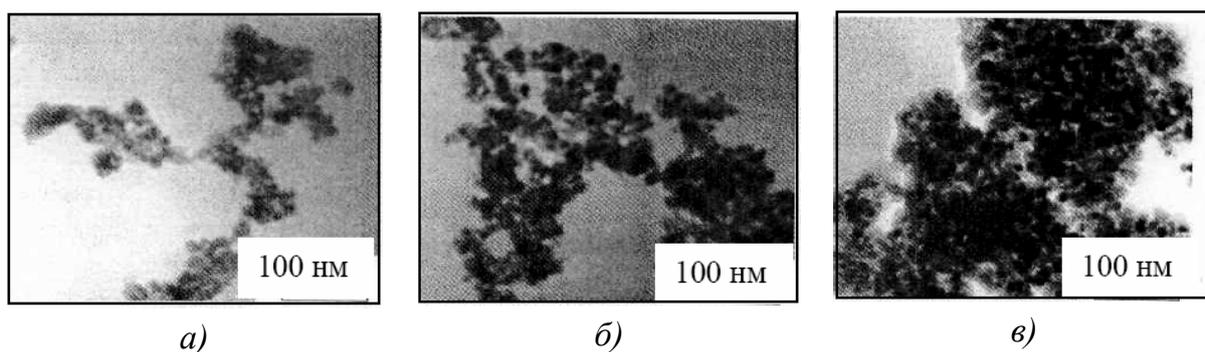


Рис. 3.131. Микрографии TEM нанопорошка  $TiO_2$  после термообработки в течение 2 ч при различных температурах: а – 100 °C; б – 400 °C; в – 700 °C

В Сеульском национальном университете (Корея) [94] с помощью TEM исследовали рост и превращение наноразмерных порошков  $TiO_2$ , полученных осаждением  $TiCl_4$  при различных величинах pH.

Составы буферных растворов табл. 3.13 выбирали таким образом, чтобы получить значения рН, равные 3, 7 и 9.

Одинаковые количества (2н)  $TiCl_4$  и  $NH_4OH$  добавляли по каплям в буферные растворы.

После завершения осаждения гидроксида титана осадки промывали до тех пор, пока не будет обнаружен ион хлора, после чего порошки один день сушили при 70 °С. Полученные порошки Р3, Р7 и Р9 прокаливали при различных температурах при разном времени. Основные свойства полученных порошков приведены в табл. 3.14.

Таблица 3.13

*Составы буферных растворов*

рН	Буферные растворы
3	0,1М $CH_3COOH$
7	0,1М $NH_2C(CH_2OH)_3 + 0,1М HCl$
9	0,1М $NH_4Cl + 0,1М NH_4OH$

Таблица 3.14

*Основные характеристики полученных порошков*

рН	Фаза	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер частиц, нм
3	Анатаз+брукит	362,6	4,14
7	Аморфная	428,2	3,50
9	Аморфная	312,4	4,80

На рис. 3.132 приведены результаты исследования буферных растворов ИК-спектроскопией с Фурье-преобразованием. На рис. 3.133 приведены результаты, полученные при исследовании порошков рентгеновской дифракцией. Из рис. 3.133, а следует, что при прокаливании при 400 °С порошок, синтезированный при повышенных величинах рН, обладал большими размерами частиц, чем при низких рН. Большое различие в средних размерах частиц анатаза и рутила показывает на быстрый рост рутила. Из рис. 3.133, б следует, что порошок, полученный при низкой величине рН, имел низкую температуру перехода. Модификационные превращения заканчивались для всех величин рН в интервале 600 – 800 °С. График на рис. 3.133, в показывает, что интенсивность пиков была пропорциональна объему фаз. На рис. 3.134 приведены результаты роста частиц рутила. После нуклеации рутил быстро рос за счет абсорбирования соседних частиц анатаза. Абсорбция сопровождалась и исчезновением анатаза, и ростом частиц рутила, который необычен при использовании наночастиц. Рутил рос

до тех пор, пока около его частиц не оставалось частиц анатаза. После охлаждения частицы рутила обладали двойниковой структурой, которая проявлялась в виде коалесценции частиц рутила, показанной на рис. 3.135.

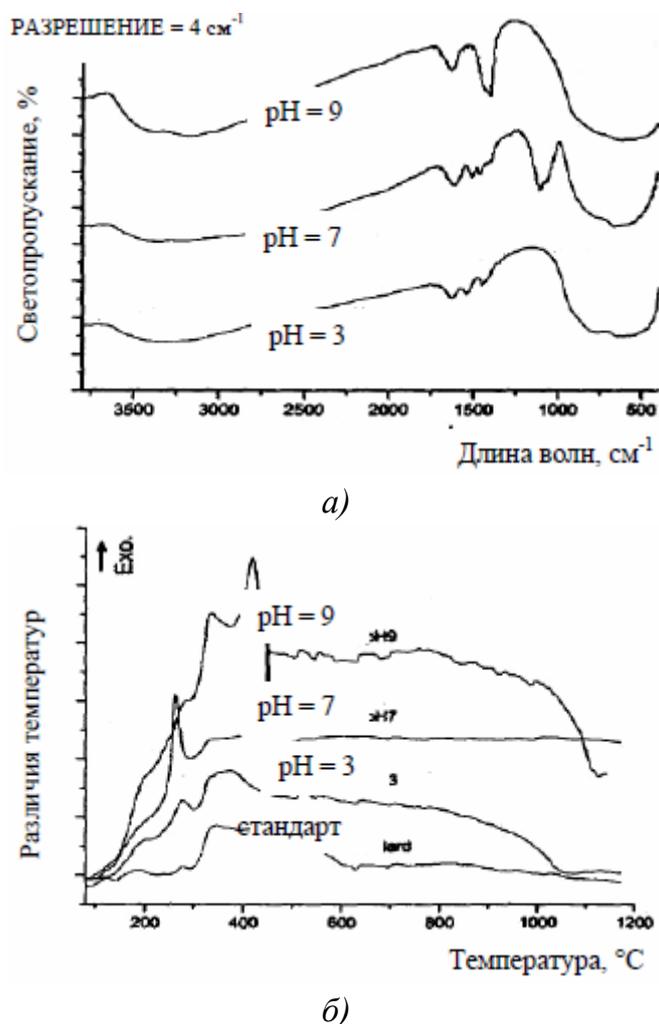
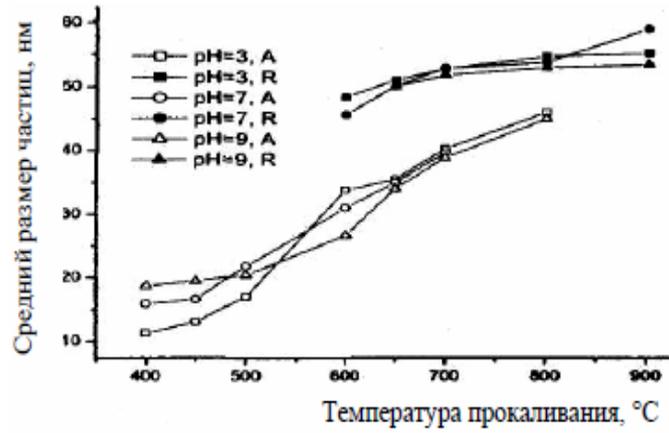
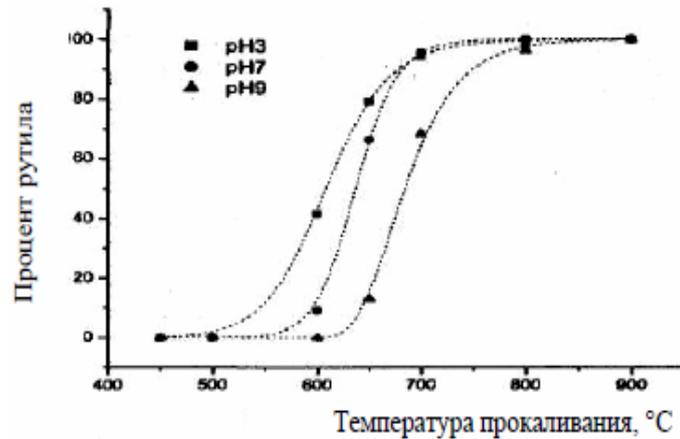


Рис. 3.132. ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием (а) и дифференциальный анализ температуры при различных значениях рН (б) (стандартные данные приведены для промышленных порошков, полученных физическим осаждением пара)

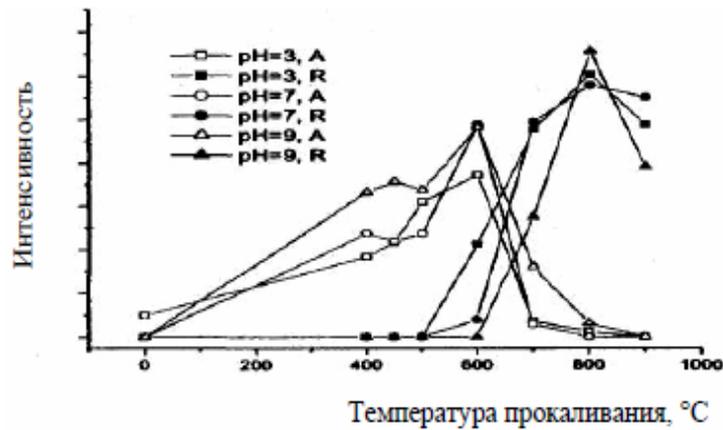
Две частицы (индекс «R») начинают коалесцировать, при этом не все частицы рутила, как показано на рис. 3.132 (индекс «A») коалесцируют, что подтверждает очень важную роль поверхностной энергии и относительной ориентации частиц при коалесценции в случае использования наночастиц TiO<sub>2</sub>.



а)



б)



в)

Рис. 3.133. Результаты рентгеновской дифракции: а — для размера частиц; б — процента трансформированного рутила; в — интенсивности пиков рутила (110) и анатаза (101) в порошке TiO<sub>2</sub>, нагретых в течение 4 ч при различных температурах

На рис. 3.136 показана схема образования анатаза из раствора.

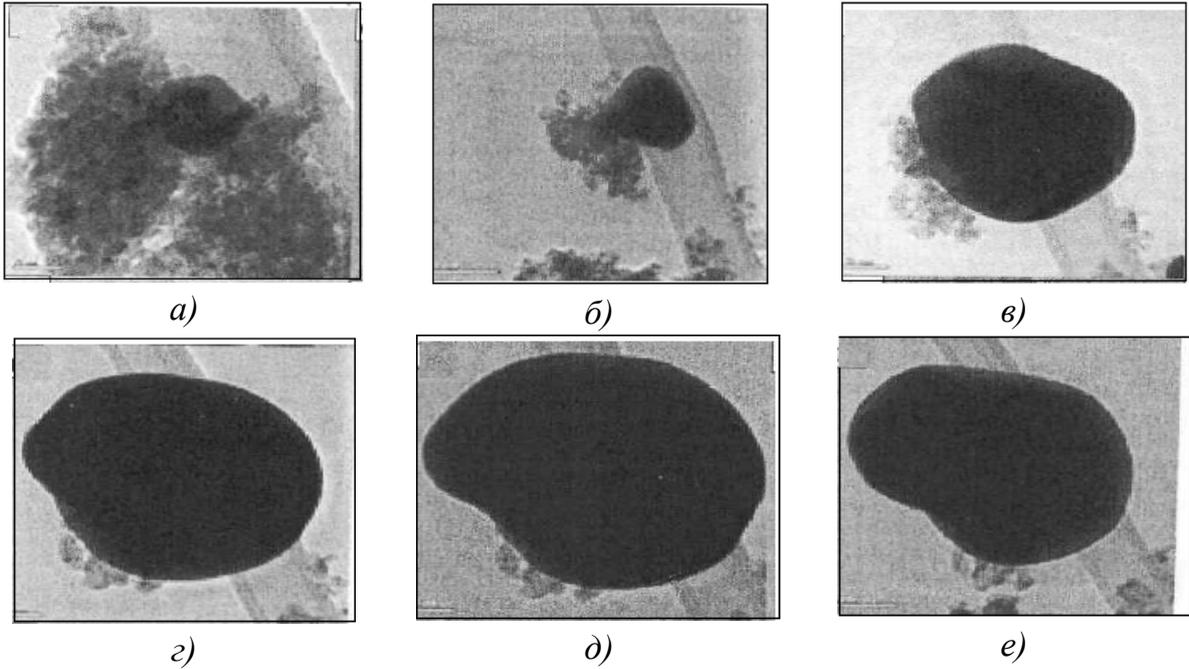


Рис. 3.134. Микрографии абсорбции частиц анатаза в частицы рутила, нагретых при разных температурах: а – 710 °С (0 мин); б – 800 °С (0 мин); в – 800 °С (31 мин); г – 800 °С (160 мин); д – 800 °С (211 мин); е – после охлаждения

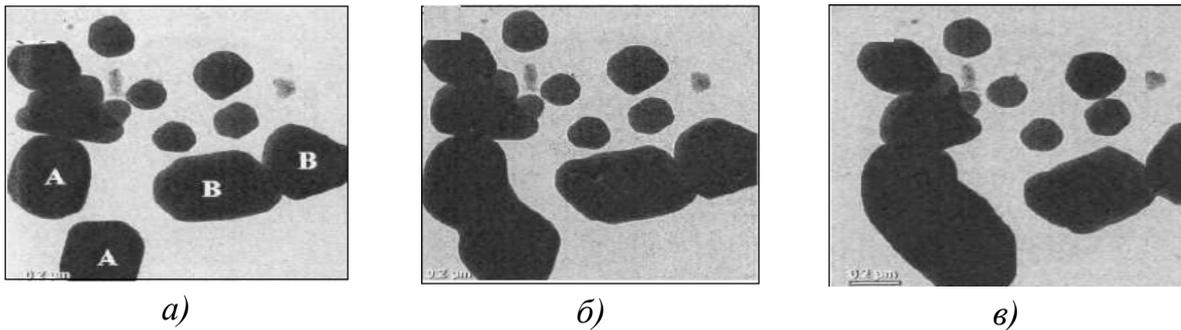


Рис. 3.135. Микрография коалесценции частиц рутила нагретых: а – 163 мин при 800 °С; б – 209 мин при 800 °С; в – после охлаждения

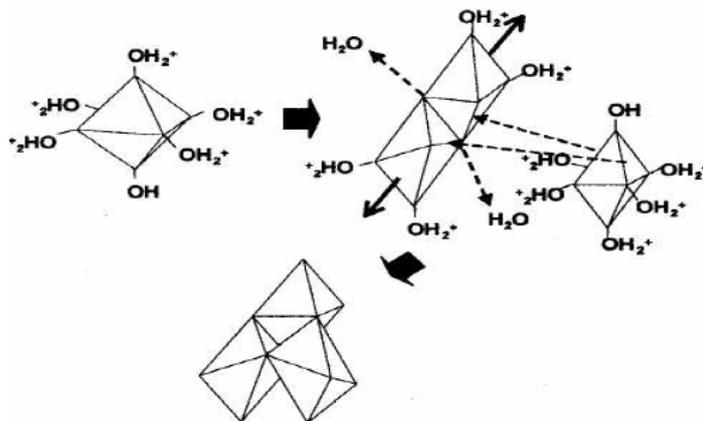


Рис. 3.136. Схема образования анатаза из раствора (октаэдры соединяются только по углам, соединение обусловлено притяжением диполей)

### 3.8.3. Получение соосаждением наноразмерного порошка ZnO

С целью контроля термоэлектрических свойств поликристаллического ZnO с добавкой Al, в Японском исследовательском центре синергетических материалов [134] разработали нанозернистые поликристаллические материалы из ZnO низкотемпературным спеканием соосажденных наноразмерных частиц с использованием горячего прессования.

Наноразмерный порошок ZnO с добавкой Al ( $Zn_{1-x}Al_xO$ ,  $x = 0,01, 0,02$ ) получили распылительной сушкой шликера при  $100 - 150\text{ }^\circ\text{C}$  с последующим 4 ч прокаливанием на воздухе нанопорошка при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Шликер получали соосаждением смеси растворов  $0,002\text{M Al(NO}_3)_3 - 0,198\text{M Zn(NO}_3)_2$  при добавлении щавелевой кислоты. Величину pH доводили до 7,0 введением  $MH_4OH$ . Полученный порошок ZnO 2 ч спекали в графитовой форме при 50 Мпа и  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , а материалы, полученные обычным спеканием, получали 2 ч обжигом при  $900 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$  после холодного изостатического прессования при 200 Мпа. Микрографии синтезированных нанопорошков и поликристаллических материалов приведены на рис. 3.137.

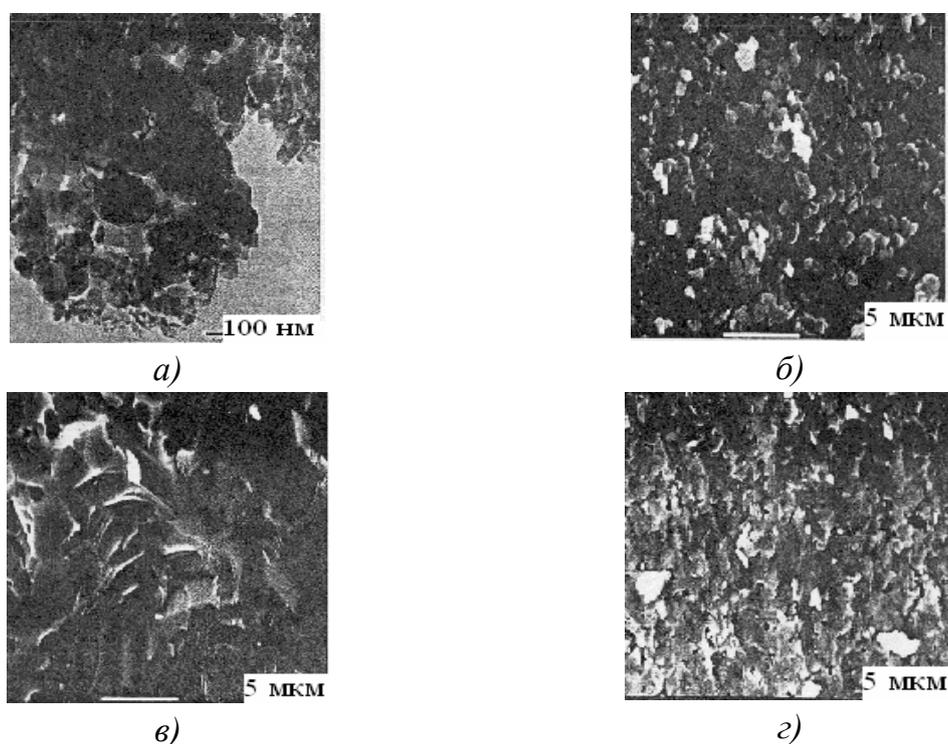


Рис. 3.137. Микрографии прокаленных частиц  $Zn_{0,99}Al_{0,01}O$  при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (а); поликристаллических продуктов, полученных обычным 2 ч спеканием наночастиц при  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (б); 2ч спеканием при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (в); микроструктура  $Zn_{0,99}Al_{0,01}O$ , полученная 2ч горячим прессованием при  $950\text{ }^\circ\text{C}$  (г)

Размер диаметра зерен полученных порошков составил 10 – 100 нм. Разложение оксалата происходило при ~ 400 °С, при этом после прокаливания при 600 °С потерь массы не было. Согласно результатам рентгеновской дифракции (рис. 3.138), при 600 °С происходило образование монофазы вюрцита типа  $Zn_{1-x}Al_xO$  ( $x=0,01, 0,02$ ).

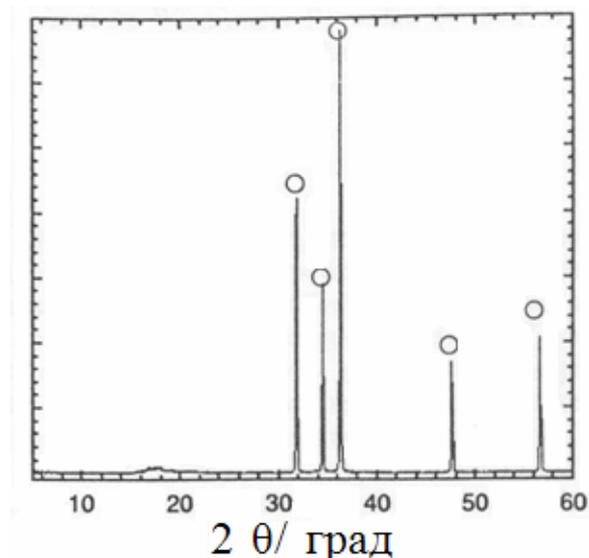


Рис. 3.138. Результаты XRD прокаленного при 600 °С порошка  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$

При обычном 2 ч спекании в интервале 1200 – 1400 °С из наноразмерных порошков  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  получили плотные продукты, микроструктура которых была составлена из пластинчатых зерен диаметром 3 – 5 мкм. При 2 ч обычном спекании при 900 °С получили пористые материалы, состоящие из кубически-подобных зерен диаметром ~500 нм. Когда те же самые наноразмерные частицы спекали горячим прессованием при 50 Мпа, то после 2 ч спекания при 950 °С получили плотные продукты поликристаллического  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$ , состоящих из наноразмерных зерен диаметром <0,1 мкм. Относительная плотность прессованных продуктов составила 93 % от теоретической. После того, как образцы подвергли при 950 °С горячему прессованию, никаких изменений фазового состава не было установлено. В связи с изложенным, наноструктурированные материалы получали горячим прессованием при 950 °С, а пористые – при температуре <900 °С.

Температурная зависимость коэффициента Зеебека и коэффициента мощности наноструктурированного  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  показаны на рис. 3.138. Величины коэффициентов мощностей спеченной обычным образом керамики того же состава также показана на этом рисунке.

Все полученные поликристаллы показали отрицательное значение коэффициента Зеебека, что говорит о n-типе термоэлектрических свойств. Значения коэффициента Зеебека возрастали по мере повышения температуры и составили ~ -90 мкВ/К при 780 °С, а расчетные величины коэффициента мощности наноструктурированной и спеченной

обычным образом керамики  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  при  $780\text{ }^{\circ}C$  составили соответственно  $\sim 6 \cdot 10^{-4}\text{ Вт/м}\cdot K^2$  и  $5 \cdot 10^{-4}\text{ Вт/м}\cdot K^2$ .

### 3.8.4. Получение нанодисперсных частиц $ZrO_2$

В университете Tsinghua (Китай) [50] при обычных условиях в сильно щелочной среде с органическими добавками получили наноразмерный порошок поликристаллического  $ZrO_2$ . После прокаливания при температуре до  $873\text{ K}$  основная фаза порошка была представлена тетрагональной и кубической структурами при размере частиц до  $\sim 9\text{ нм}$ . После 3 ч прокаливания при  $1123\text{ K}$  средний размер частиц соответствовал  $0,46\text{ мкм}$  при хорошей диспергируемости порошка и узком интервале распределения зерен по размерам. Полученные порошки характеризова-

лись высокой чистотой и, благодаря введению полимера, пониженным содержанием хлора. На рис. 3.139 приведены данные XRD порошка  $ZrO_2$  до и после прокаливания при различных температурах, а на рис. 3.140 показаны результаты ТЕМ порошков после прокаливания и распределение частиц порошка по размерам. По сравнению с другими влажными химическими методами разработанный способ с введением органики обладает преимуществом за счет экономии материалов и меньшего загрязнения.

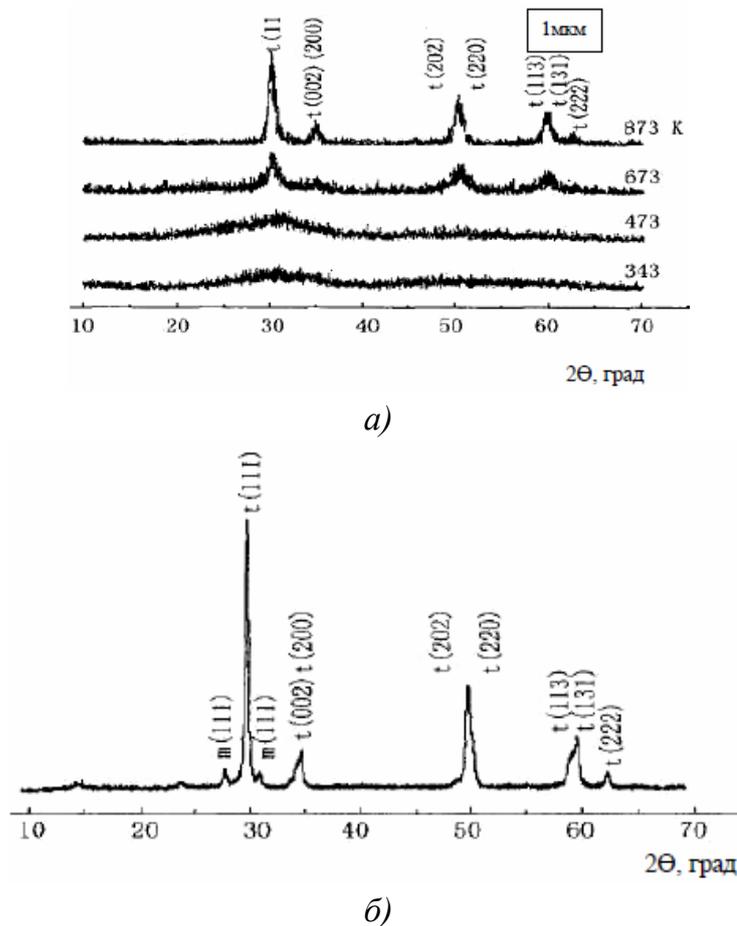


Рис. 3.139. Результаты XRD порошков нанометрического  $ZrO_2$  до (а) и после (б) прокаливания при различных температурах

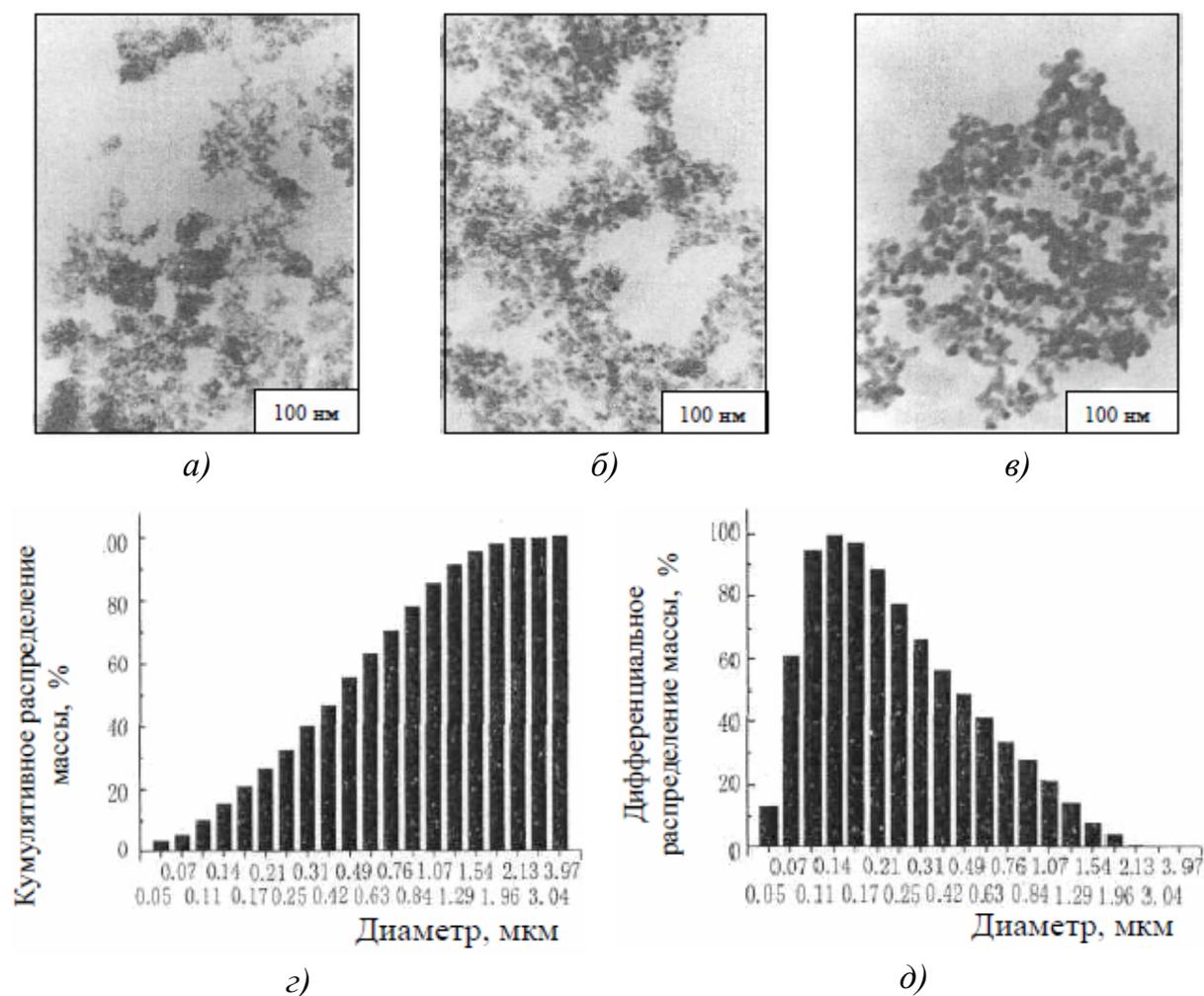


Рис. 3.140. Результаты ТЕМ наноразмерного  $ZrO_2$  после прокаливания при различных температурах: а – 673 К; б – 873 К; в – 1123 К, и распределение частиц по размерам порошка, прокаленного при 1123 К: г – кумулятивное рассеяние; д – дифференциальное рассеяние

### 3.8.5. Низкотемпературный синтез наночастиц $BaTiO_3$ в больших количествах

В работе [95] (Китай) разработали методику получения в больших количествах наночастиц  $BaTiO_3$  при низкотемпературном синтезе.  $BaTiO_3$  относится к группе структур перовскитового типа  $ABO_3$  и является перспективным материалом для использования в термисторах, однослойных керамических конденсаторах, электро-оптических установках и в миниатюрных чипах с памятью, благодаря высоким диэлектрическим, пьезоэлектрическим, электро-оптическим и сегнетоэлектрическим характеристикам.

Для введения в раствор катионов Ва и Тi в качестве исходных материалов использовали  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  при мольном соотношении Ва:Тi=1,05:1,0. В качестве растворителя использовали смесь этилендиамина  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, \text{EDA}]$  и этаноламина  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{MEA}]$  в различных мольных отношениях. 17,018 г (50 ммоль)  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  растворяли в 100 мл этанола, добавляли 5 мл раствора аммония до получения осадка гидроксида Тi, который после фильтрования 3 раза промывали в дистиллированной воде, а затем диспергировали в 300 л смеси EDA и MEA при тщательном перемешивании и при дальнейшем введении 21 мл 2,5 М (52,5 ммоль) водного раствора  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и 28,05 г KOH. Объемные отношения EDA и MEA составили 3:0, 2:1, 1:1, 1:2 и 0:3 соответственно. Полученный продукт фильтровали, 3 раза промывали в дистиллированной воде и 24 ч сушили при 90 °С.

На рис. 3.141 приведены результаты XRD образцов, синтезированных в течение 24 ч при обычной температуре и при разных соотношениях EDA и MEA и являющихся кубической фазой структуры перовскита  $\text{BaTiO}_3$ . При соотношении EDA и MEA=3:0, 2:1, 1:1 и 1:2 средний размер полученных частиц  $\text{BaTiO}_3$  составил 6,8; 10,1; 11,0 и 14,1 нм соответственно.

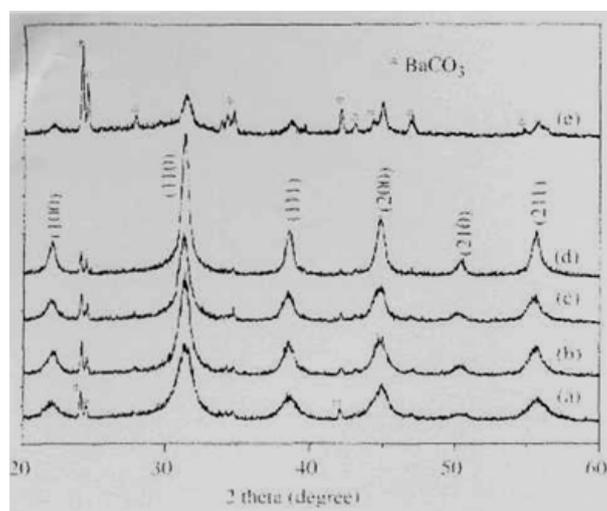


Рис. 3.141. Результаты XRD образцов, синтезированных в течение 24 ч при обычной температуре и при разных соотношениях EDA/MEA: a – 3:0; b – 2:1; c – 1:1; d – 1:2; e – 0:3

На рис. 3.142 приведены гистограммы распределения размера частиц образцов, полученных в течение 24 ч при обычной температуре при разном соотношении EDA и MEA.

