

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
Владимирский государственный университет

А.И. ХРИСТОФОРОВ  
Э.П. СЫСОЕВ  
И.А. ХРИСТОФОРОВА

# НАНОКЕРАМИКА

Учебное пособие

В трех частях

Часть 1

Владимир 2005

УДК 666  
ББК 35.42  
Н25

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор кафедры  
химических технологии керамики и огнеупоров  
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева  
*А.В. Беляков*

Кандидат технических наук, профессор,  
зав. кафедрой химической технологии  
тугоплавких неметаллических и силикатных материалов  
Ивановского государственного химико-технологического университета  
*Е.М. Александров*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Владимирского государственного университета

Н25        **Христофоров, А. И.** Нанокерамика: учеб. пособие. В 3 ч. Ч.1 /  
А. И. Христофоров, Э. П. Сысоев, А. И. Христофорова; Владим.  
гос. ун-т. – Владимир: Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2005. – 76 с. –  
ISBN 5-89368-541-5.

Содержит теоретический материал по дисциплинам специализации 250802 – технология керамики, огнеупоров и композитных материалов. Подготовлено с целью изучения студентами новейших технологий керамического производства. Представлен обзор состояния получения нанокерамики в мировой практике и в России. Рассмотрены понятие наноструктур, основные способы получения неорганических нанопорошков, свойства синтезируемых на их основе материалов и изделий.

Предназначено для студентов специальности 250800 – химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов всех направлений и специализаций, а также аспирантов и инженеров, работающих в области производства тугоплавких неметаллических материалов.

Ил. 20. Табл. 6. Библиогр.: 60 назв.

УДК 666  
ББК 35.42

ISBN 5-89368-541-5

© Владимирский государственный  
университет, 2005

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
1. НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....	7
1.1. Общая характеристика наноструктур.....	7
1.2. Модели строения и формирования наночастиц .....	8
1.3. Структурные элементы наночастиц.....	11
1.4. Особенности влияния наночастиц на свойства формируемых изделий...13	
1.5. Контрольные вопросы .....	17
2. ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР .....	19
2.1. Техника конденсации газа .....	19
2.2. Распылительный пиролиз .....	29
2.3. Термохимическое разложение металлоорганических прекурсоров ...31	
2.4. Контрольные вопросы .....	33
3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА .....	35
3.1. Золь-гель-способ синтеза наночастиц .....	35
3.2. Метод реверсирования мицеллы .....	40
3.3. Метод получения керамических наночастиц осаждением из раствора солей прекурсора.....	41
3.4. Химический синтез прекерамических полимеров .....	43
3.5. Механохимические синтезы .....	45
3.6. Контрольные вопросы .....	47
4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ СПЕКАНИИ .....	49
4.1. Структурные особенности неорганических наноразмерных частиц.....	49
4.2. Структура наночастиц оксидов металлов .....	51
4.3. Структура наночастиц соединений кремния, свинца, циркония .....	54
4.4. Контрольные вопросы .....	56

5. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОМАТЕРИАЛОВ .....	58
5.1. Химические свойства изоляционных поверхностей оксидов металлов .....	58
5.2. Особенности физических свойств наночастиц оксидов металлов .....	59
5.3. Перспективы развития технологии наноматериалов .....	63
5.4. Контрольные вопросы .....	70
Библиографический список.....	73

## Предисловие

Благодаря уникальным свойствам изделий, получаемых на основе ультрадисперсных и нанокерамических частиц, наблюдается повышенный 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 свыше 200 докладов. Ультрадисперсные порошки и наноматериалы получают сейчас из самых разнообразных веществ: керамики, металлов, полупроводников, полимеров, композиционных материалов в самых разнообразных формах: в виде сухих порошков, жидких дисперсных систем, покрытий и пленок, компактных объемных изделий [1 – 3].

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. [6].

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. Имеются достаточные успехи в областях синтеза, изучения поверхностных явлений, деструктивной адсорбции, катализа, текстурологии и т.д. [6].

Учебное пособие в порядке изложения включает главы об общем понятии наноструктур, перспективах развития нанотехнологии, свойствах

синтезируемых материалов и изделий, произведенных на их основе; представляет обзор состояния проблемы в мировой практике и в России.

Перевод с английского языка выполнен кандидатом технических наук доцентом Сысоевым Эдуардом Павловичем.

Авторы выражают глубокую благодарность доктору технических наук, профессору Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева Алексею Васильевичу Белякову; кандидату технических наук, профессору, зав. кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Ивановского государственного химико-технологического университета Евгению Михайловича Александрову за ценные указания и пожелания, данные при рецензировании работы.

## 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 длины, входящей в описание свойства или процесса (длины волны упругих колебаний, магнитного домена, размера области когерентного рассеяния рентгеновских лучей и т.д.) или меньше их [1].*

### **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 контролируется диффу-

зионным 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 т.д. 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 [1, 4, 5, 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 сфери-



ческой 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 [1, 2].

Важной особенностью наночастиц оксидов металлов является то, 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 зарождаться 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, т.е. 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 [1, 2, 6].

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 объ-

яснить 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 [1, 2].

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, препятствующих объединению наночастиц в прочные агрегаты. При этом можно получать достаточно стабильные гидрозоли. 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 [6].

Высокая химическая активность наночастиц к окружающей среде заставляет искать методы для сохранения их структуры и наноразмеров. На-

пример, 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 – 3].

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 [1, 6].

### ***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 [5].

Подразаумевается, 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 – 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 наном мире, 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 являются собой графические работы М.С. Эшера. Неорганические наночастицы по своей структуре часто ассоциируют с известными ранее характерными чертами биологических объектов. В диапазоне наноразмеров весьма вероятна конвергенция между живой и неживой природой, т.е. 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 наночастиц 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 заполне-

ния пространства различными правильными архимедовыми телами без ограничений на их число, а также форму и взаимную ориентацию приобретает новый смысл и актуальность [5].

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 послыйный и блочный изоморфизм, изоморфизм с заполнением пространства, двойникование и т.п. 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 пространства различными правильными архимедовыми телами без ограничений на их число, форму и взаимную ориентацию.

Отличительной способностью наномира является возможность деформирования, разрезания и последующей «сшивки» плоских слоев в новую поверхность по эквивалентным системам точек [1 – 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) [3].

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 [3].

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 СО и др.

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  $\text{CaF}_2$  и  $\text{TiO}_2$  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 [3].

Способы получения образцов, конечно, являются определяющими факторами при получении различных морфологий. Например, сжигание Mg в  $\text{O}_2$  (дым MgO) приводит к получению кубиков MgO размерами 40 – 80 нм и пластин гексагональной формы, тогда как термическое разложение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  и особенно  $\text{Mg}(\text{NO})_3$  приводит к образованию зерен MgO неопределенной формы. Удельная поверхность может изменяться от 10 (дым MgO) до  $250 \text{ м}^2/\text{г}$  при термическом разложении  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , но в целом обычно типичной является удельная поверхность около  $150 \text{ м}^2/\text{г}$ . В случае CaO удельные поверхности, полученные аналогичными способами, могут колебаться в пределах 1 –  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ , но в среднем эта величина составляет  $50 \text{ м}^2/\text{г}$  [3].

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 моди-

фикационном 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, т.е. 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  $2\text{CaO} + \text{CCl}_4 \rightarrow 2\text{CaCl}_2 + \text{CO}_2$  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 SO<sub>2</sub> на 1 нм<sup>2</sup>, чем в случае CP-MgO. Для деструктивной адсорбции CH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>O)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 [3].

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 м<sup>2</sup>/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.

### ***1.5. Контрольные вопросы***

1. Какие материалы называются наноматериалами?
2. Отличительные особенности наноструктур.
3. Физические причины, обуславливающие особенности проявления свойств наноструктур.
4. Факторы, обеспечивающие высокую химическую активность наночастиц, кинетику их взаимодействия.
5. Примеры элементов структуры с наноразмерами, обеспечивающими особенности свойств изделий.
6. Модели строения наночастиц. Условия проявления кристаллической упаковки в рентгеноаморфных наноструктурах.
7. Реальное содержание кристаллических граней наночастиц.
8. Движущая сила и условия процесса зарождения твердой фазы наночастицы. Основные необратимые процессы.
9. Способы стабилизации внешних возмущений и внутренних флуктуаций.
10. Реализация гомогенного зародышеобразования наночастиц.
11. Особенности и условия гетерогенного зародышеобразования. Переход гомогенного зародышеобразования в гетерогенное.
12. Последствия высокой неравновесности процесса образования новой твердой фазы.
13. Условия сохранения наноструктуры в неравновесных процессах.
14. Методы сохранения наночастиц, их структуры и размеров.
15. При каких размерах наночастиц классические законы и законы квантовой химии не приемлемы?
16. Типы структур, реализуемые в наносистемах.
17. Структурно-неоднородные наночастицы с когерентными границами раздела.
18. Причины многообразия структурных элементов наночастиц.
19. Теоретические предпосылки структурной неоднородности наносостояния.
20. Важнейшее следствие анализа полученных результатов изучения морфологии структурных элементов.

21. Особенности гетеровалентного изоморфизма.
22. На каких оксидах проверялся процесс делокализации частиц в зависимости от их размера? Обоснование выбора оксидов.
23. Какие свойства оксидов для огнеупоров способствуют образованию многих стабильных дефектных мест?
24. Особенности наноматериалов, полученных аэрогельным способом.
25. Причины возникновения дефектов, находящихся на поверхности керамики.
26. Условия создания нанофазных керамических материалов с повышенными деформационными способностями и с меньшей хрупкостью.
27. Способы получения образцов наночастиц различных морфологий.
28. Особенности и последствия модификационного перехода алкогель – аэрогель.
29. Уникальные свойства нанокристаллов, полученных модифицированным аэрогельным способом.
30. Природа необычного химизма поверхности наночастицы, в частности, при адсорбции при обычной температуре.
31. Морфология нанокристаллов и ее особенности.

