

УДК 666.112.8

КЛАССИФИКАЦИЯ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ (ОБЗОР)

Е.Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А.А. БОЙКО

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

В последнее время в мировом научном сообществе проводятся интенсивные исследования, связанные с разработкой новых методов синтеза оксидных функциональных материалов в ультрадисперсном виде, основанных на низкотемпературных коллоидно-химических процессах, позволяющих получать материалы заданного химического, гранулометрического состава и определенной морфологии [1, 2, 3]. Особое внимание уделяется новым классам материалов для оптоэлектроники, лазерной техники, сенсорики – легированным переходными металлами и ионами РЗЭ оксидным системам; наиболее привлекательными из них для применений в технике люминофоров, системах защиты ценных бумаг являются составы $\text{ZnO-SiO}_2\text{:PЗЭ}^+$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{:Eu}^{3+}$, $\text{ZrO-SiO}_2\text{:Ce}^{3+}$, $\text{ZrO}_2\text{:Er}$, Ce , Pr [4, 5]. Ультратонкие порошки с узким гранулометрическим составом и совершенной сферической формой также перспективны для создания новых классов оптических композитов, проявляющих необычные оптические, механические, магнитные и др. свойства [6, 7]. Размеры частиц, в таких порошках лежат в пределах 10-100 нм, что обеспечивает достаточную степень их подвижности (отсутствие агломерации), уникальность характеристик и технологичность для различных применений.

Свойства конечного продукта (керамики, стекла, композита) зависят от характеристик синтезируемого порошкообразного материала, которые в свою очередь влияют на технологичность и способы формирования изделия. Эта связь показана на схеме рис. 1.

Технология получения ультрадисперсных оксидных порошковых материалов является областью интенсивных исследований вследствие широкого диапазона их применения – от волоконной оптики до биосенсорной диагностики в присутствии пациента [8]. Известны многочисленные способы получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков, однако в последние годы упор все же делается на химические способы синтеза, позволяющие получать неагломерированные порошки заданного химического, гранулометрического состава определенной морфологии, способы, позволяющие осуществлять разработку промышленных технологий в широких масштабах, на основе доступного, недорогого сырья и химикатов. Основными химическими методами, позволяющими получать оксидные материалы в виде порошков, гранул или волокон заданной формы являются следующие: осаждение из растворов, формирование порошков из гелей, синтез в водных растворах и микроэмульсиях, скоростная солидификация (затвердевание) из перемешанных растворов. Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки, ограничения и возможности усовершенствования в зависимости от целей работы и задачи формирования того или иного материала.