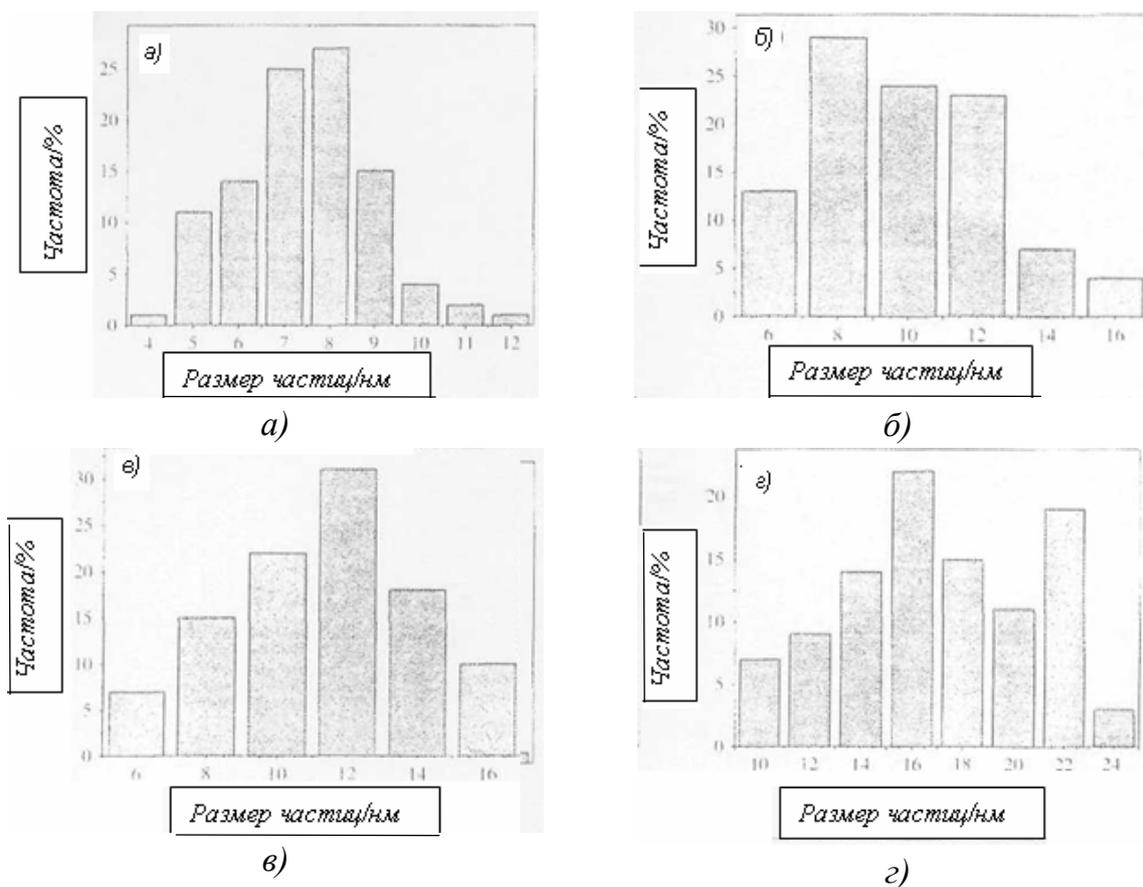


Рис. 3.142. Гистограммы распределения частиц по размерам образцов, синтезированных при обычной температуре в течение 24 ч при различном соотношении EDA/MEA: а – 3:0; б – 2:1; в – 1:1; г – 1:2

MEA по сравнению с EDA обладала более высокой диэлектрической проницаемостью. Увеличение содержания MEA повышало диэлектрическую проницаемость растворителя и приводила к снижению образования нуклеаторов на первоначальной стадии, что способствовало получению крупных частиц. По этой причине размер частиц возрастал по мере увеличения в растворителе объема MEA, и наоборот.

### **3.8.6. Получение нанопорошка $PbTiO_3$ химическим способом, усиленным ультразвуком**

В научно-технологическом университете Hefei (Китай) [96] химическим способом, усиленным ультразвуком, получили нанокристал-

литы  $\text{PbTiO}_3$  размером 40 – 60 нм. Исходные  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ,  $\text{Pb}(\text{O}i\text{COCH}_3)_2$ , абсолютный спирт и  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$  вводили в высушенный ультразвуком стакан. Обработку полученной смеси проводили 30 мин ультразвуком (20 кГц,  $\sim 100 \text{ Вт/см}^2$ ) при обычной температуре. Полученные гели сушили под вакуумом 20 ч при 80 °С с последующим 2 ч прокаливанием при различных температурах для прохождения кристаллизации и удаления органических соединений. Результаты исследования полученных порошков методом XRD приведены на рис. 3.143.

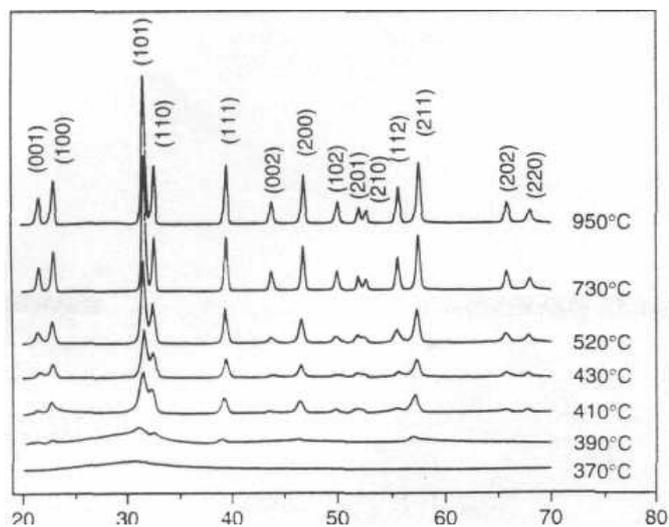
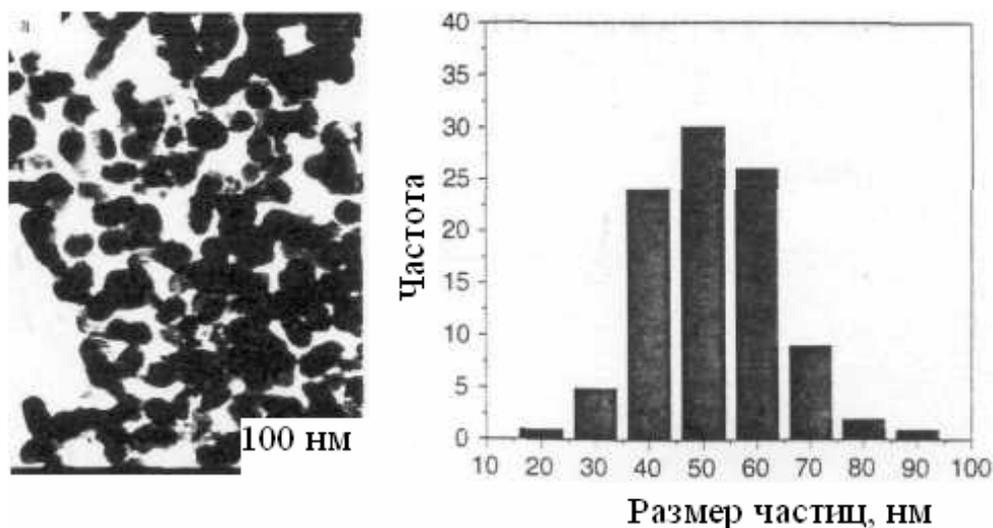


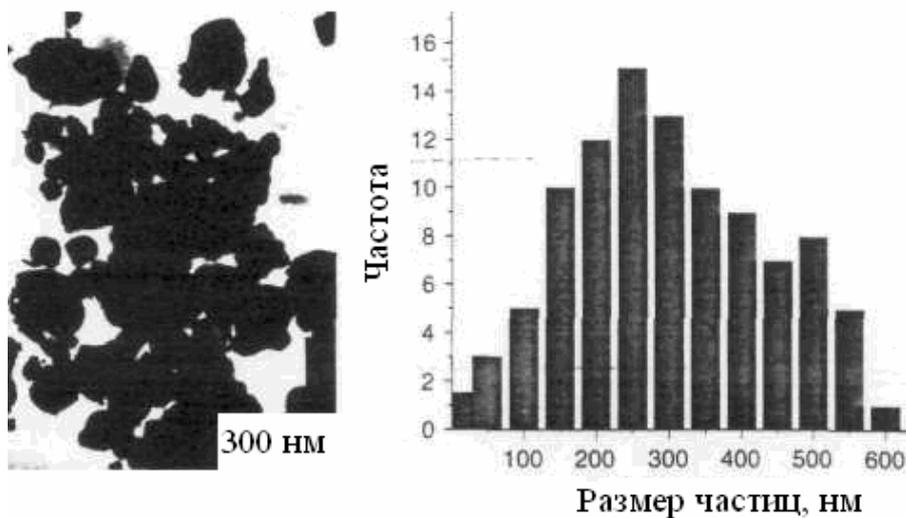
Рис. 3.143. Результаты XRD порошков  $\text{PbTiO}_3$ , полученных 2 ч прокаливанием при 370 – 950 °С

Никаких других фаз, кроме  $\text{PbO}$  и  $\text{TiO}_2$ , в порошках, синтезированных при 370 – 950 °С, не было обнаружено. Размер кристаллитов порошка  $\text{PbTiO}_3$ , прокаленного при 520 °С, составил  $\sim 40$  нм. Результаты исследования наночастиц ТЕМ приведены на рис. 3.144.



а)

Рис. 3.144. Результаты ТЕМ наночастиц, полученных: а – химическим способом, усиленным ультразвуком и последующим 2 ч прокаливанием при 520 °С; б – методом дефлегмации с последующим 2 ч прокаливанием при 600 °С



б)

Рис. 3.144. Окончание

Результаты ТЕМ показывают, что средний размер нанокристаллов  $\text{PbTiO}_3$  составляет 40 – 60 нм. В порошках, полученных обычным способом, средний размер кристаллов составил 100 – 500 нм при широком интервале распределений частиц по размерам. Результаты TGA и DTA высушенных и полученных различными способами гелей представлены на рис. 3.145. Оба способа исследования показывают, что кинетика кристаллизации была достаточно высокой и проходила

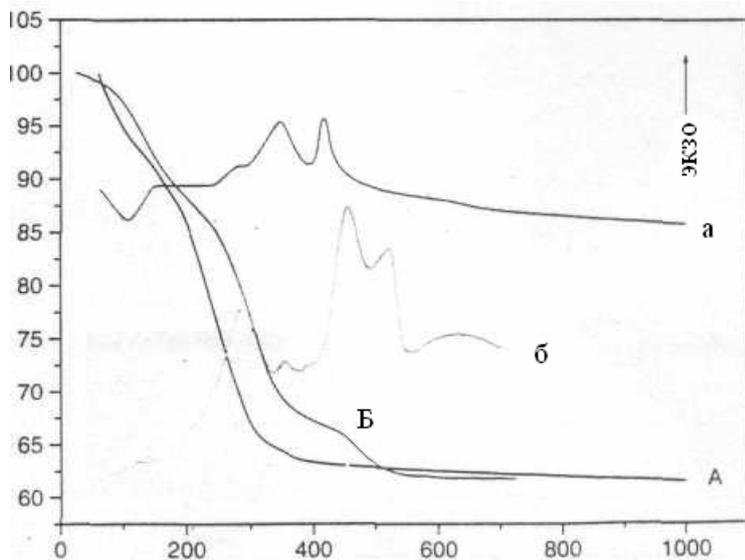


Рис. 3.145. TGA-DTA высушенных гелей А – кривые TGA гелей, полученных химическим способом, усиленным ультразвуком; а – кривая DTA того же геля; Б – кривая TGA геля, полученного методом дефлегмации; б – кривая DTA того же геля

при температуре  $\sim 410^\circ\text{C}$ , что ниже температуры перехода кубической фазы в тетрагональную. Использование ультразвука при обработке геля  $\text{Pb-O-Ti}$  позволило резко сократить время гелеобразования, резко повысить диспергирование и гомогенизацию гелей и получения частиц  $\text{PbTiO}_3$  однородных размеров. Кроме того, ультразвуковая кавитация способствовала гомогенной нуклеации  $\text{Pb}$

и Ti, что приводило к понижению температуры кристаллизации и увеличению скорости кристаллизации при соответствующих термообработках.

### **3.8.7. Синтез глицин-нитратным способом субмикронного SrTiO<sub>3</sub> с добавкой ниобия**

В работе [97] представлена разработка технологии синтеза субмикронных частиц SrTiO<sub>3</sub> с получением гомогенных составов модифицированным глицин-нитратным способом, используя лактат Ti, оксалат Nb и нитрат Sr в качестве исходных материалов. Сочетание лимонной кислоты и глицина было необходимо для интегрирования полезных свойств природы комплексации и горения лимонной кислоты и глицина соответственно. Количество лимонной кислоты, глицина и нитратов в исходном растворе, как и источников введения дополнительного количества нитратов и однородности нагрева при стадии термической дегидратации, оказывали значительное влияние на конечную чистоту фаз материала. Прокаливание при 1100 °С в 7 % азота позволило получить монофазный SrTiO<sub>3</sub> с добавкой азота с размером диаметра зерен ~100 нм.

## **3.9. Гетерофазный синтез**

### **3.9.1. Получение композиционных наночастиц**

Частицы твердой фазы, неорганической или органической, взаимодействуют с окружающей их жидкой фазой таким образом, что в твердой фазе происходит диффузионное замещение ионов или органических радикалов. Гетерофазный синтез основан на замещении катионов или анионов твердой фазы на катионы или анионы окружающей жидкой среды [8]. Он создает условия для наследования предшествующей структуры. Например, твердую смесь солей помещаем в концентрированный раствор аммиака. Анионы соли за 20 – 30 мин замещаются на анионы OH. В таких условиях в гидроксидах в результате процесса отщепления воды происходит образование связей –M–O–M–. Порошки малогидратированы (меньше соотношение OH /M)

и легче фильтруются, чем получаемые осаждением. Это способствует наследованию формы исходных порошков. Так, замещая ионы Li на ионы H в *p*-сподумене ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), обработкой в кислоте получают порошок, наследующий не только форму, но и кристаллическую структуру. Высокодисперсные порошки исходных солей получают при помоле или химическими методами. Для образования близких по размеру гранул и исключения помола используют распыление горячих насыщенных растворов солей в холодный осадитель. В полете капли раствора кристаллизуются, образуя твердые, близкие к сферическим, частицы. Если условия распыления позволяют получить капли почти одинакового размера, то и частицы осадка будут иметь близкие размеры. Как было отмечено выше, топохимические реакции открывают возможность наследования не только внешней формы частиц (микроуровень), но и их кристаллической структуры (субуровень). Этот процесс требует больше времени, поэтому степень его неравновесности должна быть меньше, чем для случая, когда наследуется только форма частиц.

Этот метод используют для получения композитных частиц, например наночастиц одного материала, покрытых слоем другого. Так, наночастицы CdS, покрытые слоем PbS, получали при частичном замещении ионов кадмия на ионы свинца. Для этого стабилизированные поливинилпирролидоном наночастицы CdS помещали в раствор, содержащий катионы  $\text{Pb}^{2+}$ . В зависимости от концентрации  $\text{Pb}^{2+}$  и времени взаимодействия можно заместить часть или весь кадмий на свинец. Для наночастиц CdS размером 6 нм процесс их полного превращения в PbS заканчивался за 2 ч. По приведенному ниже уравнению можно оценить коэффициент диффузии:

$$r = Dtf,$$

где  $r$  – радиус наночастицы,  $D$  – коэффициент диффузии,  $t$  – время процесса.

Для данного случая  $D$  оказался порядка  $10^{21}$  м<sup>2</sup>/с, что близко к коэффициенту диффузии катиона  $\text{Cd}^{2+}$  в CdS.

Композиционные наночастицы  $\text{Au}_2\text{S}_3$ , покрытые слоем Au, получали при взаимодействии водных растворов высокочистых  $\text{YAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Необходимо строго соблюдать концентрации, чтобы исключить образование более стабильного  $\text{Au}_2\text{S}_3$ . Цвет раствора ме-

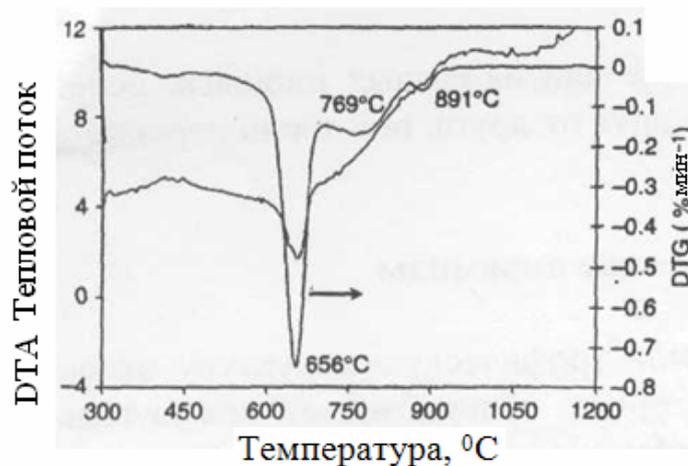
няется от светло-коричневого к серому, светло-красному и темно-красному. На поверхности наночастиц за счет топохимической реакции сульфид восстанавливается ионами  $S^{2+}$  до металлического золота. Слой золота растет со временем. Процесс ускоряется при облучении электронами и рентгеновскими лучами во время исследований в дифрактометре и на электронном микроскопе. На частицах 40 нм слой золота составлял около 2 нм.

Наночастицы имеют повышенную активность к взаимодействию с окружающей средой, что облегчает прохождение топохимических реакций. Если проводить процесс в неводной среде и при малой концентрации наночастиц в суспензии, то вероятность их роста и агрегации уменьшается. Нанесение защитного полимерного слоя и/или ПАВ может оказаться полезным не только для сохранения размера и свойств наночастиц, но и для регулирования скорости топохимической реакции между наночастицей и окружающей средой. Это делает процессы гетерофазного синтеза весьма перспективными для получения наночастиц. Основной проблемой является получение исходного нанопорошка и предотвращение образования прочных агрегатов. Перспективным может оказаться использование исходного вещества в виде устойчивого золя в неводной среде и его взаимодействие с другим раствором, полученным тоже в неводной среде.

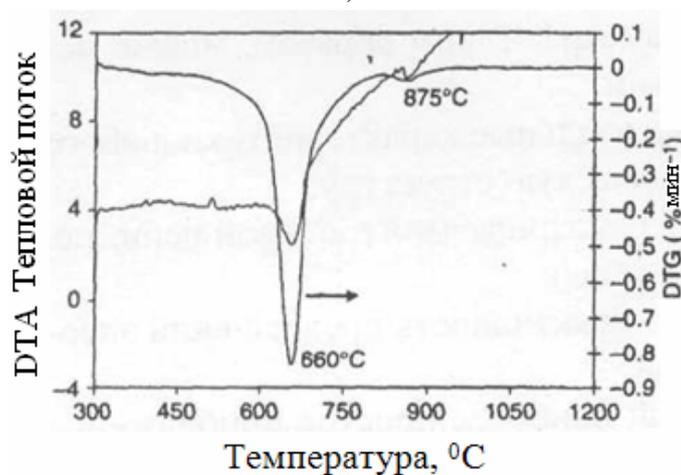
### **3.9.2. Твердофазовый синтез нанокристаллических частиц $BaTiO_3$**

В работе [98] (Италия) исследовали кинетику реакций и свойства порошков из нанокристаллических частиц  $BaTiO_3$ , полученных твердофазовым синтезом. Титанат Ва является диэлектрическим и сегнетоэлектрическим материалом, который широко используется в технике, например, в многослойных керамических конденсаторах, в сонарах, в термисторах с положительным температурным коэффициентом сопротивления и в электролюминесцентных панелях. Стехиометрические количества нанокристаллического  $TiO_2$  (марок Aeroxide, P25, VP, P90),  $BaCO_3$  (ультрадисперсного BC1) и субмикрометрового (BC2) интенсивно смешивали 24 ч в водной суспензии шарами из  $ZrO_2$  в полиэтиленовой мельнице. В качестве диспергатора использовали полиакрилат

аммония. Исследовали три различные смеси, отличающиеся соотношением  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaO}$  с различными марками  $\text{TiO}_2$ . После влажного смешивания порошки сушили замораживанием и просеивали. Образцы получали холодным изостатическим прессованием. Образование  $\text{BaTiO}_3$  исследовали при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  при 1 – 8 часовой изотермической выдержке при  $400 - 800^\circ\text{C}$ . На рис. 3.146 приведены кривые DTG и DTA исследованных смесей. Из полученных результатов следует, что неизотермическое образование  $\text{BaTiO}_3$  происходило в результате одностадийной реакции при критическом размере частиц  $10 - 20$  нм. На рис. 3.147 приведены результаты XRD порошков BT1 и BT2A, прокаленных при  $400 - 800^\circ\text{C}$ .

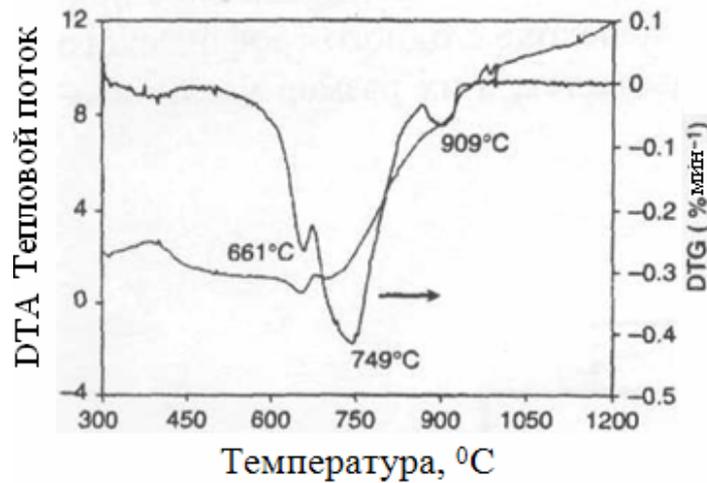


а)



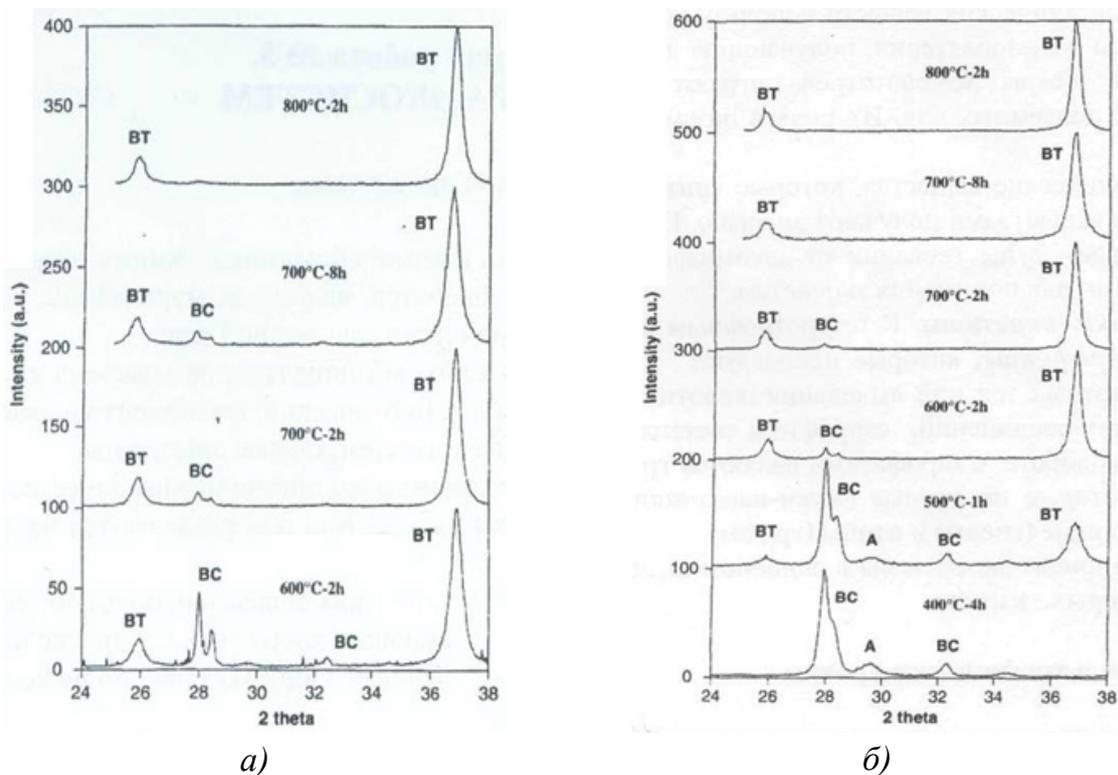
б)

Рис. 3.146. Кривые DTG и DTA смесей  $\text{BaCO}_3 - \text{TiO}_2$ . При скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ : а – BT1:  $d_{\text{BaCO}_3}$ , 54 нм;  $d_{\text{TiO}_2}$ , 28 нм; б – BT2A:  $d_{\text{BaCO}_3}$ , 54 нм;  $d_{\text{TiO}_2}$ , 16 нм; в – BT2B:  $d_{\text{BaCO}_3}$ , 482 нм;  $d_{\text{TiO}_2}$ , 16 нм



в)

Рис. 1.146. Окончание



а)

б)

Рис. 3.147. Результаты XRD ( $\text{CoK}\alpha$ -излучение) смесей  $\text{BaCO}_3 - \text{TiO}_2$ , прокаленных при различных температурах: а – BT1:  $d_{\text{BET}}(\text{BaCO}_3)$ , 54 нм;  $d_{\text{BET}}(\text{TiO}_2)$ , 28 нм; б – BT2A:  $d_{\text{BET}}(\text{BaCO}_3)$ , 54 нм;  $d_{\text{BET}}(\text{TiO}_2)$ , 16 нм; А – анатаз  $\text{TiO}_2$ , BC: виверит  $\text{BaCO}_3$ , BT:  $\text{BaTiO}_3$

Образование монофазного  $\text{BaTiO}_3$  из смеси BT1 требовало прокаливания при 800 °C, подтверждая низкую реактивность, обнаруженную в неизотермических экспериментах TG/DTA. Полученные данные показали, что скорость реакции на конечной стадии реакции зна-

чительно ниже и сильно зависит от размера частиц  $TiO_2$ . Свойства порошков нанофазного  $BaTiO_3$  показаны в табл. 3.15, а морфология порошков представлена на рис. 3.148.

Таблица 3.15

*Свойства порошков нанокристаллического  $BaTiO_3$ , полученных твердо-фазовой реакцией*

Образец	Режим прокаливания	$S_{ВЕТ}$ ( $м^2/г$ )	$D_{ВЕТ}$ (нм)	Плотность ( $г/см^3$ )	$D_{ХRD}$ (нм)	Тетрагональность
BT1	800 °C/2 ч	11,9	85	5,91(98,3%)	37,5	1,005
BT2A	700 °C/8ч	14,8	70	5,80(96,5%)	32,5	1,005
ИЕ2Ф	800 °C/2ч	12,7	80	5,87(97,7)	32,7	–

Морфология порошков с равноосными частицами и со средним диаметром сопоставима с эквивалентным размером частиц, полученных по данным  $S_{ВЕТ}$ . Размер частиц  $BaTiO_3$ , даже принимая во внимание увеличения объема, был намного больше исходного размера частиц. Сопоставление значений  $D_{ВЕТ}$  и  $D_{ХRD}$  (см. таблицу 3.15) показало, что частицы  $BaTiO_3$  соответствуют плотным поликристаллическим агрегатам нанокристаллов с размером  $\sim 30$  нм.

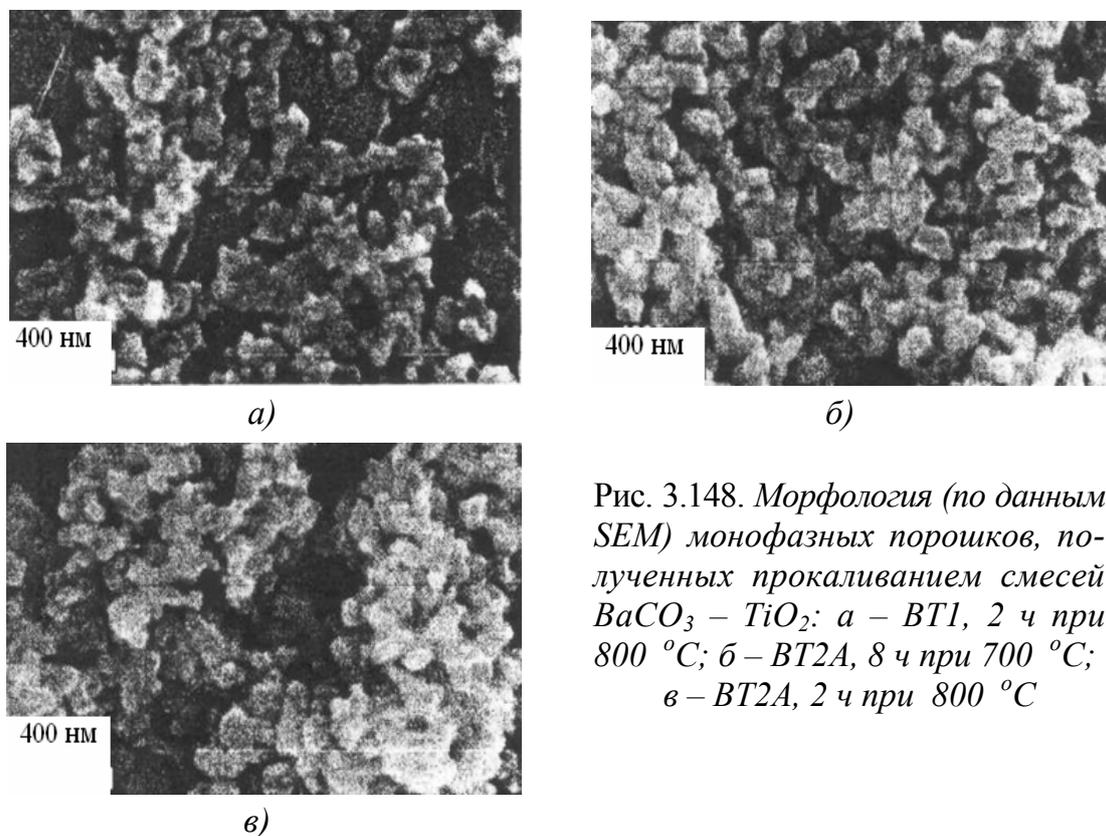


Рис. 3.148. Морфология (по данным SEM) монофазных порошков, полученных прокаливанием смесей  $BaCO_3 - TiO_2$ : а – BT1, 2 ч при 800 °C; б – BT2A, 8 ч при 700 °C; в – BT2A, 2 ч при 800 °C

### 3.10. Криохимический синтез

В криохимическом методе получения порошков водный раствор солей, золь или суспензию замораживают настолько быстро, чтобы в максимальной степени сохранить взаимное распределение компонентов, соответствующее раствору, золю или суспензии [8]. Схема метода представлена на рис. 3.149. Для ускорения замораживания раствор распыляют в криоагент, например в жидкий азот. Жидкий азот особенно удобен тем, что является инертным газом и легко отделяется от наночастиц. Лед из полученных гранул удаляют сублимацией, не допуская образования жидкой фазы. Низкое поверхностное натяжение на границе лед – воздух резко замедляет агрегацию по сравнению с водой.

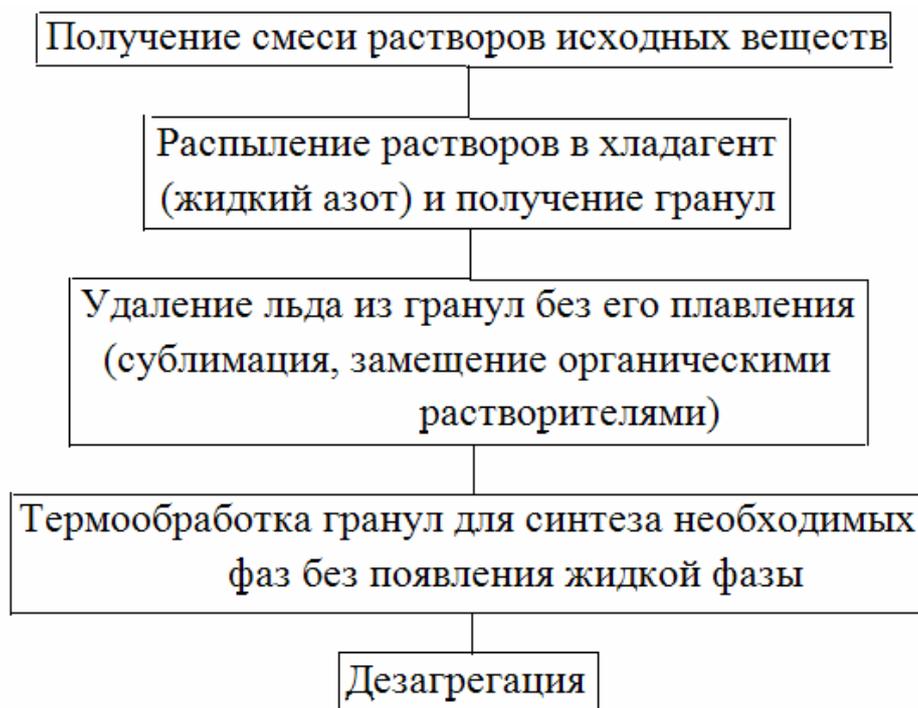


Рис. 3.149. Схема получения наночастиц криохимическим методом

При понижении температуры охлаждающей среды размер получаемых частиц уменьшается, но не монотонно. В интервале 233 – 244 К наблюдается скачкообразное уменьшение размера до некоторого предела (около 0,1 мкм), который при дальнейшем понижении температуры уменьшается очень незначительно. При этом скорость замораживания составляет 5 – 8 мм/с. С увеличением скорости охлаждения распределение частиц по размерам становится все более узким.

Самоорганизация системы в монодисперсную происходит при достижении скорости охлаждения 30 – 50 К/с. Эксперимент подтвердил, что переход к монодисперсным частицам минимального размера происходил при скорости замораживания 4,5 мм/с и темпе охлаждения 59 К/с. Согласно теории, криохимическим методом можно получать наночастицы размером до 0,5 – 5 нм.

Самая медленная стадия – удаление льда сублимацией из мелких пор. Для ускорения созданы вакуумно-распылительные установки, в которых происходит образование криогранул и их сушка. Раствор распыляют в отвакуумированный аппарат в виде капель, которые в полете замораживаются в гранулы, состоящие из субмикронных частиц. Для предотвращения замораживания раствора в форсунке кромку среза сопла гидрофобизируют и подогревают до 175 – 250 °С.

Для полученных криогранул характерно наличие плотного поверхностного слоя, содержащего более крупные частицы, которые скорее всего образуются на начальной стадии замораживания при испарении растворителя из жидкого состояния. Этот плотный слой замедляет криосушку гранул. Для интенсификации процесса используют жидкости, имеющие при данном давлении равновесную температуру более низкую, чем равновесная температура раствора (этанол, циклогексан, четыреххлористый углерод). Эти жидкости наносят на поверхность капли раствора через специальное устройство или с помощью ультразвука предварительно создают эмульсию с распыляемым раствором. Для интенсификации криосушки гранулы различными способами перемешивают. Так, для этой цели предложено использовать водяной пар низкого давления, подводимый из специального парогенератора. Имеются проекты установок, позволяющих перерабатывать в высушенные криогранулы 22 – 25 л/ч солевого раствора при мощности установки не более 300 кВт.

