

На правах рукописи

Хрущёва Анастасия Александровна

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ
ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Специальность 02.00.01

Неорганическая химия

Москва 2016

Работа выполнена в лаборатории функциональной керамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Трусова Елена Алексеевна
с.н.с., лаборатория функциональной керамики, ИМЕТ РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Шляхтин Олег Александрович
в.н.с., лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, МГУ им. М.В. Ломоносова

кандидат химических наук
Яровая Оксана Викторовна
доцент, кафедра коллоидной химии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Российский университет дружбы народов, факультет физико-математических и естественных наук

Защита диссертации состоится «____» _____ 2016 г. в ____ ч на заседании специализированного диссертационного совета Д.002.060.04 в ИМЕТ РАН по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский пр., д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru/> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>

Автореферат диссертации разослан «____» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.002.060.04
кандидат геолого-минералогических наук

С.Н. Ивичева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Разрабатываемый способ получения наночастиц оксидов металлов базируется на нанотехнологических приемах, в основу которых положено моделирование на молекулярном уровне структуры будущих частиц еще на стадии формирования коллоидов. Нанопорошки оксидов Al, Ce и Zr являются высоковостребованными полупродуктами для получения мелкозернистой керамики широкого спектра применения: протезы (тазобедренного, коленного, локтевого суставов, зубных), экологические катализаторы, ТОТЭ, сажевые фильтры, конструкционная керамика. Однако исследования закономерностей формирования наноструктур, необходимых для создания технологии, немногочисленны и разрознены.

Цель работы: создание на основе золь-гель метода способа получения наночастиц оксидов алюминия, церия и циркония, твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($0,03 \leq x \leq 0,16$) и композитных нанопорошков $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, предназначенных для получения плотной мелкозернистой керамики.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие **задачи:**

- 1) исследование влияния мольного отношения реагентов, источника металла, криообработки золя (-196°C) и режима прокаливания геля на фазовый состав и морфологию разработанных нанопорошков, с использованием в качестве стабилизаторов золя (Ст) моноэтаноламина, тетраэтиламмоний гидроксида и N,N-диметилоксиламина (МЭА, ТЭАГ и ДМОА, соответственно);
- 2) характеристика синтезированных объектов с использованием комплекса инструментальных методов: ПЭМ, СЭМ, рентгеновской дифракции, адсорбции-десорбции N_2 , диффузионной аэрозольной спектрометрии (ДАС);
- 3) создание лабораторной технологии синтеза композитных нанопорошков $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, предназначенных для получения плотной мелкозернистой керамики;
- 4) исследование влияния способа получения (механическим смешиванием или нанесением) нанопорошка состава $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, условий его компактирования и режима спекания на микроструктуру керамики, используя методы: СЭМ/ЭДС, РЭМ/РМА и дилатометрический анализ.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

- установлено, что использование в качестве стабилизаторов золей МЭА, ТЭАГ и ДМОА позволяет получать нанопорошки оксидов Al, Ce и Zr с размерами кристаллитов ≤ 18 нм;
- установлено, что оптимальным для получения наночастиц $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$ с размерами менее 10 нм является мольное отношение в реакционной смеси $\text{МЭА}/\sum\text{Me}$ (Me – металл), равное 2;
- установлено, что криообработка Ce-содержащего золя приводит к повышению дисперсности порошка CeO_2 в 3,5-4,0 раза;
- разработан и теоретически обоснован способ синтеза композитных наночастиц $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, которые синтезированы впервые; доказано наличие химического взаимодействия между структурными элементами всех трех фаз;
- установлено, что использование разработанного композитного нанопорошка $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет получить горячим прессованием мелкозернистую керамику с плотностью на 20% выше, чем у керамики, изготовленной в тех же условиях из механической смеси того же химического и фазового состава.

Практическая ценность и теоретическая значимость работы

Разработанный золь-гель метод синтеза наночастиц оксидов Al, Ce, Zr и композитных наночастиц на их основе может быть использован в качестве основы экономичной технологии производства нанопорошков для мелкозернистой керамики широкого спектра назначения. Все полученные результаты являются оригинальными, открывают новые возможности для создания и внедрения инновационных технологий производства материалов с заданными свойствами.

На защиту выносятся: (1) модифицированный золь-гель синтез наночастиц оксидов Al, Ce, Zr, твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($0,03 \leq x \leq 0,16$) и композитных наночастиц состава $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; (2) влияние источника металла, мольного отношения компонентов реакционной смеси, режима термообработки на морфологию и фазовый состав частиц оксидов Al, Zr и $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$; (3) лабораторная криотехнология получения наночастиц CeO_2 ; (4) способ получения композитных наночастиц

$\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ последовательным нанесением компонентов из золя на частицы Al_2O_3 ; (5) результаты тестирования в консолидации нанопорошка $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ в мелкозернистую плотную керамику.

Апробация работы. Полученные результаты доложены диссертантом на VIII-XI Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» ИМЕТ РАН, 2011-2014 гг. (Москва), на конференции «Engineering Ceramics from materials to components» 2011 (Братислава), на международном форуме по нанотехнологиям Rusnanotech (Москва), 2011, III Международной специализированной конференции “КерамСиб, Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение” 2012 (Москва), на конференции «E-MRS Fall Meeting» 2012 г. (Варшава), на 5-м Международном керамическом конгрессе (ICC-5) 2014 г. (Пекин), на XII международной конференции по наноматериалам NANO2014 (Москва), на конференции Золь-гель 2014 (Суздаль) и др. (всего 25).

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН при поддержке Программы № 22 Президиума РАН, программы УМНИК (Гос. контракт №10740р/16925 от 13.08.2012) и РФФИ: гранты №№ 12-08-31052мол_а и 13-03-00350а.

Публикации и личный вклад автора. Основное содержание работы изложено в 35 научных публикациях, 4 из которых – статьи в журналах из списка ВАК, 2 патента, 2 статьи в международных рецензируемых журналах с IF более 2 и 1 – в международном сериальном издании. Автор лично синтезировала все разработанные порошки и исследовала их методом ДАС, принимала участие в комплексном анализе результатов инструментального исследования полученных объектов, ею сделано 13 устных презентаций на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 137 ссылок. Диссертация изложена на 170 страницах, включает 19 таблиц, 11 схем и 109 рисунков.

Автор выражает благодарность руководителю к.х.н. Е.А. Трусовой, д.ф.-м.н. В.В. Белоусову, к.х.н. Е.В. Шелехову, к.х.н. С.В. Куцеву, к.т.н. А.С. Лысенкову, к.х.н. А.Н.