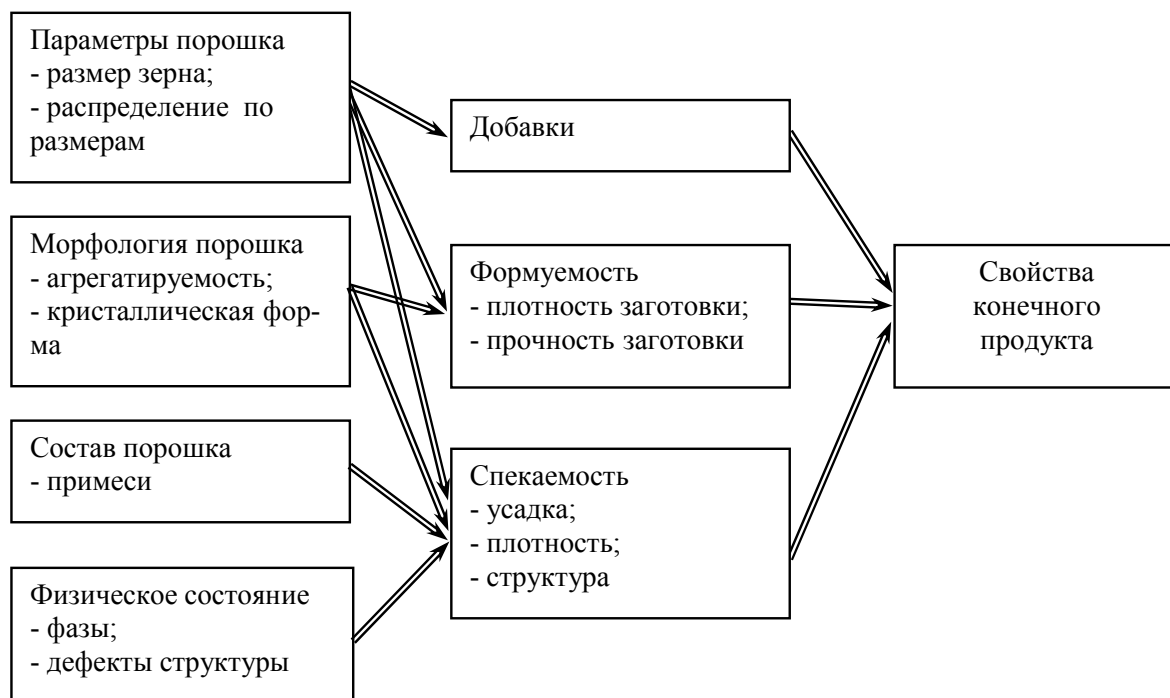


Рис. 1. Влияние характеристик синтезируемого порошка на его технологичность и качество конечного продукта

Осаждение из растворов

Получение ультрадисперсных порошков с использованием методики осаждения из растворов подразделяется на два варианта: осаждение с помощью аммиачных растворов из солей соответствующих металлов и гидротермальная обработка, в которой применяются горячие растворы при температурах около 300 °С и давлениях около 10 МПа [1]. При получении порошков в первом варианте применяются гибкие химические процессы: осаждение можно проводить в инертной, окислительной или восстановительной среде, в стационарном, полунепрерывном или динамическом режиме. Реактор для синтеза представляет собой нагреваемую трубу, время реакции составляет 5-10 мин, реагенты могут идти на повторную регенерацию, а загрязнения окружающей среды минимальны. Большое число высокочистых оксидных порошков с узким распределением по размерам, с высокой степенью кристалличности может быть получено таким способом, а именно: частично стабилизированный ZrO_2 , ферриты, магнетит, Cr_2O_3 , титанат бария. Был разработан лабораторный процесс производства упрочненного оксида циркония с размером зерен около 0,1 мкм, были изготовлены обезвоженные порошки с минимальной степенью агломерации, что исключает операции прокали и размол.

Токийский институт технологии разработал технологию синтеза ультрадисперсных порошков оксида циркония [2]. Порошки состоят из однородно-сформированных монокристаллических зерен размером 24 нм, моноклинной фазы, без агломерации.

Методом соосаждения из растворов получены силикаты иттрия, используемые в качестве матрицы для эффективных люминофоров [8]. При этом одномолярные растворы кристаллогидратов хлорида иттрия и силиката натрия смешивали в соотношении 2:3. Выпавший осадок промывали водой для удаления ионов хлора и натрия и сушили при 110-115 °С. Для синтеза силикатов иттрия соосажденную шихту состава $Y_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 5,9H_2O$ подвергали термообработке при 1300 °С. Рефлексы на рентгено-

грамме и максимумы полос поглощения ИК-спектров синтезированного материала практически совпали с таковыми для пиросиликата иттрия, синтезированного из оксидов при температуре 1600 °С.

Разработан способ синтеза ванадата иттрия с добавками неодима и кремния [9], согласно которому соосажденная шихта получается путем приливания раствора $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ к раствору $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$ и $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, в результате чего образуется осадок с частицами размером не более 0,1 мкм. После двухчасового отстаивания осадок отфильтровывается, пропитывается сначала в 1,5 % NH_4Cl , а затем водой для удаления ионов аммония и сушится в течение 3 часов при 110-120 °С. В результате термической обработки полученной шихты при 1200 °С образуется легированный неодимом и кремнием поликристаллический порошок ортованадата иттрия.

Методом гидротермального осаждения были получены порошки ZrO_2 , стабилизированные 3 % Y_2O_3 со средним размером кристаллов около 23 нм, удельной поверхностью 23 м²/г, с содержанием 75 мол. % тетрагональной фазы [2]. Этот процесс включает в себя нагрев смеси растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $YCl_3 \cdot 8H_2O$ и мочевины при температурах от 140 до 200 °С под давлением от 2 до 6 МПа в течение 24 часов. Полученные порошки были спечены при температурах 1400-1500 °С и дали выход более 99 % плотного материала со средним размером зерен от 0,4 до 0,8 мкм. Прочность на изгиб и ударная прочность полученной керамики составляла, соответственно, 950-1050 МПа и 6-8 МПа·м^{1/2}. Порошки $HfO_2:Eu^{3+}$ были получены аналогичным образом. Они представляли собой нанокристаллы с размерами 8-10 нм (20-30 мас.% Eu_2O_3), с узким распределением частиц по размеру.