Поскольку сублимация льда происходит очень медленно, то для ускорения этой стадии можно применять обработку гранул аммиаком для перевода солей в твердой фазе в гидроксиды и замену льда органическим растворителем. Очень важно, чтобы лед при этом не превращался в воду. Полученную на молекулярном уровне смесь подвергают термообработке в соответствующих газовых средах для синтеза требуемых соединений. Чтобы не допустить сегрегации ком-

понентов, процесс проводят быстро и не допускают появления жидкой фазы. Соли и гидроксиды не должны плавиться конгруэнтно и образовывать кристаллогидраты.

Многостадийность процесса повышает его стоимость, но одновременно создает предпосылки для управления свойствами получаемого порошка на каждой стадии. В то же время высокая неравновесность процесса приводит к проявлению вероятностных свойств системы и затрудняет получение воспроизводимых результатов.

Криохимический метод перспективен для получения различных наночастиц, включая сложные соединения. Его можно использовать не только для водных растворов, но и для неводных растворов, а также смесей вода – неводный растворитель.

### **3.11. Осаждение при сверхкритических условиях**

Жидкая фаза может находиться при сверхкритических условиях, когда нет границы между жидкой и газообразной фазой. В таких условиях отсутствует основная причина агрегации – поверхностное натяжение на границе жидкость – газ. При использовании воды и водных растворов солей, кислот и оснований такие методы называют гидротермальными. При гидротермальных условиях, как правило, растворимость большинства веществ возрастает. Для получения порошков используют реакции окисления, кристаллизации, разложения и другие [8].

Ввиду низкой растворимости твердой фазы степень неравновесности процессов в гидротермальных условиях не слишком высока и система рассеивает подводимую энергию на процессы удаления воды с образованием связей  $-M-O-M-$ , характерных для оксидов, и совершенствование кристаллической структуры частиц, а не на образование прочных агрегатов. Поэтому в гидротермальных условиях обычно получают слабоагрегированные кристаллические, а не аморфные порошки, и не гидроксидов, а оксидов. Отпадает необходимость термообработки для перевода гидроксидов в оксиды. Гидротермальным методом из кристаллогидрата, приготовленного из  $KMnO_4$  и  $H_2O$ , был получен порошок  $\gamma-MnO_2$  с размером частиц 5 – 10 нм, который после прокаливании при 500 °С образовывал сферические агрегаты разме-

ром 50 нм. Окисляя сплавы, можно получать сложные оксиды или оксиды с модифицирующими добавками. Порошок моноклинного  $ZrO_2$  с размером частиц 50 нм получен при взаимодействии  $ZrCl_4$  с аммиаком в гидротермальных условиях (300 °С, 100 МПа, 24 ч, раствор  $LiCl$ , 15 масс. %).

Вариантом гидротермального метода является RESS-технология (английская аббревиатура, обозначающая быстрое расширение сверхкритических растворителей). Водорастворимые соли растворяют в гидротермальных условиях, а затем помещают на короткое время (5 – 10 с) в линию со сверхкритическими условиями и распыляют через сопло 50 – 100 мкм. В сильно неравновесных условиях происходит гидролиз, но твердые продукты не успевают выделиться и не забивают сопло. Капли мгновенно застывают в гранулы размером 8 – 20 мкм. Частицы в гранулах имеют размер 0,2 – 0,5 мкм.

Гидротермальные процессы проводят в герметичных сосудах, что облегчает решение вопросов охраны окружающей среды. Основной недостаток метода – необходимость использования дорогих автоклавов и выполнения правил техники безопасности при работе с аппаратами высокого давления. Проблемой является выбор материала инертной футеровки автоклава. Чаще всего в используемых жестких условиях достаточно устойчивой оказывается только платина.

Для получения нанопорошков перспективным может оказаться использование водно-неводных и неводных сред. В них процессы роста частиц будут замедлены, что позволит получать наночастицы. Особенность гидротермального метода – более высокая степень упорядочения атомов в наночастице, что проявляется на рентгенограммах в форме более явного пика, характерного для данного соединения.

### **3.11.1. Гидротермальный синтез**

В институте химии силикатов РАН (г. С.-Петербург) исследовали влияние параметров гидротермального синтеза на химический, фазовый и дисперсный состав порошков  $ZrO_2$  (температура 200 – 350 °С, давление 30–90 МПа, время обработки 1–24 ч) [3]. В качестве гидротермальных растворов использовались дистиллированная вода и рас-

творы галогенидов щелочных металлов различной концентрации. Во всех случаях синтезированный  $ZrO_2$  находился исключительно в кристаллическом состоянии. Полученный порошкообразный материал состоял из слабоагломерированных частиц округлой формы со средним диаметром 10 – 30 нм, варьирующимся в зависимости от режима синтеза, причем распределение частиц по размерам имело достаточно узкий характер. В зависимости от размера частиц, температуры и химического состава гидротермального раствора наблюдалась различная степень стабилизации термодинамически неустойчивых при нормальных условиях тетрагональной и кубической модификаций. Нанокристаллические порошки  $ZrO_2$ , синтезированные в гидротермальных условиях, по ряду параметров выгодно отличались от ультрадисперсных порошков, полученных другими физическими и химическими методами. Прежде всего, это малая агломерированность нанокристаллических частиц, тонкая регулируемость их размеров и фазового состояния, близкий к монодисперсному характер распределения частиц по размерам. В плане создания ультрадисперсных материалов, обладающих высокой сорбционной способностью и перспективных для иммобилизации радиоактивных отходов, провели изучение влияния предыстории исходных веществ и параметров гидротермальной обработки на фазовое состояние и микроструктуру синтезированных порошков кремнезема. В работе использовали кремнеоксидные прекурсоры, полученные различными способами и отличающиеся друг от друга по химическому составу и микроструктурным параметрам: воздушно-сухой аэросил А – 300, полученный конденсированием  $SiO_2$  из паровой фазы при высоких температурах, силикагель и ксерогели, полученные переводом золь тетраэтоксисилана в гели с последующей сушкой при 100 – 500 °С. Образцы подвергались гидротермальной обработке в дистиллированной воде при 300 – 500 °С и давлении 50 – 70 МПа. Максимальные отличия между образцами с различной предысторией наблюдали по таким параметрам, как средний размер и распределение частиц по размерам, степень кристаллизации и тип кристаллизующихся структур, а также степень агломерированности частиц. Большая склонность к кристаллизации наблюдалась у образцов, полученных по золь-гель технологии, причем для указанных со-

ставов наблюдалась резко выраженная температурная граница активации процесса кристаллизации при 450 – 480 °С. С использованием солей Th и Ti химическим способом [2] получили нанокристаллические порошки тетрагонального ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного Th и Ti. По этому способу прекурсор раствора получали из нитрата циркониила, нитрата Th или тартарата Ti, с триэтаноломином, с последующим испарением, пиролизом и прокаливанием полученных нанокристаллических порошков. После температуры прокаливания 650 – 1100 °С размер кристаллитов порошков составил 10 – 30 нм, а размер частиц – 30 – 70 нм. Синтез наноразмерных порошков цирконата Ва с введением в шихту мочевины и других ингредиентов реакции проводили двухчасовым прокаливанием при 1200 °С («холодной температуре»), при этом формировалась чистая фаза цирконата Ва. Оценку качества проведенного спекания определяли по полученной микроструктуре. Процесс разложения ВаСО<sub>3</sub> приводил к образованию внутренней пористости, снижающей плотность материала, даже в том случае, когда спекание проводили при 1500 °С.

Наноразмерные порошки тетрагонального поликристаллического ZrO<sub>2</sub> получали соосаждением в сильно щелочной среде. Полиэлектrolитные диспергаторы NH<sub>4</sub>РАА синтезировали при тщательном контроле параметров реакции. Исследование изотермической адсорбции наноразмерных суспензий тетрагонального поликристаллического оксида алюминия показало, что оптимальное содержание диспергатора при рН = 9 – 10 составило 1. Величина ζ-потенциала поверхности наноразмерного порошка поликристаллов ZrO<sub>2</sub> определяется количеством адсорбированного полиэлектролитного диспергатора. По мере введения диспергатора величина ζ-потенциала порошка снижалась с 8,1 до 4,7. Сверхвысокое содержание диспергатора ослабляло стабильность суспензий наноразмерного порошка.

### **3.11.2. Синтез наноразмерных порошков ВаТiО<sub>3</sub> роторно-гидротермальным способом**

Титанат Ва (ВаТiО<sub>3</sub>) широко используется в производстве многослойных керамических конденсаторов, благодаря его высокой диэлектрической проницаемости и сегнетоэлектрическим свойствам. Вви-

ду того, что характеристики таких конденсаторов сильно зависят от диэлектрических свойств и толщины керамических слоев  $\text{BaTiO}_3$ , порошки  $\text{BaTiO}_3$  должны иметь маленький размер частиц, иметь высокую чистоту и узкое распределение зерен по размерам. При этом самые высокие диэлектрические характеристики получают при наличии тетрагональной фазы. Тетрагональность, то есть степень сегнетоэлектричества, определяется как относительное отношение параметров решетки  $c$ - и  $a$ -осей. В работе [99] предприняли попытку синтеза наноразмерных порошков  $\text{BaTiO}_3$  с высокой степенью тетрагональности роторно-гидротермальным способом, без использования спирта в качестве растворителя и без использования микроволн. Порошки получали гидротермальным способом в воде при мольном отношении  $\text{Ba}/\text{Ti}=1.0$ , используя промышленные порошки анатазового типа  $\text{TiO}_2$  (ST01) со средним размером частиц 7 нм в качестве источника Ti и порошок  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в качестве источника Ba. В эксперименте 2 г смеси помещали в сосуд, внутренняя часть которого была футерована тефлоном, и смешивали с 15 мл воды. Статические и роторно-гидротермальные реакции проводили в течение 3 – 96 ч при 423 – 523 К. На рис. 3.150 приведена схема оборудования для роторно-гидротермальной обработки.

Скорость вращения барабана составила 20 об/мин. Для удаления  $\text{BaCO}_3$  полученные продукты после гидротермальной обработки промывали уксусной кислотой, обрабатывали раствор фильтрацией, 12 ч сушили в электрической печи при температуре свыше 323 К.

На рис. 3.151 приведены результаты исследования продуктов реакций, полученных при статической и роторно-гидротермальной 24 ч обработке смеси ST01  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  при мольном отношении  $\text{Ba}/\text{Ti}=1$  и при 423, 473 и 523 К.

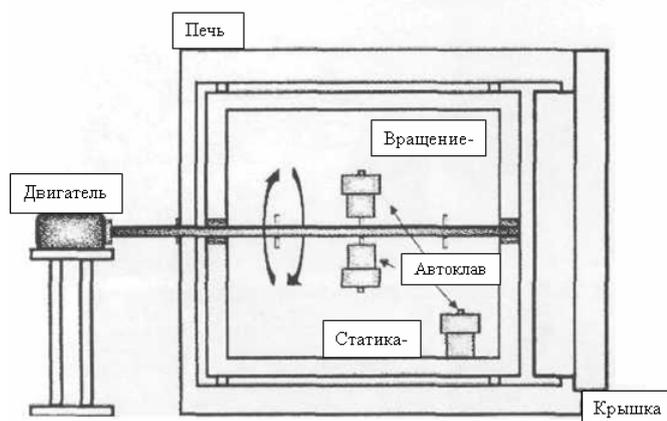


Рис. 3.150. Схема оборудования для проведения роторно-гидротермального процесса

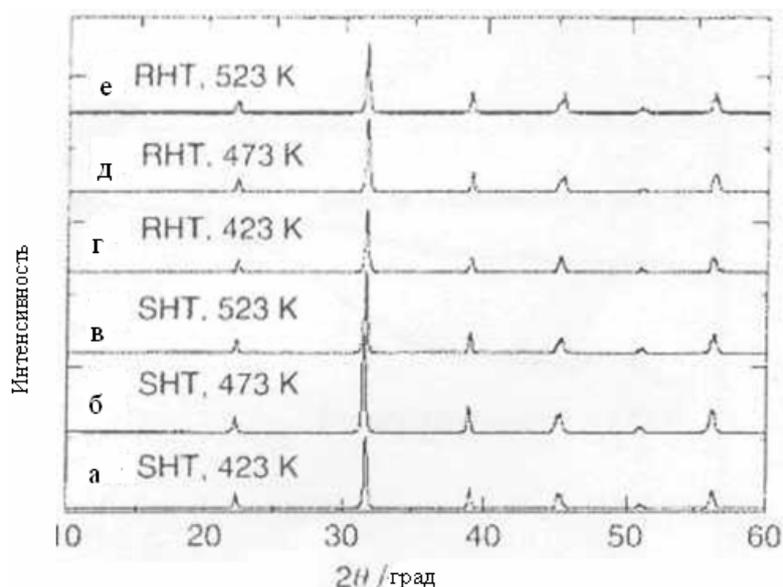


Рис. 3.151. Результаты XRD продуктов, полученных 24 ч гидротермальной обработкой смеси  $STO1$  и  $Ba(OH)_2$  (мол.отношение  $Ba/Ti=1$ ) при (а,г) 423, (б,д) 473 и (в,е) 523 K; SHT – статическая гидротермальная обработка, RHT – роторно-гидротермальная обработка

Все идентифицированные продукты соответствовали монофазному  $BaTiO_3$  кубической или тетрагональной фазы. На рис. 3.152 приведены результаты XRD порошков  $BaTiO_3$ , синтезированных при различных условиях и при отношении  $c/a$ , указанных в табл. 3.16.

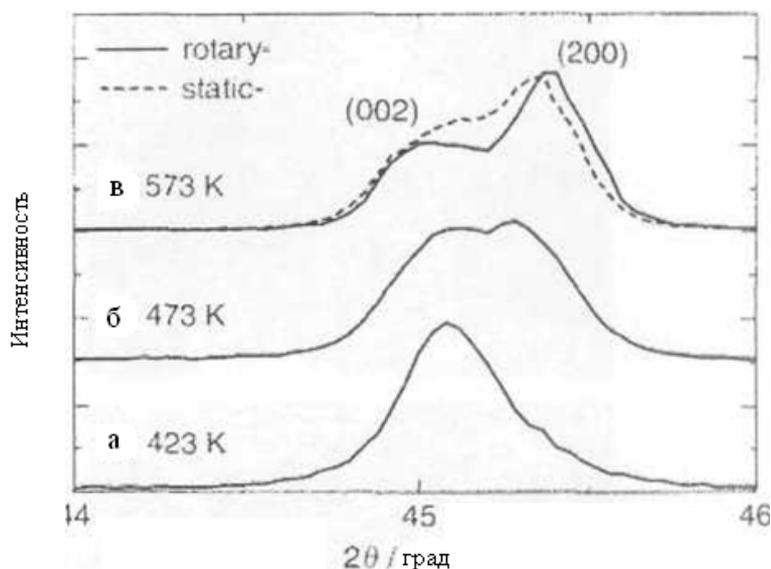


Рис. 3.152. Результаты XRD порошков  $BaTiO_3$ , синтезированных гидротермальной обработкой при различных условиях: сплошные линии – роторно-гидротермальная обработка, штриховая линия – статическая гидротермальная обработка

В случае RHT при 523 К, синтезированные порошки показали повышенную тетрагональность, по сравнению с SHT.

На рис. 3.153 приведены результаты SEM порошков, полученных при различных условиях.

Таблица 3.16

*Характеристики порошков  $BaTiO_3$ , полученных 24 ч статической и роторно-гидротермальной обработкой смеси ST01 и  $Ba(OH)_2$  (мольное отношение  $Ba/Ti=1$ ) при 423, 473 и 523 К*

Показатели	Обработка			
	роторно-гидротермальная		статическая	
Реактивная температура (К)	423	473	523	523
Отношение с/а	1,0036	1,0061	1,0078	1,0069

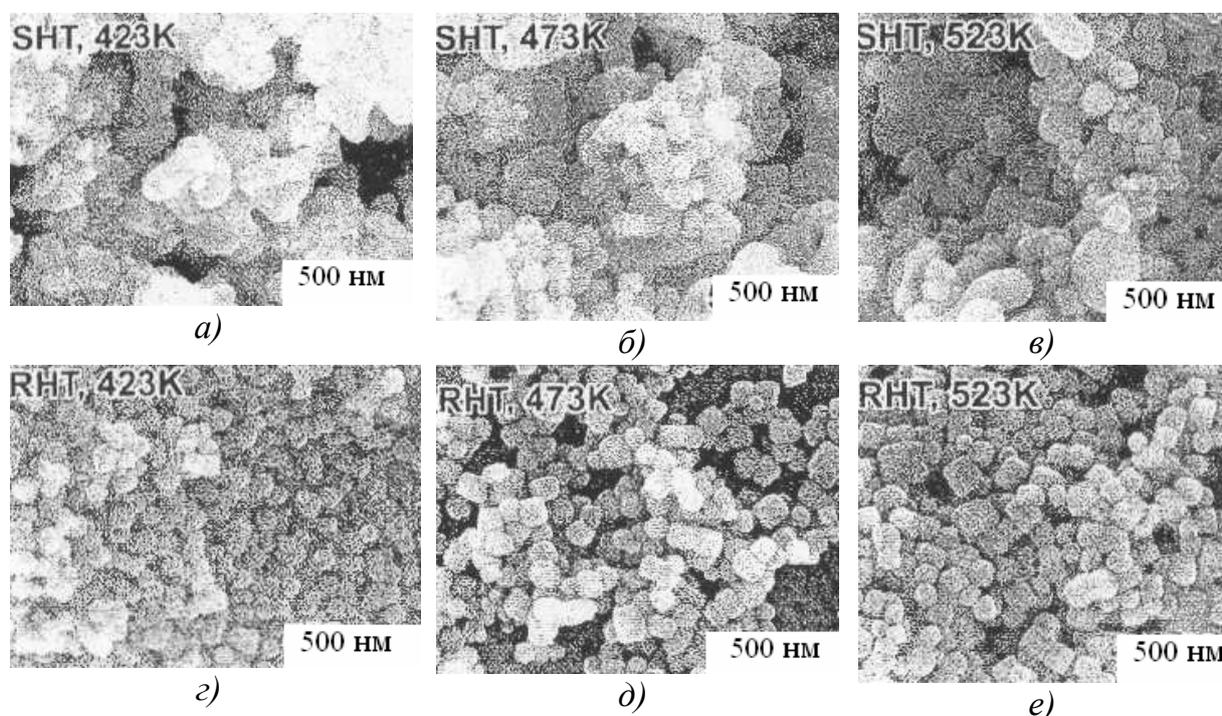


Рис. 3.153. Результаты SEM  $BaTiO_3$ , полученных 24 ч гидротермальной обработкой смеси ST01 и  $Ba(OH)_2$  (мол.отношение  $Ba/Ti=1$ ) при : (а,з) 423, (б,д) 473, (в, е) 523 К; SHT – статическая гидротермальная обработка, RHT – роторно-гидротермальная обработка

В случае SHT порошки  $BaTiO_3$ , полученные при всех условиях, состояли из твердых агломератов частиц с широким распределением зерен по размерам (см. рис. 3.153, а, б, в). Порошки  $BaTiO_3$ , полученные RHT, были высокодисперсными и с узким распределением зерен по размерам (см. рис. 3.153, з, д, е). Из результатов SEM видно, что

средний размер частиц и морфология порошков  $\text{BaTiO}_3$  сильно зависят от температуры реакций. Для образцов, полученных РНТ при 423 К, средний размер частиц составлял  $\sim 50$  нм и они в основном имели сферическую форму. Величина удельной поверхности по ВЕТ этого образца составила  $23,2 \text{ м}^2/\text{г}$ . И наоборот, частицы  $\text{BaTiO}_3$ , полученные при температуре свыше 473 К, имели не только сферическую форму, но и грубо-ограненную форму (см. рис. 3.153, *д*, *е*). Типичный пример

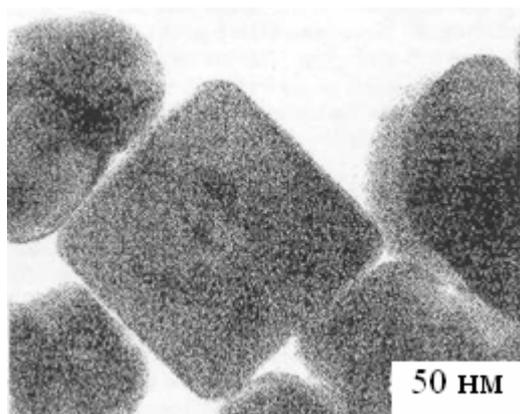


Рис. 3.154. Результат ТЕМ грубо-ограненной формы частиц  $\text{BaTiO}_3$ , синтезированных из смеси  $\text{ST01}$  и  $\text{BaTiO}_3$  (мольное отношение  $\text{Ba}/\text{Ti}=1,0$ )

грубо-ограненной формы частиц  $\text{BaTiO}_3$  показан на рис. 3.154.

Как видно из рис. 3.154, грубо-ограненные частицы  $\text{BaTiO}_3$  неоднородны по форме. Это подтверждает, что частицы, полученные РНТ, при 523 К содержали различные структурные дефекты. На рис. 3.155 приведены результаты XRD продуктов, полученных 3 – 96 ч обработкой РНТ при 523 К.

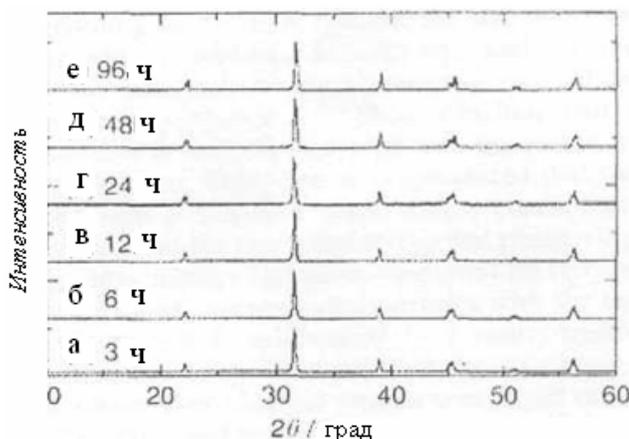


Рис. 3.155. Дифракционные пики продуктов, полученных РНТ из смеси  $\text{ST01}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  при 523 К в течение 3 – 96 ч

Как следует из рис. 3.156, все продукты идентифицировали как монофазный  $\text{BaTiO}_3$ , при этом величина тетрагональности возрастала с увеличением времени реакции. На рис. 3.156 представлен внешний вид порошков, полученных в течение 3 – 96 ч обработкой РНТ при 523 К.

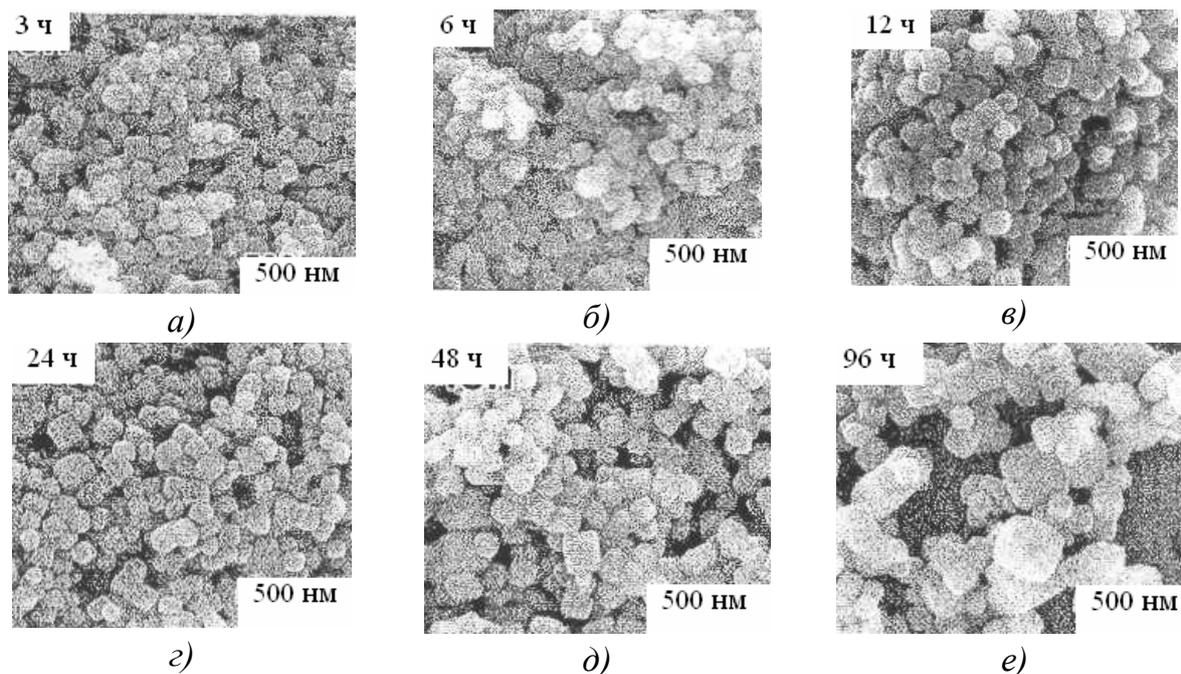


Рис. 3.156. Результаты SEM порошков  $BaTiO_3$ , полученных РНТ при 523 К и различном (3 – 96 ч) времени обработки

Как следует из результатов испытаний, увеличение времени прохождения реакции сказывается и на размере зерен, и на их морфологии. Контролируя условия получения порошков, можно по желанию методом РНТ получать порошки с требуемой кристаллической фазой, тетрагональностью и микроструктурой.

### **3.11.3. Новый гидротермальный способ синтеза нанопорошков феррита бария**

В Шанхайском институте материаловедения ECUST [100] при 230 °С с использованием  $FeCl_3$  в качестве исходного материала синтезировали гексагональный пластиноподобный нанопорошок гексаферрита Ва. Исследовали влияние отношения Ва/Fe, температуры и времени реакции на процесс образования, размер частиц и магнитные свойства феррита Ва. На рис. 3.157, 3.158 и 3.159 представлены результаты рентгеновской дифракции гексаферрита Ва при различных температурах гидротермальной реакции, данные просвечивающей электронной микроскопии синтезированных порошков, ED-картина полученных порошков и магнитные свойства порошков при различных температурах гидротермальных реакций.

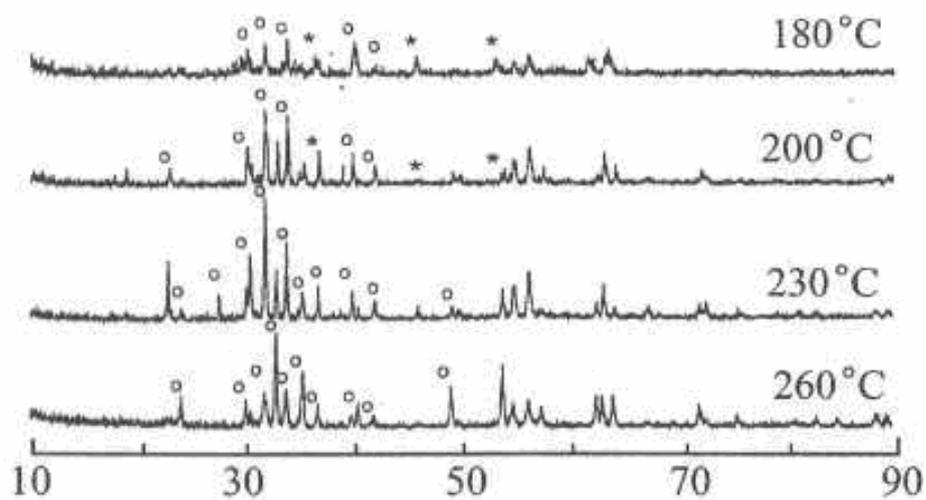


Рис. 3.157. Результаты рентгеновской дифракции гексаферрита Ва при различных температурах: \* –  $\alpha$  –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; o – гексаферрит Ва

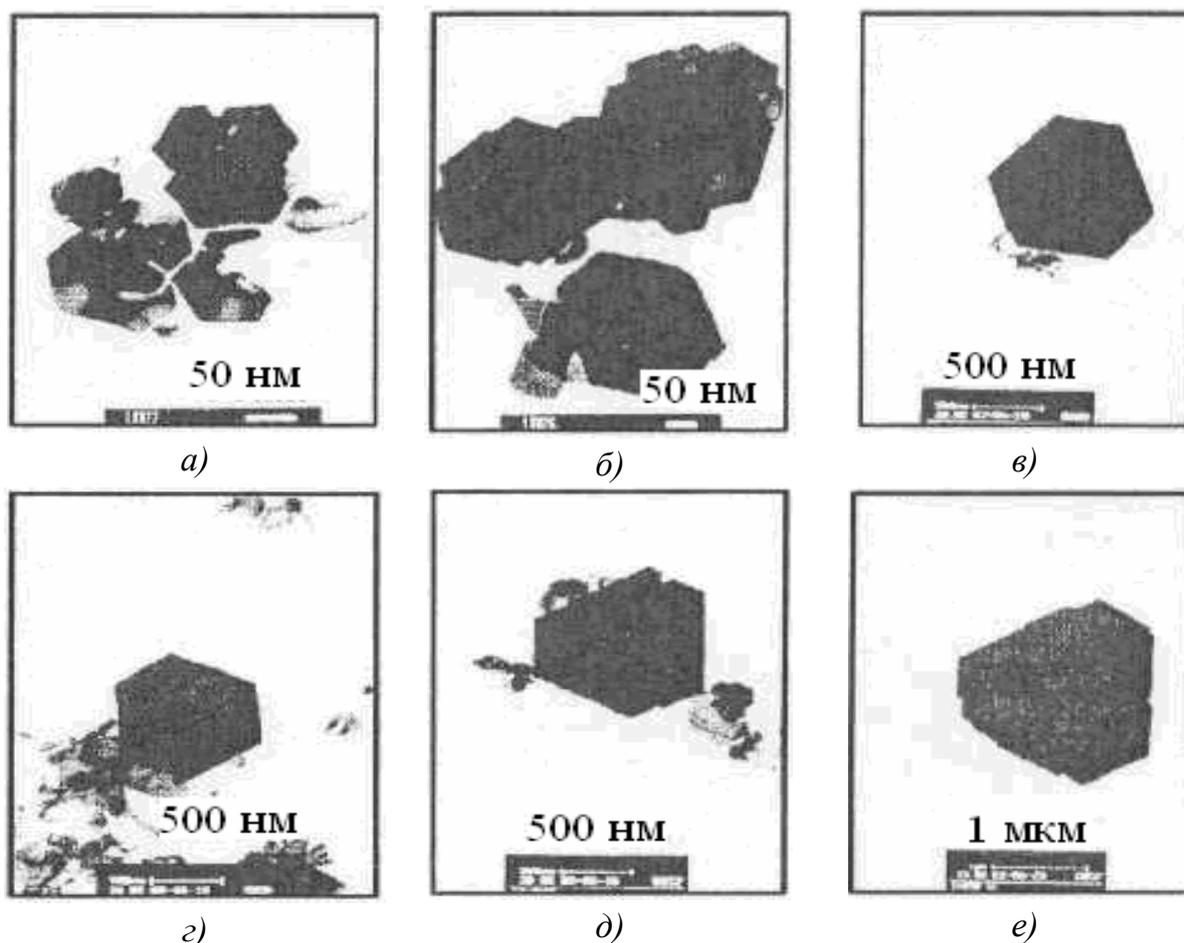


Рис. 3.158. Микрография электронной микроскопии порошков гексаферрита Ва, синтезированного гидротермальным способом  $T/^\circ\text{C}$ : а, б, в – 230; г, д, е – 260;  $\text{Fe}^{2+}/(\text{моль/л})$ : а, г – 1,0; б, д – 1,5; в, е – 2,0

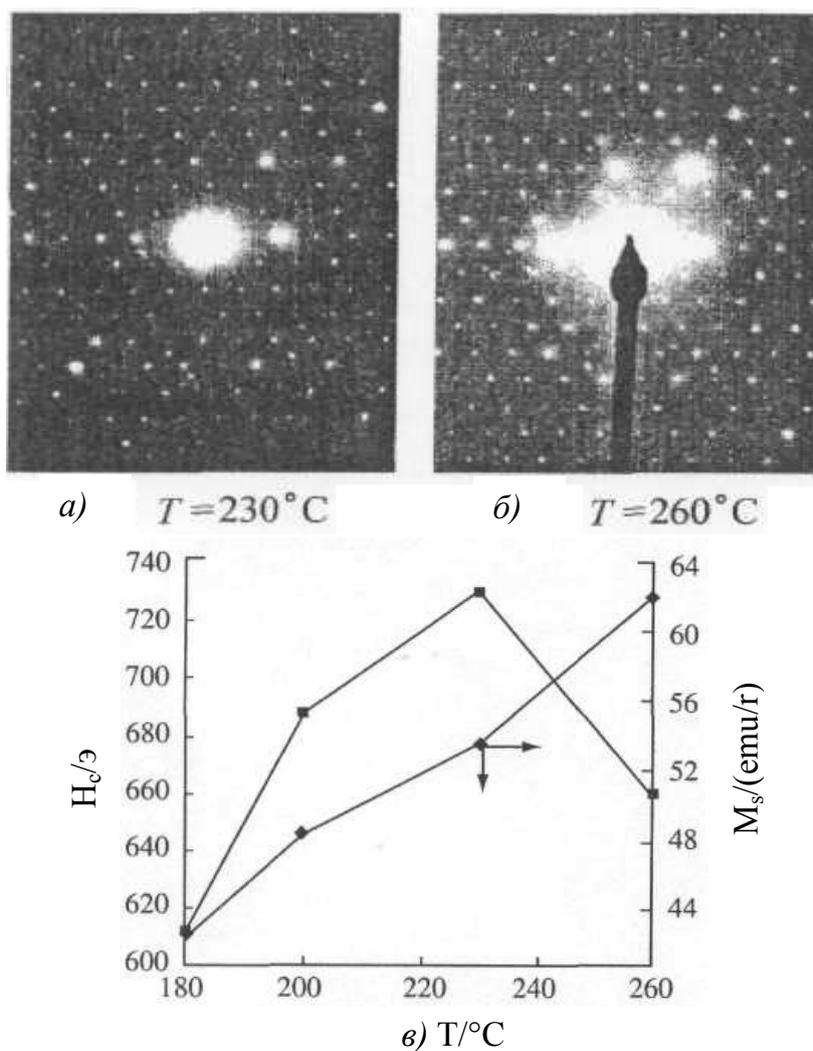


Рис. 3.159. ED-картина порошка феррита бария при 230 и 260 °C (а, б). Магнитные свойства феррита бария при различных температурах (в)

Размер частиц и магнитное насыщение возрастали с увеличением температуры гидротермальной реакции, тогда как внутренняя коэрцевитивная сила достигала величины 685 Э при 230 °C.

