

УДК 665.65

## **ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**А. В. ПАВЛЕНОК, Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А. А. БОЙКО**

*Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого»,  
Республика Беларусь*

### **Введение**

В настоящее время в мире активно ведутся работы в области применения микроволнового излучения (СВЧ) для инициирования химических реакций, ускорения процессов сушки, интенсификации термохимического синтеза и формирования новых фаз. Основной целью исследований является создание высокоэффективных энергосберегающих методов получения и обработки функциональных материалов различного назначения [1]. Возможность значительного сокращения материальных и энергетических затрат обуславливает особые эффекты воздействия электромагнитного излучения СВЧ диапазона на твердые, жидкие или газообразные среды. Эти эффекты могут быть как термическими, так и непосредственно энергоактивационными, хотя зачастую их трудно разделить [2], [3]. Если в середине прошлого века электроника СВЧ в основном служила потребностям радиолокации и связи, то в последние годы она все шире применяется во многих отраслях промышленности, научных исследованиях и быту. Расширению областей применения мощной СВЧ электроники в технологических процессах способствуют задачи создания новых композиционных материалов и покрытий с улучшенными характеристиками, вопросы интенсификации синтеза ультрадисперсных порошков и контролируемое спекание различных видов керамики [4]–[9]. Кроме значительного сокращения энергетических затрат и времени на проведение процессов, преимущество метода микроволнового воздействия состоит еще и в том, что удается избежать неконтролируемого изменения состава исходной шихты и осуществить равномерное распределение электромагнитных волн на обрабатываемый материал по всему объему.

### **Анализ состояния работ в области применения СВЧ энергии для интенсификации термохимических процессов**

Проведенный анализ материалов научных публикаций отечественных и зарубежных изданий показывает, что наибольшее внимание в развитии исследований в области сверхвысокочастотного нагрева уделяется поиску принципиально новых решений для применения микроволновых технологий с целью замещения существующих методов термообработки, а также для применения СВЧ энергии в производстве новых видов материалов. Возрастающий интерес в мире к СВЧ технологиям отражает наиболее интересные и перспективные направления развития исследований в данной области научной деятельности.

Появлению новых областей применения мощной СВЧ электроники способствует ряд специфических свойств электромагнитных колебаний этого диапазона частот, которые позволяют создать неосуществимые ранее технологические процессы или значительно их улучшить. К ним относятся, например, полимеризация и упрочнение различных изделий и материалов, в частности создание новых композиционных материалов и покрытий, быстрый синтез ультрадисперсных порошков, спекание керамики,

в том числе и получение прозрачных оксидных и оксинитридных керамик [4], [5]. Лабораторные СВЧ установки в области органического синтеза показали высокие результаты в плане интенсификации протекания процессов реакций. Значения скоростей некоторых реакций в условиях воздействия СВЧ-поля возрастают примерно

в 20–30 раз и более [6], [7]. Многие неорганические вещества (оксиды, сульфиды, карбиды, некоторые кислородосодержащие соли) способны интенсивно поглощать СВЧ и при этом со скоростью более 100 град/мин разогреваться до температуры 1000 °С и выше, что используют при синтезе различных неорганических материалов, в том числе и высокотемпературных сверхпроводников [8]. С использованием СВЧ удастся быстро синтезировать неорганические соединения, такие как тугоплавкие оксидные фазы, нитриды, карбиды, например AlN, TiN [5], [6] и многие другие, в том числе оксид цинка ZnO [8], [9]. Использование электромагнитного поля сверхвысоких частот для целей термообработки диэлектрических материалов позволяет осуществить интенсивные, безотходные, энергосберегающие и экологически чистые технологии.

Оценку эффективности применения СВЧ технологий производят по следующим основным критериям:

1. Сокращение выбросов углекислого газа в атмосферу.
2. Сравнение с энергетической эффективностью других технологий.
3. СВЧ технологии как часть концепции сокращения энергетических затрат в обрабатываемых технологиях.
4. Эффективность сочетания СВЧ технологий с другими видами обработки материалов.
5. Оценка затрат на оборудование для реализации СВЧ процессов.
6. Оценка использования производственных площадей.