Однако гидротермальный процесс синтеза нанодисперсных порошков оксидных материалов требует сложного оборудования, небезопасен из-за больших давлений при синтезе и характеризуется довольно большим временем протекания реакции синтеза (10-24 ч).

Сотрудники Пенсильванского государственного университета получили ультрадисперсные порошки оксида титана, оксида циркония и цирконатов модифицированным гидротермальным методом [2]. Вначале были получены вязкие гелеобразные растворы исходных оксидов, которые помещались в запаянные капсулы, нагреваемые до температуры 120-170 °С под давлением около 100 МПа. Для снижения давления и температуры в капсулы помещались минерализаторы в виде тонкодисперсных затравок, что дало возможность получать практически монодисперсный диоксид титана в виде анатаза (от 25 до 35 нм), тетрагональный диоксид циркония (~5 нм) и циркон – $ZrO_2 \cdot SiO_2$ (~75 нм). Получены были также микропорошки корунда (Al_2O_3) и муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Однако, размеры получаемых порошков находились в пределах 10-50 мкм, вследствие быстрого роста кристаллов.

Получение порошков из гелей

Этот вариант синтеза оксидных порошков подразделяется на два субварианта – распылительный пиролиз и жидкофазное гелеобразование с последующей сушкой и прокаливанием [2].

Сотрудники Пенсильванского государственного университета предложили использовать метод распылительного пиролиза для производства тонкодисперсных, керамических порошков с большой удельной поверхностью (ZrO_2 , NiO, Mn_3O_4 , $NiMn_2O_4$ и др.) для применения в электронике [2]. В качестве исходных реактивов использовали ацетаты и нитраты соответствующих металлов. Было установлено, что тип прекурсора влияет на морфологию получаемого порошка: из нитратов формируются полые сферические агрегаты диаметром от 1 до 20 мкм, состоящие из кри-

сталлитов с размерами 0,1 мкм; в то время как из ацетатов образуются монодисперсные, свободные от агрегатов порошки. Порошки должны быть прокалены до полного удаления углерода, который отрицательно влияет на свойства спеченного керамического материала. Было также установлено, что распылительный пиролиз может быть также применен для синтеза неоксидных порошков, композитов и волокнистых материалов. В специальных условиях получают монолитные частицы совершенной сферической формы [2].

Золь-гель метод для синтеза порошков оксидных материалов начал широко исследоваться с конца шестидесятых годов прошлого века [10]. Были получены наноразмерные порошки SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , а также бинарных и тройных систем, включая $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. В качестве исходных материалов для золь-гель синтеза были использованы как металлоорганические соединения, так и неорганические соли. Тетраэтилоортосиликат, изопропоксид алюминия и тетрабутил титана были взяты в качестве источников кремния, алюминия и титана. Однако, разработанные методы представляли собой лабораторный масштаб производства, кроме того, формируемые частицы имели большой разброс по размерам, а технологические процессы плохо воспроизводимы. Было установлено, что ключевой проблемой для использования золь-гель процессов является формирование геля, в результате термообработки которого могут получаться ультрадисперсные сферические порошки, волокна, пленки или гранулы (зерна). В частности, золь-гель методом были получены абразивные порошки оксида алюминия с высокой твердостью и малой изнашиваемостью, однако, они оказались неконкурентноспособны из-за высокой стоимости.

Более интенсивно исследовались способы изготовления порошков бинарных систем, обладающих уникальными свойствами. В частности, ряд работ был посвящен исследованию технологии синтеза материалов в бинарной системе $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ [7, 12], обладающей высокой химической, термической стойкостью, являющейся привлекательной матрицей для эффективных люминофоров и лазерных материалов.