### 3.11.4. Гидротермальный синтез наноразмерного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из гидроксида Al, пептизированный затравкой гидроксида тетраэтиламмония (ТЕНОН)

Оксид алюминия широко используют в качестве подложек, опоры катализаторов и износостойкого материала, благодаря его химической и механической стабильности и в связи с хорошими термическими свойствами. Корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) является термодинамически ста-

бильной фазой относительно переходных фаз оксида алюминия. Корунд может быть получен из переходных фаз нагревом различных прекурсоров, таких как алкоксид Al, гидроксид Al и бемит, но хорошо диспергированные наноразмерные порошки  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> этим способом получить трудно, поскольку переход в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит при температурах ~1200 °С.

В университете Aveiro (Португалия) [29] наноразмерный порошок  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> успешно синтезировали из затравок гидроксида Al, пептизированного гидроксидом тетраэтиламмония (ТЕНОН) с последующей гидротермальной обработкой при 200 °С, используя в качестве затравок частицы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рис. 3.160 приведены результаты рентгеновской дифракции порошков с затравкой и без затравки. В образцах с затравкой происходило образование  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с некоторым количеством бемита, тогда как в образцах без затравок происходило образование только фазы бемита. Пептизация ТЕНОН осажденных аморфных гидроксидов Al приводила к образованию золь и увеличивало значение pH, что и способствовало образованию бемита. В табл. 3.17 приведены характеристики нанопорошков в зависимости от содержания затравок.

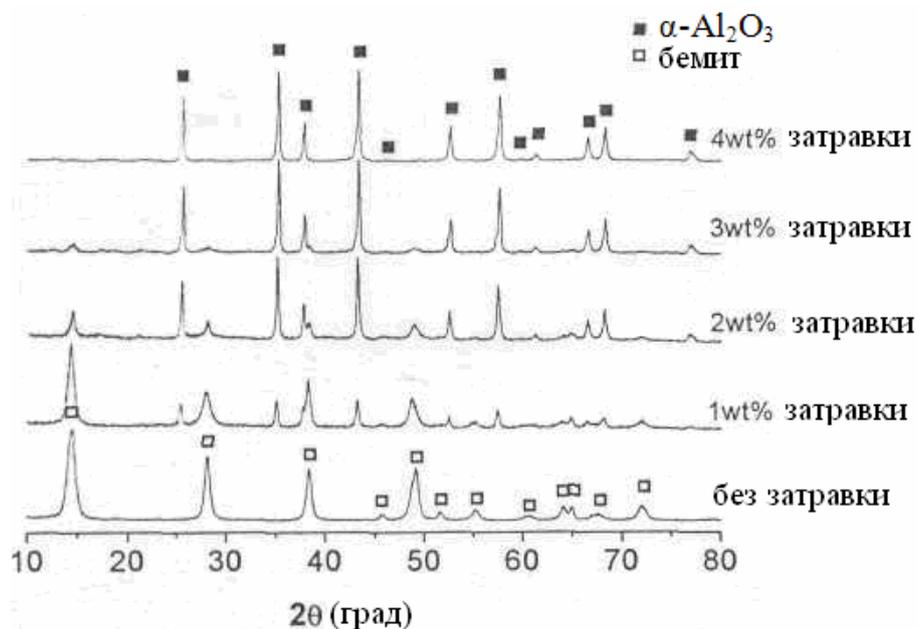


Рис. 3.160. Результаты рентгеновской дифракции порошков с затравками (1 – 4 масс.%) и без затравок

На рис. 3.161 приведена морфология различных частиц, гидро-термально обработанных при 200 °С. Образцы без затравок имели типичную игольчатую структуру бемита. Введение затравок приводило к образованию бимодальной морфологии. В образцах с затравками частицы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были погружены в кластеры частиц бемита. На рис. 3.162 и 3.163 приведены результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализов порошков с затравками и без затравок и результаты рентгеновской дифракции порошков без затравок и с 1, 2 и 3 масс. % затравок.

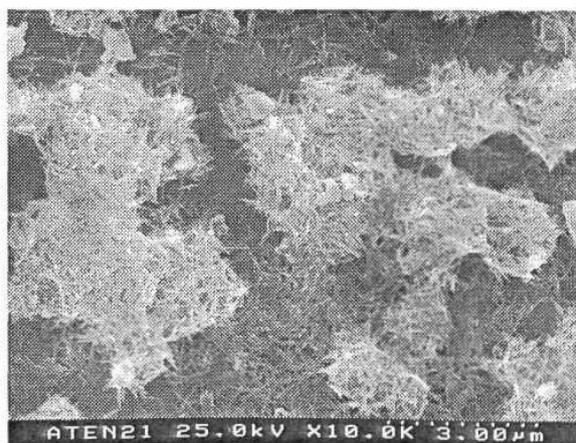
Таблица 3.17

Зависимость свойств нанопорошков от содержания затравок

Свойство	Величина				
	0	1	2	3	4
Содержание затравки, (масс.%)					
Размер кристаллитов $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (нм)	–	25,9	29,6	31,7	32,0
Удельная поверхность ВЕТ (м <sup>2</sup> /г)	86,8	50,3	17,8	14,5	8,0



а)



б)

Рис. 3.161. Морфология порошков с затравками и без затравок:  
а – без затравок; б – 1 масс. % затравки

Из рис. 3.163 следует, что для всех образцов все эндотермические пики обусловлены испарением физически адсорбированной воды при ~100 – 150 °С. Экзотермические пики при ~300 – 350 °С обусловлены окислением органики, образующейся из *TENOH*.

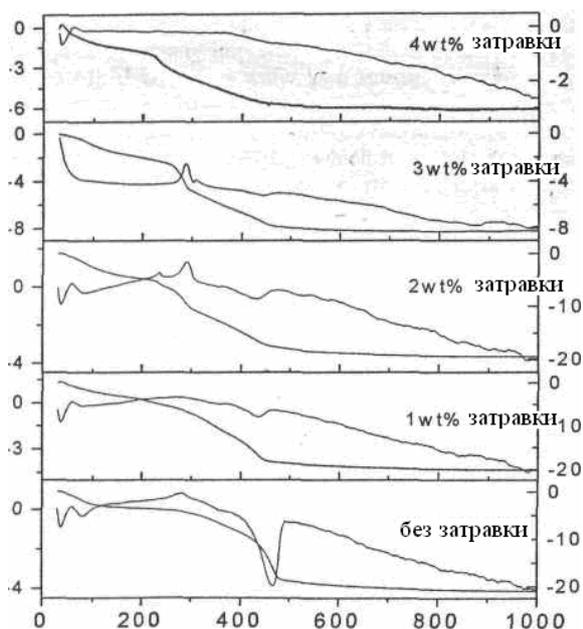


Рис. 3.162. Результаты DTA-TG порошков с затравками и без затравок

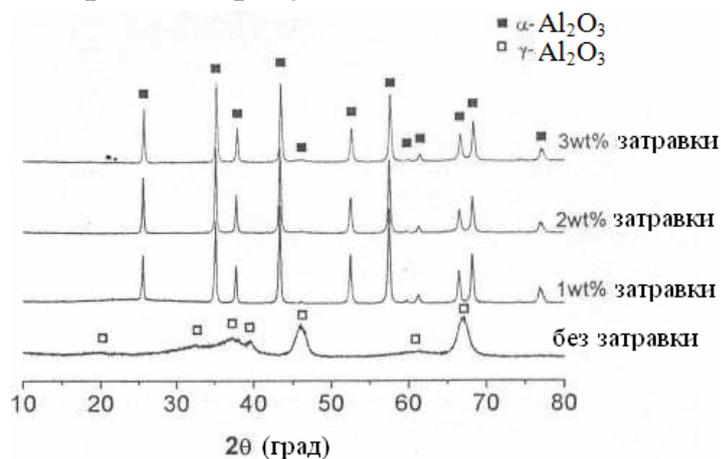


Рис. 3.163. Результаты рентгеновской дифракции порошков без затравки и с 1, 2 и 3 масс. % затравки после термообработки при 500 °С

Основная потеря массы имела место при  $\sim 400 - 500$  °С, обусловленная переходом бемита в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в образцах без затравки. Общая потеря массы во всем температурном интервале изменялась от  $\sim 21$  % в образцах без затравки, до 3 % в образцах, содержащих 4 масс. % затравки. Эти результаты хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифракции (см. рис. 3.163): в образцах без затравок  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  была типичным представителем переходной фазы, образующейся из бемита, тогда как в случае образцов с

добавкой единственно полученной фазой была  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Погруженная в бемит фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в образцах с затравкой, наблюдаемая сканирующей электронной микроскопией, подтверждает, что гидротермальная обработка приводит к прямому превращению бемита в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.11.5. Технология получения и спекания неагломерированного нанопорошка $\text{CaO-ZrO}_2$

В институте химии угля (Китай) [101] синтез нанопорошка  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного  $\text{CaO}$  с использованием в качестве исходных материалов дешевых неорганических солей, проводили технологией соосаждения при сверхкритической сушке жидкости. Исследование характеристик этих порошков показало, что сверхкритическая сушка

жидкости эффективно устраняла агломерацию зерен в процессе сушки геля, способствуя сохранению морфологии текстуры сетки исходного геля. Полученные частицы обладали малым (5 – 20 нм) размером, монодисперсностью и высокой удельной поверхностью, что способствовало их высокой активности и спекаемости. Полученные нанопорошки легко компактировались. Их уплотнение происходило за короткое время при пониженных температурах. Например, наноразмерный порошок  $ZrO_2$ , прокаленный в течение 2 ч при 600 °С, легко компактировался в полуфабрикат и в течение 0,5 ч спекался при 1100 °С до объемной плотности 5,9718 г/см<sup>3</sup> при критическом объеме пор 0,0008 см<sup>3</sup>/г. В табл. 3.18 и на рис. 3.164, 3.165 и 3.166 приведены для порошка CaO-ZrO<sub>2</sub> данные удельной поверхности, результаты рентгеновской дифракции (XRD), просвечивающей микроскопии (ТЕМ) и распределение частиц по размерам.

Таблица 3.18

*Удельная поверхность порошка CaO-ZrO<sub>2</sub>, прокаленного на воздухе при различных температурах в течение 2 ч*

Порошок	Удельная поверхность (м <sup>2</sup> /г)
После синтеза	344,9
400 °С	288,9
600 °С	177,9
800 °С	88,3

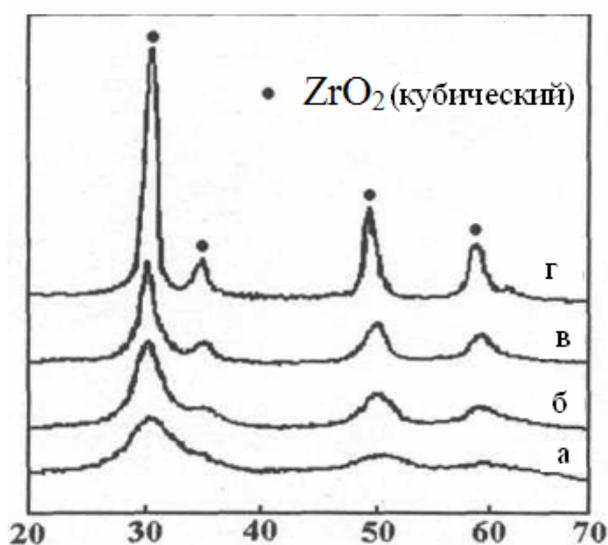


Рис. 3.164. Результаты XRD порошков, прокаленных при различных температурах

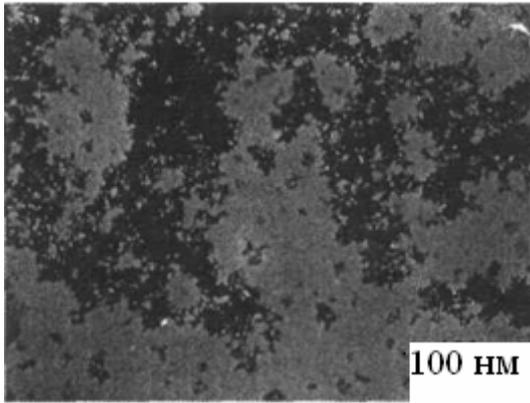


Рис. 3.165. Результаты ТЕМ полученных порошков

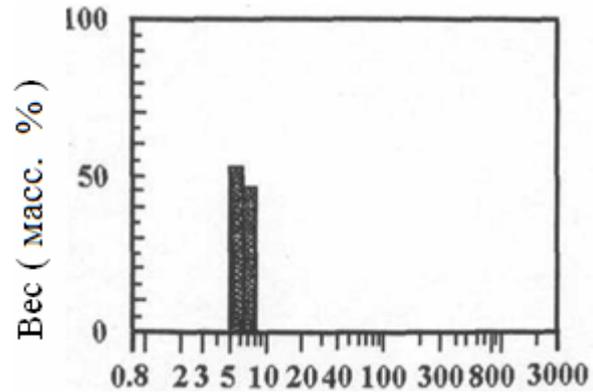


Рис. 3.166. Распределение частиц по размерам

### **3.11.6. Получение гидротермальным способом монодиспергированных порошков оксидов индия с добавкой олова**

В университете электронных технологий в Guilin (Китай) [102] исследовали особенности гидротермального способа синтеза порошков диаметром 70 нм оксида индия с добавкой олова (ИТО). Метод синтеза состоял из нескольких этапов: вначале раствор оловянистого индия получали растворением индия и металлического олова в HCl. Количество металла в растворе подбирали таким образом, чтобы отношение  $In_2O_3/SnO_2$  составляло 90/10, после чего в раствор вводили NaOH для нейтрализации HCl и контроля величины pH в растворе. После перемешивания раствора получили коллоидный золь белого цвета. После добавления деионизированной воды, концентрация прекурсора (In+Sn) составила 0,25 – 1,0 моля/л. Полученный материал 12 ч нагревали в сосуде из нержавеющей стали при 240 °С. Полученный осадок центрифугировали и несколько раз промывали водой для удаления избытка ионов  $Na^+$  и  $Cl^-$ , после чего осадок 12 ч сушили при 80 °С в вакуумной печи с последующим 2 ч прокаливанием при 500 °С на воздухе до получения наноразмерного порошка ИТО.

Результаты исследования полученного порошка приведены на рис. 3.167, 3.168 и 3.169.

На рис. 3.168 приведены микрографии сканирующей электронной микроскопии порошков ИТО, полученных при различном количестве прекурсора (In+Sn), а на рис. 3.169 микрографии – ИТО, получен-

ных при различном количестве избытка NaOH. Размер полученных порошков снижался при увеличении концентрации исходного прекурсора (In+Sn) и избытка концентрации NaOH в растворе. Разработанный способ позволил получить нанопорошки ИТО при пониженных температурах и давлении.

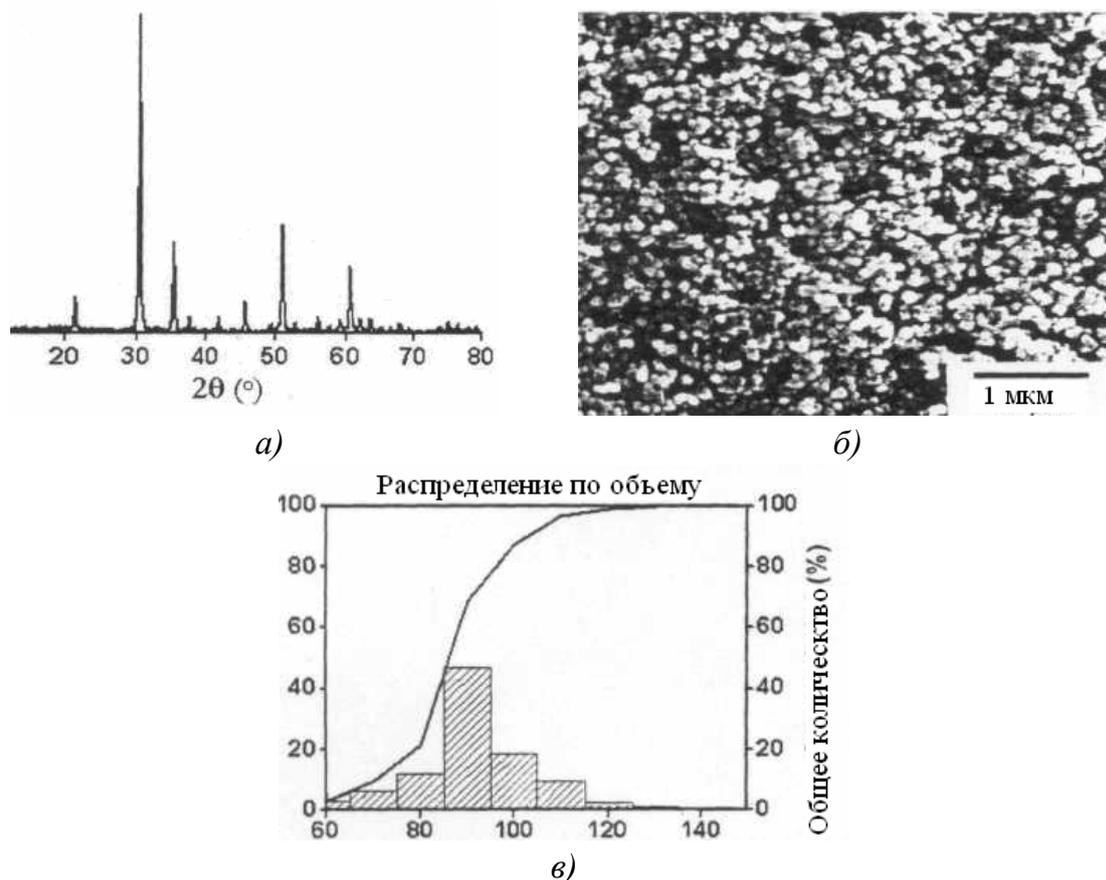


Рис. 3.167. Результаты рентгеновской дифракции (а); результат сканирующей электронной микроскопии (б); лазерная кривая размера частиц порошка ИТО, синтезированного при условиях: NaOH=2 моля/л, прекурсор (In+Sn)=1 моль/при 12 ч гидротермальной обработке при 240 °С и последующим 2 ч отжигом при 500 °С (в)

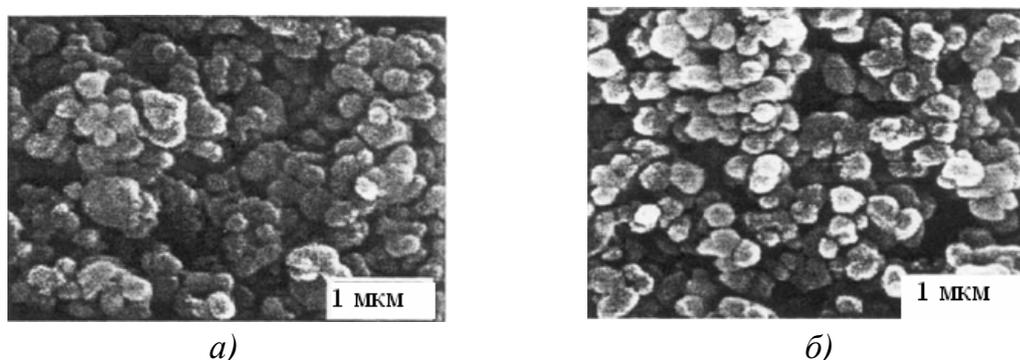


Рис. 3.168. Результаты SEM ИТО, полученных при различном количестве прекурсора: а – 0,25 моль/л и б – 0,5 моль/л

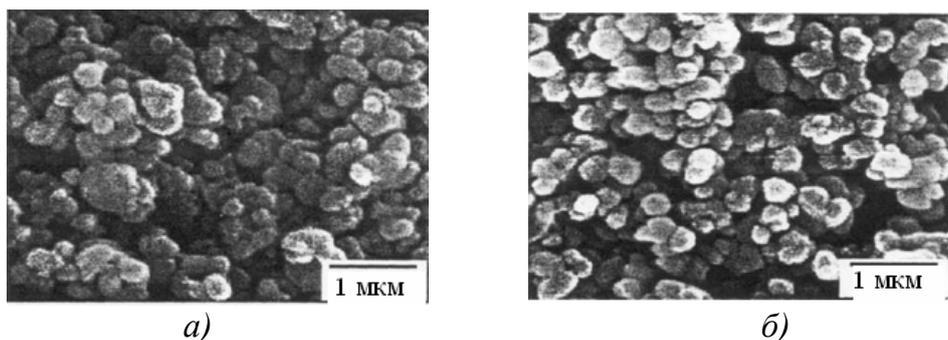


Рис. 3.169. Результаты SEM ITO, полученных при различном количестве избытка NaOH: а – 0,0 моль/л и б – 1 моль/л

### 3.11.7. Сольвотермический синтез и технология получения нанопорошка $ZrO_2$ , стабилизированного $Y_2O_3$

В Манчестерском университете (Великобритания) [103] сольвотермическим способом, то есть термическим расщеплением растворителя, получили наночастицы  $ZrO_2$ , стабилизированного  $Y_2O_3$  (YSZ) с однородным размером частиц однородного состава и с высокой степенью кристалличности. Сольвотермический способ – разновидность гидротермального метода при использовании органических растворителей вместо воды. Нанопорошки, полученные сольвотермическим способом, обладают высокой кристалличностью и низкой агломерацией. Наночастицы YSZ получали одностадийным сольвотермическим процессом, используя в качестве исходного материала  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , этанол и 2-пропанол в качестве растворителей. На рис. 3.170 и 3.171 приведены результаты рентгеновской дифракции (XRD) нанопорошка YSZ, полученного при различных условиях, и размеры кристаллитов нанопорошка при различных условиях синтеза.

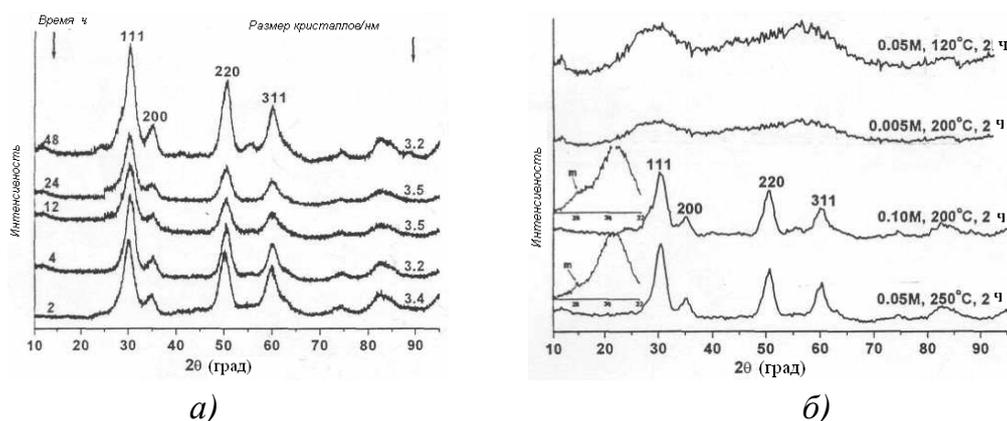
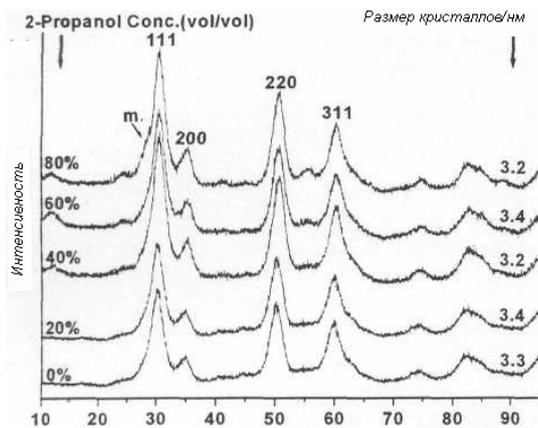


Рис. 3.170. Результаты XRD: а – нанопорошка YSZ, полученного при различном времени реакции для 0,05M  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  при объемном соотношении этанол/2-пропанол=80/20 при 200 °С; б – нанопорошка YSZ, полученного при 120 – 250 °С и концентрации раствора 0,005M-0,1M; в – при различных концентрациях 2-пропанола и при концентрации  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , равной 0,05M при 200 °С. Время реакции для б) и в) равно 2 ч



в)

Рис. 3.170. Окончание

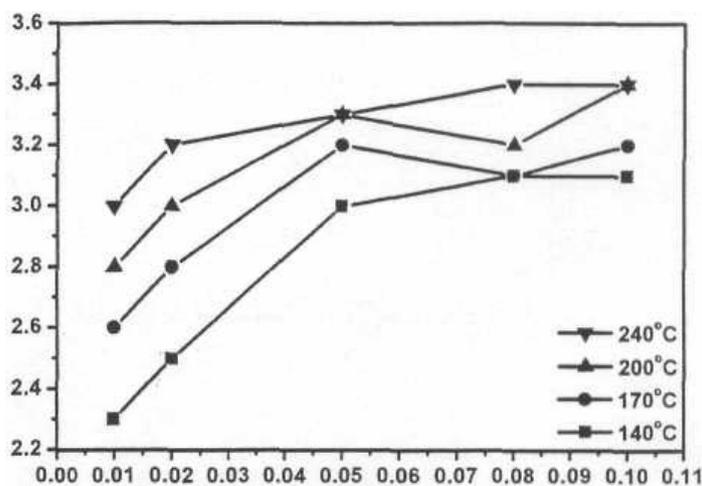


Рис. 3.171. Зависимость в чистом этаноле размеров кристаллитов от концентрации  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  и от температуры реакции

Из рис. 3.171 следует, что все пики соответствуют практически только кубической фазе YSZ. Результаты, представленные на рис. 3.171, говорят, что размер кристаллитов возрастал с температурой и концентрацией раствора, а время реакции и состав растворителя не оказывали решающего влияния. Во всех случаях размер кристаллитов составлял 2 – 4 нм.

На рис. 3.172, 3.173 и 3.174 представлены микрографии просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) частиц, полученных при различных условиях.

Величина удельной поверхности полученных порошков составила 190 – 220 м<sup>2</sup>/г, что соответствовало среднему диаметру частиц 4,5 – 5,3 нм. Полученные наноразмерные порошки показали высокую спекаемость при низких температурах.

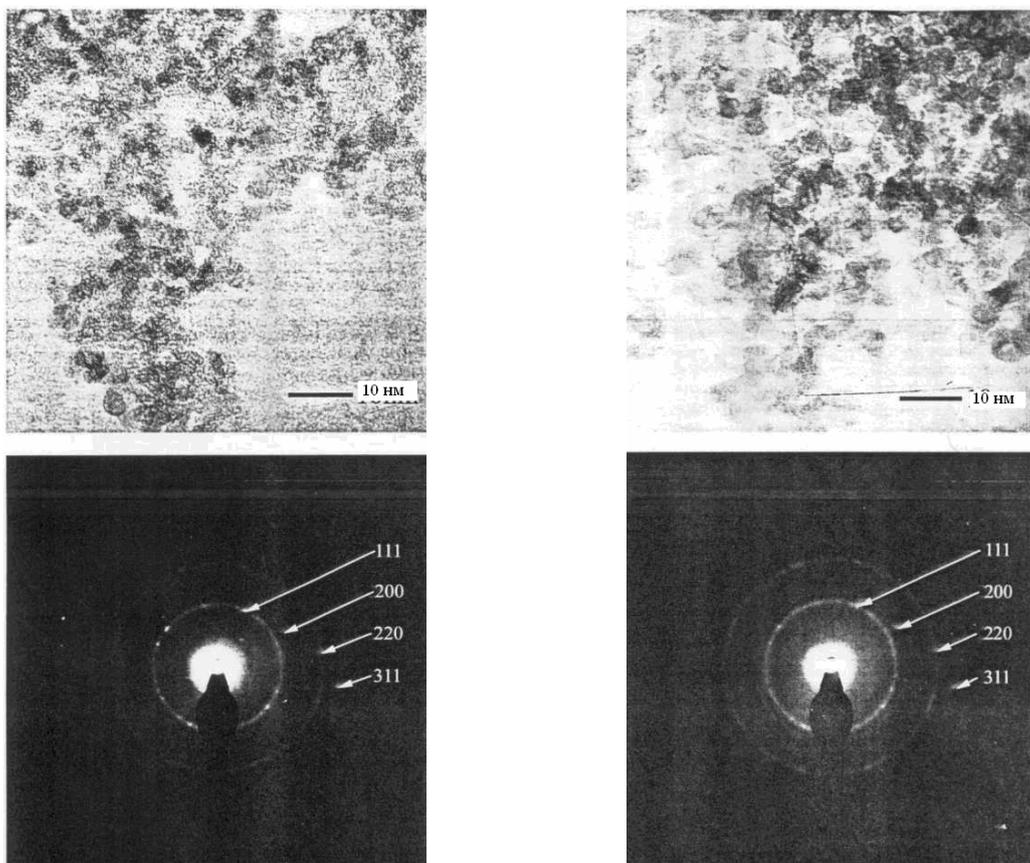


Рис. 3.172. Результаты исследования ТЕМ частиц при различных условиях и размере частиц 3 – 4 нм: а – ТЕМ в этаноле; б – ТЕМ в смеси этанол/2-пропанола

После 30 мин спекания при 1000 °С относительная плотность материала составила 89 – 94 %. ТГА и ДТА порошков YSZ, полученных сольвотермическим способом, показали (см. рис. 3.173), что общая потеря массы от обычной температуры до 1200 °С составила 20,4 %, включая 9 % при температуре ~ 100 °С.

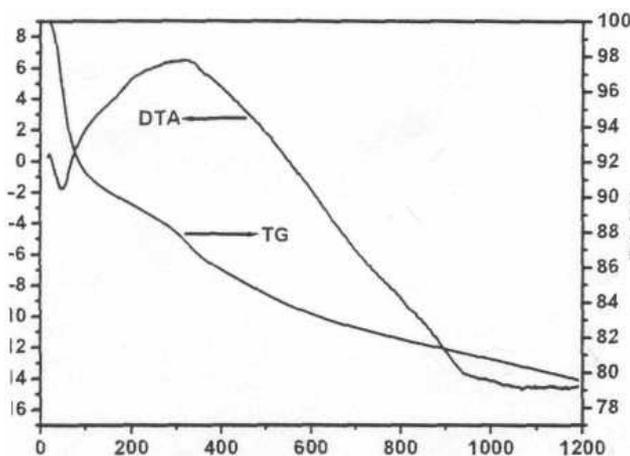


Рис. 3.173. Результаты анализов порошка YSZ, полученного сольвотермическим способом

На рис. 3.174 представлен возможный механизм проведения реакций в сольвотермической системе.

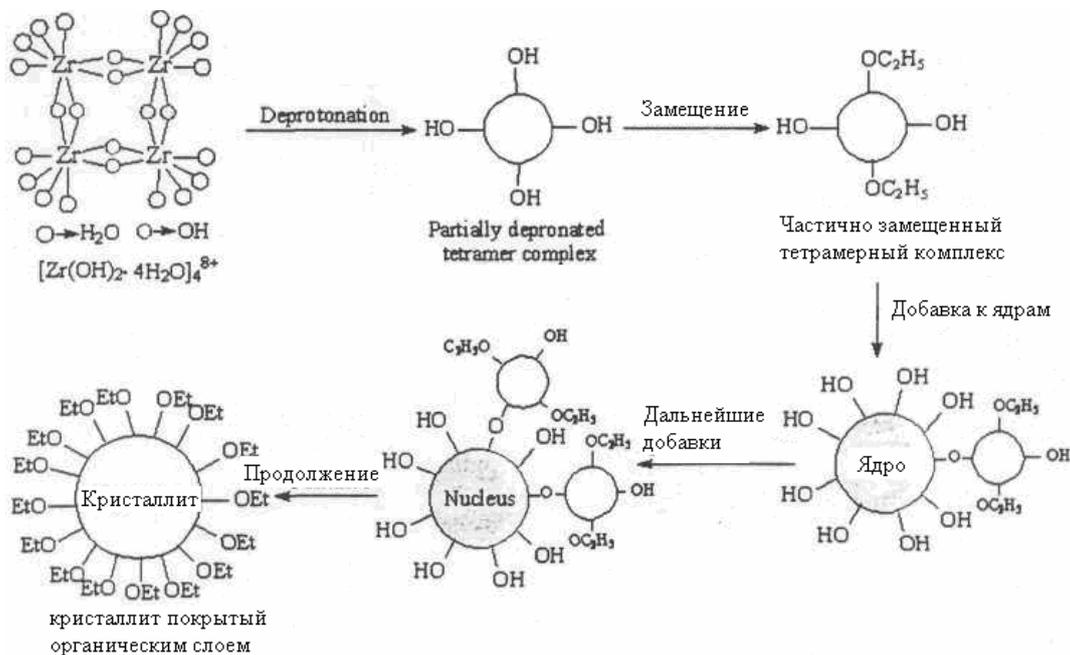


Рис. 3.174. Схема процесса образования наночастиц YSZ в этаноле. Органический поверхностный слой образуется в результате аккумуляции этоксильных групп

### 3.12. Синтез нанопорошков $ZrO_2$ сверхкритической сушкой жидкого геля

В институте тяжелого машиностроения (Тайвань) [104] исследовали свойства наноразмерных порошков  $ZrO_2$ , полученных сверхкритической сушкой жидкого геля и, в частности, влияние исходного pH гидрогеля, химического состава, фазового состава, морфологии и распределения частиц по размерам на свойства наноразмерных порошков  $ZrO_2$ . Исследование спекаемости показало, что сверхкритическая сушка геля позволила эффективно снизить агломерацию порошков в процессе сушки геля, при этом морфология наноразмерных порошков сохраняла текстуру исходного геля.