## 2. ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ 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 т.п. 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 двумерного в случае фуллероидов. Однако структурные состояния не всегда соответствуют незыблемым в макром мире законам классической кристаллографии. Для всех случаев характерно плотное заполнение пространства стереоэдрами нескольких типов (как минимум двумя) [5].*

*Синтез наноразмерных частиц открывает широкие перспективы получения новых материалов, обладающих необычными свойствами. Существует несколько физических аэрозольных методов [3], включающих технику конденсации газа, распылительный пиролиз, термохимическое разложение металлоорганических прекурсоров в пламени реакторов.*

### **2.1. Техника конденсации газа**

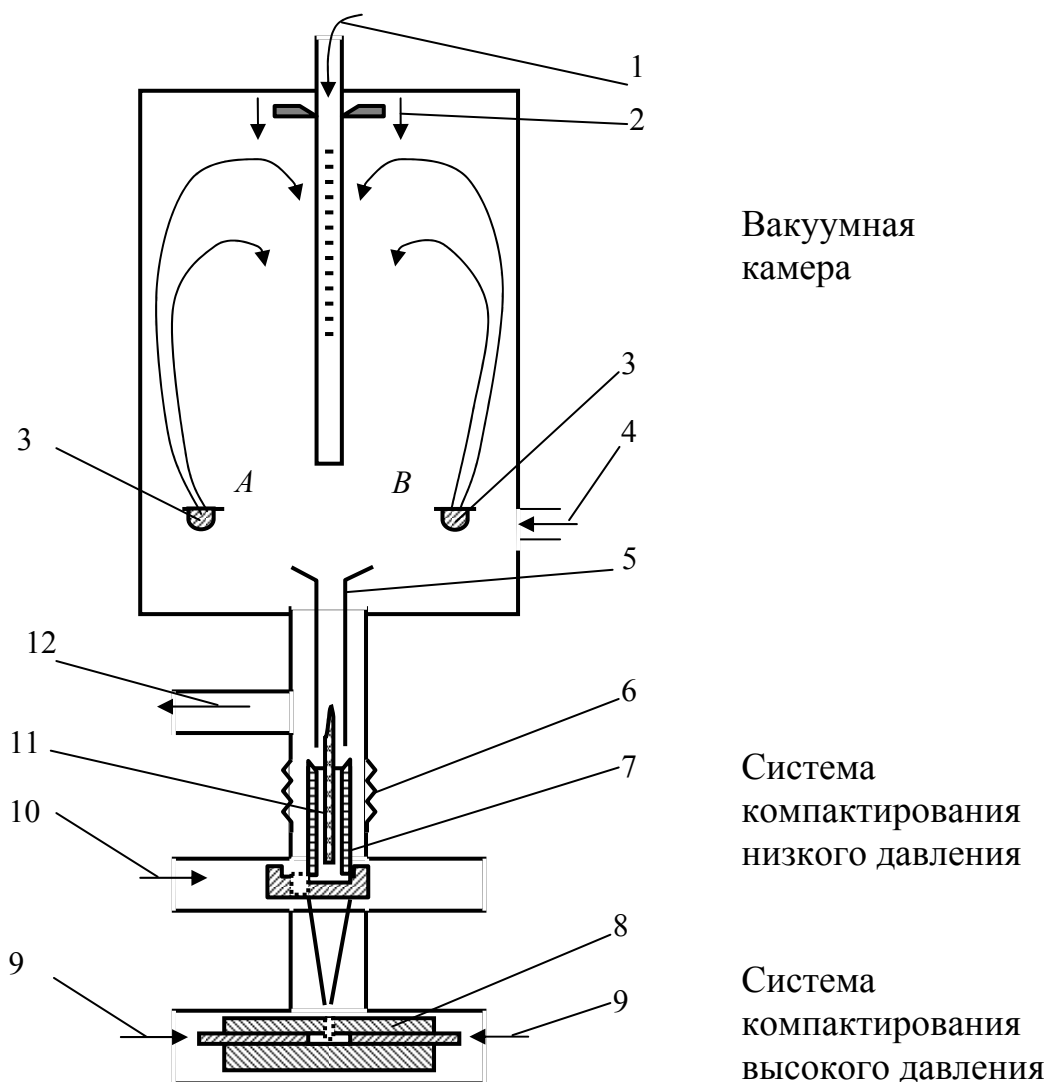
Техника конденсации газа для получения наночастиц непосредственно из пересыщенного пара металлов является одним из ранее известных способов получения наночастиц и производится двумя путями: в первом случае металлический нанофазный порошок, конденсирующийся в конвективной газовой среде после пересыщения 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 вызыва-

ет 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 *Buhrman* [8], более позднее было сделано *Ichinose* в 1992 г [9]. 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 различием температуры между источником испарения и холодной поверхностью.

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

пользована 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 (А и В); 4 – газ; 5 – воронка; 6 – муфта соединительная; 7 – матрица; 8 – ползун; 9 – пуансоны горизонтальные; 10 – ползун; 11 – пуансон фиксирующий; 12 – насос вакуумный*

Схема включает цилиндрическую камеру (длина 150 см, внутренний диаметр 9 см) из стекла, две ячейки Кнудсена (К-ячейки) как источники испарения (парообразования) и систему газового потока. Образцы для исследования под электронной микроскопией собирались на сетках низкого напряжения, установленных в разных местах (А, В и С) по длине трубки.

Пересыщение пара достигается различными способами испарения. Основными способами являются термическое испарение, напыление и лазерные.

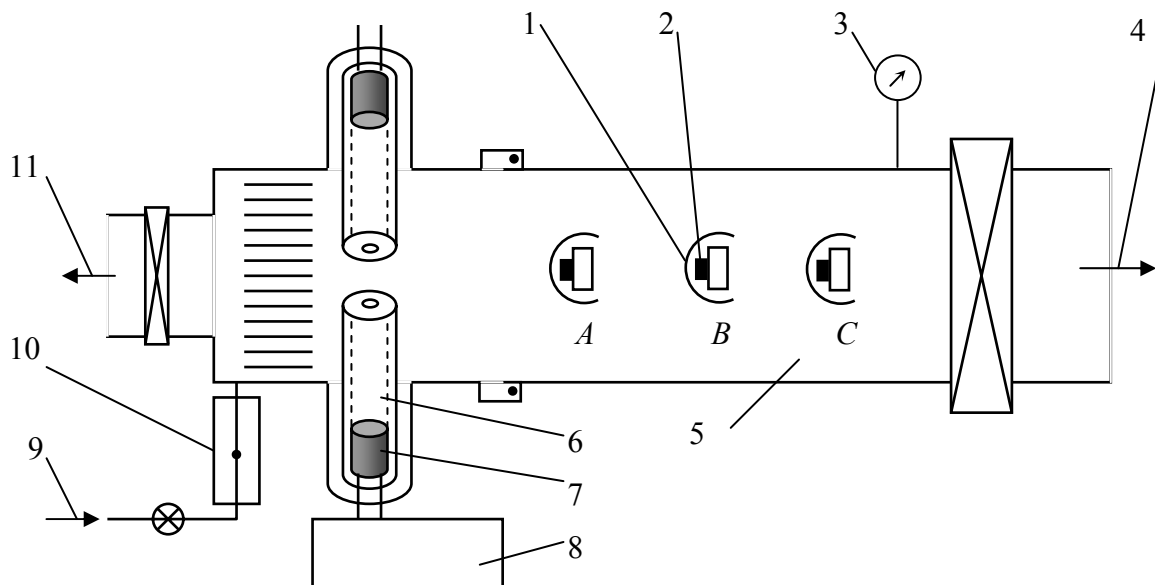


Рис. 2.2. Схема установки, используемой в процессе испарения газового потока (FGE): 1 – экран; 2 – сетка низкого напряжения; 3 – счетчик давления; 4 – М.В.Р.; 5 – трубка стеклянная; 6 – К-ячейка; 7 – металл; 8 – источник подачи энергии на К-ячейку; 9 – газ; 10 – счетчик потока; 11 – Т.М.Р

*Термическое испарение*, использующее различные типы источников тепла, является самым ранним способом получения пересыщенного пара. Получение наночастиц из пересыщенного пара путем термического испарения впервые использовали в 1930 г. для получения наночастиц элементов [10]. Получение оксидов этим способом производили за счет введения кислорода в пары металлов [11].

*Напыление* является более удобным способом 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 [12].

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<sub>2</sub>. В этом случае кислород непрерывно подается в камеру распыления, возмещая количество использованного кислорода. Второй способ более предпочтителен, поскольку позволяет избежать высокотемпературную агломерацию частиц, что обычно и происходит при постокислении [13].

*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 [14].

*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 [15].

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 [16]. Очень мелкозернистый порошок AlN является необходимым 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 алюминия чрезвычайно затруднен.

Высокая температура реакции (до 1773 К) и повышенное выделение теплоты вызывают коалесценцию реагирующих частиц алюминия [17].

В Шанхайском институте керамики (Китай) [18,19] 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 флюоресцентной спектроскопией (рис. 2.3), рентгеновской дифракцией (рис. 2.4) и просвечивающей электронной микроскопией (рис. 2.5).