Достоинством СВЧ нагрева является также принципиально высокий КПД преобразования СВЧ энергии в тепловую, выделяемую в объеме нагреваемых тел. Теоретическое значение этого КПД близко к 100 %. Тепловые потери в подводящих трактах обычно невелики – стенки волноводов и рабочих камер остаются практически холодными, что создает комфортные условия для обслуживающего персонала. Важным преимуществом СВЧ нагрева является возможность осуществления и практического применения новых необычных видов нагрева, например избирательного, равномерного, сверхчистого, саморегулирующегося.

С помощью СВЧ энергии можно не только равномерно нагревать заготовку по всему объему, но и получать по желанию любое заданное распределение температур. Поэтому при СВЧ нагреве открываются возможности многократного ускорения ряда технологических процессов.

Если при нагреве газовым пламенем, а также с помощью дуговых горелок происходит загрязнение материалов, то СВЧ энергию можно подводить к обрабатываемому материалу через защитные оболочки их твердых диэлектриков с малыми потерями. В результате загрязнения практически полностью устраняются. Кроме того, помещая нагреваемый материал в откачанный объем или инертный газ,

можно устранить окисление его поверхности. Загрязнения от диэлектрика, через который подводится СВЧ энергия, весьма малы, так как в случае малых потерь даже при пропуске большой СВЧ мощности этот диэлектрик остается практически холодным.

Учитывая все достоинства применения микроволновой технологии, можно с уверенностью утверждать, что с каждым годом области применения электроники сверхвысоких частот будут расширяться, обеспечивая и ускоряя развитие производительных сил и улучшая условия труда.

### **Разработка методики формирования наноструктурированных оксидных порошков химико-термическим методом в условиях микроволнового облучения**

#### **1. Синтез функциональных наноструктурированных порошков методом горения с иницированием СВЧ-энергией**

Оксид цинка – это уникальный функциональный полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной (3,37 эВ), большой энергией связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре и обладающий эффективной ультрафиолетовой люминесценцией. Наноструктурированный оксид цинка различной микроморфологии получают самыми разными способами (гидротермальными, электрохимическими, ростовыми через газовую фазу, термическим разложением кислородсодержащих солей цинка). Однако «крупномасштабное» использование материалов на основе оксида цинка (например в фотокатализе) требует разработки простых, эффективных и дешевых способов синтеза.

При СВЧ-нагреве генерация теплоты происходит внутри самого нагреваемого продукта. Если при тепловой обработке традиционными способами расходуется теплота на нагрев посуды и окружающей среды, то в СВЧ-приборах почти вся теплота идет на нагрев продукта, а посуда нагревается незначительно в результате получения теплоты от горячего продукта. Таким образом, потери тепла значительно снижаются [10].

В НИЛ технической керамики и наноматериалов ГГТУ им. П. О. Сухого разработан способ получения наноструктурированных порошков оксида цинка и оксида меди при воздействии СВЧ излучения на смесь реагентов, помещенную в стакан из термостойкого стекла (рис. 1). Мощность микроволнового излучения варьировала от 200 до 800 Вт, частота излучения – 2,45 ГГц, время проведения процесса – от 2-х до 20-ти мин в условиях вращения контейнера. Прекурсор оксида цинка формировался в течение 2,5–3-х мин. Дифрактограмма (ДРОН-7) образца порошка прекурсора ZnO (рис. 2), синтезированного в условиях малых разбавлений в СВЧ-печи продемонстрировала наличие хорошо сформированной кристаллической фазы ZnO, соответствующей структуре порошка, получаемого при термической обработке смеси азотнокислого цинка и восстановителя в муфельной печи при температуре 1000 °С.