Полученные порошки обладали высокой чистотой, малым размером частиц (5 – 20 нм), повышенной монодисперсностью и высокой удельной поверхностью, способствующей высокой спекаемости (рис. 3.175). Прокаленные нанопорошки компактировали без предварительной термообработки, в результате чего уплотнение полуфабри-

ката проходило в короткое время при температурах намного ниже, чем требуется для спекания обычных порошков.

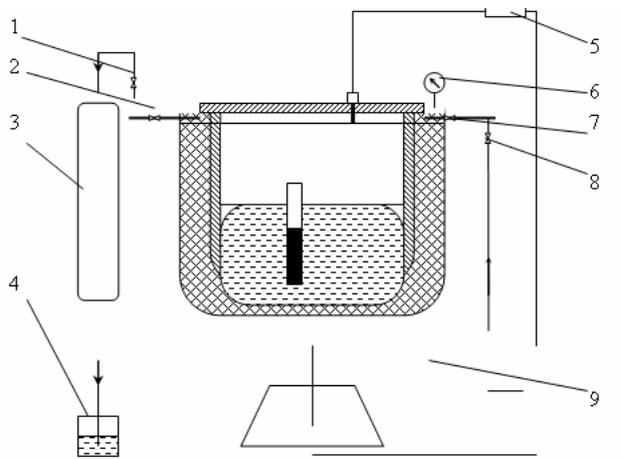


Рис. 3.175. Схема установки для получения наночастиц сверхкритической сушкой жидкого геля: 1, 2, 7, 8 – клапаны; 3 – холодильник воздушный; 4 – емкость с обработанным спиртом; 5 – система контроля температуры; 6 – счетчик давления; 9 – автоклав высокого давления

розованных кристаллитов  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Контролированием отношения  $\text{CA}/\text{NO}_3$  и температуры прокаливания получили однородные порошки кристаллитов с размером частиц 9 – 100 нм.

Монофазный нанокристаллический порошок шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_3$  с высокой удельной поверхностью непосредственно получали низкотемпературным автогорением геля с использованием лимонной кислоты в качестве восстановителя/топлива, а нитраты металлов в качестве окислителей. Молярное отношение топливо/нитраты в окислительно-восстановительной смеси и последующее прокаливание при выжигании порошка оказывали значительное влияние на характеристики синтези-

### 3.13. Получение нанометрического композиционного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

В работе [105] золь-гель способом и сверхкритической сушкой жидкости синтезировали нанометрический порошок геля  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , после чего порошки геля термообработывали при температурах 500 – 1300 °С и исследовали микроструктуру, удельную поверхность, характер распределения пор, фазовые превращения и размер полученных фракталов. Полученные результаты показали, что характер микроструктуры полученных порошков и размер фракталов образцов определялись температурой обработки. Новая разработанная методика получения нанометрических композиционных материалов, их удельная поверхность, объем пор и размер фракталов зависели от темпера-

туры обработки. Новая разработанная методика получения нанометрических композиционных материалов позволила снизить начальную температуру муллитизации до 1015 °С. На рис. 3.176 показаны результаты просвечивающей электронной микроскопии порошков муллита после обработки при различных температурах, а в табл. 3.19 приведены данные по удельной поверхности и плотности порошков муллита.

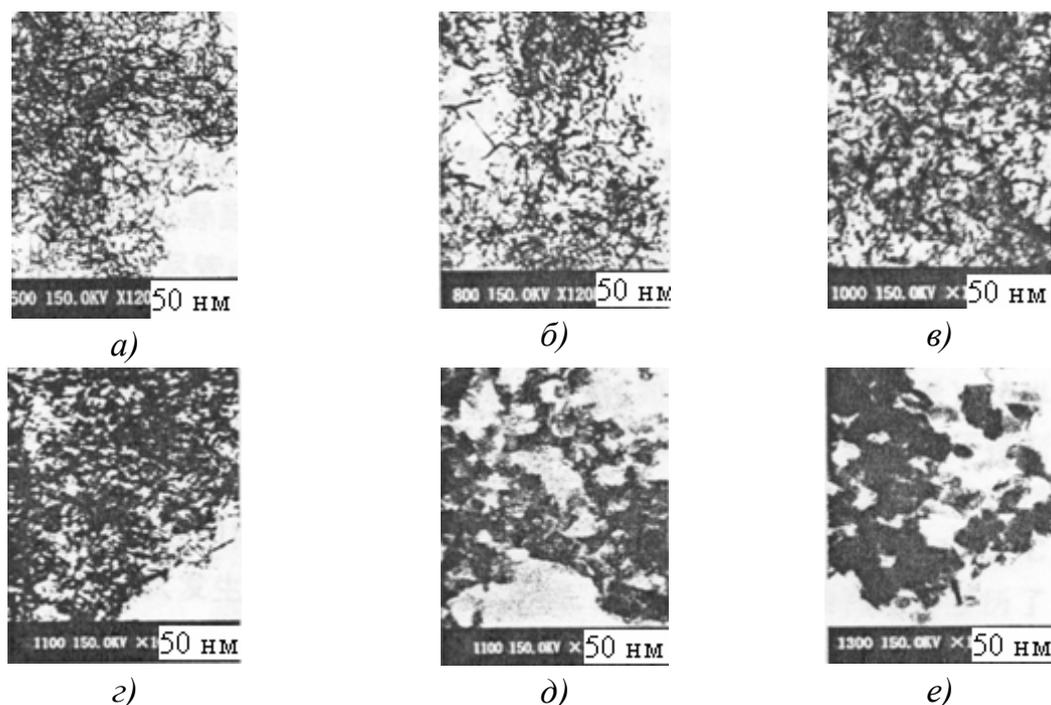


Рис. 3.176. Результаты ТЕМ порошков муллита после обработки при различных температурах, °С: а – 500, б – 800, в – 1000, г – 1100, д – 1200, е – 1300

Таблица 3.19

*Удельная поверхность и плотность упаковки порошков муллита*

Плотность упаковки, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Температура, °С
0,059	499,59	500
0,65	458,15	800
0,095	298,38	1000
0,155	138,91	1100
0,400	35,21	1300

На рис. 3.177 представлены кривые термогравиметрии (TG) и дифференциальной сканирующей калориметрией (DSC) высушенных порошков муллита.

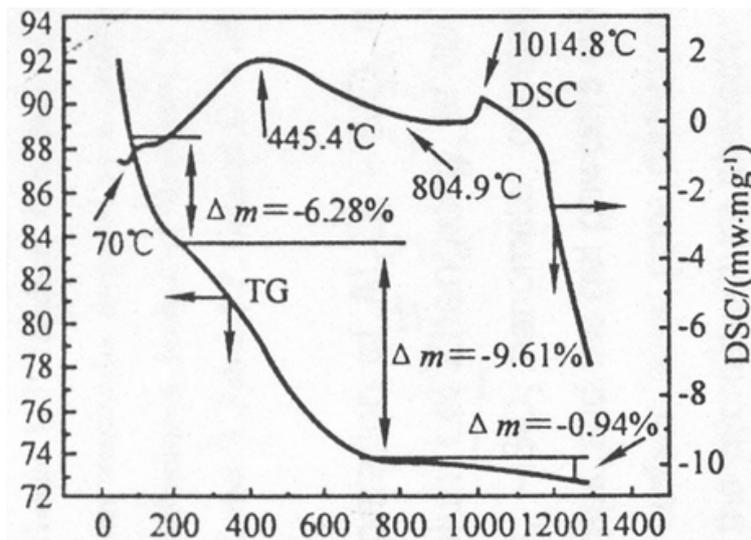


Рис. 3.177. Результаты исследования высушенных порошков муллита термогравиметрией и дифференциально-сканирующей калориметрией

### 3.14. Получение высокодисперсного порошка кварцевого стекла излучением CO<sub>2</sub>-лазера

В ФГУП «НПО им. С.А.Лавочкина» [20] исследовали процесс получения высокодисперсного порошка кварцевого стекла излучением CO<sub>2</sub>-лазера. Так как для разработки новых композитных материалов требуются нанопорошки SiO<sub>2</sub>, то были проведены работы по получению кварцевых нанопорошков путем испарения поверхностных слоев кварцевого стекла под воздействием излучения CO<sub>2</sub>-лазера.

Проведенные экспериментальные работы показывают, что высокоинтенсивное испарение поверхностных слоев кварцевого стекла с помощью излучения CO<sub>2</sub>-лазера с высокой плотностью мощности позволяет получить высокодисперсные нанопорошки SiO<sub>2</sub>. Мощность излучения CO<sub>2</sub>-лазера, поглотившись в тонком слое кварцевого стекла, нагревает его до температуры испарения без образования жидкой фазы. Процесс осуществляется при  $P_s > 10 \text{ кВт/см}^2$ , когда практически вся энергия лазерного излучения расходуется на испарения поверхностного слоя, при этом температура в объеме образца существенно ниже температуры размягчения.

Для этих целей была разработана и создана экспериментальная установка, где эффективно собирается порошок в замкнутом объеме.

При этом отсутствие воздушного потока не дает искусственной сепарации порошка (рис. 3.178).

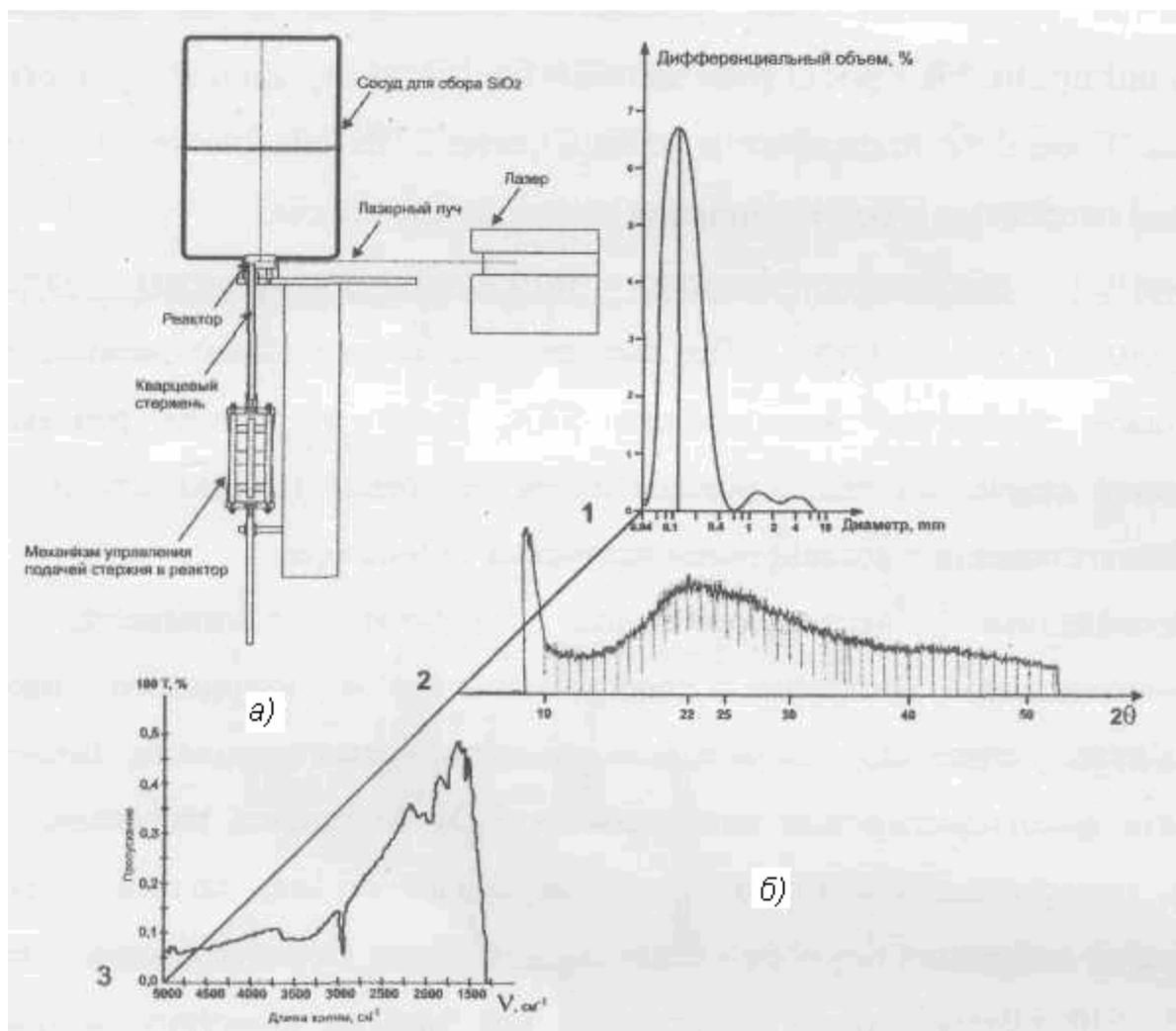


Рис. 3.178. Схема установки для получения кварцевого порошка (а) и характеристики порошка (б): 1 – измерения по обратному рассеянию; 2 – рентгенодифрактограмма; 3 – ИК-спектр

При плотности мощности излучения  $\sim 10$  кВт/см<sup>2</sup> скорость испарения кварцевого стекла составляет более 10 г/ч.

Проведены исследования свойств, полученных предложенным способом получения порошков. Измерения размеров частиц проводились на приборе «Coulter LS Particle Sizer Analyser». Измерения показали, что максимум распределения размеров приходится на область 0,07 – 0,1 мкм. Для исследования фазового состояния порошка проведены рентгеновские дифракционные исследования по методу Дебая на приборе «ДРОН 2.0», из которых следует, что порошок аморфен, то есть существует только ближний порядок в расположении атомов. На

это указывает широкий пик с максимумом, расположенным около 22 °С. Прямые измерения удельной поверхности полученного порошка по методу БЭТ на приборе «Цвет-211» показали, что она составляет 70 м /г. Отсюда следует, что средний размер первоначальных частиц равен  $\sim 4,2 \cdot 10^{-2}$  мкм. Измерения ИК-спектра пропускания порошков показали, что их конгломерация лежит в области до 2 мкм, что совпадает с предыдущими результатами.

Спектр пропускания порошка  $\text{SiO}_2$  содержит интенсивные полосы поглощения валентных связей  $\text{SiO}_2$  ( $1100 \text{ см}^{-1}$ ) и ряд полос поглощения, принадлежащих Si-O (составные  $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$  и  $1875 \text{ см}^{-1}$ ); обертоны ( $1640 \text{ см}^{-1}$ ). Присутствие воды обуславливает широкую полосу поглощения в области валентных связей OH ( $3700\text{-}3300 \text{ см}^{-1}$ ).

Исследования с помощью электронного микроскопа УЕМ-2000 EX показали, что формы частиц – сферические, и размеры их находятся в пределах области 70 нм. Дифракция в выбранной области (микродифракция) показала, что порошок  $\text{SiO}_2$  имеет сферическую форму и является аморфным (рис. 3.179).

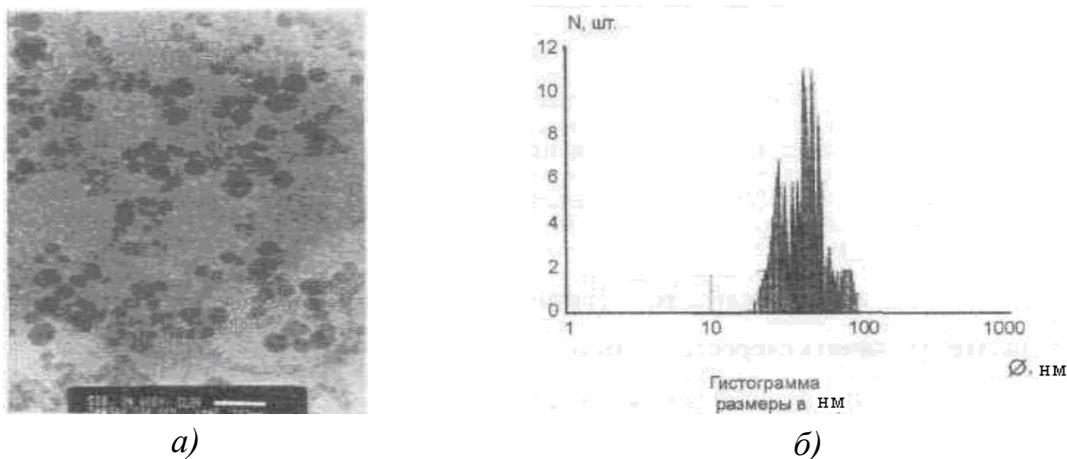


Рис. 3.179. Исследования с помощью электронного микроскопа УЕМ-2000 EX: а – внешний вид порошка  $\text{SiO}_2$ ; б – гистограмма порошка  $\text{SiO}_2$

## Глава 4. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

*Оксиды металлов кристаллизуются в различных структурах, поэтому и виды связей в этих материалах изменяются от ионной ( $MgO$ ,  $Fe_{1-x}O$ ) до металлической ( $TiO_2$ ,  $ReO_3$ ). Структуры многих оксидов, полученных с использованием новой кристаллографической техники исследования монокристаллов и порошков, исследуют рентгенографией, электронной и нейтронной дифракцией. Для изучения структуры комплексных переходных оксидов металлов необходимо понимание не только структуры кристаллов и особенностей связей, но и также особенности локальной структуры или микроструктуры. Конечно, при переходе от наноразмерного масштаба, характерного для ультрадисперсных частиц, количество дефектов в виде кромок, углов,  $f$ -центров и других поверхностных нарушений значительно возрастает при переходе к большим поверхностям.*

### 4.1. Структурные особенности неорганических наноразмерных частиц

В зависимости от вида связей рассматриваются пять типов кристаллов: ковалентные, ионные, металлические, молекулярные (*van der Waals*) и водородно-связанные. Ионные кристаллы образуются, когда в решетке происходит объединение высокоотрицательных и высокоположительных элементов. Ионная модель несколько напоминает кристаллы, содержащие большие анионы и маленькие катионы (например, оксиды и сульфиды), где вклад ковалентной связи в силы связывания становится значительным. Взаимодействие по *van der Waals* играет основную роль во многих переходных оксидах металлов, особенно в тех, которые обладали слоистыми структурами. Во многих гидратных и оксигидратных оксидах водородная связь также вносит свой вклад в когезивную энергию. В большинстве оксидов переходных металлов связь только частично ионная, другими словами, наблюдается существенное перекрытие между орбиталями катионов и

анионов. Однако существует несколько примеров, где основной является ионная связь, например в MgO и CaO. Многие оксиды переходных металлов также обладают свойствами металлов. Структурой неорганических соединений с формулой АВ обладают структуры каменной соли, CsCl, вюрцита и NiAs. Оксиды щелочноземельных металлов, такие как MgO и монооксиды 3d-переходных, а также лантанидов и актинидов (TiO, NiO, EuO) обладают структурой каменной соли с 6:6-октаэдральной координацией [106].

Химизм связи керамических наночастиц в значительной степени зависит от наличия дефектных мест как на поверхности, так и внутри решетки. Точечные дефекты в кристаллах (вакансии и междуузлия) описываются уравнениями Шоттки и Френкеля и объясняются явлениями переноса ионных твердых тел. Однако оказалось, что модель точечных дефектов применима только для случая, когда концентрация дефектов (или отклонения от стехиометрии) очень мала. Дефекты, образующиеся в ионных твердых телах, бывают точечными, линейными, планарными и объемными. *Точечные дефекты* образуются ввиду отсутствия одного или нескольких атомов или ионов в узлах решетки или их присутствием в междуузлиях. Наличие чужих атомов в узлах или в междуузлиях решетки является другим типом точечных дефектов. Точечные дефекты вызывают смещение соседних атомов или ионов, обуславливая поляризацию в соседних областях решетки. Катионная вакансия в ионных твердых телах вызывает образование электроотрицательного заряда, при этом происходит смещение соседних анионов. Энергия образования точечного дефекта в основном зависит от расположения атомов в промежутках по соседству с соответствующими рядами атомов, не обладающих правильной координацией. Границы между маленькими кристаллитами (границы зерен), множество погрешностей решетки, сдвиги кристаллографических плоскостей, границы двойников и антифазные границы – это *планарные дефекты*. Трехмерные объемные дефекты – результат сегрегирования точечных дефектов. В целом точечные дефекты представляют собой пары Шоттки (пары катионных и анионных вакансий) и дефектов Френкеля (катионные или анионные промежутки плюс вакансия). При наличии большой концентрации пар Шоттки измеренная величина пикнометрической плотности оказалась значительно меньше, чем опре-

деленная из замеров решетки рентгеновским анализом (например, VO). Образование дефектов – эндотермический процесс. Таким образом, поскольку энергия образования вакансий в ионных твердых телах больше или равна 2 эВ, то внутренняя концентрация дефектов в этих твердых телах очень низка даже при высоких температурах. Величина внутренней концентрации дефектов в бинарных твердых при  $0,8 T_{пл}$  составляет примерно  $10^{-5}$ .

Поверхность кристаллов включает планарные и двухмерные дефекты. Расположение атомов или ионов на поверхности кристаллов значительно отличалось от их расположения в объеме реакций. Поверхность раздела между твердыми фазами – важный фактор в определении источников реакций, роста кристаллов и тому подобного. Поверхность раздела может быть когерентной, инкогерентной или полукогерентной. Она считается *когерентной*, если совершенно соответствует контактными плоскостями двух плоскостей твердых материалов. Эпитаксиальный рост происходит в случае, когда отмечалось значительное расхождение между двумя твердыми плоскостями (полукогерентная поверхность раздела). Например, в твердых телах с плотноупакованной кубической структурой, ABC ABC ABC, могут встречаться погрешности структуры, такие как ABC AB ABC. Другие типы планарных дефектов включают наклонные границы (векторы винтовых дислокаций), двойники границ (слой с зеркальной плоскостью симметрии по отношению к вращению одной части кристалла в определенной плоскости по отношению к другой) и антифазные границы (поперек которых положения подрешетки становятся взаимно чередующимися). Ионные радиусы соответствуют свободным ионам, но не ионам в кристаллах.

Анионы в кристаллах подвергаются воздействию положительного потенциала, что служит причиной взаимодействия иона с заряженным облаком, тогда как катионы, подвергнутые воздействию отрицательного заряда, вызывают противоположный эффект. Фазовую чистоту трудно достигнуть, особенно для фаз, содержащих более чем один катион. Часто случающиеся фазовые сегрегации происходят таким образом, что частицы являются смесью других возможных фаз, полученных из прекурсоров.

## 4.2. Структура наночастиц оксидов металлов

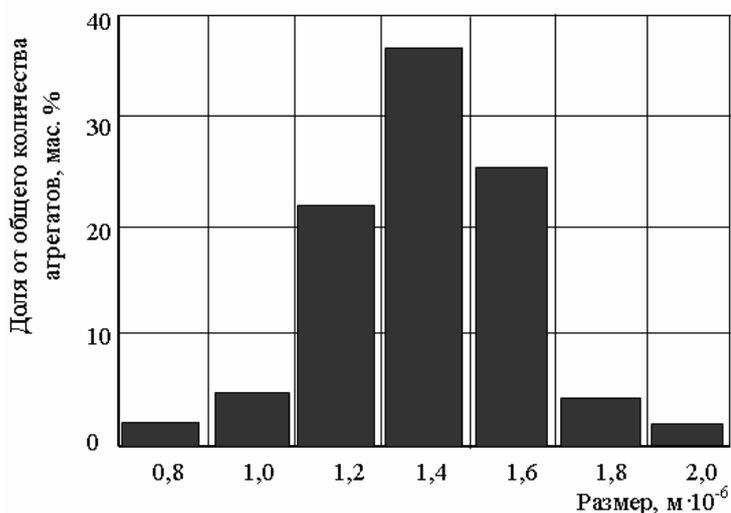
Одна из самых интенсивно изучаемых систем, состоящих из наночастиц, – система оксидов металлов, в частности MgO и CaO. Были исследованы два типа нанокристаллических оксидов, полученных обычным (*CP*) и аэрогельным (*AP*) способами [107]. Модифицированным *AP*-способом получают порошок белого цвета – нанокристаллический MgO с удельной поверхностью 400 – 500 м<sup>2</sup>/г и средним размером кристаллитов 4 нм. Высокорастворяющей просвечивающей электронной микроскопией установили, что монокристаллиты обладали полиэдрической структурой, подтверждая тем самым наличие высокой поверхностной концентрации дефектов кромка-угол и различных оставшихся поврежденных плоскостей кристаллов, таких как (002), (001) и (111) [60].

Считается, что в объемном MgO эффективные ионные заряды близки к +2, тогда как молекулы MgO – наиболее ковалентны с эффективными зарядами, близкими к +1. Низкокоординационные ионы поверхности, такие как Mg<sub>3c</sub><sup>2+</sup>, Mg<sub>4c</sub><sup>2+</sup> и O<sup>2-</sup>, обладают эффективными зарядами между +1 и +2. Использование H<sub>2</sub> показало, что на совершенной (100)-поверхности MgO водород обладал малой адсорбционной энергией и не диссоциировался. Однако использование температурно-программированного метода десорбции показало, что поликристаллические образцы диссоциируют H<sub>2</sub>, вероятно, на местах O<sub>3c</sub>–Mg<sub>3c</sub>, которые оказались очень активными для гетерокаталитической диссоциации водорода. Микрофацированные (111)-поверхности MgO являются особо реакционными, так же как и точечные дефекты (ионные вакансии и замещения). Кроме того, необычные каталитические свойства дефектных поверхностей MgO также влияли на образование большого количества необычных координационных мест в решетке.

Электронной микроскопией обнаружили присутствие пористых паутиноподобных агрегатов размером приблизительно 1400 нм, существующих в полученных порошках и образующихся при взаимодействии кристаллитов, имеющих средний размер примерно 4 нм. Дальнейшее исследование полученных образцов порошка высокорастворяющей электронной микроскопией установило, почему эти по-

ристые паутиноподобные агрегаты образуются в виде наноразмерных новообразований. На рисунке представлена гистограмма распределения по размерам пористых агрегатов *AP-MgO*.

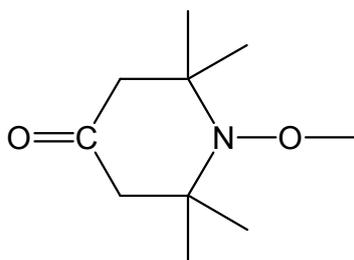
Установлено наличие кубоподобных кристаллитов, которые агрегируются в полиэдрические структуры с огромным количеством стыковочных мест угол-край, и происходит начальное образование пор между этими кристаллическими структурами [60]. Межплоскостное расстояние



Гистограмма распределения по размерам пористых агрегатов *AP-MgO*

в 2,1 Å соответствовало (002)-плоскостям MgO. Кубические нанокристаллы перемещали межплоскостное расстояние вдоль (001)-граней коалесценции. Особый характер распределения гистограмм по размерам указывает на наличие кубических кристаллов размером в 10 – 30 Å, а средний размер кристаллов по фотографии составил приблизительно 20 Å, хотя рентгенография порошка показала, что средний их размер составляет 40 Å (4 нм). С использованием современной техники в моночастицах оксидов металлов исследовали наличие мест расположения основных и кислотных остатков *Lewis*. Для подсчета количества каждого типа в каждом образце использовали электронный спиновый резонанс. Для образцов *AP-MgO* число мест в моночастицах с осажденными в них кислотными частицами *Lewis* оказалось равным  $5 \cdot 10^{18}$ /г. К удивлению, *AP-MgO* был также обнаружен в адсорбированном 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (*TEMPON*). Был сделан вывод, что поверхность оксида была покрыта точечными остатками кислот *Lewis*, обладающих достаточно высокой теплотой адсорбции для *TEMPON* при обычной температуре, при этом равновесие сдвигается вправо:

*TEMPON* + кислота *Lewis* → кислота *Lewis TEMPON*



Это очень интересно, так как MgO, как правило, не связывается с кислотой, поэтому полагают, что это первое фактическое подтверждение влияния этого типа кислотной активности *Lewis* на MgO. Структура *AP*-MgO обычно состоит из кубоподобных нанокристаллов, амальгамированных в полиэдрические структуры с большим количеством мест стыковки типа угол-кромка и началом образования поровой структуры.

Диоксид титана, полученный контролируемым термическим разложением металлоорганических прекурсоров, состоит из смеси фаз анатаза и рутила (примерно 30 % рутила и приблизительно 70 % анатаза) [108]. Высокорастворяющая просвечивающая электронная микроскопия показала, что плоскости решетки распространяются на поверхность частиц, ясно указывая, что частицы полностью кристаллические и не имеют аморфного покрытия на поверхности. Эксперименты выявили, что TiO<sub>2</sub> состоял из частиц с двумя различными их средними размерами. Зерна, состоящие из частиц с маленьким средним размером, содержали большую объемную фракцию фазы анатаза. Это – прямое доказательство того, что структура кристалла является функцией размера частиц и что существует пороговый диаметр, при котором метастабильная фаза образуется в наночастицах. Фаза анатаза предпочтительно используется в газовых сенсорах и в катализаторах, а фаза рутила обладает высоким коэффициентом рассеяния ультрафиолетового света, что дает возможность использования рутила в специальных установках. При 800 °C фаза анатаза полностью переходит в рутил. Это, однако, не желаемый способ получения рутиловой фазы, так как он приводит к образованию зарождающихся перешейков между частицами. Энергия активации перехода анатаза в рутил составляет примерно 40 кДж/моль, поскольку рутил более стабилен, чем анатаз. Кристаллическая картина структуры рутила включает много закрытых

атомных упаковок, а переход от анатаза в рутил включает объемное взаимодействие и обоюдное движение ионов титана и кислорода, возрастающее с повышением температуры. Подобные эксперименты с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволили также получить  $\text{SiO}_2$  с аморфной структурой и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  со структурой  $\gamma$ -фазы. Последующий отжиг наноразмерных частиц порошка способствовал переходу  $\gamma$ -фазы в  $\alpha$ -фазу.

Исследования влияния добавок на характеристики частиц  $\text{TiO}_2$ , проведенные путем окисления  $\text{TiCl}_4$  в диффузионном пламени, показали, что введение  $\text{Si}^{4+}$  сдерживало переход анатаза в рутил. Такой же эффект установили и при снижении исходного размера частиц. Введение  $\text{Al}^{3+}$  оказывало противоположный эффект, предположительно за счет вхождения  $\text{Si}^{4+}$  в промежутки узлов решетки, тогда как  $\text{Al}^{3+}$  входит в решетку, занимая места  $\text{TiO}_2$  [109].

#### **4.3. Структура наночастиц соединений кремния, свинца, циркония**

Нанокристаллический  $\text{SiC}$ , полученный индуктивной плазмой с использованием  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{SiH}_4$  в качестве реагентов, представлял собой частицы со средним размером кристаллитов 42 нм [110]. Электронная микроскопия показала наличие  $\{111\}$ -плоскостных решеток с межплоскостным расстоянием между ними 0,25 нм и аморфных поверхностных слоев, обусловленных присутствием углерода. Образцы  $\text{SiC}$ , полученные с помощью плазмы химическим осаждением из паровой фазы, представляли собой частицы  $\beta$  –  $\text{SiC}$  с размером частиц 16 нм. При спекании при 2200 °С происходила кристаллизация графита с переходом некоторого количества  $\beta$  –  $\text{SiC}$  в  $\alpha$  –  $\text{SiC}$  [111].

Кристаллический  $\text{SiN}$  существует в двух формах:  $\alpha$  и  $\beta$ , образующихся из пространственной сетки тетраэдров  $\text{SiN}_4$  [112]. Прочные ковалентные связи и жесткая структура наделяют этот материал очень высокой микротвердостью, долговечностью и механической прочностью. Структура кристаллов  $\beta$  –  $\text{Si}_3\text{N}_4$  построена из пространственных единиц решетки  $\text{Si}_6\text{N}_8$ .

Каналы (межплоскостные расстояния) с диаметром пор приблизительно 0,15 нм играют определенную роль в диффузии атомов. Структура кристаллов  $\alpha$  –  $\text{Si}_3\text{N}_4$  построена из единиц ячейки  $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ . Из-за отсутствия каналов процесс диффузии в этой структуре значительно

затруднен;  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – полиморфные модификации.  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  – низкотемпературная форма, поэтому при увеличении содержания  $\alpha$ -фазы температура синтеза снижается, а переход  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу может происходить только при температурах более  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ . Сложность кинетики – причина того, что иногда фазовый переход  $\beta$ -формы в  $\alpha$ -форму не наблюдается. Наличие кислорода и углерода в поверхностных слоях различных наночастиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , соответственно, в  $2 - 10$  и  $10^2 - 10^3$  раз было выше, чем в объеме материала [113].

Термическое разложение диимида кремния  $\text{Si}(\text{NH})_2$  в вакууме способствовало получению очень чистых мелкозернистых частиц аморфного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Рентгеновская дифракция показала наличие постепенного перехода от аморфного материала к кристаллической  $\alpha$ -фазе при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . При повышении температуры более  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  было отмечено образование кристаллической  $\beta$ -фазы [114].

Цирконат-титанат свинца (*PZT*), раствор сегнетоэлектрика  $\text{PbTiO}_3$  (температура поляризации материала в направлении кристаллической оси  $C$  ( $T_c$ ) =  $490\text{ }^\circ\text{C}$ ) и антисегнетоэлектрика  $\text{PbZrO}_3$  ( $T_c = 230\text{ }^\circ\text{C}$ ) принадлежат к семейству сегнетоэлектриков со структурой пероксидов с общей формулой  $\text{ABO}_3$  (где  $A$  – моно- или дивалентные ионы;  $B$  – три- или гексагональные ионы) [115]. Наноразмерные частицы *PZT* (25 нм) синтезировали, используя указанные способы. Исследование рентгенофазовой дифракцией этих частиц показало, что полученные образцы рентгеноаморфны, а после нагрева до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  происходило образование монофазного *PZT*.

Нанофазные порошки  $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$  получают из смеси промышленных порошков  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [116]. В зависимости от исходного состава смеси порошков содержание  $\text{Y}$  в нанофазах можно было контролировать и при желании получить тетрагональные или кубические фазы. При низком содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (3,5 мол. %) изготавливают тетрагональную фазу или смесь тетрагональной или кубической фаз, а при высоком содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (19,54 мол. %) и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (76 мол. %) – кубическую фазу. У данных порошков наиболее вероятный радиус зерна составил  $10 - 12$  нм, и они были изолированы друг от друга монокристаллами полиэдрической формы без признаков анизотропности. Кромки решетки были параллельны поверхностям, показывая тем самым, что доминируют  $\{100\}$ - и  $\{111\}$ -плоскости.