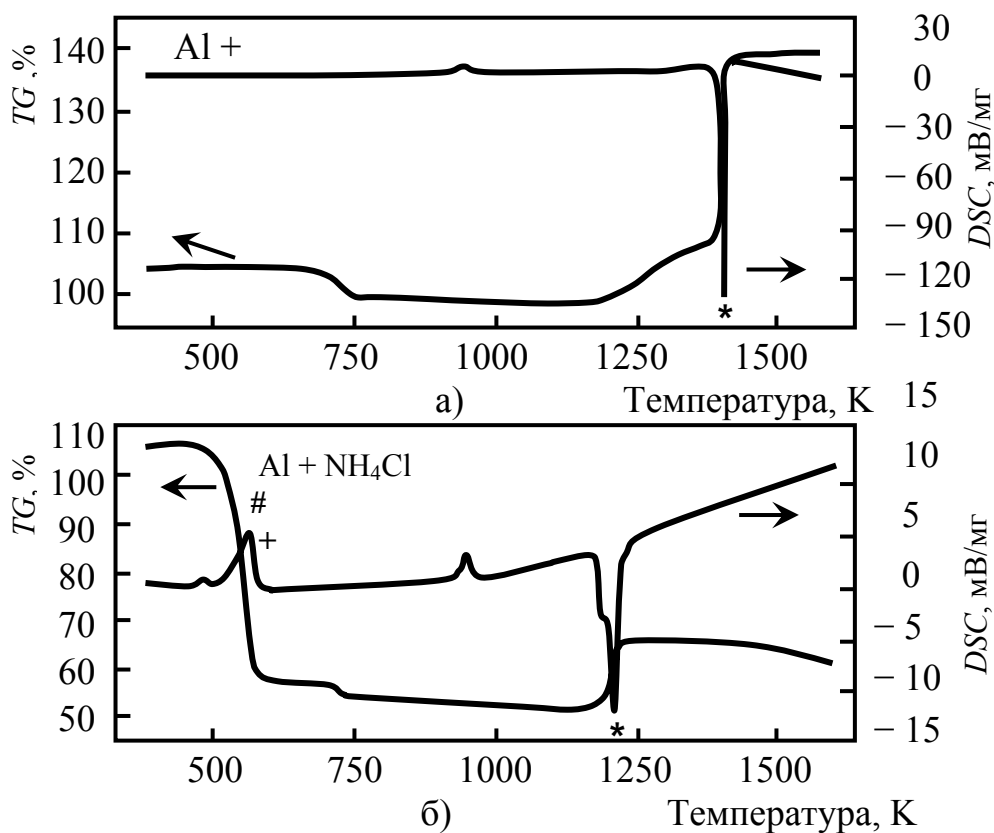


Рис. 2.3. Кривые термогравиметрии (TG) и рентгеновской флюоресцентной микроскопии (DSC) алюминия (а) и порошков Al + NH<sub>4</sub>Cl (б)



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.

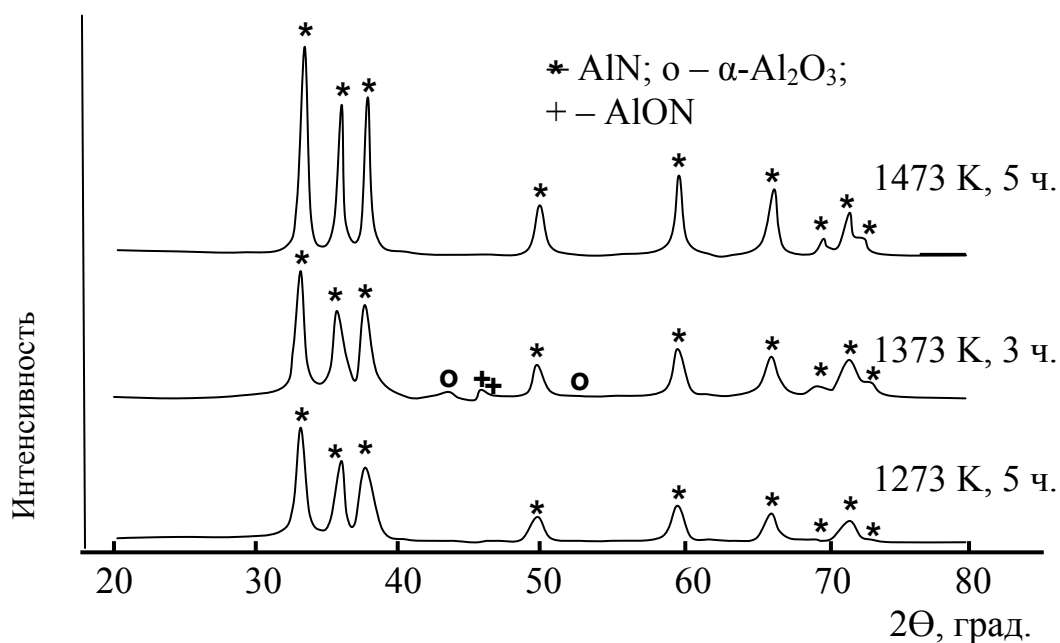


Рис. 2.4. Результаты рентгеновской дифракции порошков AlN, синтезированных в потоке NH<sub>3</sub>

Высокая чистота продукта обеспечивалась использованием аммиака. Введение NH<sub>4</sub>Cl понижало температуру азотирования и гарантировало получение ультразернистых частиц AlN. Использование добавок KCl и NH<sub>4</sub>Cl способствовало полному превращению алюминия и низкой остаточной концентрации добавок.

Парофазовым синтезом в Массачусеттском институте технологии (США) [20] 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 м<sup>2</sup>/г. Изготовленные порошки были очень чувствительны к влаге, поэтому для их синтеза и получения полностью плотного материала с низким содержанием кислорода из технологии исключили выдержку материала на воздухе.

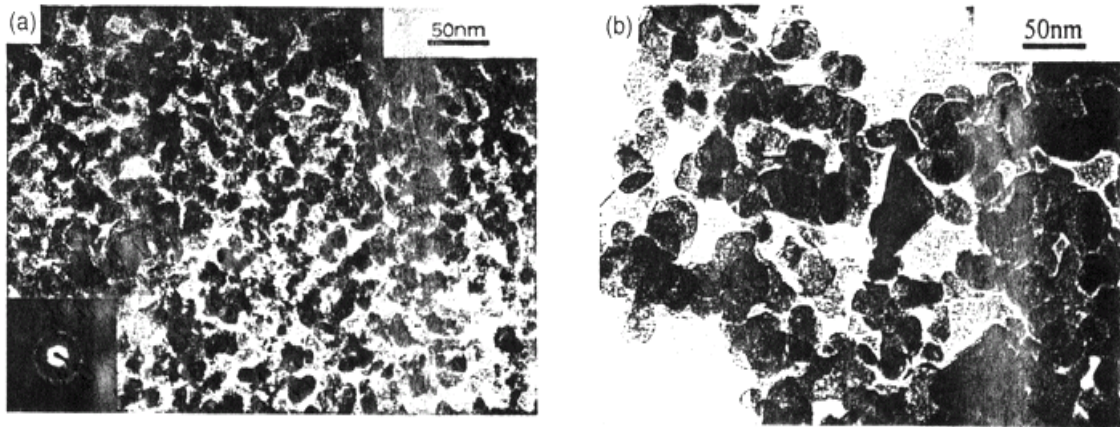


Рис. 2.5. Микроструктура порошков AlN, синтезированных в течение 5 ч при 1273 К (а) и 1473 К (б)

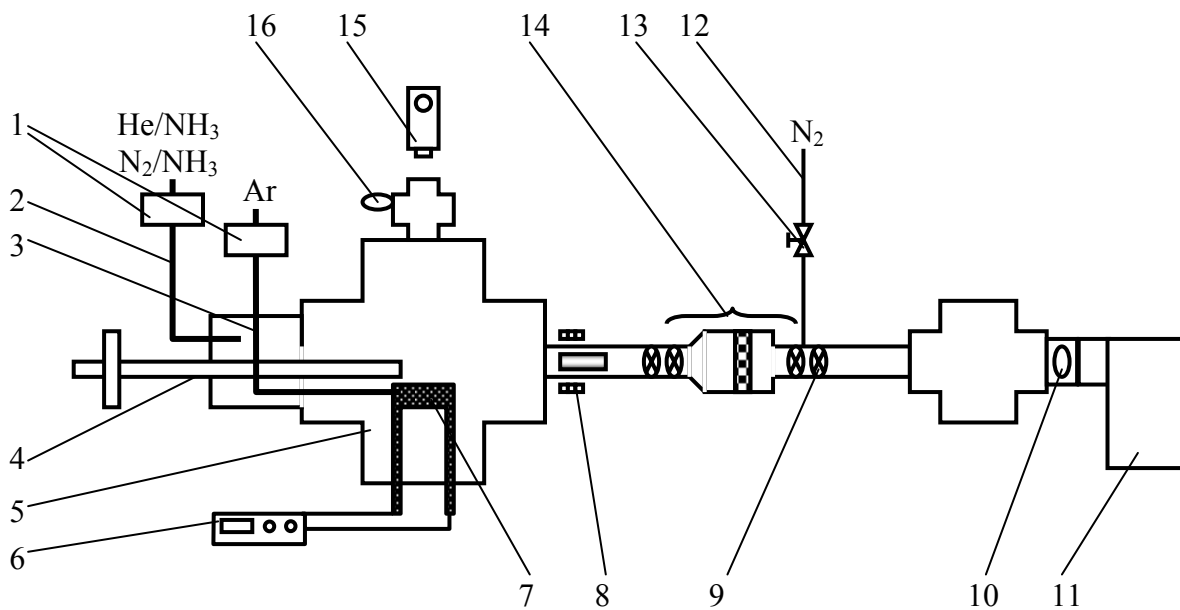


Рис.2.6. Схема реактора с усиленным потоком для парофазового синтеза нанокристаллических нитридов: 1 – контроль газового потока; 2 – подача смеси газов He/NH<sub>3</sub> (N<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>); 3 – подача аргона; 4 – счетчик давления; 5 – ИК-пирометр; 6 – плазма; 7 – клапан впускной; 8 – тигель 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 является зоной фильтров, где происходит оседание и захват наночастиц и их очистка от газа. Этот процесс обязательно проходит в отсутствие 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).

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.