Для синтеза порошков в данной системе был использован модифицированный золь-гель процесс с применением в качестве прекурсоров циркония оксихлорида октагидрата, тетраэтилоортосиликата и муравьиной кислоты. Особенностью процесса является то, что в качестве растворителя и катализатора процесса гидролиза ТЭОС использовалась муравьиная кислота. Процесс проходил в отсутствие этилового спирта, что позволило получить большие концентрации вещества в твердой фазе, а состав бинарной системы ZrO_2SiO_2 изменять от 10 до 50 мол.% ZrO_2 . Кроме того, процесс осуществляли при комнатной температуре, гели высушивали при температуре 100 °С в течение 24 часов и прокаливали на воздухе в течение 6 часов при 600, 900 и 1100 °С. Было установлено, что структура SiO_2 подвергается модифицированию при увеличении содержания ZrO_2 в бинарной системе, размер кристаллитов ZrO_2 составляет 7-19 нм и они равномерно распределены в силикатной матрице. Этот метод является сравнительно простым, более эффективным, чем другие методы, позволяет за относительно короткое время получать порошки с требуемыми параметрами. Однако основным его недостатком является то, что для получения материала требуемой фракции необходим размол и рассев затвердевшего геля перед спеканием.

Этот же недостаток характерен и для способа получения цинк-силикатных люминофоров, в котором применен подобный вариант золь-гель синтеза [11]. В качестве исходных компонентов авторы использовали ТЭОС, водно-спиртовой раствор нитрат цинка, катализатор гидролиза – HNO_3 . Формируемый полукolloидный рас-

твор подвергался гелеобразованию, сушке, термообработке и дальнейшему размолу и расसेву.

Вариантом золь-гель процесса, позволяющим получать ультрадисперсные порошки без агломерирования, в довольно узком диапазоне размеров, с частицами, близкими к сферической форме, является метод эмульсионного осаждения, по другим источникам – «метод микроэмульсий» [2], особенностью которого является формирование частиц в гетерогенной жидко-жидкостной системе, внутри микрокапель, содержащих активный золь.

Одним из первых этот метод предложили исследователи Государственного университета штата Айова, США [2]. В соответствии с принципами этого метода готовится эмульсия вода – масло, в которой катионы растворены в водной фазе, после чего следует осаждение гидроксида металла внутри капли раствора путем добавления органического основания – например, триэтанолamina. За этим этапом следует отделение твердой фазы от эмульсии, сушка и термообработка (рис. 2).

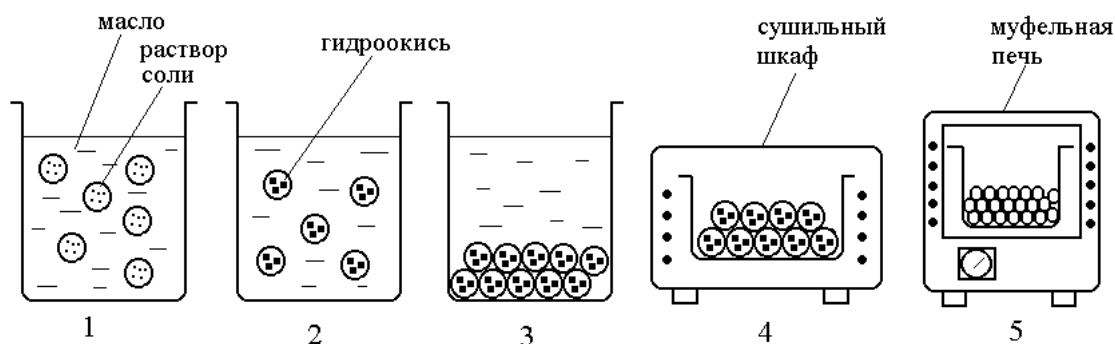


Рис. 2. Схема микроэмульсионного метода синтеза ультрадисперсных порошков: 1 – формирование эмульсии; 2 – селективное осаждение гидроксида металла; 3 – разделение эмульсии и осадка; 4 – сушка осадка; 5 – обжиг (прокаливание) порошка

По данной технологии были получены субмикронные ($\sim 0,2$ мкм) ультрадисперсные порошки оксида иттрия с минимальной агломерацией. Кроме того, были синтезированы порошки сульфидов с размерами от 8 до 12 мкм для ИК-керамики путем реакции алкоксидов металлов с углеводородным растворителем при комнатной температуре. Диэтилцинк смешивали с H_2S в толуоле, в результате чего формируются частицы ZnS с размерами $\leq 0,1$ мкм. Таким же образом были синтезированы Al_2S_3 , $ZnAl_2S_4$, MgS , а также сульфиды титана, иттрия и молибдена. Главным ограничением процесса является наличие примесей углерода, которые можно свести к минимуму путем выбора амина и обработкой сформированных частиц в соответствующих газовых средах.