Рис. 1. Синтез нанопорошка ZnO в СВЧ-печи

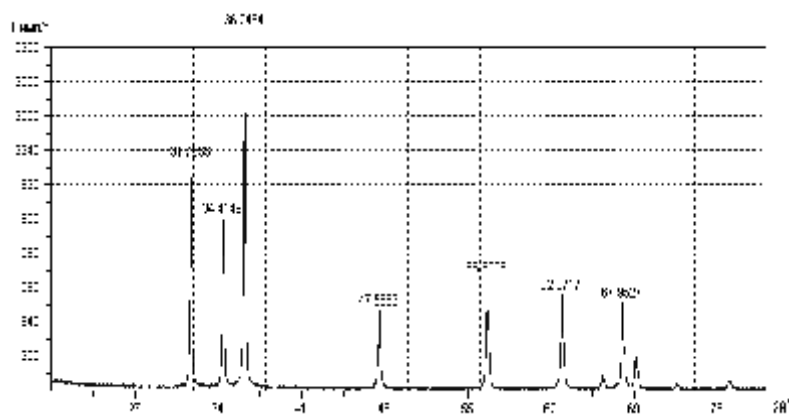


Рис. 2. Дифрактограмма нанопорошка ZnO после обработки в СВЧ-печи

На рис. 3 и 4 представлены микрофотографии прекурсора и наноструктурированного образца порошка оксида цинка, полученного в условиях микроволнового излучения.

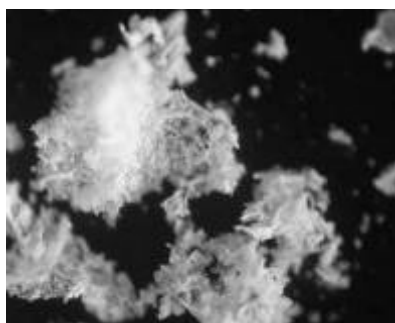


Рис. 3. Прекурсор ZnO. Ув. 200\*

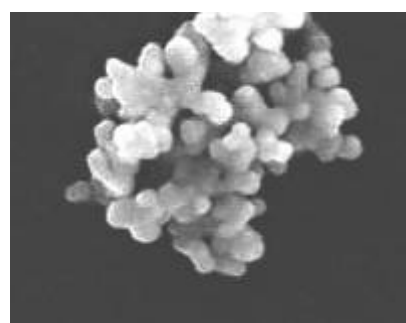


Рис. 4. РЭМ изображение нанопорошка ZnO. Ув. 2000\*

Аналогичным образом был синтезирован наноструктурированный порошок оксида меди.

Рентгеновский анализ полученного продукта, проведенный на дифрактометре ДРОН-7, подтвердил наличие нанокристаллической формы оксида меди (рис. 5). Микрофотография прекурсора приведена на рис. 6. РЭМ изображение

наноструктурированного порошка оксида меди, полученного после СВЧ обработки представлена на рис. 7.