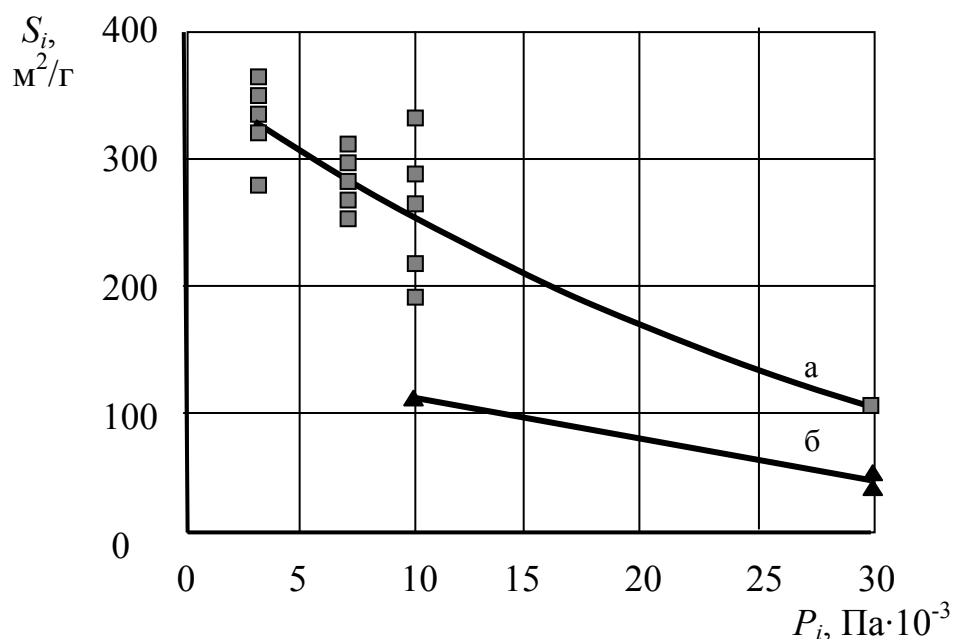


Рис. 2.7. Зависимость удельной поверхности порошка  $S_i$  AlN от давления в реакторе  $P_i$ : а – среда гелия; б – среда азота

На рис. 2.8 представлена зависимость размера зерен кристаллитов от давления в реакторе. Полученный в реакторе методом азотирования порошок ALN имел размеры зерен 10 – 100 нм. Зависимость удельной поверхности от скорости подаваемого в реактор газа представлена на рис. 2.9.

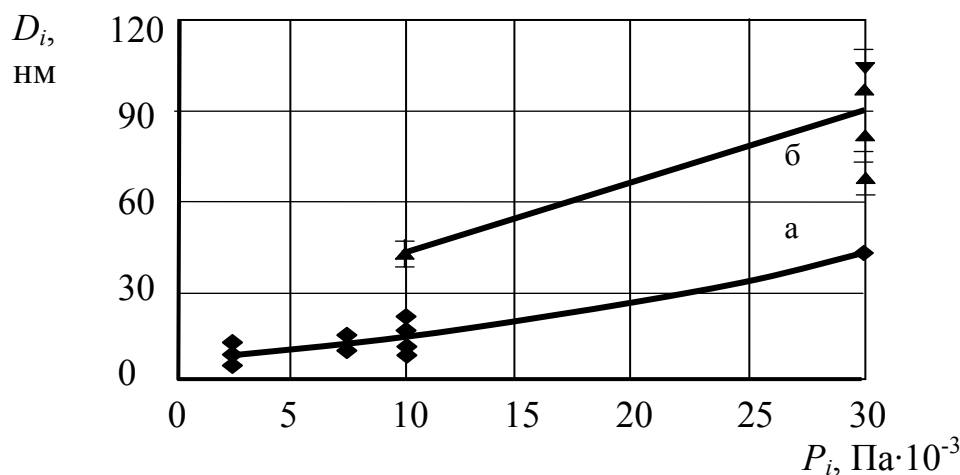


Рис. 2.8. Зависимость размера зерен кристаллитов  $D_i$  порошка от давления в реакторе  $P_i$ : а – среда гелия; б – среда азота

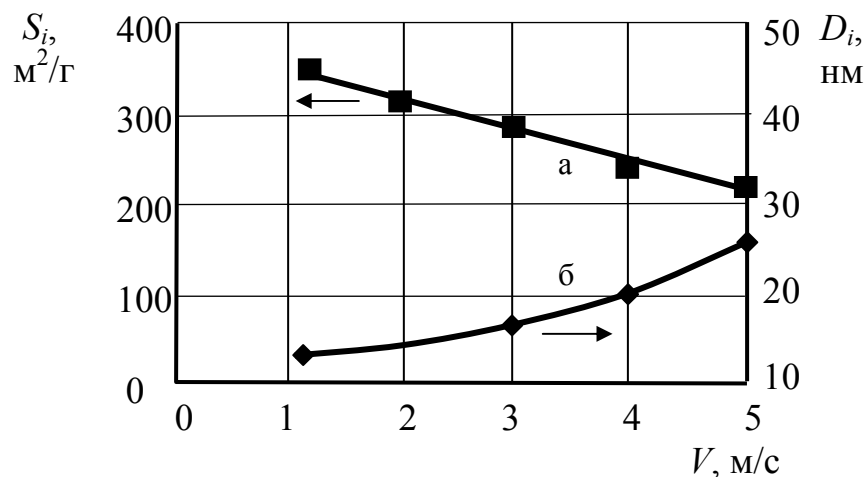


Рис. 2.9. Зависимость удельной поверхности  $S_i$  (а) и размера зерен кристаллов  $D_i$  (б) от скорости газа  $V$

На рис. 2.10 приведены зависимости азотирования в среде азота нанокристаллического алюминия (а) и промышленного алюминия (б). Результаты рентгеновской дифракции зависимости азотирования от времени в среде азота нанокристаллического алюминия (а) и промышленного алюминия (б) представлены на рис 2.11.

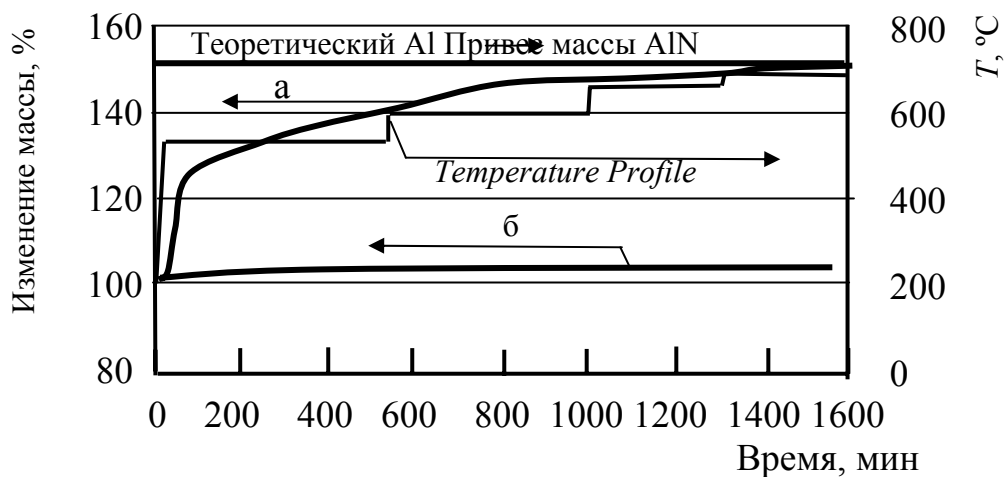


Рис. 2.10. Зависимость азотирования нанокристаллического (а) и промышленного (б) алюминия от времени

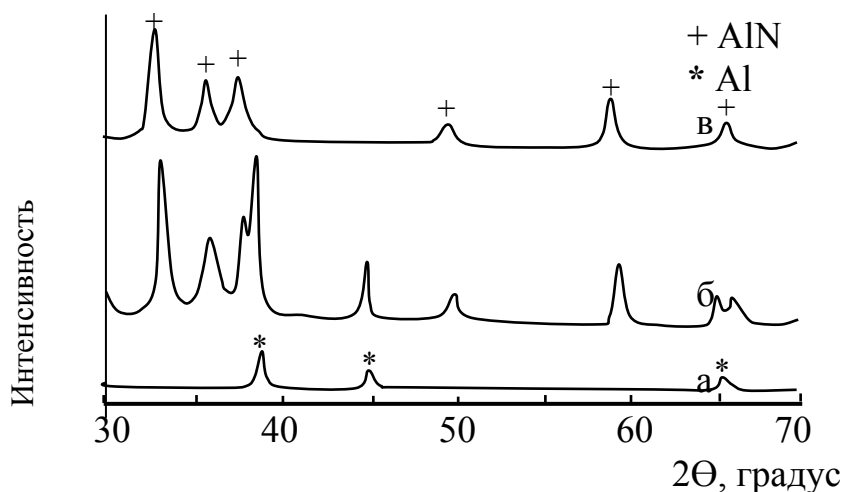


Рис. 2.11. Результаты рентгеновской дифракции порошков, полученных в реакторе с усиленным потоком с 45 об. % азота (а), с 45 об. % азота в микроволновой печи при 800 Вт (б), с 27 об. % аммиака (в)

## 2.2. Распылительный пиролиз

Распылительный пиролиз является другим важным способом синтеза высокочистых гомогенных керамических порошков [21]. Этот способ используется часто под другими названиями, такими как термолиз раствора аэрогеля, разложение раствора испарением, плазменное испарение растворов и разложение аэрозоля [3]. 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. 2.12 представлена схема установки для распылительного пиролиза.