Кириченко, к.т.н. Н.А. Аладьеву, к.т.н. А.С. Кайгородову, к.т.н. М.А. Гольдберг, С.С. Абрамчуку, д.х.н. Ю.Ф. Каргину за проведение инструментального анализа синтезированных систем, а также к.х.н. К.В. Вохминцеву и асп. К.В. Коцаревой за товарищескую поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели исследования, научная новизна и практическая значимость результатов.

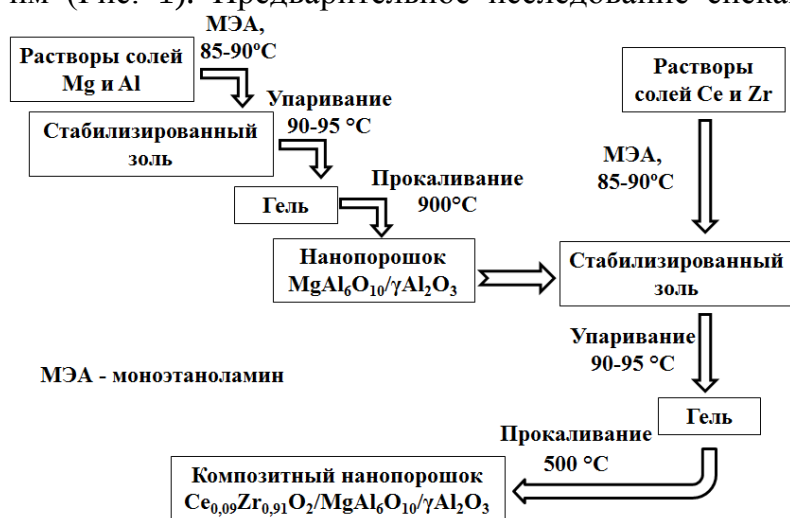
В главе 1 представлен анализ публикаций (1994-2015 гг.) по синтезу нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и композиций состава $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с разными соотношениями компонентов, которые являются актуальными полупродуктами для получения новых керамических материалов для эндопротезирования, стоматологии, газовых сенсоров, ТОТЭ, катализаторов, мелкозернистой керамики широкого спектра назначения. Рассмотрены «мокрые» методы получения нанопорошков оксидов металлов: гидротермальный, микроэмульсионный, золь-гель и (со)осаждения. Проанализировано влияние состава реакционной смеси, природы прекурсоров и условий синтеза на структуру и фазовую чистоту порошков. Рассмотрены механизмы синтеза наночастиц оксидов металлов, а также условия получения мелкозернистой керамики (≤ 5 мкм).

В главе 2 описаны синтезы нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO , $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0,03\div 0,16$) и композитов порошков на их основе следующего состава: 18-20 вес.% $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$ – 0,2-2,5 вес.% MgO – 79,5-79,8 вес.% Al_2O_3 . Разработан модифицированный золь-гель метод, отличающийся использованием низкомолекулярных органических Ст: МЭА, ДМОА, ТЭАГ. В качестве источников металлов (Ме) использовали нитраты и хлориды в виде 0,05-1,20 М растворов в деионизованной воде (ГОСТ 6709-72). Величина мольного отношения (МО) Ст/ΣМе составляла 0,5÷3,0. Исследовано влияние криообработки золя (N_2 , -196°C) на дисперсность и фазовый состав CeO_2 . Термообработку золь проводили при $500-900^\circ\text{C}$ в течение 1-9 ч. Выход оксидов составлял 95-99% по металлу.

Для характеристики полученных порошков использованы: адсорбция-десорбция N_2 (-196°C , Tri Star 3000 фирмы Micrometrics и NOVA 2200), рентгеновская дифракция

(ДРОН-3М с CuK_α), ПЭМ (LEO 912 ab Omega Carl Zeiss), СЭМ (VEGA TESCAN с приставкой для локального рентгеноспектрального анализа INCA-300), РЭМ (LEO 1420 с приставкой для электронно-зондового микроанализа (PMA) INCA Energy-300), диффузионная аэрозольная спектрометрия (AeroNanoTech, ДАС-2702). Средний размер частиц (D) рассчитывали методом Ритвельда ($\pm 1-3$ нм).

Нанопорошок $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ для тестирования в компактировании и спекании получали двумя способами: механическим перемешиванием порошков, и последовательным нанесением из зольей на наночастицы $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ с размерами 3-7 нм (Рис. 1). Предварительное исследование спекания нанопорошков состава 18



вес.% $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и 2,5 вес.% MgO – 79,5 вес.% Al_2O_3 проводили в dilatометре NETZSCH DIL 402 С при скорости нагрева $5^\circ/\text{мин}$. Модельные керамические образцы были получены с помощью: (1) одноосного

Рис. 1. Блок-схема метода получения $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ прессования и спекания при $1400-1550^\circ\text{C}$, (2) магнитно-импульсного прессования и спекания (1,5; 2,0; 2,4 кВ, 1,6 ГПа, 1550°C), (3) горячего прессования (30МПа, $1400-1550^\circ\text{C}$). Плотность модельной керамики оценивали путем гидростатического взвешивания в воде (ГОСТ 2409-95). Проведено сравнительное СЭМ/РЭМ исследование керамических образцов, спеченных из механической смеси нанопорошков $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$ и $\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ и с использованием композитного нанопорошка, полученного последовательным нанесением на частицы $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (3-7 нм) других компонентов из зольей.

В главе 3 проведено обсуждение синтезов и структурных особенностей разработанных нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и композита $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, предназначенных для получения мелкозернистой керамики. Выбор качественного состава обусловлен тем, что Al_2O_3 обеспечивает

высокие сопротивление деформации и износостойкость керамики; Mg замедляет рост зерна керамики; CeO_2 стабилизирует кристаллическую решетку ZrO_2 в модификации tP6; $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$ способствует повышению плотности, трещиностойкости и прочности керамического изделия на изгиб.

Оксид алюминия

Синтез Al_2O_3 проводили модифицированным золь-гель методом (Таблица 1). В качестве золеобразователя и Ст использовали ГМТА, ДМОА и МЭА при МО Ст/Al=0,5÷3,0. От использования ГМТА отказались, т.к. полученный порошок имел широкое распределение частиц по размерам. ДМОА обеспечивал высокую дисперсность (7 нм). Поскольку его цена значительно выше, чем МЭА, который также обеспечивает высокую дисперсность (7-10 нм), выбор остановили на МЭА.

Таблица 1. Условия прокаливания и фазовый состав нанопорошков Al_2O_3 , полученных при исходной концентрации раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3=0,24\text{M}$ и МЭА/Al=2.