## **Глава 5. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ**

*Свойства наночастиц, как правило, зависят от их размера. Материалы, полученные из наноразмерных частиц, обладают необычными свойствами, которые значительно отличаются от свойств соответствующих объемных материалов. Изучение физических и химических свойств наночастиц представляет большой интерес как путь исследования постепенного перехода от атомного или молекулярного уровня к конденсированным системам.*

*По мере снижения размера частиц процент атомов, остающихся на поверхности, возрастает. Например, исследование различных наночастиц MgO показало, что частицы диаметром примерно 4 нм составляют приблизительно 30 % поверхностных атомов. Поверхностные атомы и ионы более реакционно-способны, чем атомы и ионы, расположенные внутри материала, как результат координационного ненасыщения.*

*Исходя из вышесказанного и принимая во внимание факт, что отношение поверхности к объему является большой величиной, становится понятным, что ничего нет необычного в поведении и характеристиках наночастиц. Этот эффект размера частицы – характерная величина для различных наноматериалов, включая изоляционные оксиды металлов и другие керамические материалы. Далее представлены некоторые свойства нанофазной керамики, зависящие от размера зерен.*

### **5.1. Химические свойства изоляционных поверхностей оксидов металлов**

В общем случае изоляционные оксиды представляют собой твердые кислоты или основания, так как их катализирование производят на основе химии кислот и оснований [117]. Некоторые изоляционные оксиды и композиции на их основе являются перспективными катализаторами для большого количества важных реакций как результат основности или кислотности их поверхностей. Особенности кислотных

и основных характеристик изменяются от одного оксида металла к другому.

Некоторые отдельные виды реакций, происходящих в изоляционных оксидах, приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1

*Некоторые виды реакций, проходящие в изоляционных оксидах металлов (твердые кислоты и основания)*

Тип реакции	Пример
Дегидратация спиртов	Бутанол → бутен
Трещинообразование	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \rightarrow \text{бензол} + \text{пропилен}$
Изомеризация олефинов	1-бутен → 2-бутен
Изомеризация парафинов	<i>n</i> -октан → изооктан
Алкилирование	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5) + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5) + \text{H}_2$
Этерификация (образование сложного эфира)	Уксусная кислота + бутанол → → бутилацетат

У некоторых оксидов металлов (MgO, CaO, SrO) четко выражена основность поведения поверхности, тогда как другие считаются кислотными твердыми материалами, обладающими большим количеством прочных кислотных узлов на поверхностях (например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Кислотно-основный характер поведения и наличие нескольких типов нарушений в решетке и на поверхности являются, с одной стороны, двумя основными движущими силами для реакционной поверхности оксидов металлов. С другой стороны, когда оксиды металлов получают в виде наноструктур, процент координационно-ненасыщенных ионов, особенно на кромках и углах микрокристаллитов, возрастает особенно. Поэтому эффекты химии поверхности, которые едва заметны в больших системах частиц, в наноразмерных системах являются преобладающими. Эти эффекты проявляются в возрастающей реакционности поверхности и каталитического потенциала у многих наноразмерных систем оксидов металлов [118].

## 5.2. Свойства наночастиц на основе ZrO<sub>2</sub>, полученных различными способами

В университете Tsinghua (Китай) [41] исследовали влияние различных диспергаторов и водного выщелачивания на диспергируемость в воде нанопорошка ZrO<sub>2</sub>. Приведена оценка характеристик – потенциала водных растворов, содержащих наноразмерный порошок ZrO<sub>2</sub>,

различных диспергаторов, таких как полиакриловая кислота аммония и тетраэтиловый гидроксид аммония, а также влияние водного выщелачивания. Лучшую дисперсию наноразмерного порошка  $ZrO_2$  в водных растворах получили при введении диспергаторов и водного выщелачивания.

В Токийском технологическом институте (Япония) [119] исследовали влияние нанокристаллического MZP на деформационные характеристики материалов. На рис. 5.1 – 5.4 представлены графические зависимости деформации от напряжения, скорости деформации от напряжения, скорости деформации от напряжения при различных размерах нанозерен и деформации от размера зерен при 1323 К.

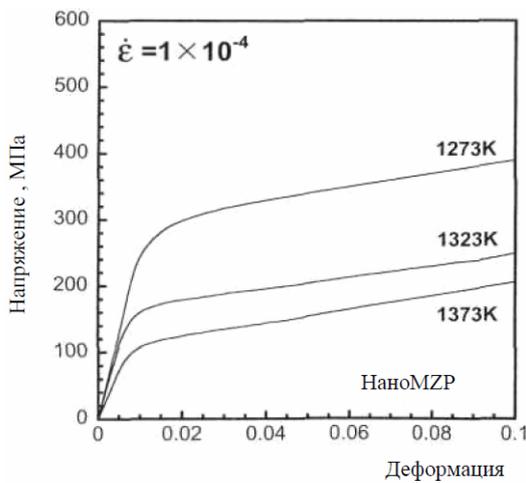


Рис. 5.1. Кривые деформации – напряжение при сжатии нанокристаллического MZP при различных температурах

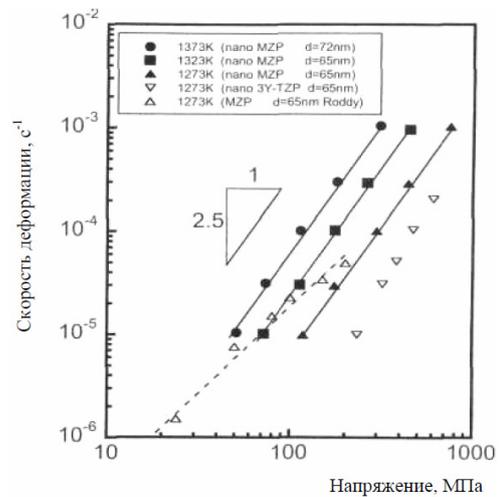


Рис. 5.2. Логарифмическая зависимость скорости деформации от напряжения при сжатии при 1273 – 1373 К

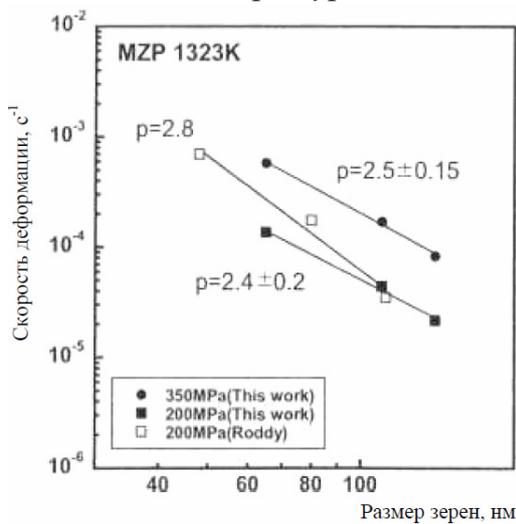


Рис. 5.3. Зависимость скорости деформации от размера зерен для MZP при 1323 К

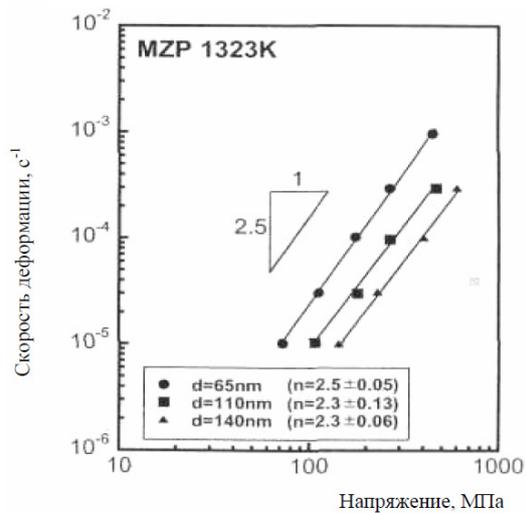


Рис. 5.4. Зависимость скорости деформации от напряжения для керамики с различными нанозернами

При 1273 – 1373 К при сжатии исследовали деформацию нанокристаллического МЗР с размером зерен ~ 65 нм. Величина кажущейся энергии активации процесса деформации составила 350 кДж/моль при величине экспоненты напряжения  $n = 2,5$  и экспоненты размера зерен 2,5. Величины пик были подобны величинам сверхпластичности высокочистого сплава цинка 22 %-ному сплаву алюминия. Скорость деформации нанокристаллического МЗР была выше, чем у тетрагонального  $ZrO_2$ , стабилизированного  $Y_2O_3$  (Y-TZP) при температурах ниже, чем температура перехода моноклинной модификации в тетрагональную. Скорость деформации МЗР постепенно приближалась к скорости деформации Y-TZP по мере возрастания температуры до температуры модификационного перехода. Сопоставление полученных результатов с данными из литературы показало, что даже следы примесей оказывают влияние на характеристики деформации МЗР, при этом размер нанокристаллических частиц материала оказывал решающее влияние на получение сверхпластической деформации керамики.

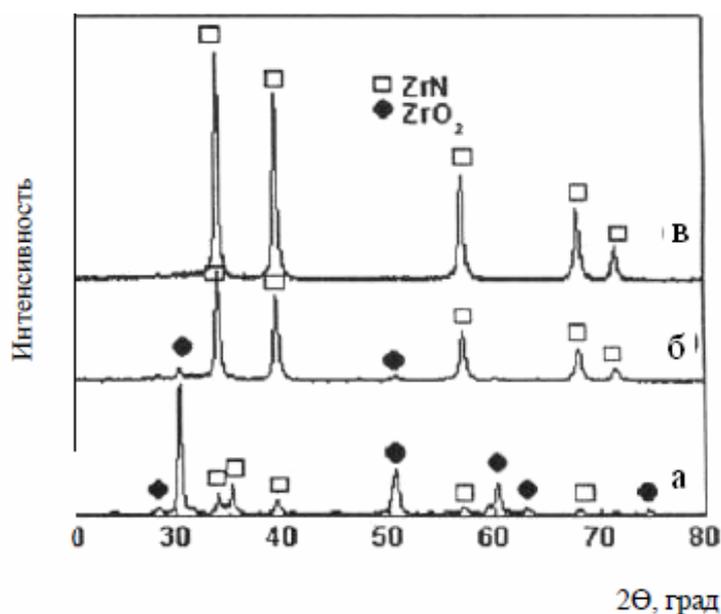
### 5.3. Композиционные материалы на основе частиц $ZrO_2$

$ZrN$  – огнеупорный материал с очень высокими характеристиками, такими как высокая твердость, абразивоустойчивость и хорошая электропроводность. Благодаря этим свойствам  $ZrN$  применяют в качестве покрытия металлообрабатывающих резцов и диффузионных барьеров в интегральных схемах. Традиционные способы получения  $ZrN$  (нагрев  $Zr$  или  $ZrCl_2$  в азоте или длительный помол в шаровых мельницах) не позволяют получить стехиометрический состав  $ZrN$  без загрязнения различными примесями. Кроме того, существующие способы дороги и не эффективны.

В Шанхайском институте керамики [120] разработали метод восстановления-азотирования, который заключается в синтезе нанокристаллического порошка  $ZrN$  с использованием наноразмерного порошка  $ZrO_2$  в качестве исходного материала и элементарного  $Mg$  в качестве восстановителя. Мгновенная реакция между  $ZrC_2$  в качестве исходного материала и  $Mg$  сопровождается выделением большого количества тепла, способствующего прохождению процесса в корот-

кое время при пониженной температуре нагрева. Исходный  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  растворяли в дистиллированной воде и медленно при перемешивании добавляли в раствор аммония. После титрования и 12 ч осаждения раствор фильтровали и промывали в дистиллированной воде и этаноле. После сушки осадка при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  и прокаливания в течение одного часа при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  получили порошок  $ZrO_2$  со средним размером частиц 20 нм, который 2 ч мололи с порошком Mg при различном мольном отношении  $Mg:ZrO_2$  с последующим шестичасовым азотированием потоком  $NH_3$  при скорости его подачи 1 л/мин и температуре  $800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Полученный после азотирования продукт промывали 1,5 М  $HNO_3$  и этанолом и 12 ч сушили при  $85\text{ }^\circ\text{C}$  до получения наноразмерного ZrN. На рис. 5.5 представлены данные XRD порошков, азотированных в течение 6 ч при  $800 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ , а на рис. 5.6 – азотированных при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  при различном времени выдержки.

Слабые, но легко различимые пики, соответствующие ZrN, появлялись в образцах при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  вместе с очень большими пиками  $ZrO_2$ . Это указывает, что при этой температуре началось образование ZrN. С увеличением температуры азотирования интенсивность пиков ZrN



возрастала, а пиков  $ZrO_2$  – снижалась. В образцах, азотированных при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , были обнаружены только пики ZrN, что указывает на полное превращение  $ZrO_2$  в ZrN при этой температуре. Время выдержки – другой важный фактор, влияющий на состав конечного продукта. На рис. 5.6 показаны рентгеновские дифракционные пики порошков, полученных при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , которые подтверждают четкие пики 4КВ  $ZrO_2$ .

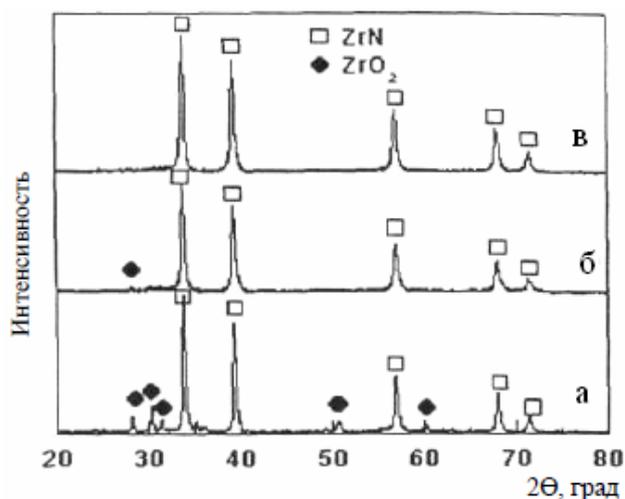


Рис. 5.6. Результаты XRD нанопорошков, азотируемых при 1000 °C в NH<sub>3</sub> при времени выдержки, ч: а – 2; б – 4; в – 6

таточно высоким для полного восстановления ZrN магнием. Однако более высокая величина отношения предпочтительна. На рис. 5.7 представлены результаты XRD порошков после 2 ч выдержки при 1000 °C при соотношении Mg:ZrO<sub>2</sub> от 3:1 до 10:10.

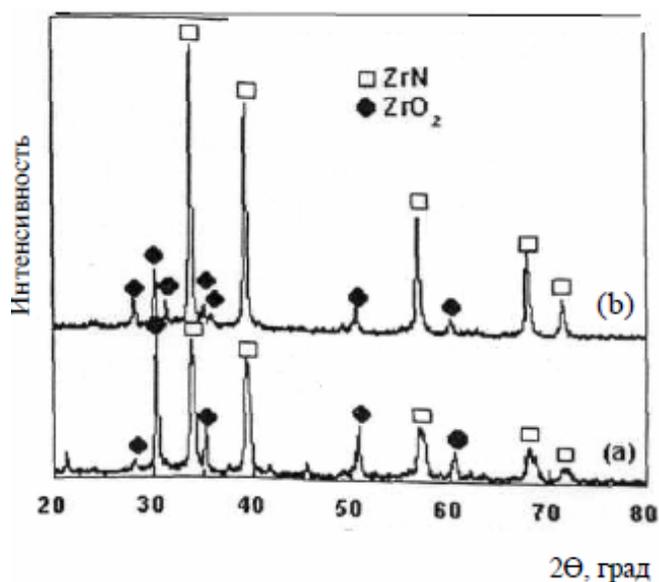


Рис. 5.7. Результаты XRD нанопорошков, азотированных при 1000 °C в NH<sub>3</sub> при соотношении Mg:ZrO<sub>2</sub>: а – 3:1; б – 10:1

с размером частиц 30 – 100 нм можно получить в течение 6 ч при 1000 °C при мольном отношении Mg:ZrO<sub>2</sub>, равном 10:1.

В национальном институте материаловедения Tsukuba (Япония) [121] исследовали возможность получения наноконпозицион-

С увеличением времени выдержки содержание ZrO<sub>2</sub> непрерывно понижалось. По достижении 6 ч пики ZrO<sub>2</sub> полностью исчезали и оставались только пики ZrN.

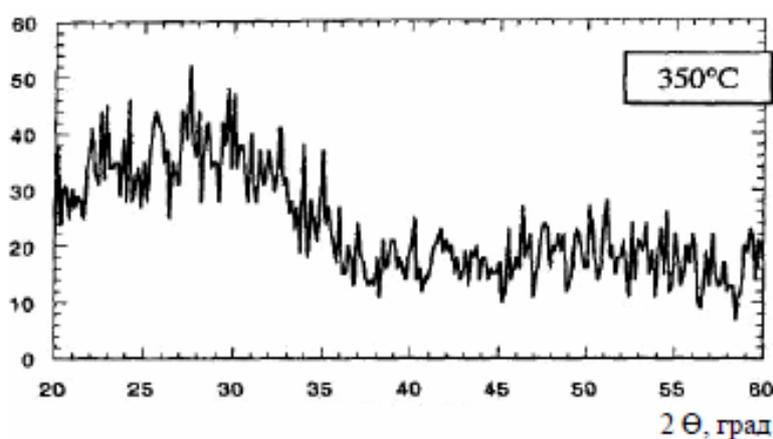
Кроме температуры азотирования и времени выдержки на реакции восстановления-азотирования влияло и мольное отношение Mg и ZrO<sub>2</sub>. Теоретически отношение Mg:ZrO<sub>2</sub> = 2:1 является доста-

В образцах при соотношении 10:1 содержание ZrN было выше, чем при соотношении 3:1, что подтверждается относительно более высокими пиками интенсивности.

По результатам испытаний установили, что нанокристаллический порошок ZrN можно синтезировать восстановлением – азотированием наноразмерного порошка ZrO<sub>2</sub>. Кубическую фазу порошка ZrN

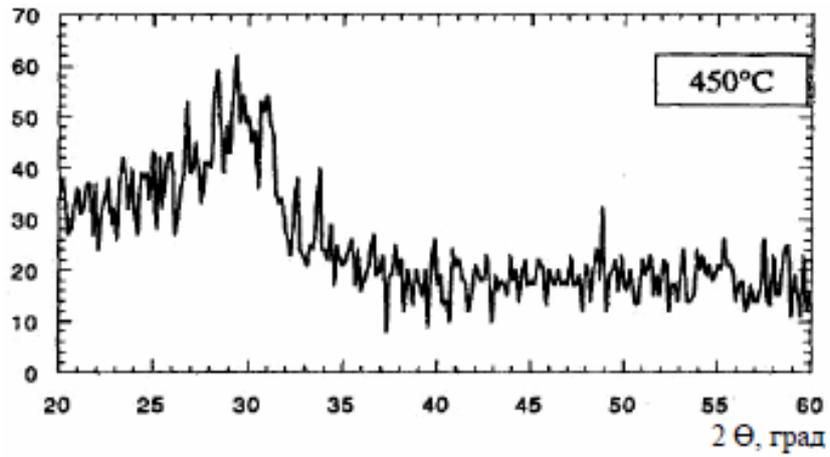
ных материалов Pt – 3Y – TZP (тетрагональный поликристаллический ZrO<sub>2</sub>) и Pd – 3Y – TZP. Синтезированные химическим способом с помощью ультразвука нанопорошки Pt(Pd) с размером частиц 2 нм импрегнировали в наночастицы ZrO<sub>2</sub> размером 20 – 45 нм. Используя коллоидную технологию и низкотемпературное спекание (1150 °С), получили нанокпозиционные материалы Pt(Pd) – ZrO<sub>2</sub> (0,5–1,5 масс. % Pt) со средним размером зерен 2Y – TZP порядка 120 нм и с размером зерен Pt(Pd) в пределах 20 – 60 нм.

В Тулонском университете (Франция) [122] из алкоксидов (R–O–M) получили смешанные оксиды PbZr<sub>0.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>Cb. Новый способ синтеза основан на использовании Pb, Zr, Ti и акрилового полимера, который координативно связан с атомами металла через связи COOM. Эти прочные связи участвовали в стабилизации прекурсора и влияли на структуру материала PZT. Нанокристаллический (32 нм) порошок PZT получили прокаливанием гибридного акрилметаллического алкоксидного прекурсора. Результаты ИК-спектрометрии с комбинационным рассеянием света гибридных порошков и результаты рентгеновской дифракции порошков PZT после обжига даны на рис. 5.8, а на рис. 5.9 приведены результаты рентгеновской дифракции порошков PZT, обожженных при 600 °С различным образом.

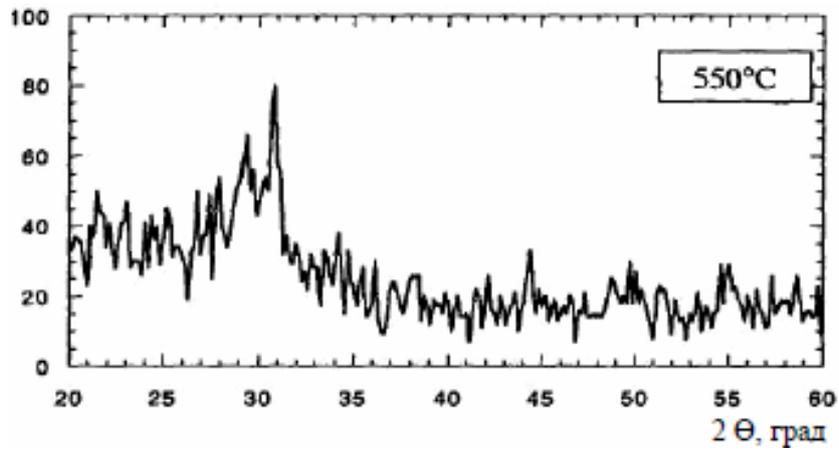


а)

Рис. 5.8. Результаты рентгеновской дифракции порошков PZT, обожженных в течение 15 мин при различных температурах, °С: а – 350; б – 450; в – 550

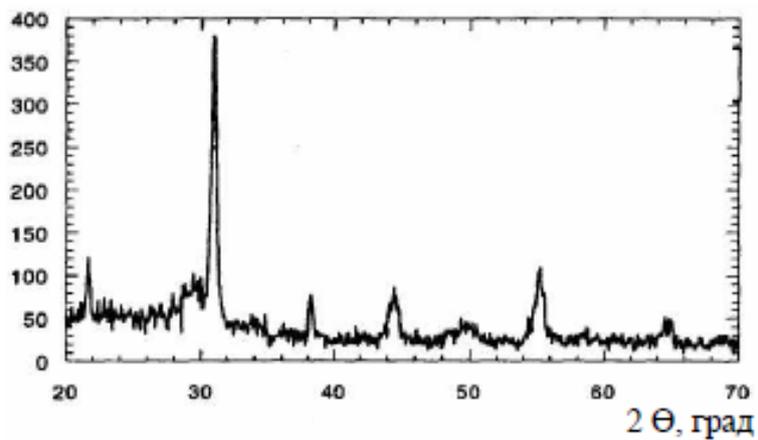


б)



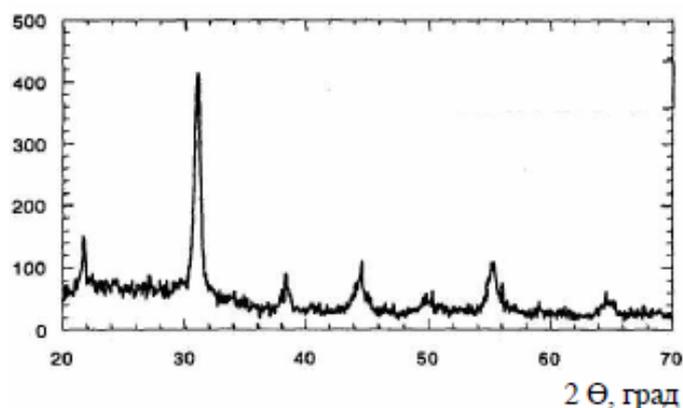
в)

Рис. 5.8. Окончание



а)

Рис. 5.9. Результаты рентгеновской дифракции порошков PZT, обожженных при 600 °С, с использованием способов: а – стандартного (без полимера); б – гибридного (с полимером)



б)

Рис. 5.9. Окончание

В технологическом институте Yancheng (Китай) [123] путем исследования процесса помола системы  $PbO - ZrO_2 - TiO_2$  определили условия синтеза нанометрического порошка PZT. Из смеси оксидов 6-часовым помолом при скорости вращения мельницы 65 об/мин получили порошок PZT с размером частиц 10 – 30 нм. Смеси порошков с различным временем помола анализировали рентгеновской дифракцией, дифференциально-термическим анализом, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией. На рис. 5.10 – 5.12 приведены данные рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа и исследованные микроструктуры.

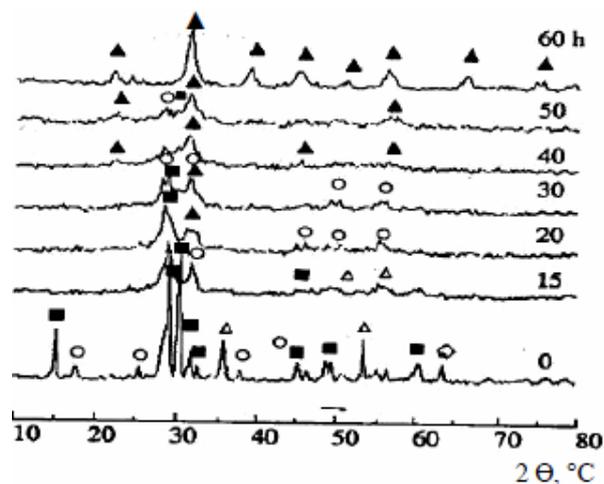


Рис. 5.10. Результаты рентгеновской дифракции смеси порошков  $PbO$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ , молотых в течение различного времени (0 – 60 ч):  $\blacktriangle$  – PZT;  $\triangle$  –  $ZrO_2$ ;  $\blacksquare$  – PBO (massicot);  $\circ$  – PBO (Litharge);  $\diamond$  –  $TiO_2$

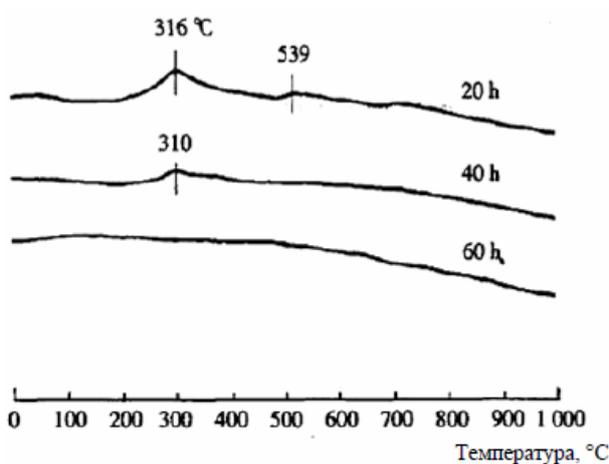


Рис. 5.11. Результаты дифференциально-термического анализа смеси порошков  $PbO$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ , молотых в течение различного времени

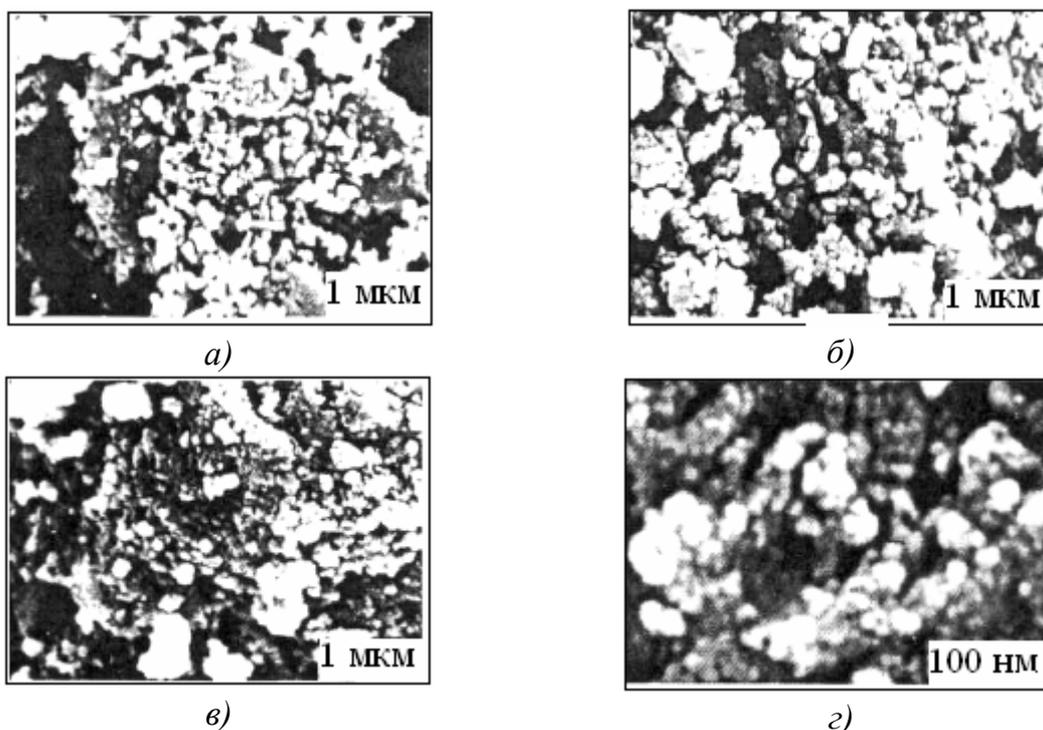


Рис. 5.12. Результаты сканирующей электронной микроскопии смеси порошков  $PbO$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ , молотых в течение различного времени: а – немолотый; б – 5 ч; в – 20 ч; г – 60 ч

В институте химии угля (Китай) [18] синтез нанопорошка  $ZrO_2$ , стабилизированного  $CaO$  с использованием в качестве исходных материалов дешевых неорганических солей, проводили технологией осаждения при сверхкритической сушке жидкости. Исследование характеристик этих порошков показало, что сверхкритическая сушка жидкости эффективно устраняла агломерацию зерен в процессе сушки геля, способствуя сохранению морфологии текстуры сетки исходного геля. Полученные частицы обладали малым (5 – 20 нм) размером, монодисперсностью и высокой удельной поверхностью, что способствовало их высокой активности и спекаемости. Полученные нанопорошки легко компактировались. Их уплотнение происходило за короткое время при пониженных температурах. Например, наноразмерный порошок  $ZrO_2$ , прокаленный в течение 2 ч при 600 °С, легко компактировался в полуфабрикат и в течение 0,5 ч спекался при 1100 °С до объемной плотности 5,9718 г/см<sup>3</sup> при удельном критическом объеме пор 0,0008 см<sup>3</sup>/г. В табл. 5.2 и на рис. 5.13 – 5.15 приведены для порошка  $CaO - ZrO_2$  данные удельной поверхности, результаты рентгеновской дифракции (XRD), просвечивающей микроскопии (TEM) и распределение частиц по размерам.

Таблица 5.2

Удельная поверхность порошка  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ , прокаленного на воздухе при различных температурах

Порошок	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
После синтеза	344,9
400°C, 2 ч	288,9
600°C, 2 ч	179,3
800°C, 2 ч	88,3

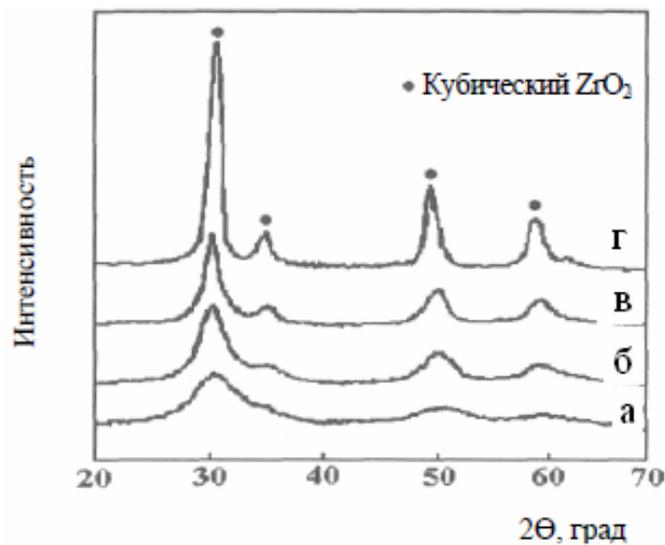


Рис. 5.13. Рентгеновский анализ 15,2 моля фракции порошков  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ , прокаленных на воздухе: а – после синтеза; б – 400 °С; в – 600 °С; г – 800 °С

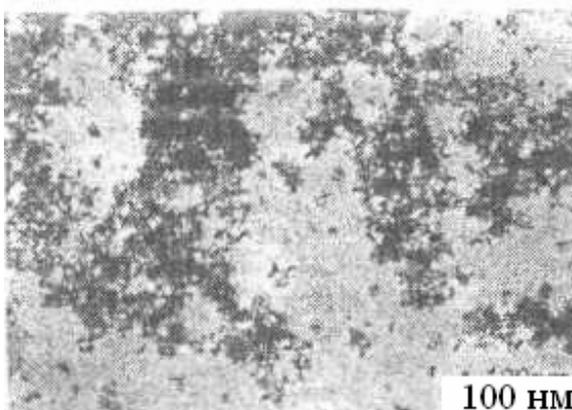


Рис. 5.14. Результаты просвечивающей микроскопии 15,2 моля фракции порошка  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ , прокаленных 2 ч при 600 °С

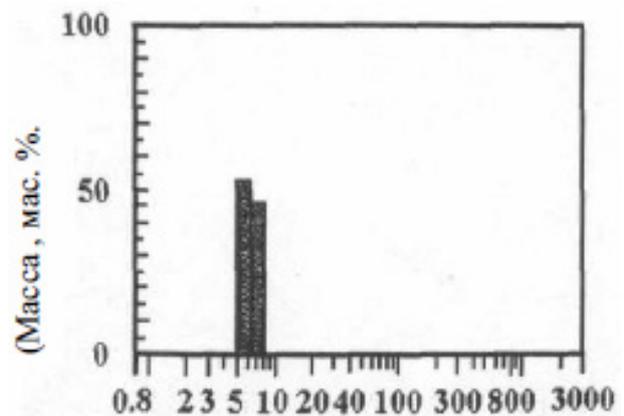


Рис. 5.15. Распределение частиц по размерам 15,2 моля фракции порошка  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ , прокаленных 2 ч при 600 °С

В табл. 5.3 и на рис. 5.16 – 5.18 приведены свойства порошков при различных величинах рН, микрографии этих порошков, а также результаты рентгеновской дифракции и характер распределения пор по размерам этих же порошков.