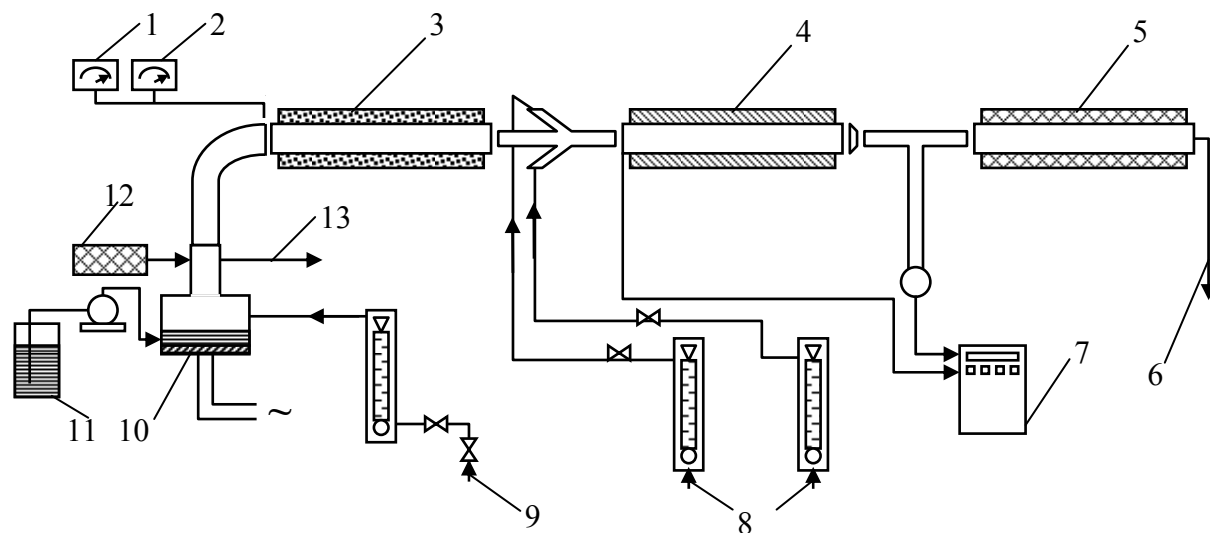


Рис. 2.12. Схема установки для пиролиза распылением: 1 – счетчик давления; 2 – счетчик влажности; 3 – сушилка диффузионная; 4 – реактор термолиза; 5 – печь спекания; 6 – сбор порошка наночастиц; 7 – аэрозольный электроанализатор размера частиц; 8 – реакционные газы; 9 – газоноситель; 10 – распылитель; 11 – раствор; 12 – лазерный анализатор размера частиц; 13 – в DMPS

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, которые, в свою очередь, влияют 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, pH, вязкости и поверхностного натяжения.

При распылительном пиролизе чаще всего используют водные растворы ввиду их низкой стоимости, безопасности и возможности использо-

вать широкий спектр водорастворимых солей. По этой технологии может быть получено большое количество материалов, включая  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ . 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 достоинства заключаются в возможности получения высокочистых наноразмерных частиц, однородности частиц как результате однородности исходного раствора, а также в том, что каждая капля раствора подвергается одинаковым реакционным условиям.

Недостатком распылительного пиролиза является большая потребность в дорогостоящих неводных растворителях, что в значительной мере удорожает стоимость наночастиц. Свойства получаемых порошков труднопроизводимы.

### ***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 (*СВС*). 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 с термофоретически проводимым осаждением быстро конденсирующихся частиц продукта на холодной подложке. Пламя обеспечивает высокую температуру (1200 – 3000 К), ускоряющую быстрое протекание газофазовых химических реакций.

Известно несколько типов пламенных реакторов [22, 23]. Одним из них является диффузионный пламенный реактор, в котором процессы го-

рения 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 падает 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. Другим примером является недавно разработанный реактор горения низкого давления с плоским пламенем (рис. 2.13).

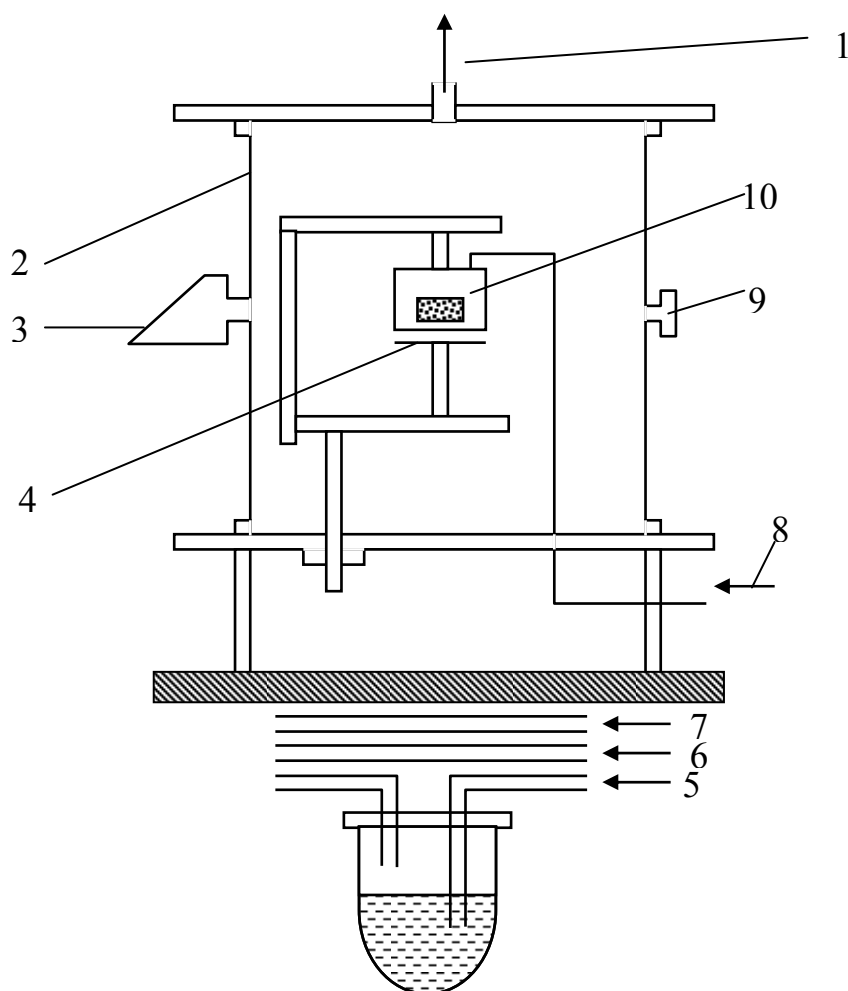


Рис. 2.13. Схема реактора горения с плоским пламенем:  
 1 – контроль давления к насосу; 2 – камера водоохлаждаемая;  
 3 – окно из плавленного кварца; 4 – подложка; 5 – газоноситель;  
 6 – кислород; 7 – топливо; 8 – топливо + прекурсор кислорода +  
 газоноситель; 9 – окно; 10 – горелка с плоским пламенем



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. Недостатками при работе с использованием хлоридов являются образование кислотных газов и загрязнение окружающей среды отходами галогенов.

Пламенные процессы используют в промышленности для получения промышленных керамических порошков, таких как  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  и тому подобных, в связи с низкой стоимостью получения по сравнению с другими способами. Недостатком пламенного синтеза является сложность контроля размера частиц (исходных и агломератов), морфологии и состава.

#### **2.4. Контрольные вопросы**

1. Основные положения технологии конденсации газа для получения наночастиц непосредственно из пересыщенного пара металлов.
2. Схема типовой установки для получения наночастиц из пересыщенного пара.
3. Термическое испарение. Схема установки, используемой в процессе испарения газового потока (*FGE*).
4. Технология напыления наночастиц, особенности процесса.
5. Лазерное испарение. Области применения метода.
6. Преимущества и недостатки метода газовой конденсации для получения наночастиц непосредственно из пересыщенного пара.
7. Нитрид алюминия и перспективы его применения.
8. Синтез наноразмерных порошков нитрида алюминия.
9. Метод синтеза нанокристаллического порошка  $AlN$  в потоке аммиака.

10. Рентгенографические и электронно-микроскопические результаты исследования свойств азотирования алюминия.
11. Условия синтеза чистых наночастиц нитрида алюминия.
12. Парафазовый синтез в реакторе с усиленным потоком азота путем азотирования алюминия
13. Схема реактора для азотирования алюминия.
14. Зависимость удельной поверхности порошка AlN от давления в реакторе с усиленным потоком азота.
15. Зависимость размера зерен кристаллитов порошка от давления в реакторе.
16. Влияние скорости потока азота в реакторе на удельную поверхность порошка AlN и размеры зерен кристаллитов.
17. Сравнительная характеристика зависимости азотирования в среде азота нанокристаллического алюминия и промышленного алюминия (рентгенодифракционный анализ).
18. Что представляют собой прекурсоры?
19. Распылительный пиролиз (термолиз растворов аэрогеля).
20. Виды установок, применяемые для распыления. Факторы, влияющие на характеристики частиц.
21. Схема и работа установки для пиролиза распылением.
22. Физико-химические основы термохимического разложения металлов органических прекурсоров.
23. Типы пламенных реакторов, преимущества и недостатки.
24. Схема и работа реактора горения с плоским пламенем.
25. Хлоридный процесс, преимущества и недостатки.

### 3. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

---

*Применение химии жидких фаз в технологии новых керамических материалов дает возможность улучшить качество наноматериалов. Наиболее широко известным способом получения материалов с использованием химизма жидких фаз является 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 и протекающие в твердофазовом состоянии, представляют один из альтернативных путей синтеза нанокристаллических материалов, включая керамику.*

#### **3.1. Золь-гель способ синтеза наночастиц**

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 [24]. 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 ультразернистый порошок гидроксида металла. Дальнейшая термообработка способствует получению соответствующего ультразернистого порошка оксида металла. Поскольку процесс начинается с наноразмерных единиц, а реакции проходят на наноразмерном уровне, в результате происходит образование наноразмерных материалов. Схема типичного золь-гель способа получения наноразмерных порошков металлов показана на рис. 3.1.

Технология получения пористых сфер  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  золь-гель способом была разработана в 1999 г. [25]. 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. 3.2). Золь инжестировали форсункой, способствующей образованию практически совершенно сферических капель.



Рис. 3.1. Схема получения порошков оксидов металла золь-гель способом

Скорость потока в инъекционной системе была оптимизирована для контроля диаметров получаемых сфер. Конструкция колонки позволяла

каплям золя падать вниз, т.е. навстречу потока 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 мкм, при этом каждое сферическое зерно было составлено из кристаллитов размерами 4 – 5 нм. Гидролиз и сушка являются двумя ключевыми моментами, определяющими окончательный продукт, получаемый золь-гель способом. Гидролиз алкоксидов металла  $\text{Me}(\text{OR})_z$  включает нуклеофильную реакцию с водой:  $\text{Me}(\text{OR})_z + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OR})_{z-x}\text{OH} + x\text{ROH}$ .