№ №	Т-ра/продолжительность прокаливания, °C/ч	Фазовый состав (вес.%) и $D_{\text{ОКР}}$		
		$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, 3-9 нм		$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (hR10) 100 нм
		cF56	cF8	
1	850/1	80	20	0
2	900/3	80	20	0
3	900/6	79,8	20	0,2
4	900/9	79	20	1

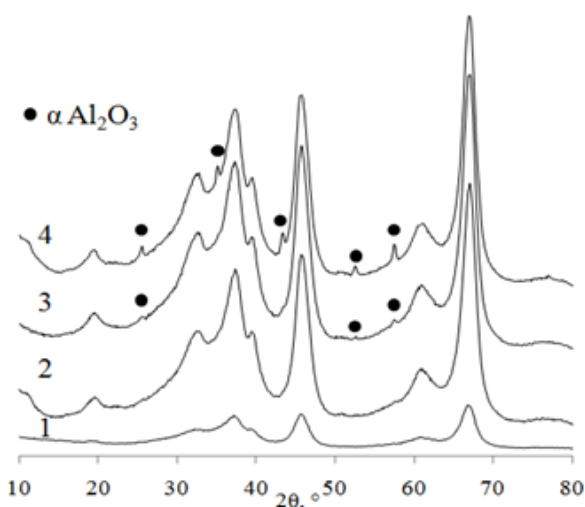


Рис. 2. Дифрактограммы нанопорошков Al_2O_3 (нумерация Таблицы 1).

При МО МЭА/Al в интервале 0,5-3,0 полученные порошки представляли собой смеси дефектных шпинелей Al_2O_3 , которые на 60-70 вес.% состояли из шпинели (сF56) и на 40-30 вес.% - из протошпинели (сF8). Средний размер кристаллитов Al_2O_3 не превышал 13 нм. Оптимальное МО МЭА/Al составляло 1-2, т.к. при меньшем МО выход по алюминию снижался до 95-96%. При

увеличении продолжительности прокаливания (900°C) до 9 ч появлялась примесь

корунда (hR10) (Рис. 2) с $D_{\text{ОКР}}=100$ нм, доля которого не превышала 1 вес.%; распределение по размерам частиц становилось более широким.

Оксид циркония

В Таблице 2 приведены условия синтеза, дисперсность и фазовый состав порошков ZrO_2 . Установлено, что дисперсность ZrO_2 практически не зависит ни от вида Ст (МЭА или ТЭАГ), ни от величины МО Ст/Zr в исследованном интервале (0,5-2,0).

Таблица 2. Условия синтеза, фазовый состав и дисперсность нанопорошков ZrO_2 . Источники Zr: хлорид и нитрат* цирконила. Модификации: mP12 – моноклинная, tP6 – тетрагональная; oP12 – орторомбическая.

№№	Ст	Ст/Zr, мольн.	С, М	Данные рентгеновской дифракции	
				$D_{\text{ОКР}}$, нм	mP12/tP6, вес%
1*	МЭА	2,0	0,5	10	0/100
2*	МЭА	1,5	1,2	10	0/100
3*	МЭА	1,0	0,5	12	0/100
4*	ТЭАГ	1,0	0,5	9	0/100
5	МЭА	0,5	0,1	9	11/89
6	МЭА	0,5	0,5	7	0/100
7	МЭА	0,5	1,2	10	18/82
8	МЭА	1,0	0,1	8	17/83
9	МЭА	1,0	0,5	9	28/72
10	МЭА	1,0	1,2	9	26/74
11	МЭА	1,5	0,1	8	18/82
12	МЭА	1,5	1,2	9	41/59
13	ТЭАГ	0,5	0,9	12	10/74/16(oP12)
14	ТЭАГ	1,0	0,4	8	0/100
15	ТЭАГ	1,0	0,7	9	9/91
16	ТЭАГ	1,5	0,1	8	6/94

Размер частиц прокаленного (500°C) ZrO_2 составлял 7-12 нм, удельная поверхность - $70 \text{ м}^2/\text{г}$. Источник циркония оказывал существенное влияние на фазовый состав. При использовании нитрата цирконила и МЭА/Zr=1 ZrO_2 полностью состоял из tP6, тогда как при использовании хлорида получали смесь tP6 и mP12, величина весового отношения которых колебалась в широком интервале ($6 \div 40/94 \div 60$) в зависимости от использованного Ст. Присутствие в реакционной массе ТЭАГ в сочетании с хлоридом приводило к получению смесей с содержанием tP6 > 90 вес.%; при использовании МЭА с хлоридом доля mP12 достигала 40 вес.%.

Оксид церия. Влияние криообработки золя на морфологию нанопорошков

Порошки CeO_2 получали с использованием нитрата церия и ДМОА в качестве Ст при МО ДМОА/Ce, равном 0,67 или 2,0. Установлено, что криообработка золя (N_2 , -196°C) приводила к кратному уменьшению размеров кристаллитов CeO_2 с 25-27 нм до 7-8 нм (Рис. 3). Удельная поверхность возрастала с 10-15 до 134-140 $\text{м}^2/\text{г}$ при сохранении мезопор, размер которых составлял 3-4 нм.

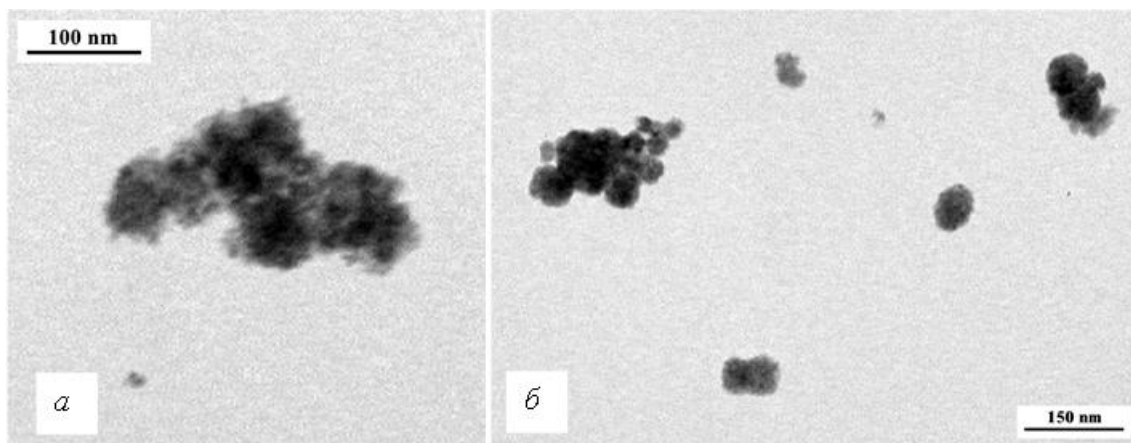


Рис. 3. Микрофотографии (ПЭМ) нанопорошков CeO_2 , полученных с использованием криообработки (а) и без нее (б).