Таблица 5.3

*Свойства порошков CaO – ZrO<sub>2</sub>, полученных при различных рН и прокаленных при 600 °С*

Величина рН	Химический состав, %*	Средний диаметр, нм	Фаза
5,5	1,3	14,6	Моноклинная+тетрагональная
7,5	1,9	11,5	Моноклинная+тетрагональная
8,5	4,9	11,1	Тетрагональная
9,5	14,5	7,0	Тетрагональная
10,0	15,0	6,9	Кубическая
10,5	15,2	6,7	Кубическая

\* –  $n(\text{CaO})/n(\text{CaO}+\text{ZrO}_2)$

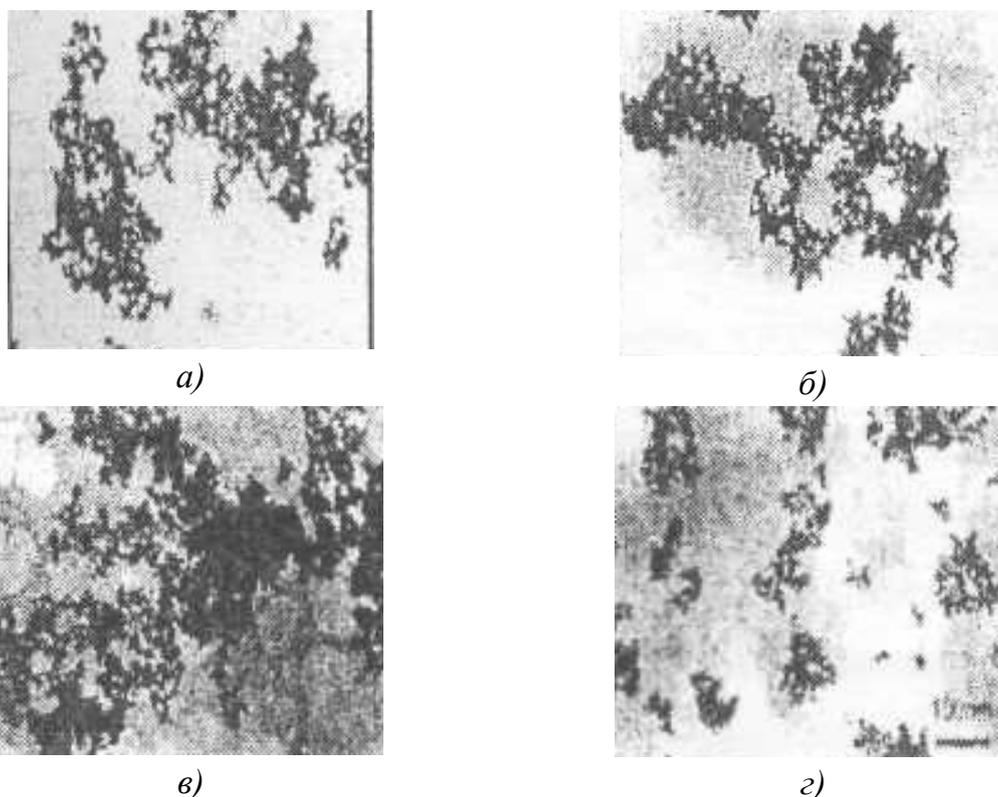


Рис. 5.16. Микрография порошков CaO – ZrO<sub>2</sub>, полученных прокаливанием в течение 2 ч при 600 °С при различных значениях рН: а – 5,5; б – 7,5; в – 8,5; г – 10,0

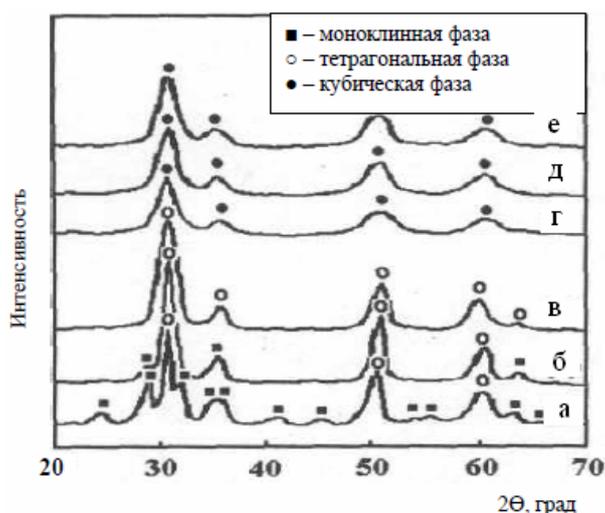
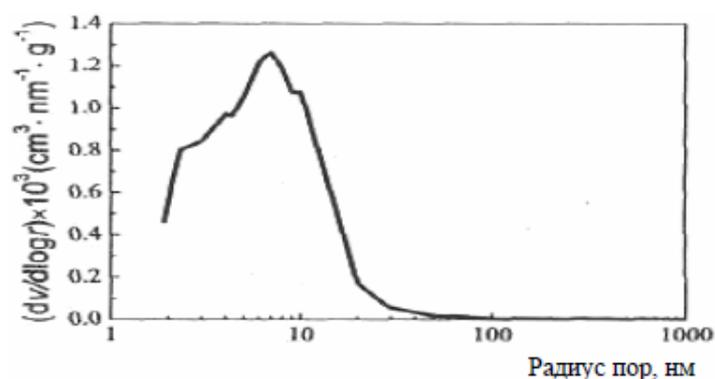


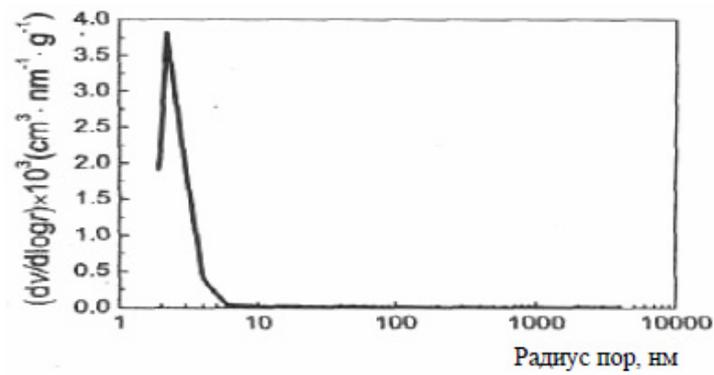
Рис. 5.17. Рентгеновская дифракция порошков  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ , полученных при прокаливании в течение 2 ч при  $600^\circ\text{C}$  при различных значениях pH: а – 5,5; б – 7,5; в – 8,5; г – 9,5; д – 10,0; е – 10,5

В университете Tuskegee (США) [124] рентгеновской дифракцией (XRD), атомно-силовой микроскопией (AFM) и низкотемпературной адсорбцией азота исследовали структуру и морфологию наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , модифицированного барием, синтезированных соосаждением хлоридов циркония и бария, с последующей сверхкритической сушкой в этаноле. В процессе термообработки размер кристаллитов с пересекающимися границами составил 10 – 50 нм. Образование и стабилизация однородных кристаллитов наночастиц происходила, когда содержание бария способствовало при повышенных температурах росту наночастиц в большие микрозерна со «смазанными» и нечетко выраженными границами.

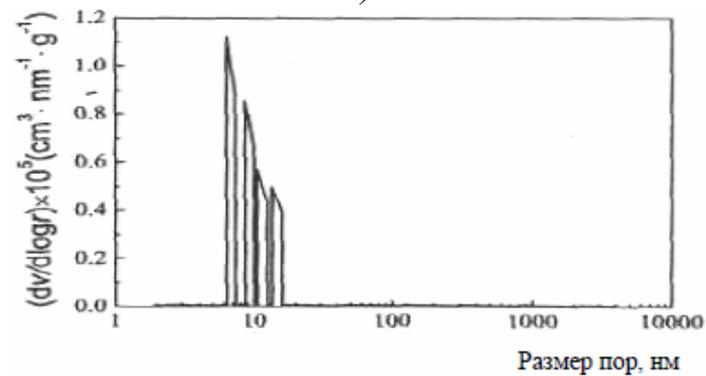


а)

Рис. 5.18. Распределение пор по размерам 15,2 моля фракции  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ : а – порошка; б – полуфабриката; в – спеченной керамики



б)



в)

Рис. 5.18. Окончание

В Китайском университете горнодобывающей промышленности и технологии [125] исследовали процесс получения нанопорошков  $ZrO_2$ , стабилизированных 8 мол.%  $Y_2O_3$  (YSZ), включая стадии формования и спекания. На рис. 5.19, 5.20 и в табл. 5.4 представлены микроструктура порошков, распределение частиц порошка по размерам после помола и средний размер агрегатов порошка, полученных соосаждением после помола.

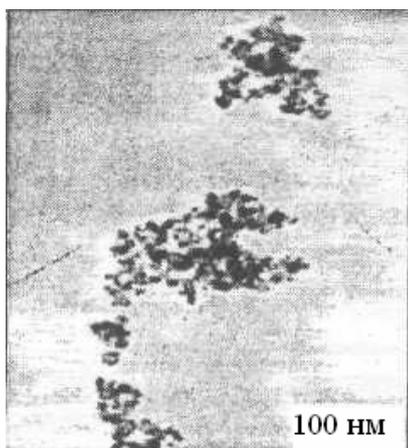


Рис. 5.19. Микроструктура и размер порошков после 54-часового помола

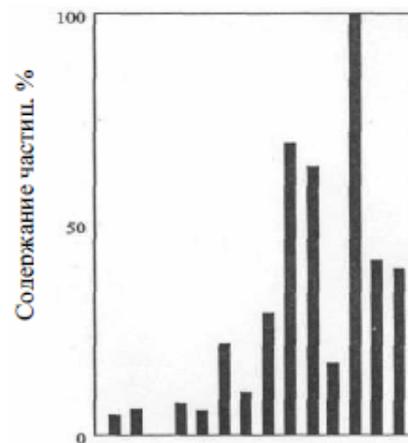


Рис. 5.20. Распределение частиц порошка (мкм) после 54-часового помола

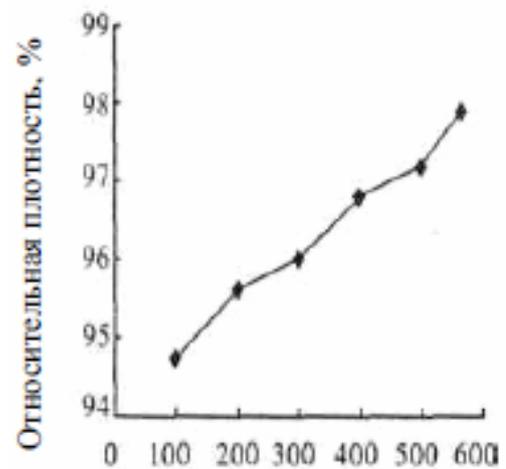
Таблица 5.4

Размер агрегатов ультрапорошка YSZ, полученного соосаждением после помола

Время помола, ч	24	48	54
Диаметр частиц, мкм	0,91	0,72	0,56

В процессе формирования порошков YSZ относительная плотность линейно возрастала с увеличением давления прессования, а линейная усадка спекания YSZ носила параболический характер.

При давлении формования  $> 500$  МПа получили образцы с низкой усадкой и высокой плотностью. Температура спекания YSZ была значительно снижена, ввиду малого размера частиц порошка и его высокой активной поверхности. В результате эксперимента температура начала спекания YSZ была снижена до  $825$  °С, а конечная температура спекания составила  $1300 - 1350$  °С. Относительная плотность керамики YSZ, полученной твердофазовым спеканием при  $1300 - 1350$  °С, составила  $> 97$  %. На рис. 5.21 – 5.23 представлены зависимости относительной плотности от давления и кривые спекания при различных условиях.



Давление прессования, МПа

Рис. 5.21. Влияние давления прессования на относительную плотность YSZ при разных давлениях

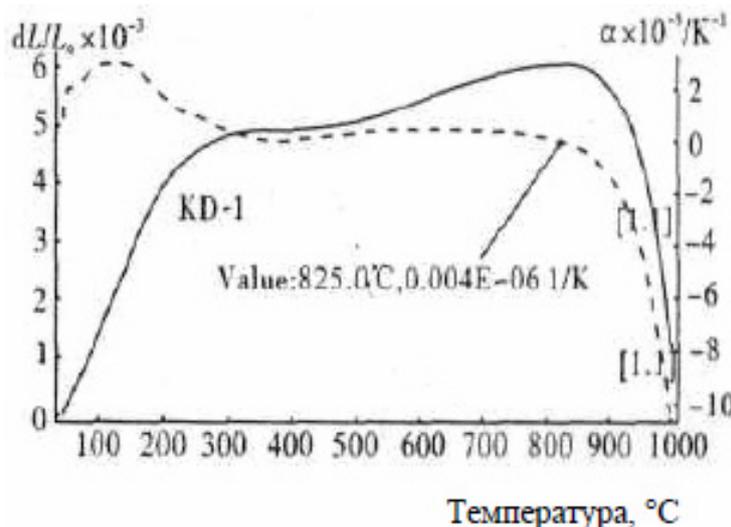


Рис. 5.22. Кривые спекания нанопорошка YSZ

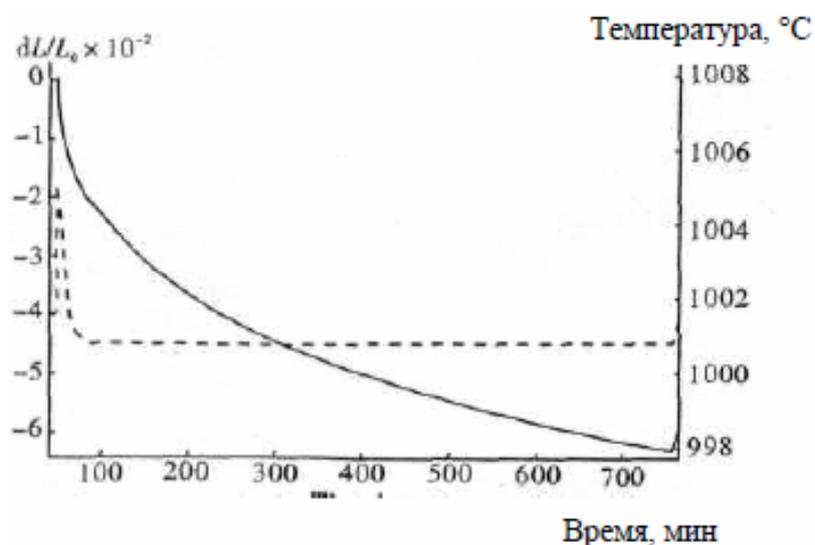


Рис. 5.23. Кривые спекания нанопорошка YSZ при 1000 °C в течение 780 мин

Микроструктура полученной керамики была однородной с небольшим количеством мелких пор. Микроструктура керамики до и после разрушения представлена на рис. 5.24.

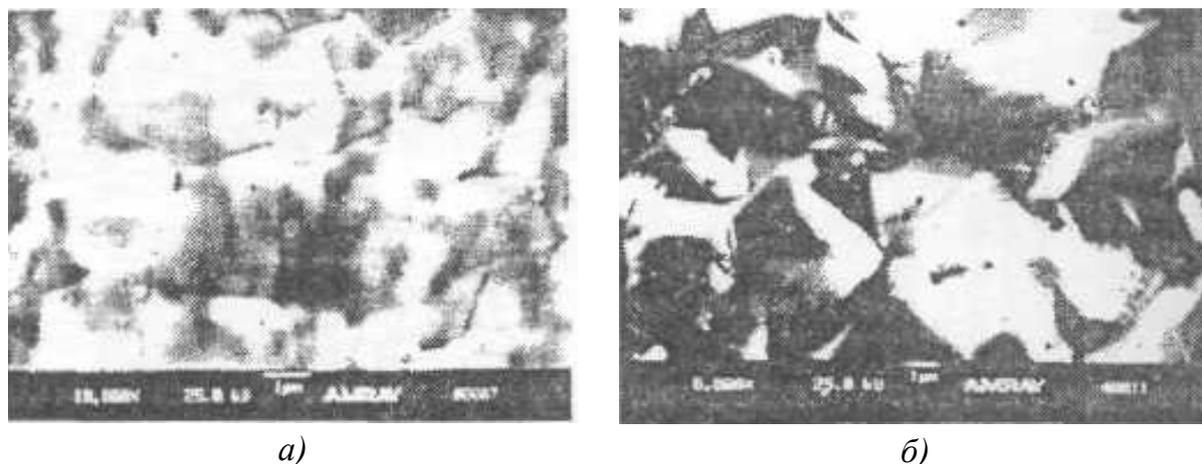


Рис. 5.24. Микроструктура керамики YSZ до (а) и после разрушения (б)

Сообщается об интересных и новых результатах, установленных в технологическом институте (Индия) [126] при получении нанокристаллической керамики  $ZrO_2$  спеканием в плазме искрового разряда (SPS). В качестве исходного материала служил соосажденный  $ZrO_2$  с 3 мол. %  $Y_2O_3$ . Средний размер кристаллов исходного порошка составлял 27 нм. Порошки помещали в графитовый цилиндр и устанавливали в камере для спекания в SPS между двумя графитовыми электродами. Спекание проводили в вакууме при 1100 – 1300 °C при давлении 30 МПа. В процессе спекания через электроды

подавали ток силой 1 – 1,2 кА. Нагрев до требуемой температуры спекания проводили в течение 2 мин при скорости нагрева 600 °С/мин. Ток выключали и давление снимали после 5 мин выдержки при температуре спекания. В табл. 5.5 приведены свойства полученной керамики при различных условиях испытаний, на рис. 5.25 – спектры XRD полученной керамики, а на рис. 5.26 – результаты ТЕМ. По сравнению с обычным горячим прессованием, SPS-процесс не только понижает температуру спекания, но и резко снижает время спекания до 5 мин, благодаря ускоренному механизму уплотнения.

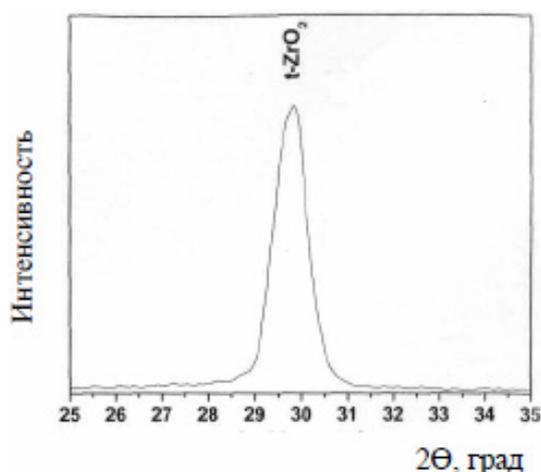


Рис. 5.25. Спектры XRD, полученные на полированных 3Y-TZP, спеченных методом SPS в течение 5 мин при 1200 °С

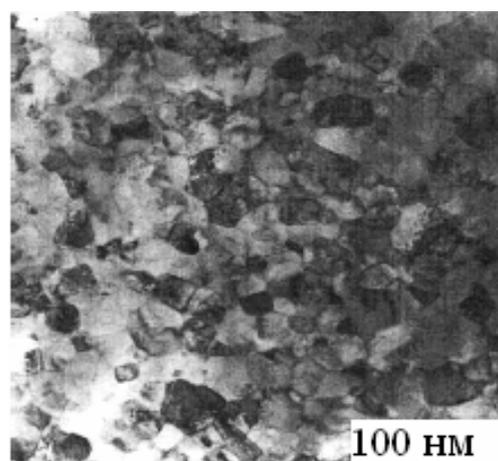


Рис. 5.26. Результаты ТЕМ керамики 3Y-TZP, полученные спеканием методом SPS в течение 5 мин при 1200 °С

Из данных XRD и ТЕМ следует, что во всех образцах, синтезированных методом SPS, основной фазой был тетрагональный  $ZrO_2$  со средним размером зерен 70 – 80 нм без заметного роста зерен, что и обусловило высокие свойства керамики, представленной в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Механические свойства монокристаллической керамики Y-TZP, спеченной при различных условиях

Условия спекания, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Относительная плотность, %	E (GPa)	H <sub>v10</sub> (GPa)
1100	5.59	91.6	-	-
1150	5.95	97.5	-	-
1200	6.08	99.7	223	14.3
1250	6.07	99.5	214	14.4
1300	6.10	100.0	217	14.5

На рис. 5.27 и 5.28 приведены результаты и картина износа синтезированной нанокерамики.

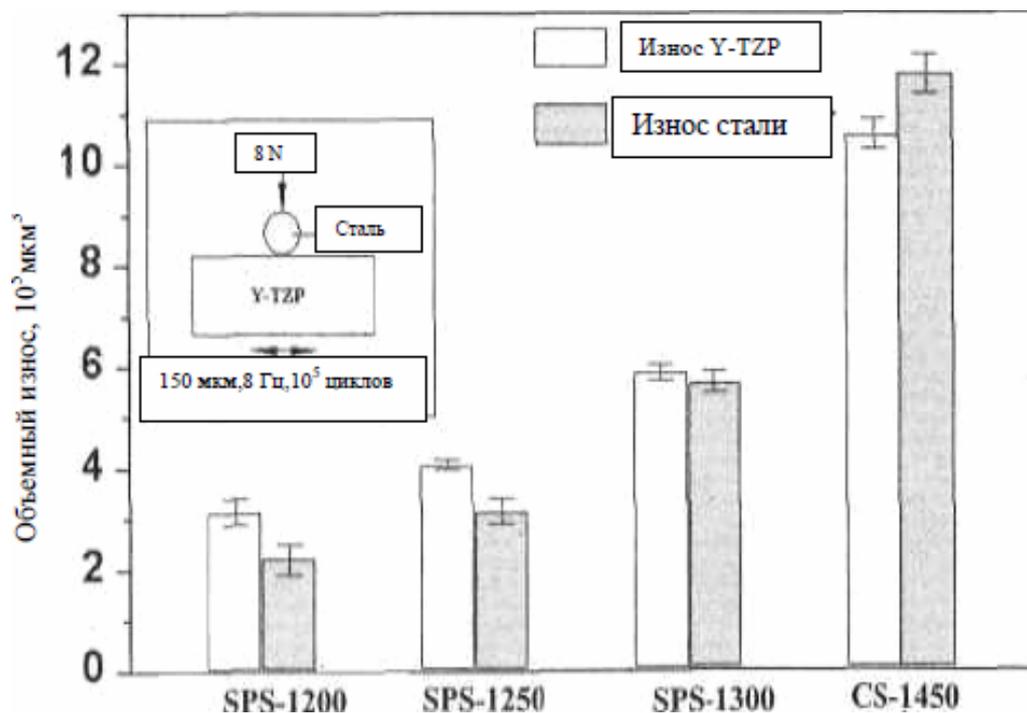


Рис. 5.27. Результаты износа при скольжении без смазки (CS – ZrO<sub>2</sub> – материал, спеченный обычным образом)

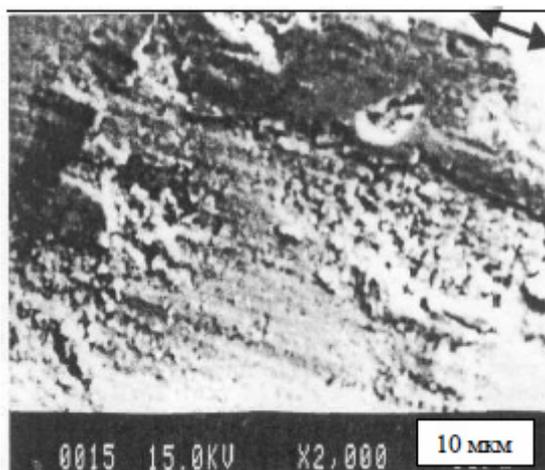


Рис. 5.28. Микрография результатов SEM nanoциркониевой керамики SPS-1200 (двойные стрелки указывают направление скольжения)

Из представленных данных следует, что среди всех образцов керамика SPS-1200 показала самую лучшую износостойкость. Межзеренное разрушение и вытягивание зерен – основные механизмы износа полученной нанокерамики.

#### 5.4. Особенности физических свойств наночастиц оксидов металлов

Одним из самых необычных и перспективных свойств наночастиц оксидов металлов, имеющих широкие возможности использования в химических процессах, является их способность к химическому адсорбированию большого количества молекул, особенно органических, что позволяет использовать наноматериалы для улучшения экологической обстановки окружающей среды. По сравнению с порошками, полученными по обычной технологии, наночастицы некоторых оксидов металлов показывают резкое *увеличение адсорбционной способности* различных органических молекул на их поверхности. Некоторые виды оксидов обнаружили, в этой связи, хорошие перспективы для использования в качестве реакционных материалов (MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и ZnO), поскольку огромное количество молекул, включая хлорированные углеводороды, фосфорные соединения, спирты, альдегиды, кетоны и амины, прочно адсорбируются и химически разлагаются на поверхности этих оксидов [127].

Многие физические свойства нанофазной керамики также зависят от размера исходных частиц. Большинство физических свойств прежде всего определяются состоянием поверхности, которая в отличие от объема обладает различной геометрией связывания. Некоторые системы нанофазной керамики проявляют очень интересные свойства и являются перспективными для использования в промышленности.

Керамика, полученная из нанофазных порошков, имеет *необычный характер уплотнения* и необычные свойства у изготовленных компактов. Керамика, полученная из нанофазных порошков компактированием порошка, состояла из индивидуальных керамических частиц, обычно размером менее 50 нм (так называемый полуфабрикат). В последующем этот полуфабрикат нагревали при повышенных температурах. Уплотнение полуфабриката происходило в результате диффузии вакансий из пор на поверхность границ, приводящей к усадке образца. Такой вид спекания часто называют спеканием без давления. Компактирование нанофазных порошков осуществляется значительно легче, чем компактирование аналогичных субмикронных частиц. Для избежания роста частиц образцы должны спекаться при более низких

температурах за время, достаточное для удаления остаточной пористости и установления когерентности границ зерен. Удачное спекание увеличивает твердость материалов, при этом снижение твердости при спекании вызывает соответствующий рост зерен.

Экспериментально доказано [128], что нанофазные порошки уплотняются с более высокими скоростями, чем это происходит у промышленных (субмикронных) частиц. Медленное уплотнение промышленных образцов является результатом больших размеров зерен и пор. Быстрые скорости уплотнения позволяют достигнуть требуемой плотности при мелких размерах зерен еще до того, как будет иметь место их рост. В результате маленького размера частиц и пор нанокристаллические порошки спекаются до более высоких плотностей, чем их обычные аналоги, полученные при той же температуре. Кроме того, нанокристаллические порошки, по сравнению с обычными порошками, достигают такой же плотности при более низких температурах, что устраняет необходимость использования высоких температур. Результаты сравнительных испытаний представлены на рис. 5.29.

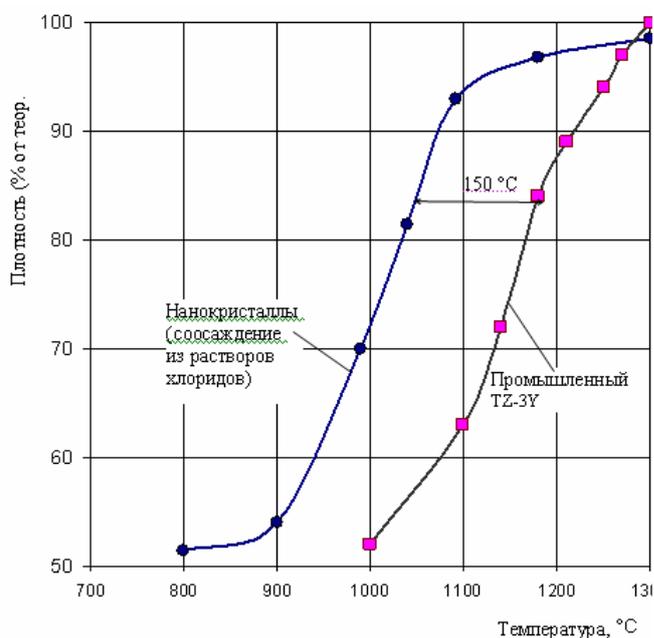


Рис. 5.29. Температурная зависимость характера уплотнения нанокристаллического (15 нм) и промышленного (0,17 мкм)  $ZrO_2-3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$  в течение 150 °C.

Недостатком быстрого уплотнения является неоднородность нагрева, когда наружные слои частиц уплотняются до твердого состояния, что сдерживает внутренние слои от нормальной усадки, являясь причиной трещинообразования в результате несовместимости деформаций. Эту проблему можно решить несколькими путями. Наиболее эффективен медленный нагрев для снижения усадки во внешней оболочке частицы в то время, когда тепло передается к

Высокоплотные наноструктурированные керамические системы, включая  $Y_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ , получают альтернативным способом – спеканием с одновременным использованием давления. Применяя при спекании некоторое давление, увеличивают скорость уплотнения, что подавляет скорость роста частиц [129].

Наноразмерные порошки монооксидной керамики, такие как карбиды и нитриды металлов, имеют подобный характер поведения. Например, обычный SiC спекается трудно, однако введение некоторых добавок, таких как бор и углерод, облегчает процесс уплотнения. Ультразернистый порошок SiC может спекаться при пониженных температурах и уплотняться без введения каких-либо добавок [111].

*Сверхпластичность и гибкость* означают способность некоторых поликристаллических материалов подвергаться воздействию интенсивных деформаций растяжения без образования шеек при растяжении или разрушении. Теоретические и экспериментальные результаты обеспечивают доказательство возможности традиционно хрупких материалов деформироваться за счет уменьшения размера зерен.

Полученная из нанокристаллов хрупкая керамика может быть пластически деформирована при умеренных температурах с последующей термообработкой при высоких температурах для высокотемпературного упрочнения. Наибольший интерес в этом отношении заключается в том, что хрупкое разрушение является техническим препятствием при использовании керамики, находящейся под нагрузкой. Интерес к сверхпластичности значительно возрос в 1986 г., когда при испытании тетрагонального  $ZrO_2$ , стабилизированного  $Y_2O_3$ , при растяжении достигли 100 % удлинения. Сходное поведение было позднее продемонстрировано для другой нанофазной керамики, включающей  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $ZnO$  [130].

Все эти исследования показали возможность синтеза сверхпластичных керамических материалов, а также продемонстрировали возможности нанокристаллической керамики деформироваться при высоких скоростях, низких напряжениях и низких температурах.

Очень важным следствием явления сверхпластичности в керамике является диффузионное связывание, при котором два керамических образца спрессовываются вместе при умеренных температурах и давлении до образования бесшовной связи за счет диффузии и роста

зерен через поверхность раздела. Диффузионная связь образуется более легко в нанокристаллической керамике, чем в крупнозернистой, как результат повышенной пластической деформации нанокристаллической керамики и большого количества границ зерен, обеспечивающих диффузионный поток через поверхность раздела [131].

Другими характеристиками керамики, зависящими от размеров зерен, являются *электрические и оптические свойства*. Увеличение электросопротивления и диэлектрической проницаемости отмечали в нанофазных керамических материалах как результат наличия мелких частиц. Установлено влияние мелких размеров частиц и на оптические свойства. Например, наночастицы  $\text{TiO}_2$ , по сравнению с обычными зёрнами, значительно эффективнее поглощают ультрафиолетовый свет [132].

Порошки нанофазной керамики и оксидов металлов представляют повышенный интерес благодаря своим необычным свойствам и, по сравнению с крупнозернистыми материалами, безусловно имеют большое преимущество и большие перспективы для получения передовой керамики с улучшенными характеристиками.

## **5.5. Перспективы развития технологии наноматериалов**

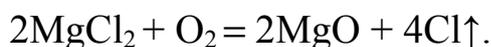
Наноразмерные порошки диоксида кремния и оксида железа производятся промышленностью уже более 50 лет. Также сравнительно давно изготавливаются в значительных количествах многие карбиды, в основном карбид вольфрама. В последнее время в продаже появились и другие нанокристаллические материалы, такие как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и так далее [3].

Опытные партии монолитных керамических деталей из ультрадисперсных порошков, керамический режущий инструмент, металлические штампованные матрицы и подложки для микроэлектроники производит фирма *Nanophase Technologies Corp.* (США). Средний размер зерна керамических деталей, производимых фирмой, составляет 0,2 – 0,5 мкм.

Все более широкое применение находит продукция фирмы *New Brunswick* (США) – это режущий инструмент и детали, стойкие к износу. Для изготовления специального инструмента фирма производит

собственные нано- и микропорошки карбида вольфрама. Такой инструмент эффективен при обработке дерева, металла, при изготовлении типографских печатных схем, в зубоврачебной практике.