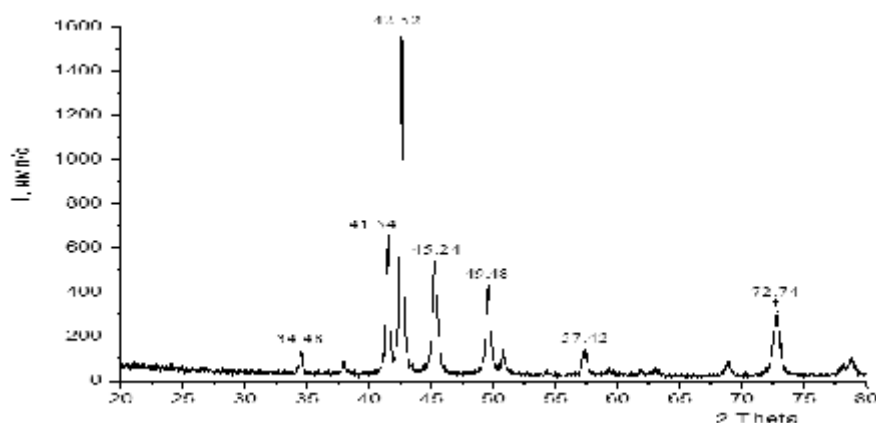


Рис. 5. Дифрактограмма нанопорошка CuO, полученного в СВЧ-печи

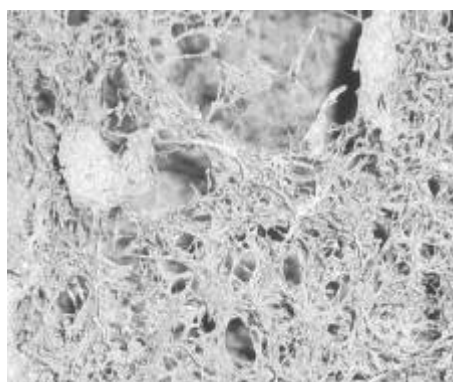


Рис. 6. Прекурсор CuO (после обработки в СВЧ печи,  $T = 10$  мин). Ув. 200\*

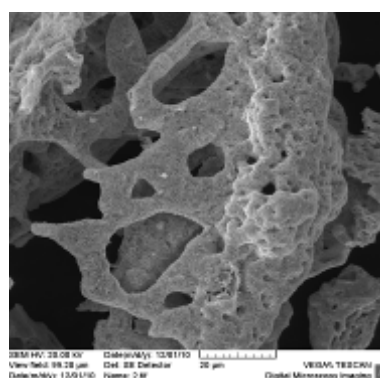


Рис. 7. РЭМ изображение нанопорошка CuO. Ув. 2000\*

## 2. Синтез оксидных наноструктурированных порошков $Y_2O_3$ методом гомогенного осаждения в растворе мочевины с использованием СВЧ-энергии

Порошкообразный оксид иттрия, легированный церием, европием, тербием, эрбием и иттербием является эффективным люминофором [13]. Активированные оптически активными примесями наночастицы  $Y_2O_3$  могут быть использованы также в качестве полупродукта для создания оптической лазерной керамики. Нами разработана экспериментальная методика синтеза наноструктурированных оксидных порошков путем гомогенного осаждения прекурсоров (предшественников) оксидных фаз в жидкой среде при воздействии СВЧ-поля с последующей термообработкой осадка в муфельной печи. Экспериментальная методика синтеза прекурсора включает в себя обработку смеси растворов хлорида иттрия, легирующих солей и мочевины в специальном контейнере, пропускающем СВЧ-излучение (рис. 8).

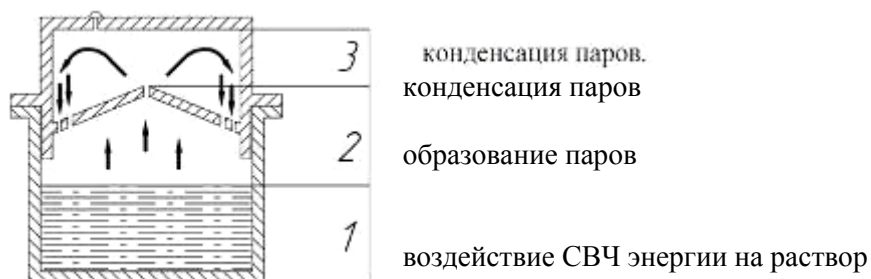


Рис. 8. Контейнер для синтеза прекурсора оксида иттрия в СВЧ-поле

Условно контейнер можно разделить на три активные зоны:

зона 1 – на данном участке происходит поглощение электромагнитных волн, обрабатываемым материалом. За счет интенсивного поглощения раствор разогревается практически до кипения;

зона 2 – интенсивное парообразование;

зона 3 – здесь температура ниже, чем в реакционной среде, за счет чего в верхней части контейнера происходит конденсация паров и возвращение раствора в среду протекания реакции.