Твердые растворы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

Поскольку ZrO_2 (tP6) является метастабильным, проведена стабилизация его решетки церием. Допирование не влияло на дисперсность и не вызывало разделения фаз. Анализ Рис. 4 показывает, что в случае нитрата цирконии размер кристаллитов составлял 10-18 нм, а в случае хлорида – 8-11 нм. Допированный диоксид циркония имел псевдокубическую сингонию с гранецентрированной кубической подрешеткой церия.

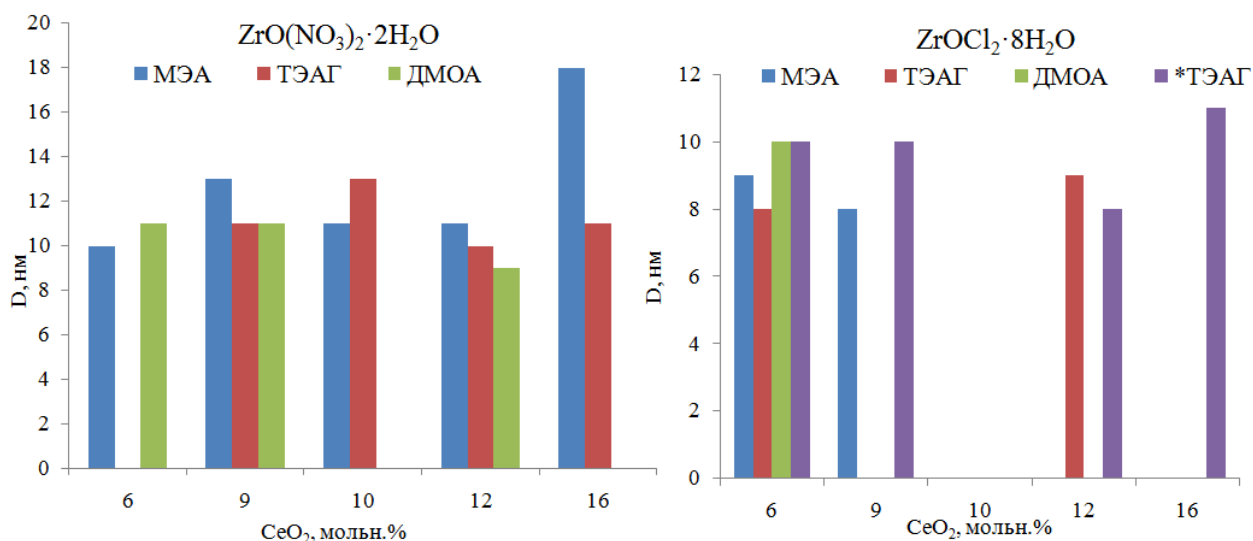


Рис. 4. Зависимость размера кристаллитов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ от источника циркония и стабилизатора золя при $0,06 < x < 0,16$ при $\text{Ст}/(\text{Ce}+\text{Zr}) = 1$, за исключением *ТЭАГ - $\text{ТЭАГ}/(\text{Zr}+\text{Ce}) = 0,5$, по данным РФА.

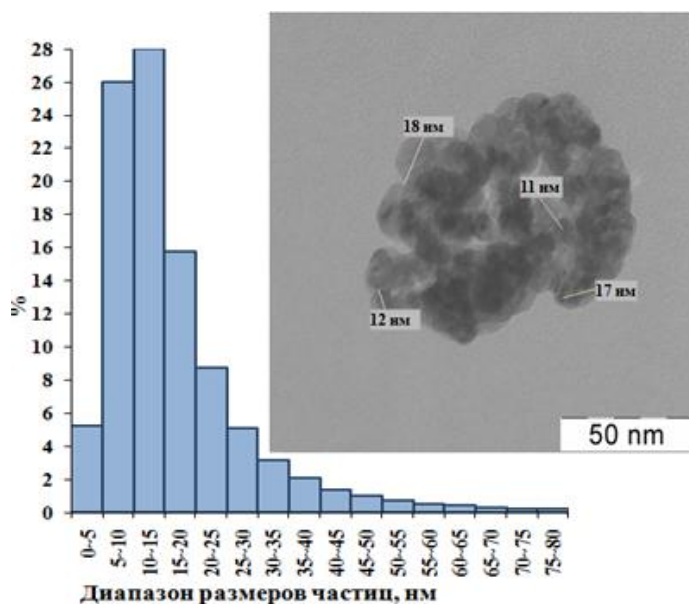


Рис. 5. Распределение по размеру частиц для $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$ (ДАС) и его микрофотография, полученная методом ПЭМ (вставка).

Композитный нанопорошок $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Для получения композитного нанопорошка $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, соответствующего европейскому стандарту ISO 6474-2, был разработан метод последовательного формирования поверхностной Mg-содержащей фазы и нанесения твердого раствора $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$ на наночастицы $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ с размерами 3-7 нм. Количественный состав порошковой смеси изменяли в узком диапазоне. Содержание магния в пересчете на MgO меняли от 0,2 до 0,5 вес.%, количество $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$ изменяли в интервале 18-20 вес.%. Выбран порошок, фазовый состав которого и дисперсность, по данным РФА (Рис. 6а), приведены в Таблице 3; $D_{\text{ОКР}} \leq 7$ нм соответствовал данным ПЭМ (Рис. 6б). По результатам ДАС (Рис. 6в), d составлял 30 нм, и более 54% частиц имели размеры 20-45 нм, что свидетельствовало о наличии ассоциатов, включающих 3-6 композитных наночастиц. Порошок имел $S_{\text{БЕТ}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$. Дифракция электронов на Рис. 6в (вставка) соответствовала фазе cF56.

Таблица 3. Фазовый состав и дисперсность $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (РФА)

Фаза (модификация)	Содержание, вес.%	$D_{\text{ОКР}}$, нм
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cF56)	42	7
$\text{MgAl}_6\text{O}_{10}$ (cF16)	38	13
$\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$ (tP6)	20	7