В последние годы метод микроэмульсий получил новое развитие для синтеза монодисперсных неагломерированных оксидных порошков [12, 13]. В качестве исходных реагентов могут быть использованы как нитраты соответствующих металлов, так и их алкоксидные соединения. С использованием алкоксидов были получены оксиды кремния, титана, алюминия, а также двойные и тройные системы: муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; $BaTiO_3$; $SrTiO_3$; иттрийалюминиевый гранат. В сосуде создается микроэмульсия, в каждой капле которой находится раствор алкоксидов в спирте. Каждая капля действует как микрореактор, размеры капель определяют размер будущих частиц оксидных фаз, а химический состав капли определяет морфологию и состав оксидного порошка. В качестве несмешиваемой среды выбирается растворитель с высоким значением параметра Гильдебранта (δ). Наилучшим полярным апротонным

растворителем с $\delta = 24,3\text{МРА}^{1/2}$ является ацетонитрил. С его использованием были получены порошки с наименьшим разбросом частиц по диаметру (близкие к монодисперсным). Оптимальной концентрацией ацетонитрила является ~ 40 объемных % в составе эмульсии. С повышением содержания ацетонитрила увеличивается размер частиц оксидного порошка. Время формирования микрочастиц в эмульсионном методе составляет 15-30 мин, а размеры лежат в пределах 0,2 – 0,5 мкм. Наибольшей трудностью в этом методе является достижение равной скорости гидролиза различных алкоксидов при синтезе двойных и тройных оксидных систем. Преимуществами перед другими способами в микроэмульсионном варианте синтеза являются: достижение узкого распределения по размерам, отсутствие агломератов, большая скорость формирования плотных частиц, возможность создания оборудования непрерывного действия (промышленных реакторов).

Синтез оксидных порошков в расплавах флюсов

Одним из перспективных способов синтеза ультрадисперсных неагломерированных порошков тугоплавких оксидов, достаточно простым и эффективным, является синтез в расплавах флюсов. На примере синтеза порошка оксида церия, активированного оксидом празеодима, авторы работы [14] показали возможность нового подхода к формированию тугоплавких оксидных фаз. Система $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$, $x = 0-10$ мол. % была выбрана не только из-за своих уникальных термофизических и химических характеристик, но и из-за практической важности получаемого материала. Легированные оксиды церия являются эффективными керамическими пигментами красного и оранжевого цвета, применяются в производстве цветной керамики и эмалевой посуды. Синтез в расплавах флюсов довольно широко применяется для получения монокристаллов тугоплавких оксидов, однако практически не известен для синтеза наноразмерных частиц. Сущность метода состоит в добавлении исходных компонентов в требуемом соотношении в смесь расплавленных солей, что увеличивает скорость формирования желаемого соединения путем резкого роста коэффициентов диффузии.

В качестве растворителей при синтезе порошков оксида церия были использованы расплавы солей $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$, LiCl/KCl – их эвтектические смеси. Температуры плавления эвтектик, соответственно, 225 и 355 °С. Смеси расплавляли в корундовых тиглях при температурах 400-600 °С. Смесь солей церия – $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ в соответствующих стехиометрических соотношениях была добавлена в расплавленный флюс при температуре реакции и выдерживалась в течение 15, 30, 60 и 120 мин. Далее расплав подвергался закалке до комнатной температуры и продукты реакции отмывались от флюсов путем обработки в дистиллированной воде, после чего подвергались сушке на воздухе при температуре 120 °С. Было установлено, что в течение реакционного времени, составлявшего около 2 часов, в расплаве флюсов при 600 °С формируются наночастицы $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x = 0-10$ мол. %) с размерами 10-20 нм. Порошки были совершенно неагломерированные, в них также отсутствовали примеси К или Na, находящиеся в составе флюсов. Было установлено, что ион празеодима встраивается в подрешетку церия, изменяя размер элементарной ячейки CeO_2 . Таким образом, предложен достаточно простой способ синтеза наноразмерных порошков тугоплавких оксидов, легированных ионами РЗЭ с требуемой морфологией, улучшенными физическими и химическими характеристиками. Кроме того, в этом варианте процесса синтеза исключаются высокие температуры спекания, сложная дорогостоящая аппаратура и дефицитные металлоорганические прекурсоры.