Мощность микроволнового излучения в процессе гомогенного осаждения частиц прекурсора составляла 140 Вт, частота излучения – 2,45 ГГц, время проведения процесса – 120 мин в условиях вращения контейнера. В объеме раствора мочевины при микроволновой обработке происходит реакция гомогенного гидролиза мочевины, что приводит к гомогенному зародышеобразованию кристаллической фазы предшественников оксида иттрия. По окончании СВЧ-обработки прекурсор обрабатывался при температуре 1000 °С в муфельной печи в течение 60 мин. Дифрактограммы (ДРОН-7) образцов порошкообразного  $Y_2O_3$ , синтезированного по данной методике, продемонстрировали наличие хорошо сформированной кристаллической фазы  $Y_2O_3$  кубической сингонии (рис. 9).

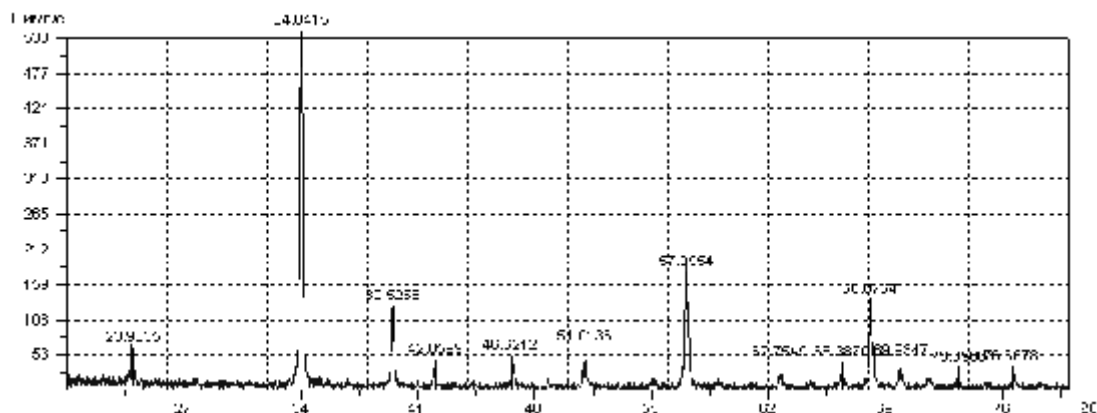


Рис. 9. Дифрактограмма порошка  $Y_2O_3$

Данные растровой электронной микроскопии (РЭМ) свидетельствуют о сильной многоуровневой агломерации наночастиц (рис. 10). Следует отметить, что агломераты полученных порошков легко разрушаются при механическом воздействии. Данные о морфологии и размерах частиц были получены с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 11). Были исследованы ИК-спектры получаемых порошков оксида иттрия (рис. 12),

активированного ионами церия, в диапазоне  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . При рассмотрении спектров ИК-отражения для прекурсоров, обработанных при различных температурах ( $400$  и  $1000\text{ °C}$ ), можно отметить, что полосы на  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями групп  $\text{O} - \text{H}$  и связанной  $\text{H}_2\text{O}$ , абсорбированной пористыми частицами прекурсора, присутствуют при термообработке и при  $400\text{ °C}$ , однако на кривой, соответствующей  $1000\text{ °C}$ , остается одна размытая полоса, связанная, скорее всего, с наличием остаточных гидроксидных групп в составе порошка  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с большой удельной поверхностью.

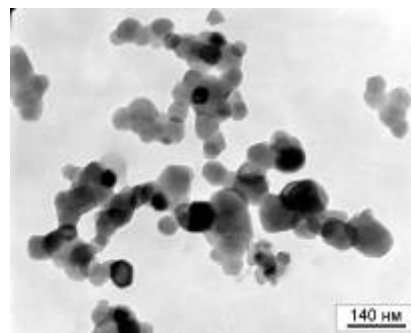
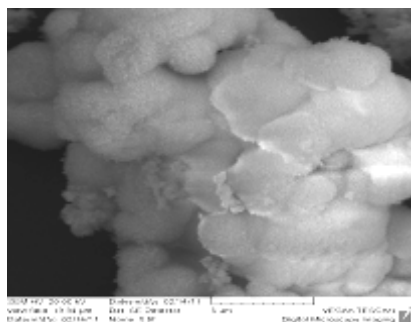