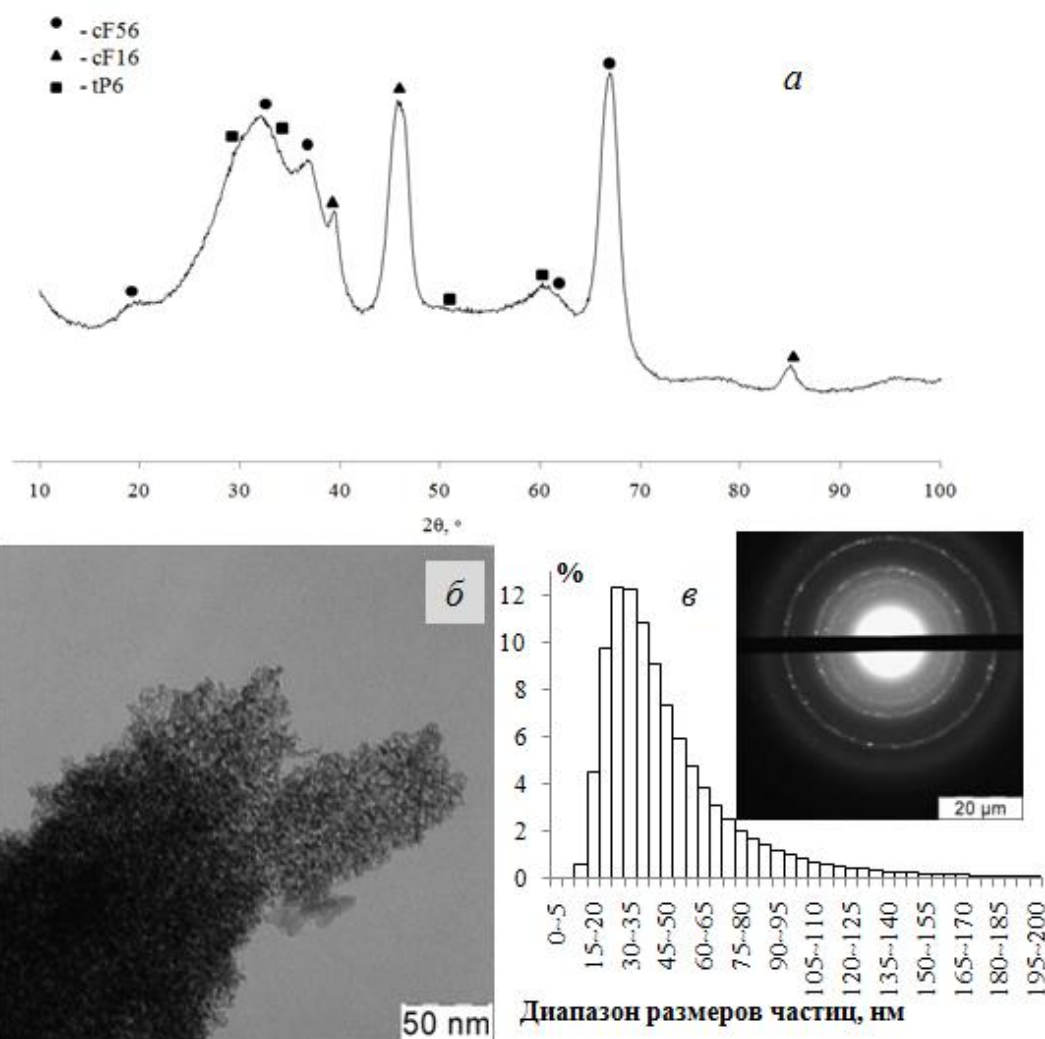
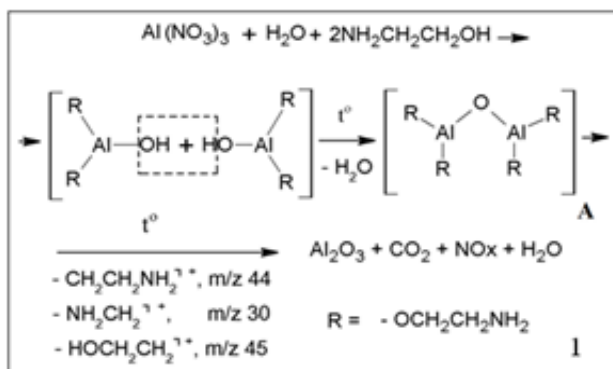


Рис. 6. Характеризация композита $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$: *a* - РФА, *б* - ПЭМ, *в* - ДАС и дифракция электронов (вставка).

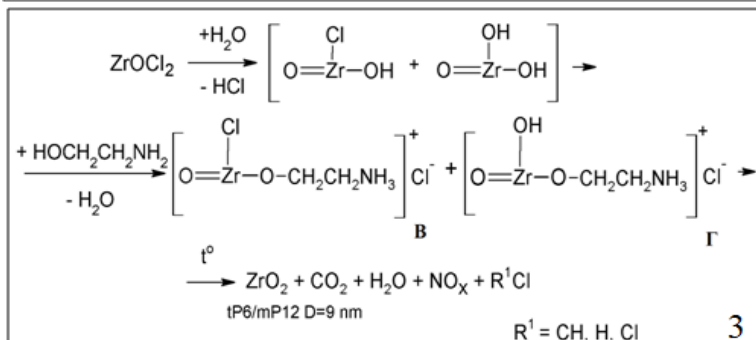
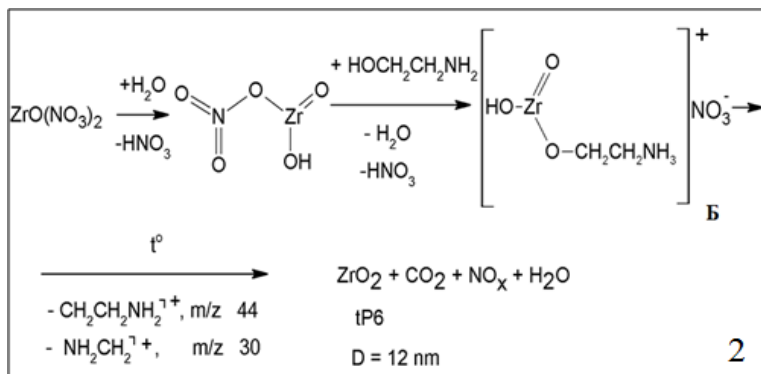
Механизм формирования металлоксидных наноструктур

Механизм формирования наночастиц оксидов металлов в ходе синтеза представлен на Схемах 1-4. Гидролизованые ионы Al, Ce, Mg, Zr взаимодействуют со стабилизатором золя МЭА или ДМОА с образованием интермедиатов А, Б, В, Г и Д. На стадии поликонденсации (на схемах не показана) они образуют олигомерные



гели, термообработка которых приводит к кристаллизации оксидов металлов. На Схемах 1 и 2 указаны фрагменты, элиминируемые в интервалах температур 226-257 и 280-350°C, соответственно (ДТА/МС). Сравнение Схем 2 и 3

показывает, что при использовании нитрата циркониила ZrO_2 формируется только в



модификации tP6. Использование хлорида приводит к формированию модификаций tP6 и mP12, что свидетельствует о присутствии в субстрате интермедиатов двух видов (В и Г). Схема 4 показывает формирование криогеля (Е) при обработке субстрата жидким N₂. Образовавшаяся «рубашка» из

кристаллитов воды препятствует укрупнению частиц и способствует повышению дисперсности нанопорошка CeO₂.