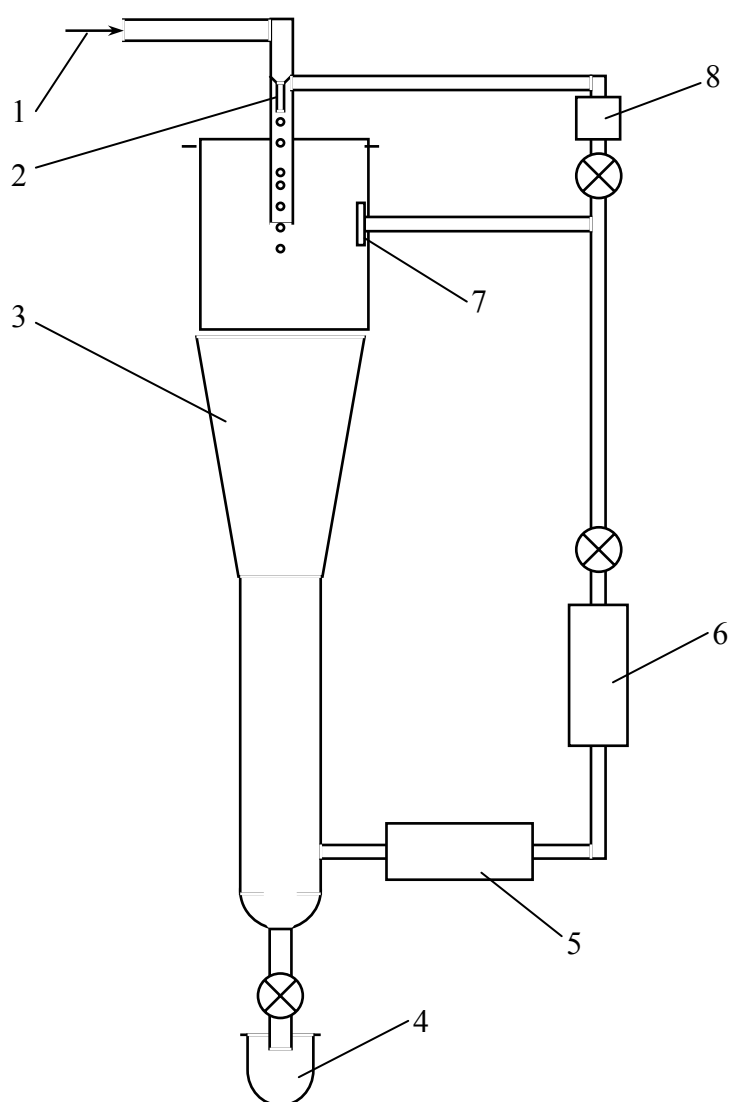
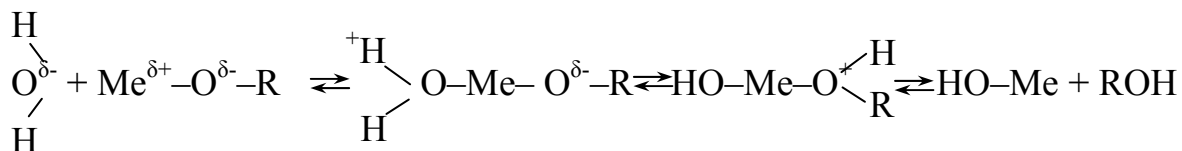
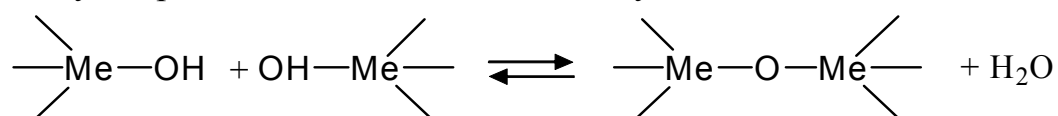


Рис. 3.2. Схема получения золь-гель способом сферических частиц гелеобразного материала: 1 – золь; 2 – форсунка; 3 – дегидратирующий реагент; 4 – сбор гелеобразного материала; 5 – насос; 6, 8 – расходомеры; 7 – фильтр

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  $\text{ROH}$  [25]:



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 являются основными параметрами, оказывающими 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 [26].

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 способе является очень важным, 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  $600^\circ\text{C}$  удельная поверхность составила  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  при среднем диаметре пор  $29 \text{ \AA}$ .

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.

Таблица 3.1

Время гелеобразования различных алкоксидов кремния

Алкоксид	Время гелеобразования, ч
Si(OMe) <sub>4</sub>	44
Si(OEt) <sub>4</sub>	242
Si(OBu) <sub>4</sub>	550

Примечание. Et – этил; Bu – бутил.

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 (O-Bu<sup>n</sup>), включая TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ввиду очень больших размеров алкоксильных групп, не препятствующих олигомеризации [27].

Большинство алкоксидов металла являются высокореактивными материалами 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 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. Аэрогельный 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 ультразернистые однородные пористые порошки, а так же выпускать продукцию в больших количествах.

### ***3.2. 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 [29]. 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  $100\text{ \AA}$ , способствуя диспергированию водяных фаз в непрерывной фазе масла, как показано на рис. 3.3 [30].



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 прокаливании приводят к образованию окончательного продукта [31].

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

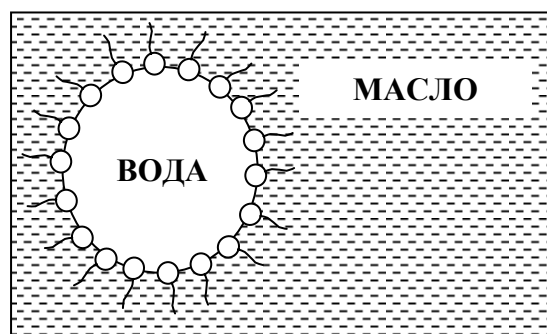


Рис. 3.3. Схема инверсивной мицеллы

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. Недостатками являются низкая производительность и необходимость использования большого количества жидкостей.

### ***3.3. Метод получения керамических наночастиц осаждением из раствора солей прекурсора***

Одним из необычных способов получения керамических наночастиц из оксидов металлов является метод осаждения [32]. 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 прокалывают

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 мас. % SiC + 15 мас.% ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), получают из водных суспензий нано-SiC и водных растворов оксихлорида циркония, хлорида алюминия, а также NH<sub>4</sub>OH [32].

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 [33]. Например, карбиды W<sub>2</sub>C и Mo<sub>2</sub>C синтезируют при обычной температуре восстановлением суспензий тетрагидрофурана хлоридом вольфрама и хлоридом молибдена с LiBEt<sub>3</sub>H, при этом размер частиц, полученных в виде микромерных агломератов, составил 1 – 2 нм. Установлено, что LiBEt<sub>3</sub>H, а не растворитель, был источником углерода. Такой вывод был сделан, исходя из двух положений. Во-первых, разложение растворителя является более вероятным, и оно приводит к получению оксида металла, а во-вторых, восстановление одинаковых прекурсоров при одинаковых реакционных условиях с использованием LiBH<sub>4</sub> в качестве восстановителя не способствует получению соответствующих карбидов. При использовании подобного способа, ультрадисперсные порошки TiB<sub>2</sub> были получены в результате реакции осаждения TiCl<sub>4</sub> и NaBH<sub>4</sub> [33].

Наноструктурированный порошок AlN также возможно синтезировать химическим методом. Хлорид гексагидрата алюминия и мочевины в эквимолярном 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 AlN с средним размером кристаллитов примерно 50 нм [34].

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

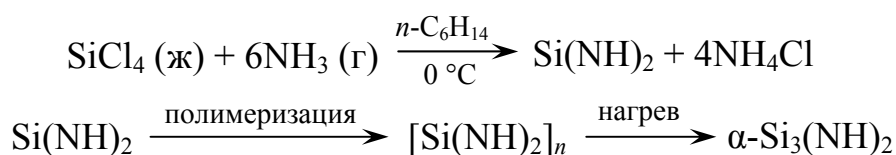
### 3.4. Химический синтез прекерамических полимеров

Этот способ включает использование молекулярных прекурсоров, которые способствуют ускорению синтеза наноматериалов, содержащих фазы требуемого состава [35]. 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:



Наноразмерные порошки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> обычно получают реакцией SiCl<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub> в *n*-гексане [35]. Первоначальными продуктами этой реакции являются Si(NH)<sub>2</sub> – диимид кремния и NH<sub>4</sub>Cl. Смесь продуктов (осадок) нагревали при 360 °С с последующей сублимацией NH<sub>4</sub>Cl и полимеризацией Si(NH)<sub>2</sub>. Термический пиролиз полимеризованного Si(NH)<sub>2</sub> приводит к получению ультрадисперсных частиц α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 [36]. 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  $[\text{CH}_3\text{SiHNH}]_n$  с некоторым количеством линейных структур и значением  $n = 4$ . Этот жидкий прекурсор мономера превращался в промежуточную полимерную прекерамику, содержащую наночастицы  $\text{Si-N-N}$ , что достигалось поликонденсацией в среде усиленной плазмы 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. 3.4.