Рис. 10. РЭМ-изображение порошка  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (синтез в СВЧ-поле)

Рис. 11. ПЭМ-изображение порошка  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (синтез в СВЧ-поле)

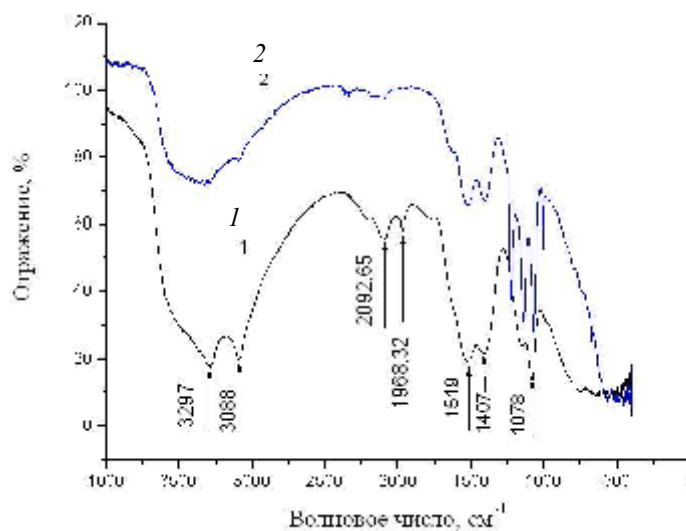


Рис. 12. ИК спектр наноструктурированного порошка  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ : 1 – прокаливание при температуре  $400\text{ °C}$ ; 2 – прокаливание при температуре  $1000\text{ °C}$

Полосы  $1968$  и  $2092\text{ см}^{-1}$  относятся к углеродсодержащим группам. Пики на  $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , скорее всего, принадлежат колебаниям связи  $\text{Y} - \text{O}$ . В результате работы было установлено влияние параметров синтеза порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в условиях микроволновой обработки водных смесей хлорида иттрия с мочевиной с последующей термической обработкой на морфологию, структуру и химический состав ультрадисперсных порошков оксида иттрия. Получены ультрадисперсные наноструктурированные порошки оксида иттрия квазисферической формы с размерами первичных частиц  $40\text{--}100\text{ нм}$ , легированные ионами церия и тербия.

**Заключение**

Проведен анализ методов формирования функциональных композиционных материалов в порошкообразном виде с использованием микроволновой энергии, которая способствует снижению энергозатрат и интенсификации процессов синтеза. Оптимизированы режимы синтеза и изучены структурно-фазовые характеристики ультрадисперсных порошкообразных образцов оксидов цинка, меди и оксида иттрия, активированного ионами редкоземельных элементов. Проведен анализ структурных и морфологических характеристик полученных материалов с использованием методов рентгеновской дифрактометрии, оптической, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