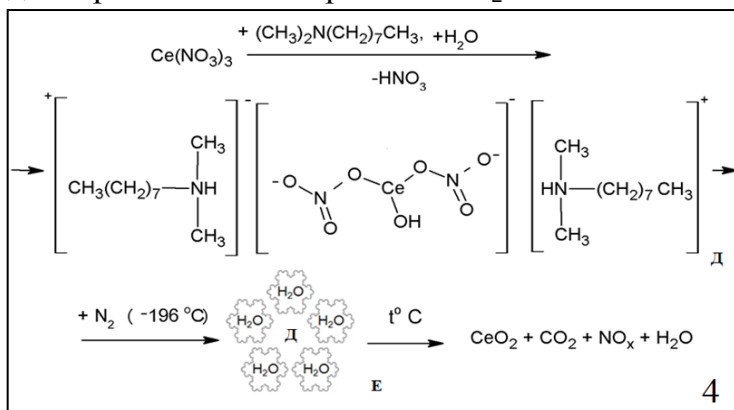
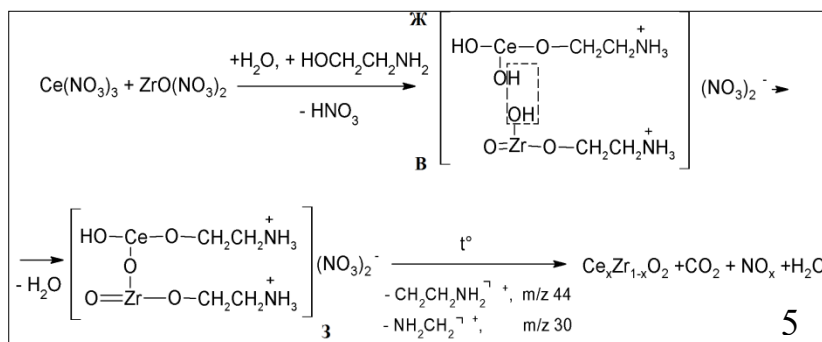


Схема 5 показывает поликонденсацию гидролизированных ионов В и Ж, приводящую к образованию олигомерного геля (3) с оксостиком Zr-O-Ce в составе структурной единицы.

При прокаливании геля формируется однофазный Ce_xZr_{1-x}O₂. Разложение органо-неорганического комплекса происходит в интервале температур 250-330°C с элиминированием



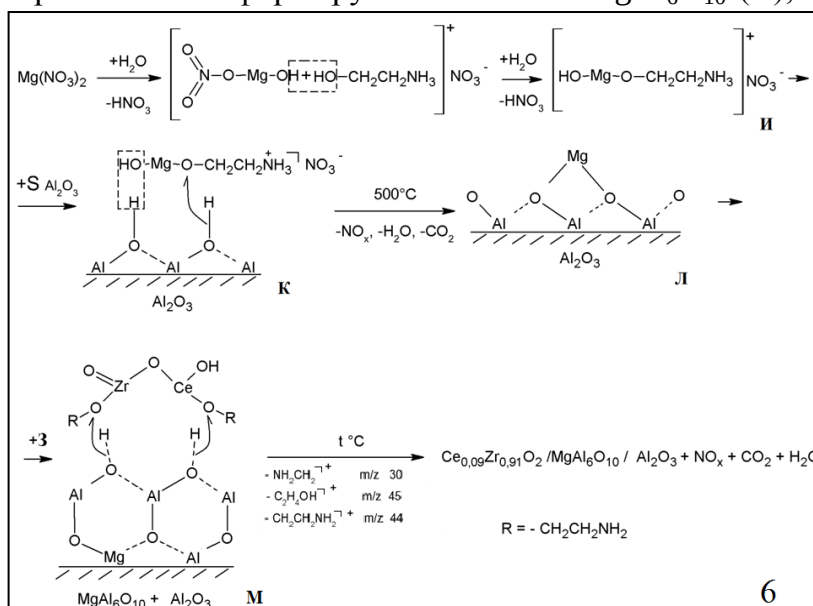
фрагментов МЭА (ДТА/МС). Процесс получения тройного композита представлен на Схеме 6. Интермедиат (И), образо-

вавшийся в результате гидролиза нитрата Mg и стабилизации золя МЭА, хемосорбируется на поверхности прокаленного Al₂O₃ (К), где происходит

конденсация с участием поверхностных протонированных О-ионов. В результате прокаливания формируется шпинель $\text{MgAl}_6\text{O}_{10}$ (Л), на которую затем наносят Се-

Zr- содержащий гель (З).

Прокаливание образовавшегося при этом поверхностного органонеорганического комплекса М приводит к формированию композитной структуры $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.



По данным ДТА/МС, разложение комплекса М происходит в интервале температур 230-360°C с элиминированием фрагментов МЭА.

Сравнение ИК-спектров синтезированных нанопорошков (Рис. 7) показывает, что при нанесении Mg-содержащего золя на нанопорошок Al_2O_3 ионы магния встраиваются в решетку Al_2O_3 , изменяя ее параметры, в результате чего происходит смещение характеристичных полос в области 600-800 cm^{-1} (спектры 1 и 4), что свиде-

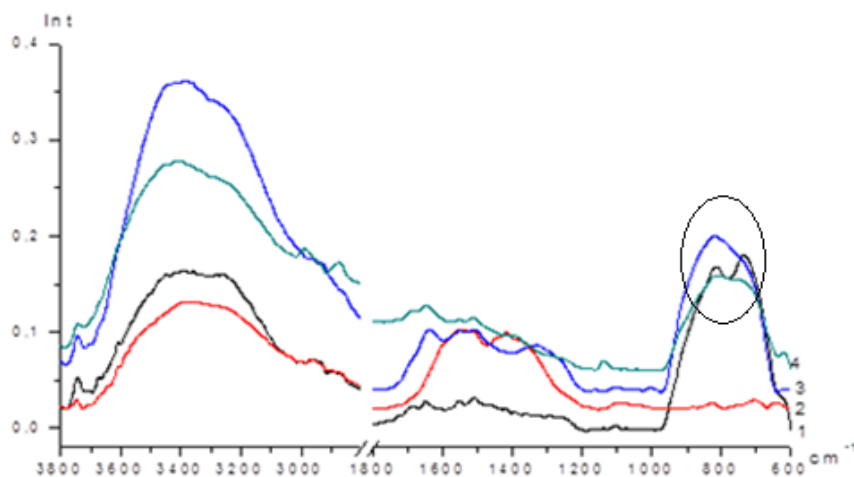


Рис. 7. ИК-спектры пропускания для порошков 1 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$; 3 – $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; 4 – $\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

тельствует о формировании новых связей, вероятно, Al-O-Mg. Спектр 2 соответствует твердому раствору $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$. После нанесения его из смешанного золя на Mg-Al-шпинель полученному трехфазному композитному порошку соответствовал спектр 3.