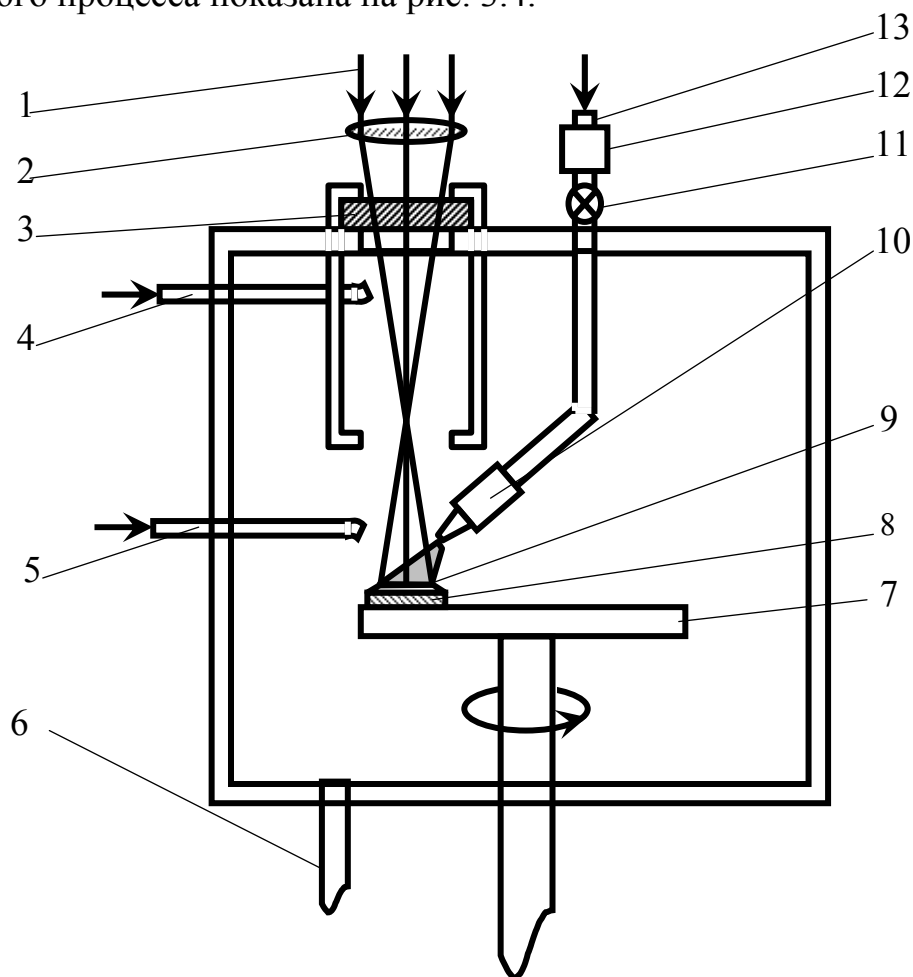


Рис. 3.4. Схема получения ультражёрен лазерным способом: 1 –  $\text{CO}_2$ -лазер; 2 – линза из  $\text{ZnSe}$ ; 3 – окно из  $\text{ZnSe}$ ; 4 – подача гелия; 5 – подача  $\text{NH}_3$ ; 6 – насос вакуумный; 7 – стол вращающийся; 8 – подложка; 9 – напыляемое покрытие; 10 – сопло ультразвуковое; 11 – клапан контрольный; 12 – резервуар для прекурсора; 13 – подача газа  $\text{N}_2$

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

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  $\text{ZrO}_2$  [37]. 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 нанокристаллов требуемых 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. 3.5. 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.

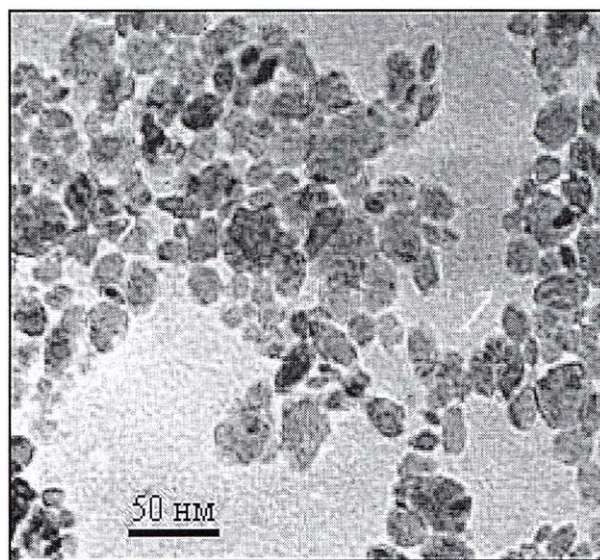


Рис. 3.5. Структура нанопорошков, полученных измельчением в планетарных мельницах с применением катализатора измельчения

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  $\text{AlCl}_3$  [38]. Последующий нагрев при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  приводил к образованию частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  внутри матричного  $\text{CaCl}_2$  как результат следующей реакции:  $2\text{AlCl}_3 + 3\text{CaO} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2$ . 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 помола и последующей термообработкой порошков  $\text{ZrCl}_4$  и  $\text{CaO}$ . Образование наночастиц  $\text{ZrO}_2$  в матричном  $\text{CaCl}_2$  проходило в соответствии со следующей реакцией:  $\text{ZrCl}_4 + 2\text{CaO} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{CaCl}_2$ . Удаление  $\text{CaCl}_2$  проводят обычным промыванием, что приводит к образованию частиц  $\text{ZrO}_2$  размером приблизительно 5 нм [39].

Разработан новый метод получения сверхтонкого порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [40]. Для этих целей использовали две пробы порошка с различным содержанием примесей (табл. 3.2). Их свойства представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.2

Содержание примесей в оксиде алюминия двух составов

Проба порошка	Основные примеси, мас. %						
	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 3.3

Свойства порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  сверхтонкого помола

Показатель свойств	Порошок 1	Порошок 2
1. Фазовый состав	100 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
2. Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	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, $\text{г}/\text{см}^3$	2,4	2,6
6. Плотность материала, полученного изостатическим прессованием при давлении 220 МПа, $\text{г}/\text{см}^3$	-	2,8
7. Плотность керамики, спеченной при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{г}/\text{см}^3$	3,7	3,96

### 3.6. Контрольные вопросы

1. Сущность метода золь-гель технологии.
2. Механизм формирования геля.
3. Золь-гель технология производства пористых сфер  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
4. Схема получения нанопорошков оксидов металлов золь-гель способом.
5. Схема получения золь-гель способом сферических частиц гелеобразного материала.
6. Гидролиз алкоксидов металлов. Схема происходящих химических процессов.
7. Конденсация гидроксидов металлов, схема формирования пространственной гель-сетки.
8. Зависимость скорости гидролиза и конденсации от различных факторов.
9. Время гелеобразования различных алкоксидов кремния.
10. Влияние растворителя на размер наночастиц.
11. Структура молекул алкоксида металлов.
12. Особенности переработки алкоксидов металлов, стойкость к воде.
13. Влияние кислот и оснований на условия прохождения реакций алкоксидов металлов.
14. Удаление растворителя, влияние критической температуры на структуру гелей.
15. Понятие об аэрогелях, способ их получения.
16. Золь-гель способ получения монооксидных порошков из органометаллических прекурсоров.
17. Золь-гель способ: преимущества и недостатки.
18. Метод реверсирования мицеллы для синтеза нанокристаллических керамических порошков.
19. Схема инверсивной мицеллы.
20. Способы синтеза наночастиц внутри мицеллы.
21. Какие ПАВ применяют для реализации способа реверсирования мицеллы?
22. Достоинства и недостатки метода реверсирования мицеллы.
23. Способ получения керамических наночастиц методом осаждения.
24. Особенности получения наноразмерных керамических частиц из карбидов, нитридов и боридов металлов.
25. Способ получения наноструктурированного нитрида алюминия.

26. Сущность и сфера применения химического синтеза прекерамических полимеров.
27. Особенности превращения органометаллического прекурсора в керамический материал, влияние свободного углерода.
28. Поликарбоксиланы и полисилозаны, применяемые для синтеза карбида и нитрида кремния. Структурные химические формулы.
29. Химический синтез нитрида кремния, особенности технологического процесса, химические реакции.
30. Метод получения карбида и нитрида кремния объединенным химическим и физическим синтезом.
31. Схема и работа установки для получения ультразерен лазерным способом.
32. Методы получения монооксидной керамики.
33. Исходные материалы для синтеза наночастиц карбида и нитрида кремния газофазным методом с усилением воздействием плазмы, лазера, радиочастотной плазмой.
34. Сущность механохимического синтеза наночастиц.
35. Способ получения и реагенты при синтезе наночастиц оксида алюминия, свойства  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
36. Синтез наночастиц с применением катализатора измельчения.



## 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ СПЕКАНИИ

---

*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 является ионной, 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 [42].

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 являются результатом 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 определенная из замеров решетки рентгеновским анализом (например VO). Образование дефектов – эндотермический процесс. Таким образом, поскольку энергия образования вакансий в ионных твердых телах больше или равно 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 двумерные дефекты. Расположение атомов или ионов на поверхности кристаллов значительно отличалось от их расположения в объеме реакций. Поверхность раздела между твердыми фазами является важным фактором в определении источников реакций, роста кристаллов и т.п. Поверхность раздела может быть когерентной, инкогерентной или полукogerентной. 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 (полукogerентная 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 становится взаимно чередующимися). Ионные радиусы соответствуют свободным ионам, но не ионам в кристаллах.

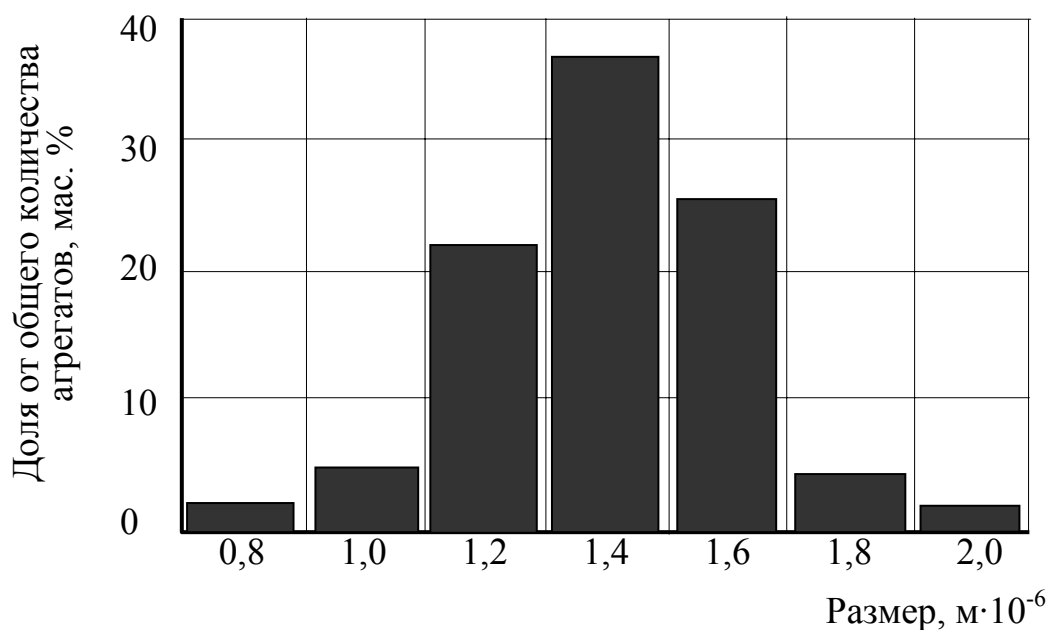
Анионы в кристаллах подвергаются воздействию положительного потенциала, что служит причиной взаимодействия иона с заряженным облаком, тогда как катионы, подвергнутые воздействию отрицательного заряда, вызывают противоположный эффект. Фазовую чистоту трудно достигнуть, особенно для фаз, содержащих более чем один катион. Часто случающиеся фазовые сегрегации происходят таким образом, что частицы являются смесью других возможных фаз, полученных из прекурсоров [41, 42].