В государственном техническом университете (г. Санкт-Петербург) исследовали плазменные методы получения ультрадисперсных порошков тугоплавких оксидов [3]. Оказалось, что применение исходных компонентов в виде ультрадисперсных порошков особенно эффективно при производстве керамических изделий из тугоплавких оксидов. Это связано, в первую очередь, с тем, что для спекания этих оксидов, температура плавления ( $T_{пл}$ ) которых превышает  $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , требуются соответственно высокие ( $\sim 0,85T_{пл}$ ) температуры спекания. Поэтому путь использования исходных компонентов керамики в виде ультрадисперсных порошков, позволяющий активизировать компоненты, приводит к уменьшению температуры спекания на несколько сотен градусов, что представляет практический интерес. Кроме того, применение ультрадисперсных ( $1 - 100\text{ мкм}$ ) порошков в том случае, если их размеры соизмеримы с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления или характерной длиной какого-либо процесса переноса (размер домена, длина свободного пробега фотонов или электронов), может привести к реализации различных размерных эффектов и позволит получить материалы с уникальными свойствами. Для получения ультрадисперсных порошков используют различные способы. Для чистых тугоплавких оксидов, спекание которых происходит по твердофазовому способу, одним из наиболее перспективных оказывается плазменный способ получения дисперсных порошков, так как обработка исходного порошка высокотемпературной плазмой при температуре около  $8000\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводила к его оплавлению с достаточно резким последующим охлаждением со скоростью порядка  $10^6\text{ K/c}$ . В результате дефектность порошка, прошедшего плазменную обработку, возрастала, что приводило к интенсификации процесса спекания и понижению температуры спекания. Кроме того, имело место обогащение исходного порошка вследствие испарения примесей. Плазмохимический синтез тугоплавких оксидов производился путем разложения исходного вещества и последующего синтеза в воздушной среде или кислородной плазме по следующей схеме:



Имеющиеся в настоящее время высокочастотные индукционные плазмотроны для плазмохимического синтеза работают на частотах 0,44 – 13,76 МГц при мощности от десятков до сотен киловатт в среде воздуха или кислорода. Температура плазмы при обычном давлении составляет в воздухе 8500 °С, а в аргоне 9500 – 10000 °С. С помощью плазменной обработки в работе получили высокодефектные дисперсные порошки MgO с размером гранул менее 100 нм. Одновременно в этой же организации исследовали проблемы получения высокоплотной оксидной керамики. Алюмомагнезиальная керамика – перспективный конструкционный материал, превосходящий по огнеупорности и химической стойкости керамику на основе корунда. Кроме того, прозрачная керамика на основе шпинели может служить заменителем оксида алюминия в источниках света высокого давления и приборах, пропускающих инфракрасное излучение. Для получения керамики практически без пор использовали исходные порошки, полученные методом соосаждения из насыщенных растворов серноокислых и азотноокислых солей магния и алюминия при обычной температуре. Полученные продукты после соответствующей обработки представляли собой порошки с высокой удельной поверхностью (164 – 175 м<sup>2</sup>/г) и размером частиц 0,05 – 0,5 мкм, что в дальнейшем позволило получить (с использованием изостатического прессования при давлении 100 МПа) высокоплотную керамику при значительно более низких температурах, чем при использовании традиционной керамической технологии. Образование шпинельной фазы начиналось уже при 850 – 900 °С вместо 1300 °С. При использовании метода соосаждения керамические материалы с плотностью 97 % от теоретической были получены уже при 1600 °С. Длительная выдержка прессованных образцов при 1750 – 1800 °С в вакууме приводила к образованию прозрачной шпинельной керамики со светопропусканием до 90 от. ед. при длине волн 0 – 500 нм. Прозрачная керамика может быть получена и с небольшим отклонением от стехиометрии в сторону избытка MgO. Полученная керамика характеризовалась высокой микротвердостью, а величина коэффициента интенсивности напряжений достигала величины 4,59 МПа/м<sup>0,5</sup>.

В табл. 5.6 приведено сравнение технических характеристик материалов с лучшими мировыми образцами, которые будут достигнуты в ближайшее время в нашей стране [3].

Таблица 5.6

## Сравнение технических характеристик материалов

Материал	Характеристики	
	Мировое состояние	Прогноз разработки в РФ
1. Трансформационно-упрочненные керамические материалы: - прочность, МПа - трещиностойкость, МПа·м <sup>0,5</sup> - допустимая температура эксплуатации, °С	800 – 1500 8 – 15 600 – 800	800 – 3000 Не менее 20 600 – 800
2. Конструкционные материалы, армированные дискретными волокнами нитрида кремния: - прочность, МПа - трещиностойкость, МПа·м <sup>0,5</sup> - допустимая температура эксплуатации, °С	700 – 800 7 – 10 800 – 1000	Более 1000 Более 15 Более 1200
3. Конструкционные материалы, армированные непрерывными волокнами: - прочность, МПа - трещиностойкость, МПа·м <sup>0,5</sup> - допустимая температура эксплуатации, °С	300 – 800 15 – 20 1200	Более 1000 Более 30 Более 1400
4. Конструкционные плотные материалы на основе нитрида и карбида кремния: - прочность, МПа - трещиностойкость, МПа·м <sup>0,5</sup> - допустимая температура эксплуатации, °С	800 – 1000 6 – 12 800 – 1200	1000 – 1500 Не менее 25 Не менее 1350
5. Ультрадисперсная керамика на основе стабилизированного диоксида циркония: - прочность, МПа - трещиностойкость, МПа·м <sup>0,5</sup> - допустимая температура эксплуатации, °С	1000 – 1200 10 – 15 20 – 700	1500 – 1600 Не менее 30 20 – 700
6. Стекломатериалы для решения экологических проблем и обеспечения пищевой промышленности: а) стеклообразные матрицы для фиксации радионуклеидов (РАО): - количество включаемых РАО, % - скорость выноса РАО, г/см <sup>2</sup> ·сут	Не более 20 10 <sup>6</sup>	Не менее 30 10 <sup>8</sup>

Продолжение табл. 5.6

Материал	Характеристики	
	Мировое состояние	Прогноз разработки в РФ
- температура жидкой и твердой флюсовки, °С;	1100	1000
б) невозвратные контейнеры для хранения РАО на основе стеклокристаллических материалов:		
- емкость с днищем, м <sup>3</sup> ;	Аналога нет	0,3 – 0,9
в) облегченная стеклотара:		
- вместимость, л	0,33	0,33
- масса, г	330	310
- экономия стекломассы на 1 тонну изделий, кг	–	120
7. Композиционные материалы для создания защитных покрытий на основе карбида кремния:		
- прочность, МПа	400 – 600	Не менее 1000
- трещиностойкость, МПа·м <sup>0,5</sup>	4 – 8	Не менее 15
- допустимая температура эксплуатации, °С	не более 1300	1600 – 1700
8. Температуроустойчивые стеклокерамические и стеклокристаллические покрытия для химической и пищевой промышленности:		
а) гетерогенные покрытия для автоклавов и реакционных камер:		
- химическая устойчивость в 20%-ной соляной кислоте, мг/см <sup>2</sup> ·сут	0,1	0,05 – 0,1
- сопротивление термоудару, °С	120	200
- температура формирования на сталь, °С;	780 – 800	Не более 780
б) антикоррозионные покрытия на железе, титан, никель:		
- температура эксплуатации, °С	1000	1250
- время эксплуатации, ч	–	2000
9. Фильтровальные многофункциональные высококремнеземистые волокна и материалы на их основе для тонкой очистки металлов и носителей катализаторов:		

Материал	Характеристики	
	Мировое состояние	Прогноз разработки в РФ
- температура эксплуатации, °С - теплопроводность, Вт/м·°С	900 0,25	1100 – 1200 0,15
10. Аморфнокристаллические материалы, получаемые спеканием стекол: биоимплантанты, костные остеопротезы, насадки параболических антенн спутниковой связи, детекторы теплового излучения: - плотность, т/м <sup>3</sup> - пористость, % - коэффициент термического расширения, К <sup>-1</sup> , 10 <sup>-7</sup> - теплопроводность, Вт/м·°С	1,5 45–50 140 1,0	1,0 – 1,2 Не более 40 90 – 120 0,6–0,8
11. Тепло- и звукоизолирующие ресурсосберегающие материалы на основе пеностекла: - плотность, т/м <sup>3</sup> - прочность при изгибе, МПа - прочности при сжатии, МПа - коэффициент звукопоглощения при 250 – 400 Гц - теплопроводность, Вт/м·°С	0,25 – 0,30 100 50 0,25 0,2	0,2 100 50 0,45 0,1
12. Стеклообразные и ситалловые оптически прозрачные материалы для медицины и новой техники: а) электрооптические стекла: - величина управляющего поля, В/мкм; б) магнитооптические стекла: - постоянная Верде; в) лазерные стекла: - порог оптического пробоя, Дж/см <sup>2</sup> ; г) термостойкие светофильтры: - интегральное пропускание, % - термостойкость, °С	12 0,32 5–10 90 400	10 0,36 15 90 700

Дальнейшее развитие перспективных направлений научных исследований может привести к середине XXI в. к созданию новых керамических и стеклокристаллических материалов и технологий, способствующих развитию новых отраслей промышленности, обеспечивающих улучшение качества жизни человека и повышение экологической безопасности страны (табл. 5.7).

Таблица 5.7

*Новые научные направления и технологии XXI в.*

Направления	Область использования	Эффект
1. Развитие принципов конвергенции неорганических, органических и биологических материалов	Энергетические установки нового типа, системы утилизации всех видов отходов, интенсификация производства биофункциональных материалов	Создание высокоэффективной экологически здоровой среды обитания
2. Развитие мониторинга оксидных расплавов на основе нового стандарта для расплавов оксидных систем	Совершенствование технологий производства цемента, стекла, керамики, металлов	Сокращение энергозатрат на единицу продукции, повышение безопасности производства
3. Создание теоретических представлений о пятом состоянии вещества. Исследования физико-химических процессов в системах с наноразмерными величинами частиц менее 10 нм	Создание нового поколения материалов и их технологий, а также новых машин и оборудования с экстремальными свойствами, многофункциональных микропроцессоров	Развитие новых отраслей промышленности, в том числе производства бытовых приборов
4. Создание программы компьютерного моделирования материалов, изделий и конструкций на основе развития принципов моделирования структуры и свойств кристаллических и аморфных сред	Дизайн и конструирование новых материалов, машин и механизмов, их испытание в виртуальном пространстве	Улучшение условий труда и повышение производительности труда. Сокращение сроков разработки материалов в автоматизированном процессе

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря уникальным свойствам материалов, получаемых на основе ультрадисперсных и нанокерамических частиц, наблюдается повышенный интерес к ультрадисперсным материалам и наноразмерным структурам. По своим электрическим, механическим, магнитным и оптическим свойствам наноматериалы значительно превосходят традиционные материалы, а в ряде случаев их свойства настолько уникальны, что открывают новые, часто неожиданные области применения.

В первой части данной монографии представлен материал, посвященный наночастицам: приведена общая характеристика наноструктур, рассмотрены модели строения и формирования наночастиц, структурные элементы наночастиц и особенности влияния наночастиц на свойства получаемых изделий. Представлены и рассмотрены физические методы синтеза наночастиц, включая технику конденсации газа, распылительный пиролиз, термохимическое разложение и другие способы, а также химические методы синтеза наночастиц, включая золь-гель способ, метод реверсирования мицелл, осаждение из растворов солей, химический синтез прекерамических полимеров, механохимический синтез, осаждение в водной и неводной средах, гетерофазный синтез, криохимический синтез и осаждение при сверхкритических условиях. Кроме того, кратко изложены особенности наноразмерных частиц различных оксидов, а также химических и физических характеристик наноматериалов. Вторая часть будет посвящена специфике получения нанотрубок, нанопроволок и наностержней из различных материалов, в основном углеродных, и рассмотрению их свойств.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сергеев, Д. Перспективы развития нанотехнологий [Электронный ресурс] / Д. Сергеев // ARTKIS, Information. Technologies: [сайт]. <http://www.artkis.ru/nano/php> (05.05.2009).
2. Khaleel A, Richards R. *Ceramics, Nanoscale Materials in Chemistry*. – New York, 2001.
3. Проблемы состояния ультрадисперсного состояния : тез. докл. науч.-практ. конф., 29 июня 1999 г. // Второй съезд Российского керамического общества : Материалы работы съезда. – Спб, 2000. – 101 с.
4. Беляков, А. В. Химические методы получения керамических порошков : учеб. пособие / А. В. Беляков. – М. : РГХТУ, 2001. – 32 с. – ISBN 5-7237-0276-6.
5. Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее : тр. междунар. науч.-практ. конф. В 2 т. Т.2. Пленарные доклады / под общ. ред. акад. РАН П. Д. Саркисова. – М. : РХТУ, 2003. – 99 с.
6. Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее : тр. междунар. научно-практ. конф. В 2 т. Т.1. Пленарные доклады / под общ. ред. акад. РАН П. Д. Саркисова. – М. : РХТУ, 2003. – 102 с.
7. Химическая технология керамики : учеб. пособие для вузов / под ред. И. Я. Гузмана. – М. : Стройиздат, 2003. – 493 с. – ISBN 5-94026-004-7.
8. Беляков, А. В. Методы получения неорганических неметаллических наночастиц : учеб. пособие / А. В. Беляков. – М. : РГХТУ, 2003. – 80 с. – ISBN 5-7237-0409-5.
9. Granqvist C.G., Burhman R.A. // *J. Appl. Phys.* – 1976. – Vol. 47. – P. 220.
10. Ichinose N. // *Superfine Particle Technology*. – 1992.
11. Uyeda R. // *J. Cryst. Growth*. – 1974. – Vol. 24. – P. 69.
12. Kalto C., Fujita K., Shibahara H., Shiojiri M. // *J. Phys.* – 1977. – Vol. 16. – P. 697.
13. Hahn H., Aberback R.S. // *J. Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 67. – P. 1113.
14. Mayo M.J., Siegel R.W., Narayanasamy A., Nix W.D. // *J. Mater. Res.* – 1990. – Vol. 5. – P. 1073.

15. Cow G.M., Gonsales K.E. // Nanotechnology. – 1996. – P. 79 – 99.
16. Edelstein A.S., Cammarato R.S. // Nanoparticles. – 1996. – P. 13 – 54.
17. Selvaduray G. // Mater. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 9.– P. 463 – 473.
18. Okada T. // J. Eur. Ceramic. Soc. – 2000. – Vol. 20.– P. 783 – 787
19. Yang W. // J. Mater. Synt. and Proces. – 2002. – Vol. 6(10). – P. 1416 – 1418.
20. Qiu Y. // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86(7). – P. 1214 – 1216.
21. Panchula M.L. // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86(7). – P. 1114 – 1120.
22. Wegner K, Pratsinis S.E., Chem. Ing. Techn. – 2003. – Vol. 75. – № 8. – P. 1131 – 1132.
23. Otsuka A.. at all, J.Amer. Ceram., Soc. – 2003. – Vol. 86(7), 1068 – 1075.
24. Limaye A. U., Helble J.J. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86(2). – P. 273 – 278.
25. Limaye A. U., Helble J.J. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 85(5). – P. 1127. – 1132.
26. Zhang S.C., Messing G.L. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – Vol. 73(1). – P. 61 – 67.
27. Xie Zhipeng at al // Ceram. Int. – 2004. – Vol. 30 (2). – P. 219 – 224.
28. Kodas T.T. // Adv. Mater. – 1986. – Vol. 6. – P. 180.
29. Nimmo W.at all, J. Mater. Sci. – 2002. – Vol. 37. – P. 3381 – 3387.
30. Morisaka Yideaki at al // J. Ceram. Soc. Jap. – 2004. – Vol. 112. – P. 514 – 516.
31. Song Y. L. at al, J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(10). – P. 1864 – 1871.
32. Tani Takao, Takatory Kazumasa // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(3). – P. 365 – 370.
33. Adachi Tomoyuki at all // J. Amer. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92(S1). – P. 177 – 180.
34. Tani Takao, Sacki Shu // J. Amer. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 90(3). – P. 805 – 808.

35. Buzko M.M., Oblakowski F // J.Eur. Ceram. Soc. [Электронный ресурс]. – 2007. – Vol. 27. – P. 13 – 15, 3625 – 3628.
36. Kumar Abhoy at al, J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88(4). – P. 971 – 973.
37. Pan Shunlong at all, Ceram. Int. [Электронный ресурс]. – 2008. – Vol. 34. – № 2. – P. 391 – 395.
38. Skanadan G., Chen Y.-J., Glumac N., Kear B.H. // Nanostruct. Mater. – 1999.– Vol. 11(2). – P. 149.
39. Singhal A., Skandan G., at all. // Nanostruct. Mater. – 1999. – Vol. 11(4). – P. 545.
40. Lui Ji-jin, Chen Zong-zhang // Chin.J. Nonferrous Met. – 2004. – Vol. 14(11). – P. 1833 – 1838.
41. Xie Zhipeng at al, Ceram. Int. [Электронный ресурс]. – 2004. – Vol. 30(2). – P. 219 – 224.
42. Itoh H., Utampanya S., Stark J.V., Klabunde K.J., Schlup J.R. // Chem. Mater. – 1993. – Vol. 5. – P. 71.
43. Palkar V.R. // Nanostruct. Mater. – 1999. – Vol. 11(3). – P. 369.
44. Interrante L.V., Hampden-Smith M.J. // Chem. of Advanced Mater.: An Overview, Wiley-VCH. – New York, 1998.
45. Barringer E.A., Bowen H.K. // J. Am. Ceram. Soc. – 1982. – Vol. 65. – P. 199.
46. Kamiya Hiderio at all. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86. – P. 12.
47. Hwang Un-Yeon at all // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(12). – P. 2168 – 2174.
48. Zhao Xiaohui at all, // J. Chin. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 1. – P. 542 – 546.
49. Hareesh U. N. S at all // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(6). – P. 1024 – 1030.
50. Lin Ying at all, Key Engineering Materials Vols. – 2008. – Vol. 368 – 372. – P. 140 – 143.
51. Zhao Huizhong at all // J. Chin. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 31(12). – P. 1216 – 1220.
52. Herrig H., Hempelmann R. // J. Mater. Lett. – 1996. – Vol. 27. – P. 287.

53. Rosano H.L., Claussen M. *Microemulsion Systems*. – New York, 1987.
54. Bruch Ch., Kruger J.K., Unruh H.G. // *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* – 1997. – Vol. 101(11). – P. 1761.
55. Huang Yong at all // *Ceram. Int.* – 2004. – Vol. 30(5). – P. 675 – 681.
56. Tartaj P. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 112, 1309. – P. 514 – 516.
57. Gao L., Wang H.Z., Hong J.S., at all // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – Vol. 11(1). – P. 43.
58. Ding J., Tsuzuki T., McCormick P.G. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – Vol. 79. – P. 2958.
59. Xio T.D., Gonsalves K.E., Strutt P.R. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1993. – Vol. 76. – P. 987.
60. Richards R., Li W., Decker S., Davidson C., at all. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 122(20). – P. 4921.
61. Zhou Wuyi at all. // *J. Chin. Ceram. Soc.* – 2003. – Vol. 31(9). – P. 858 – 861, 877.
62. Chen Guo-ging at al, *Mater. Sci. and Technol.* – 2004. – Vol. 12(1). – P. 20 – 23, 28.
63. Mazdiasni K.S., Cooke C.M. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1973. – Vol. 56. – P. 628.
64. Gonsalves K.E., Strutt P.R., Xio T.D., Klemens P.G. // *Mater. Sci.* – 1992. – Vol. 27. – P. 3231.
65. Panda A. B., at all, *Bull. Mater. Sci.* – 2002. – Vol. 25(6). – P. 501 – 503.
66. Tan Q and Zhang Z, *J. Chin. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 32(1). – P. 19 – 23.
67. Zhu Hui-Ling at all, *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol. 92(2). – P. 535 – 538.
68. Maticazzi P., Basset D., Mianni F. // *Nanostruct. Mater.* – 1993. – Vol. 2(3). – P. 217 – 270.
69. Ding J., Miao W.F., McCormick P.G., Street R. // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 67. – P. 3804.
70. Ding J., Tsuzuki T., McCormick P.G. // *Nanostruct. Mater.* – 1997. – Vol. 8(1). – P. 75.

71. Ляхов, Н. З. Получение нанокристаллического порошка  $\alpha$ -Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.  
Web. Url: <http://www.solid.nsc.ru>.
72. Pan Xiajoan, Chen Yi // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(6). – P. 1164 – 1165.
73. Heian E. M., at all // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(5). – P. 779 – 783.
74. Wu Qisheng at all // J. Chin. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 31(12). – P. 1197 – 1202.
75. Xu Xin at al, J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88(4). – P. 934 – 937.
76. Silva C. C, at all // J. Mater, Sci. [Электронный ресурс]. – 2007. – Vol. 42(11). – P. 3851 – 3855.
77. Isobe T. at all, //Mater. Sci. and Eng.Bull [Электронный ресурс]. – Vol. 148(1). – P. 192 – 195.
78. Yao Weihua at all // Rare Metal. Mater/ and Eng. – 2003. – Vol. 32(8). – P. 666 – 669.
79. Wang Wei at all // J. Chin. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 31(6). – P. 566 – 570, 580.
80. Testino A., at all // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(1). – P. 79 – 83.
81. Kumar V. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 83(10). – P. 2580 – 2584.
82. Nanni P. at all // J. Eur. Ceram. Soc. – 1994. – Vol. 14. – P. 85 – 90.
83. Her Y.-S. // J.Mater. Res. – 1996. – Vol. 11. – P. 156 – 161.
84. Beck Ch. at all, J // Mater. Res. – 1998. – Vol. 13. – P. 3174 – 3180.
85. Lencka M. M., Riman R. E. // Chem. Mater. – 1993. – Vol. 5. – P. 61 – 70.
86. Bose S. and Banerjee A., J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(3). – P. 487 – 489.
87. Kimel R.A. and Adair J.H., J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88(5). – P. 1133 – 1138.
88. Chowhury Anirban at all, J. Amer. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92(3). – P. 758 – 761.
89. Wang Jie-giang at all. // Nrans. Nonferrous Metals Soc. China. – 2003. – Vol. 13(5). – P. 1096 – 1101.

90. Pradhan A. K. et al // Mater. Res. Bull. – 2004. – Vol. 39(9). – P. 1291 – 1298.
91. Wen Lei et al // J. Eur. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 24(9). – P. 2681 – 2688.
92. Li Xia et al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(12). – P. 2288 – 2290.
93. Zhou Wuyi et al // J. Chin. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 31(9). – P. 858 – 861, 877.
94. Lee Gwan Hyung // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(3). – P. 473 – 479.
95. Wei Xiao et al, J. Amer. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91(11). – P. 3774 – 3780.
96. Wang Junzhong et al, J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88(1). – P. 34 – 37.
97. Blennow Peter et al, J. Eur. Ceram / Soc. [Электронный ресурс]. – 2007. – Vol. 37. – № 13 – 15. – P. 3609 – 3612.
98. Buscaglia Maria Teresa et al, J. Amer. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91(9). – P. 2862 – 2869.
99. Kubo Takashi et al. J. Amer. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92(1). – P. 172 – 176.
100. Li Kang et al. E. China Univ. Sci. and Technol. Nat. Sci. Ed – 2003. – Vol. 29. – P. 4413 – 4415.
101. Liang Liping et al, J. Mater. Sci. and Technol. (China) – 2004. – Vol. 20(4). – P. 435 – 438.
102. Xu Huarui et al, J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88(4). – P. 986 – 988.
103. Wang Xin M. et al, J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 88(4). – P. 809 – 816.
104. Liang L. et al // J. Chin. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 30(5). – P. 623 – 628.
105. Hareesh U.N.S. et al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(6). – P. 1024 – 1030.
106. Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H. // Inorganic Chemistry. – New-York, 1990.
107. Edelstein A.S., Cammarato // Nanoparticles: Synthesis, Prop. and Applicat. – Philadelphia, 1996. – P. 13 – 54.

108. Skanadan G., Chen Y.-J., Glumac N., Kear W.N. // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – Vol. 11(2). – P. 149.
109. Zhu W., Pratsinis S.E. // *Nanotechnology* – 1996. – Chapter 4. – P. 64.
110. Tartaj P., Reece M., Moya J.S. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 81(2). – P. 389 – 394.
111. Kijima K., Noguchi H., Konichi M. // *Mater. Sci.* – 1989. – Vol. 24. – P. 2929.
112. Lange H., Wotting G., Winter G. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 1991. – Vol. 30. – P. 1579.
113. Andrievski R.A. // *Nanotechnology, Particulate Nanostructured Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiN.* – 1996. – P. 294 – 301.
114. Mazdiyasi K.S., Cooks C.M. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1973. – Vol. 56. – P. 628.
115. Das R.N., Pramanik P. // *Nanostruct. Mater.* – 1998. – Vol. 10(8). – P. 1371 – 1377.
116. Rouanet A., Pichelin G., Roucau C., Snoeck E., Monty C. // *Nanophase materials.* – 1994. – P. 85 – 88.
117. Philipp R., Omata K., Aoki A., Fujimoto K. // *J. Catal.* – 1992. – Vol. 134. – P. 422.
118. Mayo M.J., Sclensticker J.R., Hague D.C., Carim A.H. // *Nanostruct. Mater.* – 1999. – Vol. 11(2). – P. 271.
119. Yoshida M. et al // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 87(6). – P. 1122 – 1125.
120. Bo Fu, Lian Gao // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 87(4). – P. 696 – 698.
121. Vasykiv O. et al // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 24(2). – P. 469 – 473.
122. Perrin F. X. et al // *Ann. Chim. Sci. Mater.* – 2004. – Vol. 29(2). – P. 25 – 27.
123. Wu Oisheng et al // *J. Chin. Ceram. Soc.* – 2003. – Vol. 31(12). – P. 1197 – 1205.
124. Lui Aiguo et al // *Mater. Sci. and Eng. A.* – 2004. – Vol. 366(1). – P. 66 – 73.
125. Han Min-fang et al // *J. Univ. Tech. Mater. Sci. Eng.* – 2004. – Vol. 19(3). – P. 10 – 13, 71.

126. Basu Bikrmjit at all // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(9). – P. 1771 – 1774.
127. Klabunde K.J., Khaleel A., Park D. // High Temp. Mater. Sci. – 1995. – Vol. 33. – P. 99.
128. Edelstein A.S., Cammarato. // Nanoparticles: Synthesis, Prop. and Applic. – Philadelphia, 1996. – P. 13 – 54.
129. Hahn H., Averback R.S. // Mater. Res. Soc. Symp. – 1991.– Vol. 206. – P. 561.
130. Wakal F., Kato H. // Adv. Ceram. Mater. – 1988.– Vol. 3. – P. 71.
131. Cross T.H., Mayo M.J. // Nanostruct. Mater. – 1994.– Vol. 3. – P. 163.
132. Gleiter H. // Nanostruct. Mater. – 1995.– Vol. 6. – P. 3.
133. Shim Jae-Hyeok at all // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – Vol. 87(10). – P. 1853 – 1858.
134. Fujishiro Y. at all // J. Chin. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 86(12). – P. 2063 – 2066.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....	3
<b>Глава 1. НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....	11
1.1. Общая характеристика наноструктур.....	11
1.2. Модели строения и формирования наночастиц.....	12
1.3. Структурные элементы наночастиц.....	15
1.4. Особенности влияния наночастиц на свойства формируемых изделий.....	18
<b>Глава 2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР</b> ....	22
2.1. Техника конденсации газа.....	22
2.1.1. Синтез керамических наночастиц в реакторе с аэрозольным пламенем.....	32
2.1.2. Получение наночастиц $ZrO_2$ горением аэрозоля.....	34
2.2. Распылительный пиролиз.....	39
2.2.1. Синтез нанопорошков, основанный на пиролизе полупродуктов.....	40
2.2.2. Получение распылительным пиролизом наночастиц $ZrO_2$ .....	43
2.2.3. Получение распылительным пиролизом смешанных наночастиц $ZnO/SiO_2$ .....	46
2.2.4. Распылительный пиролиз композиционных частиц $Fe_3O_4 - BaTiO_3$ .....	50
2.2.5. Синтез пламенным распылительным пиролизом наночастиц форстерита с добавкой Cr.....	53
2.2.6. Получение распылительным пиролизом нанопорошков $BaZrO_3$ .....	56
2.2.7. Получение неспеченных сферических наночастиц $BaFe_{12}O_{19}$ распылительным пиролизом с использованием спирта.....	56
2.2.8. Новая техника распылительного пиролиза получения нанокристаллического порошка стронций-марганцевого La.....	60
2.2.9. Получение нанокристаллического SiC из растворимого стекла.....	62

2.3. Термохимическое разложение металлоорганических прекурсоров.....	63
2.3.1. Синтез нанокерамики с применением металлоорганических соединений.....	65
2.3.2. Синтез $ZrO_2$ нагревом прекурсора оксалата.....	67
2.3.3. Синтез нанокристаллических частиц $TiO_2$ гидролизом титанилорганических соединений при низкой температуре.....	69
<b>Глава 3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР...72</b>	
3.1. Классификация химических методов синтеза керамических порошков.....	72
3.2. Золь-гель способ синтеза наночастиц.....	75
3.2.1. Получение наночастиц золь-гель способом.....	75
3.2.2. Синтез различных нанопорошков золь-гель способом.....	83
3.3. Метод реверсирования мицеллы.....	109
3.3.1. Сферические формы $ZrO_2$ полученные в микроэмульсионной системе.....	110
3.3.2. Получение циркона из нанопорошков реверсивным мицеллообразованием.....	111
3.4. Метод получения керамических наночастиц осаждением из раствора солей прекурсора.....	113
3.4.1. Получение наночастиц $ZrO_2$ .....	114
3.4.2. Получение нанопорошка $TiO_2$ гидролизацией солей титана с покрытием додецилбензолсульфонатом....	115
3.4.3. Получение и свойства наноразмерных порошков $Al_2O_3 - ZrO_2$ .....	118
3.5. Химический синтез прекерамических полимеров.....	120
3.5.1. Получение химическим способом при низкой температуре нанокристаллических частиц твердого раствора стронциевого ниобата бария.....	122
3.5.2. Получение и свойства наноразмерного порошка поликристаллического $ZrO_2$ в сильно щелочной среде при низкой температуре с органическими добавками..	125

3.5.3. Простой способ получения нанокристаллов $\text{Si}_3\text{N}_4$ органонеорганической реакцией.....	127
3.6. Механохимический синтез наночастиц.....	130
3.6.1. Фазовые превращения нанокристаллических порошков анатаза за счет механической активации.....	133
3.6.2. Синтез наноразмерного порошка $\text{B}_4\text{C}$ механической активацией и спеканием в плазме искрового разряда.....	135
3.6.3. Исследование нанокристаллического порошка PZT (цирконат-титаната Pb) полученного механохимическим способом.....	137
3.6.4. Новые стратегии получения наноразмерной керамики $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	139
3.6.5. Механохимический способ получения наноразмерного композиционного порошка из матричного $\text{Ti}_5\text{Si}_4$ и частиц $\text{TiN}$ .....	140
3.6.6. Получение сухим помолом в шаровой мельнице нанокристаллического гидроксиапатита и керамических систем с $\text{TiO}_2$ .....	144
3.6.7. Получение помолом в струе воды нано- и субмикронно-размерных частиц $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	145
3.7. Осаждение в водной среде.....	145
3.7.1. Синтез нанопорошков гетерофазным осаждением из водных растворов.....	149
3.7.2. Производство наноразмерных порошков $\text{ZrO}_2$ осаждением и быстрым экстрагированием.....	150
3.7.3. Получение и свойства нанопорошка иттрий-железистого граната (YIG).....	152
3.7.4. Синтез наночастиц $\text{BaTiO}_3$ .....	154
3.7.5. Новый способ получения нанокристаллического порошка цирконат-титаната свинца.....	160
3.7.6. Синтез в водной среде наноразмерного $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного тетрагональным $\text{Y}_2\text{O}_3$ , с использованием лигандов металлов.....	162
3.7.7. Получение методом Печчини нанопорошков $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ .....	164

3.8. Осаждение в неводной среде.....	168
3.8.1. Синтез нанокристаллических порошков $Y_2O_3$ и YAG.....	169
3.8.2. Синтез нанодисперсных частиц порошка $TiO_2$ .....	176
3.8.3. Получение соосаждением наноразмерного порошка $ZnO$ .....	183
3.8.4. Получение нанодисперсных частиц $ZrO_2$ .....	185
3.8.5. Низкотемпературный синтез наночастиц $BaTiO_3$ в больших количествах.....	186
3.8.6. Получение нанопорошка $PbTiO_3$ химическим способом, учиненным ультразвуком.....	188
3.8.7. Синтез глицин-нитратным способом субмикронного $SrTiO_3$ с добавкой ниобия.....	191
3.9. Гетерофазный синтез.....	191
3.9.1. Получение композиционных наночастиц.....	191
3.9.2. Твердофазовый синтез нанокристаллических частиц $BaTiO_3$ .....	193
3.10. Криохимический синтез.....	197
3.11. Осаждение при сверхкритических условиях.....	199
3.11.1. Гидротермальный синтез.....	200
3.11.2. Синтез наноразмерных порошков $BaTiO_3$ роторно- гидротермальным способом.....	202
3.11.3. Новый гидротермальный способ синтеза нанопорошков феррита бария.....	207
3.11.4. Гидротермальный синтез наноразмерного $\alpha-Al_2O_3$ из гидроксида Al, пептизированного затравкой гидроксида тетраэтиламмония (TENOH).....	209
3.11.5. Технология получения и спекания неагломерированного нанопорошка $CaO-ZrO_2$ .....	212
3.11.6. Получение гидротермальным способом монодиспергированных порошков оксидов индия с добавкой олова.....	214
3.11.7. Сольвотермический синтез и технология получения нанопорошка $ZrO_2$ , стабилизированного $Y_2O_3$ .....	216
3.12. Синтез нанопорошков $ZrO_2$ сверхкритической сушкой жидкого геля.....	219

3.13. Получение нанометрического композиционного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	220
3.14. Получение высокодисперсного порошка кварцевого стекла излучением $\text{CO}_2$ -лазера.....	222
<b>Глава 4. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ.....</b>	<b>225</b>
4.1. Структурные особенности неорганических наноразмерных частиц.....	225
4.2. Структура наночастиц оксидов металлов.....	228
4.3. Структура наночастиц соединений кремния, свинца, циркония.....	231
<b>Глава 5. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ.....</b>	<b>233</b>
5.1. Химические свойства изоляционных поверхностей оксидов металлов.....	233
5.2. Свойства наночастиц на основе $\text{ZrO}_2$ полученных различными способами.....	234
5.3. Композиционные материалы на основе наночастиц $\text{ZrO}_2$ .....	236
5.4. Особенности физических свойств наночастиц оксидов металлов.....	251
5.5. Перспективы развития технологии наноматериалов.....	254
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>261</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....</b>	<b>262</b>

*Научное издание*

МОРОЗОВ Валентин Васильевич  
СЫСОЕВ Эдуард Павлович

НАНОТЕХНОЛОГИИ В КЕРАМИКЕ

Монография

Часть 1. НАНОЧАСТИЦЫ

Подписано в печать 08.10.10.  
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 16.04. Тираж 70 экз.  
Заказ  
Издательство  
Владимирского государственного университета.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.