Изменение вида и положения характеристичных полос в нем указывает на химическое взаимодействие между структурными элементами всех трех фаз.

Тестирование нанопорошка $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (20/38/42) в консолидации с целью получения мелкозернистой керамики

Тестирование синтезированного нанопорошка в консолидации было начато с исследования спекания ее дилатометрическим методом, что позволило установить участки наиболее быстрого сокращения линейных размеров заготовки. Установлено, что использование ингибитора роста зерна MgO позволяет снизить температуру спекания с 1700°C [1] до $1400\text{--}1550^\circ\text{C}$, а добавка шпинели MgAl_2O_3 с размерами частиц <10 нм ускоряет спекание керамики. Удалось получить мелкозернистую керамику с размером зерна <3 мкм и гидростатической плотностью $3,20\text{ г/см}^3$, что соответствовало относительной плотности 76% от теоретической ($4,22\text{ г/см}^3$). В дальнейшем были проведены испытания в одноосном прессовании с последующим спеканием, магнитно-импульсным и горячем прессовании. Одноосное прессование не обеспечивало получения плотной непористой керамики (Рис. 8а), относительная плотность керамического образца составляла 48%. Магнитно-импульсным прессованием удалось получить мелкозернистую керамику с размером зерна менее 3 мкм и относительной плотностью 91%, имевшую открытую пористость (Рис. 8б). В этом случае мы наблюдали распределенные по поверхности стержни с размерами примерно $0,5 \times 5,0$ мкм.

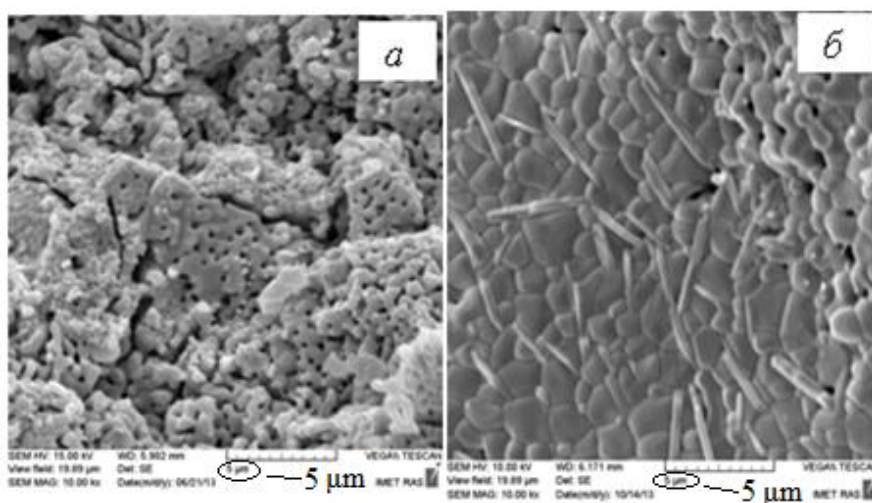


Рис. 8. Микрофотографии (СЭМ) образцов керамики, полученных с использованием одноосного (а) и магнитно-импульсного (б) прессования.

Горячее прессование нанопорошка проводили, используя различные графики повышения давления и изотермы: 1400 , 1450 , 1500°C . Обжиг при 1450°C в течение

1 ч обеспечил получение мелкозернистой керамики (≤ 3 мкм). Определяющим параметром при таком температурном режиме являлась скорость повышения давления прессования. Наиболее эффективно торможение роста зерна происходило при достижении максимального давления, 30 МПа, при температуре 1000°C; при этом зерна керамики имели слоистую структуру и размер 0,4-0,8 мкм, а относительная плотность достигала 98,9% (Рис. 9). Профилометрический анализ (Рис. 9, вставка) показывает, что дефекты на поверхности зерен составляли несколько нанометров. По данным РЭМ/РМА, элементный состав поверхности зерен практически однороден, все металлы распределены равномерно и в пропорции, соответствующей составу исходного порошка. Для сравнения в условиях

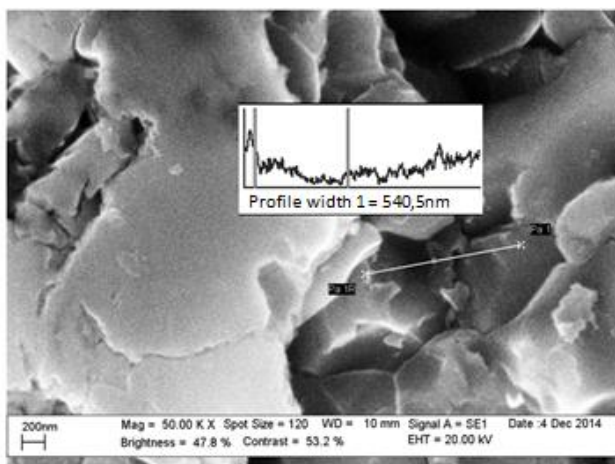


Рис. 9. Микрофотография (СЭМ) скола керамического образца с плотностью 98,8%, на вставке показан микропрофиль вдоль штриховой линии

оптимизированного режима проведено спекание механической смеси порошков $\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$ (80/20, вес.). Плотность полученной керамики составляла 3,42 г/см³, или 81,0%. По данным РЭМ, размер зерен имел больший разброс, 1-8 мкм. По данным РЭМ/РМА, распределение Ce и Zr по поверхности зерен существенно отличалось от пропорции в исходном

порошке, по-видимому, вследствие частичного фазового расслоения твердого раствора и растворения металлов в объеме Al_2O_3 .

1. P. Figiel, M. Rozmus, B. Smuk. Properties of alumina ceramics obtained by conventional and non-conventional methods for sintering ceramics // JAMME 2011- V.48- PP 29-34

ВЫВОДЫ

1. Разработан золь-гель синтез порошков оксидов Al, Ce и Zr, состоящих из наночастиц с размерами ≤ 10 нм, а также твердых растворов $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($0,03 \leq x \leq 0,16$), с размерами частиц ≤ 20 нм, заключающийся в том, что формирование олигомерного прекурсора происходит *in situ* из низкомолекулярных N-содержащих органических соединений.