Таким образом, в работе проведен анализ вариантов синтеза тугоплавких систем, содержащих в качестве второй фазы кристаллические оксиды, в том числе, на основе редкоземельных элементов.

Установлено, что наиболее оптимальными способами синтеза, отличающимися экономичностью, новизной, возможностью получения наноразмерных, неагломерированных порошков оксидных систем являются методы синтеза в микроэмульсиях (жидкостной коллоидный вариант) и метод синтеза в эвтектических расплавах флюсов. Кроме того, оба этих метода позволяют формировать порошки широких составов, заданной морфологии и размеров составляющих частиц в зависимости от технологических режимов.

Оба варианта могут служить основой для разработки промышленных установок и технологических процессов выпуска опытных партий продуктов.

Работа выполнена в рамках задания по индивидуальным проектам Министерства образования РБ, тема 5/02 «Получение и исследование структурных, физико-химических, спектрально-люминесцентных характеристик сферических субмикронных порошков легированных ионами редкоземельных элементов», № ГР 20021044.

Список литературы

1. Segal D.L. Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxyde intermediates //J.Non-Cryst. Solids. – 1984. – V.63. – P.183-191.
2. Sheppard L.M. Low-Temperature Synthesis of Ceramics //Adv. Vat. and Process. inc. Metal Progr. – 1986. – V.130, N5. – P.47-51.
3. Ogihara T. Hydrolysis of Metal Alkoxides in Homogeneous Solutions //in «Fine Particles Synthesis, Characterisation and Mechanism of Growth» /Ed. T.Sugimoto. – N.-Y., Basel. – 2000. – P.35-57.
4. Rao R.R. Growth and characterization of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor films by sol-gel process //Solid State Comm. – 1996 – V.99, N6. – P.439-443.
5. Попович Н.В., Федоров В.В. Особенности кинетики процесса синтеза люминесцентных материалов золь-гель методом //Стекло и керамика. – 2000. – № 3. – С. 8-10.
6. Beecroff L., Ober C.K. Nanocomposite materials for optical application //Chem. Mater. – 1997. – V.9. – P. 1302-1317.
7. Saha S.K., Pramanik P. Aqueous Sol-Gel Synthesis of Powders in the ZrO_2-SiO_2 Systems Using Zirconium Formate and Tetraethoxysilane //J.Non-Cryst. Solids. – 1993. – V.159. – P.31-37.
8. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрОРАН, 1998. – 199 с.
9. Черчес Х.А., Близнюк Н.Н., Поскребка Т.А. и др. Силикаты иттрия из соосажденной шихты //Изв. АН БССР, сер. хим. наук. – 1983. – № 5. – С. 111-113.
10. Черчес Х.А., Близнюк Н.Н., Скрипко Г.А. и др. Синтез и люминесценция ортованадата иттрия, активированного неодимом и кремнием //Неорг. материалы. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 989-992.
11. Roy R. Ceramics by the Solution – Sol – Gel Route //Science. – 1987. – V.238. – P.1664-1669.
12. Miranda Salvado I.M., Serna C.J., Fernandez Navaro J.M. ZrO_2-SiO_2 materials prepared by sol-gel //J.Non-Cryst.Sol. – 1998. – V.100. – P. 330-338.

13. Попович Н.В., Христов Ц.И., Галактионов С.С. Золь-гель метод получения цинк-силикатных люминофоров //Стекло и керамика. – 1993. – № 9-10. – С. 19-22.
14. Ogihara T. Hydrolysis of Metal Alkoxides in Homogeneous Solutions //in «Fine Particles Synthesis, Characterization and Mechanism of Growth» /Ed. T.Sugimoto. – N.-Y., Basel. – 2000. – P. 35-57.
15. Kon-no K. Reactions in microemulsions //in «Fine Particles Synthesis, Characterization and Mechanism of Growth» /Ed. T.Sugimoto. – N.-Y., Basel. – 2000. – P.84-97.
16. Bondioli F., Bonamartini-Corradi A., Manfredini T. et al. Nonconventional Synthesis of Praseodymium-Doped Ceria by Flyx Method //Chem. Mater. – 2000. – V.12. – P. 324-330.

Получено 03.01.2002 г.