### Литература

1. Mathis. Microwave Synthesis using Multicomponent and Multiphase Systems / Mathis // Ph. D. Thesis. Pennsylvania State University. – University Park, Pa, 1997.
2. Перспективы использования энергии СВЧ-излучения в процессах создания керамических и металлокерамических композитов / А. Ф. Ильющенко [и др.] // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка : сб. докл. Междунар. симп., Минск, 25–27 марта 2009 г. / Ин-т порошковой металлургии. – Минск, 2009. – С. 78–82.
3. Павленок, А. В. Теплоизоляционные силикатные высокопористые материалы, формируемые с использованием термического нагрева и микроволнового излучения / А. В. Павленок [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : IV Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 19–21 окт. 2009 г. : в 3 ч. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2009. – С. 168–170.
4. Cheng, J. Fabricating Transparent Ceramics by Microwave Sintering / J. Cheng, D. K. Agrawal, R. Roy // Am. Ceram. Soc. Bull. – 2000. – Vol. 79. – P. 71.
5. Muenchausen, Ross E. Structure and Luminescence of Ce-doped  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  Nanophosphor / Ross E. Muenchausen, Bryan L. Bennett, Luiz G. Jacobsohn, Stephanie C. Sitarz, James F. Smith, Ruigang Wang, Peter A. Crozier and D. Wayne Cooke // Materials Science & Technology Division, Los Alamos National Laboratory. – Los Alamos, New Mexico; Center for Solid St Symposium HH: Nanophase and Nanocomposite Materials V [Electronic resource]. – Mode of access: [http://www.mrs.org/s\\_mrs/doc.asp?CID=11140&DID=201637](http://www.mrs.org/s_mrs/doc.asp?CID=11140&DID=201637).
6. Komarneni, Sridhar. Microwave-assisted Synthesis of Nanomagnetic Materials, Sintering and Properties / Sridhar Komarneni and Sarabu R. Murthy // The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania; Osmania University, Hyderabad. – India. ate Science and School of Materials, Arizona State University; Tempe. – Arizona Symposium HH: Nanophase and Nanocomposite Materials V [Electronic resource]. – Mode of access: [http://www.mrs.org/s\\_mrs/doc.asp?CID=11140&DID=201637](http://www.mrs.org/s_mrs/doc.asp?CID=11140&DID=201637).
7. Acarbas, Ozge. Preparation of Iron Oxide Nanoparticles by Microwave Synthesis and Their Characterization / Ozge Acarbas and Ahmet Macit Ozenbas // Metallurgical and Materials Engineering: Middle East Technical University. – Ankara, Turkey; Symposium HH: Nanophase and Nanocomposite Materials V [Electronic resource]. – Mode of access: [http://www.mrs.org/s\\_mrs/doc.asp?CID=11140&DID=201637](http://www.mrs.org/s_mrs/doc.asp?CID=11140&DID=201637).



8. Cheng, J. Guo. Zinc Oxide Single-Crystal Microtubes / J. Cheng, R. Guo and Q.-M. Wang // *Appl Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85. – P. 5140.
9. Получение наноструктурированных порошков оксида цинка с использованием микроволнового излучения / А. В. Павленок [и др.] // *Химия, физика и технология модифицирования поверхности : материалы Всеукр. конф., Киев, 20–23 мая 2009 г.* – Киев : Изд-во ИХП им. О. О. Чуйка НАН Украины, 2009. – С. 237–238.
10. Синтез наноструктурированных порошков оксида цинка с использованием СВЧ энергии / А. В. Павленок, А. А. Бойко, Е. Н. Подденежный // *Прикладная физическая химия и нанохимия : сб. тез. междунар. конф., Судак, 10–14 окт. 2009 г.* – 2009. – С. 133–134.
11. Cheng, J. Microwave Sintering of Transparent Alumina / J. Cheng, Y. Agrawal, Y. Zhang, R. Roy // *Mater. Lett.* – 2002. – Vol. 56. – P. 587.
12. Pavlenok, A. V. Synthesis of nano-structured powders ZnO using microwave energy / A. V. Pavlenok, A. A. Boiko, E. N. Poddenezhny // *Abstracts book of International Symposium devoted to the 80<sup>th</sup> anniversary of Academician O. O. Chuiko: Modern problems of surface chemistry and physics.* – Kyiv, 18–21 May 2010. – P. 222–223.
13. Ray, S. Optical properties of nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu^{+3}$  [Electronic resource] / S. Ray, P. Pramanik, A. Singha, Anushree Roy. – Mode of access: <http://arxiv.com/list/cond-mat/0407?skip=35&show=500>. Date of access: 04.05.2011.
14. Anh, T.-Kim. Energy Transfer and Upconversion Mechanisms of  $Y_2O_3$  Nanomaterials Doped with  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ , and  $Yb^{3+}$  Ions / T.-Kim Anh, P. Benalloul, C. Barthou // Hindawi Publishing Corporation. *Journal of Nanomaterials.* – Vol. 2007, Article ID 48247. – P. 10.

*Получено 17.11.2011 г.*