2. Установлено, что при величине мольного отношения в реакционной смеси МЭА/Al=1 и ТЭАГ/(Ce+Zr)=1 синтезированные наночастицы Al_2O_3 и $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$, соответственно, имеют средний размер 15 нм и узкое распределение ($\Delta \approx 60$ и 70%, соответственно, при $d = 5 \div 20$ нм).
3. Предложен способ получения композитных наночастиц с размерами ≤ 15 нм состава $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ путем последовательного нанесения компонентов из золь-гелей на $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Такой дизайн наночастиц на атомно-молекулярном уровне может быть положен в основу способа получения химически однородных нанопорошков, предназначенных для спекания мелкозернистой керамики.
4. Предложены предполагаемые схемы химических превращений в процессе формирования наночастиц оксидов Ce, Zr и Al и композитных наночастиц на их основе в условиях золь-гель синтеза с участием МЭА.
5. Установлено, что использование разработанного композитного нанопорошка $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2/\text{MgAl}_6\text{O}_{10}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает получение горячим прессованием мелкозернистой керамики с плотностью на 20 отн.% выше, чем у керамики, полученной в тех же условиях из механической смеси того же химического и фазового состава.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Трусова Е.А., Вохминцев К.В., **Хрущёва А.А.**, Писарев С.А. Технология ультрадисперсных продуктов для мелкозернистой керамики. // Химическая технология. 2013. – Т. 5. – С. 269–279. Список ВАК
2. Патент № RU2506228 от 10.02.2014. Трусова Е.А., Загайнов И.В., **Хрущёва А.А.** Способ получения мезопористого наноразмерного порошка диоксида церия
3. Подана заявка на патент от 18.05.2015 г. (Регистр. № 2015118461) Трусова Е.А., Трутнев Н.С., **Хрущёва А.А.** Способ получения нанопорошков кристаллических оксидов металлов с использованием криообработки водно-органических золь-гелей
4. Trusova E.A., **Khrushcheva A.A.**, Vokhmintcev K.V. Sol-gel synthesis and phase composition of ultrafine ceria-doped zirconia powders for functional ceramics. // J. Eur. Cer. Soc. 2012 – V. 32 - pp. 1977–1981. Список ВАК
5. Трутнев Н.С., Трусова Е.А., **Хрущёва А.А.**, Буздалина И.А. Криотехнологии в получении ультрадисперсных порошков оксидов металлов и солей. // Перспективные материалы. 2011 - 13(6)- Т. 1- С. 213-217. Список ВАК
6. Trusova E.A., **Khrushcheva A.A.**, Vokhmintcev K.V., Titov D.D. Dilatometric sintering study of fine-grained ceramics from ultradispersed admixture composed of $\text{Ce}_{0,09}\text{Zr}_{0,91}\text{O}_2$ and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ // J. Eur. Cer. Soc. 2013 – V. 33 - pp. 2327-2333. Список ВАК

7. Трусова Е.А., **Хрущёва А.А.**, Лысенков А.С., Аладьев Н.А. Горячее прессование мелкозернистой керамики из нанопорошка $\text{Ce}_{0.09}\text{Zr}_{0.91}\text{O}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. // Неорганические материалы, 2016 – 52 [4] – с. 445-449. Список ВАК
8. Trusova E.A., **Khrushcheva A.A.**, Shvorneva L.I. The impact of thermal treatment conditions on the formation of crystalline structure of Ce-Zr-oxide composite obtained by a modified sol-gel technique. // J. Phys: Conference Series 2012 – 345- 012035
9. Trusova E.A., **Khrushcheva A.A.**, Zagainov I.V., Kutsev S.V., Trutnev N.S.; Cryotreatment effect on the morphology of mesoporous ceria prepared by sol-gel technique. // Physics, chemistry and applications of nanostructures ed. by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam. Science Direct, 2011 - pp. 466-468
10. **Хрущёва А.А.**, Загайнов И.В., Трусова Е.А.; Влияние условий получения оксида церия золь-гель методом на его свойства. // Сборник трудов первой российской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности: Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества, Москва, 2011 - С. 26-31.
11. Е.А. Трусова, К.В. Вохминцев, **А.А. Хрущёва**, А.М. Аронов, И.В. Шемякина; Лабораторная технология получения наноразмерных Ce-Zr-оксидных композитов // III Международная научно-практическая конференция «КерамСиб 2011» Новосибирск, 2011- С. 135-136
12. Е.А. Trusova, **A.A. Khrushcheva**, L.I. Shvorneva; Temperature condition influence on the formation of crystalline structure of Ce-Zr-oxide composite obtained by a modified sol-gel technique // Rusnanotech, международный форум по нанотехнологиям; Москва, 2011 - Chapter 2-1-1-29
13. Trusova E.A., **Khrushcheva A.A.**, Vokhmintcev K.V.; Sol-gel synthesis and phase composition of ultrafine ceria-doped zirconia powders for the functional ceramics // Advanced research workshop, Book of abstracts Engineering Ceramics, Bratislava, Slovakia, 2011- P. 88
14. **Хрущёва А.А.**, Вохминцев К.В., Титов Д.Д., Трусова Е.А. Спекание мелкозернистой керамики на основе ультрадисперсных порошков оксидов металлов.// IV международная специализированная конференция «КерамСиб-2012» Москва, 2012 - С. 116.
15. Е.А. Trusova, **A.A. Khrushcheva**, K.V. Vokhmintcev. Medical fine-grained ceramics based on ultradispersed $\text{Ce}_{0.09}\text{Zr}_{0.91}\text{O}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ powders. Fall Meeting of E-MRS, Warsaw, Poland, 2012 - F-XI 2
16. **Хрущёва А.А.**, Трусова Е.А., Загайнов И.А., Куцев С.В., Трутнев Н.С.; Нанопорошки CeO_2 , полученные золь-гель методом с использованием криоэффекта // XIX менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011 – 2 - С . 647
17. Trusova E.A., **Khrushcheva A.A.** Obtaining of mesoporous zirconia nanopowders// Advanced Metals, Ceramics and composites, ed. by H. Tu, K. Solntsev, R. Zhou. Yunnan Publishing Group Corporation, Yunnan Science and Technology Press. 2013-Part I. PP. 80-83
18. Е.А. Трусова, **А.А. Хрущёва**, Е.В. Шелехов. Влияние природы стабилизатора золь на фазовый состав и термическую стабильность ультрадисперсного ZrO_2 // V Всероссийская конференция по наноматериалам, Звенигород, 2013- С. 338-340
19. Trusova E.A., **Khrushcheva A.A.**, Kaygorodov A.S. Ultradispersed powder mixture for fine grained ceramics // The XII international conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, 2014- p.402.
20. Trusova E.A., **Khrushcheva A.A.**, Lysenkov A.S., Goldberg M.A. Formation of fine grained ceramics during hot-pressing of $\text{Ce}_{0.09}\text{Zr}_{0.91}\text{O}_2/\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ nanopowder // Volume of abstracts, The 5th International Congress on Ceramics (ICC5), Beijing, China, 2014- B-01-027, P.88
21. Е.А. Трусова, **А.А. Хрущёва**, Е.В. Шелехов. Лабораторная технология получения нанопорошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с узким распределением по размеру частиц // Третья международная конференция стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014», Суздаль, 2014- С. 174