#### **4.2. Структура наночастиц оксидов металлов**

Одной из самых интенсивно изучаемых систем, состоящих из наночастиц, является система оксидов металлов, в частности MgO и CaO. Были исследованы два типа нанокристаллических оксидов, полученных обычным (*CP*) и аэрогельным (*AP*) способами [15]. 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) [43].

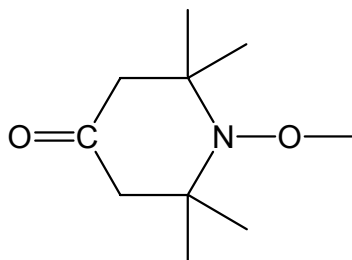
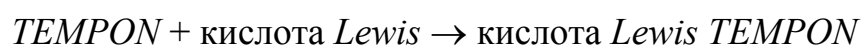
Считается, что в объемном MgO эффективные ионные заряды близки к +2, тогда как молекулы MgO являются наиболее ковалентными с эффективными зарядами, близкими к +1. Низкокоординационные ионы поверхности, такие как  $Mg_{3c}^{2+}$ ,  $Mg_{4c}^{2+}$  и  $O^{2-}$ , обладают эффективными зарядами между +1 и +2. Использование  $H_2$  показало, что на совершенной (100)-поверхности MgO водород обладал малой адсорбционной энергией и не диссоциировался. Однако используя температурно-программированный метод десорбции, показали, что поликристаллические образцы диссоциируют  $H_2$ , вероятно, на местах  $O_{3c}-Mg_{3c}$ , которые оказались очень активными для гетерокаталитической диссоциации водорода. Микрофацетированные (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 высокоразрешающей электронной микроскопией установило, почему эти пористые паутиноподобные агрегаты образуются в виде наноразмерных новообразований. На рисунке представлена гистограмма распределения по размерам пористых агрегатов AP-MgO.



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 [43]. Межплоскостное расстояние 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 40Å (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 и 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:



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) [44].

Высокоразрешающая 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  $\text{TiO}_2$  состоял из частиц с двумя различными их средними размерами. Зерна, состоящие из частиц с маленьким средним размером, содержали большую объемную фракцию фазы анатаза. Это является прямым доказательством, 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  $800\text{ }^\circ\text{C}$  фаза анатаза полностью переходит в рутил. Это, однако, не является желаемым способом получения рутиловой фазы, так как этот способ приводит к образованию зарождающихся перешейков между частицами. Энергия активации перехода анатаза в рутил составляет примерно  $40\text{ кДж/моль}$ , поскольку рутил более стабилен, чем анатаз [45]. 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  $\text{TiO}_2$  [45].

### ***4.3. Структура наночастиц соединений кремния, свинца, циркония***

Нанокристаллический  $\text{SiC}$ , полученной индуктивной плазмой с использованием  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{SiH}_4$  в качестве реагентов, представлял собой частицы со средним размером кристаллитов  $42\text{ нм}$  [46]. Электронная микроско-

пия показала наличие  $\{111\}$ -плоскостных решеток с межплоскостным расстоянием между ними 0,25 нм и аморфных поверхностных слоев, обусловленных присутствием углерода. Образцы SiC, полученные с помощью плазмы химическим осаждением из паровой фазы, представляли собой частицы  $\beta$ -SiC с размером частиц 16 нм. При спекании при 2200 °С происходила кристаллизация графита с переходом некоторого количества  $\beta$ -SiC в  $\alpha$ -SiC [47].

Кристаллический SiN существует в двух формах:  $\alpha$  и  $\beta$ , образующихся из пространственной сетки тетраэдров SiN<sub>4</sub> [48]. Прочные ковалентные связи и жесткая структура наделяют этот материал очень высокой микротвердостью, долговечностью и механической прочностью. Структура кристаллов  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> построена из пространственных единиц решетки Si<sub>6</sub>N<sub>8</sub>.

Каналы (межплоскостные расстояния) с диаметром пор приблизительно 0,15 нм играют определенную роль в диффузии атомов. Структура кристаллов  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> построена из единиц ячейки Si<sub>12</sub>N<sub>16</sub>. Из-за отсутствия каналов процесс диффузии в этой структуре значительно затруднен;  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы Si<sub>3</sub>N являются полиморфными модификациями.  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> является низкотемпературной формой, поэтому при увеличении содержания  $\alpha$ -фазы температура синтеза снижается, а переход  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу может происходить только при температурах более 1650 °С. Сложность кинетики является причиной того, что иногда фазовый переход  $\beta$ -формы в  $\alpha$ -форму не наблюдается. Наличие кислорода и углерода в поверхностных слоях различных наночастиц Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, соответственно, в 2 – 10 и 10<sup>2</sup> – 10<sup>3</sup> раз было выше, чем в объеме материала [49].

Термическое разложение диимида кремния Si(NH)<sub>2</sub> в вакууме способствовало получению очень чистых мелкозернистых частиц аморфного порошка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Рентгеновская дифракция показала наличие постепенного перехода от аморфного материала к кристаллической  $\alpha$ -фазе при 1200 °С. При повышении температуры более 1450 °С было отмечено образование кристаллической  $\beta$ -фазы [50].

Цирконат-титанат свинца (*PZT*), раствор сегнетоэлектрика PbTiO<sub>3</sub> (температура поляризации материала в направлении кристаллической оси  $C$  ( $T_c$ ) = 490 °С) и антисегнетоэлектрика PвZrO<sub>3</sub> ( $T_c$  = 230°С) принадлежат к семейству сегнетоэлектриков со структурой пероксидов с общей формулой ABO<sub>3</sub> (где А – моно- или дивалентные ионы; В – три- или гексагональные ионы) [51]. Наноразмерные частицы *PZT* (25 нм) синтезировали, используя

указанные способы. Исследование рентгенофазовой дифракцией этих частиц показало, что полученные образцы рентгеноаморфны, а после нагрева до 500 °С происходило образование монофазного *PZT*.

Нанофазные порошки  $Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$  получают из смеси промышленных порошков  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$  [52]. В зависимости от исходного состава смеси порошков содержание  $Y$  в нанофазах можно было контролировать и при желании получить тетрагональные или кубические фазы. При низком содержании  $Y_2O_3$  (3,5 мол. %) изготавливают тетрагональную фазу или смесь тетрагональной или кубической фаз, а при высоком содержании  $Y_2O_3$  (19,54 мол. %) и  $Y_2O_3$  (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.

#### **4.4. Контрольные вопросы**

1. Кристаллизация оксидов металлов, методы изучения структур и дефектов кристаллов.
2. Пять типов кристаллов.
3. Условия образования ионных кристаллов.
4. Природа взаимодействия между молекулами в переходных оксидах металлов.
5. Оксиды каких металлов имеют структуру с октаэдральной координацией?
6. Причина повышенной химической активности наночастиц.
7. Для каких случаев применима модель точечных дефектов?
8. Виды дефектов, образующихся в кристаллах ионных твердых тел.
9. От каких факторов зависит энергия образования точечного дефекта?
10. Что собой представляют точечные дефекты?
11. Каким фактором определяется концентрация внутренних дефектов в твердых телах?
12. Какие дефекты возникают на поверхности кристаллов?
13. Состояние поверхности раздела в кристаллах.
14. В каком случае поверхность раздела является когерентной?
15. Виды погрешности структуры.



16. Типы планарных дефектов, причина взаимодействия иона с заряженным облаком.
17. Фазовые сегрегации в кристаллах.
18. Какую структуру имеют монокристаллиты оксида магния?
19. Причина особой реакционной активности микрофацетированных поверхностей оксида магния.
20. Каким методом были определены пористые паутиноподобные агрегаты, размер? Размер кристаллитов, необходимый для их образования.
21. Гистограмма распределения по размерам пористых агрегатов *AP*-MgO.
22. Механизм начального образования пор в агрегатах *AP*-MgO.
23. Причины, определяющие высокую адсорбционную активность агрегатов *AP*-MgO.
24. Структура агрегатов *AP*-MgO, взаимодействие с кислотой *Lewis* и 2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-оксидом. Структурная формула.
25. Синтез наночастиц оксида титана, фазы, тип кристаллической структуры.
26. Функцией какого аргумента является структура кристалла оксида титана?
27. В каких областях техники наиболее применимы наночастицы оксида титана со структурой анатаза?
28. В каких областях техники наиболее применимы наночастицы оксида титана со структурой рутила?
29. Кристаллическая картина структуры рутила.
30. Влияние добавок ионов кремния на фазовое состояние наночастиц оксида титана при газофазном синтезе.
31. Способ получения нанокристаллического карбида кремния, структура нанокристаллов.
32. Структура и свойства нанокристаллов нитрида кремния в  $\beta$ -форме.
33. Структура и свойства нанокристаллов нитрида кремния в  $\alpha$ -форме.
34. Условия межфазного перехода  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу. Особенности наличия атомов кислорода и углерода в поверхностных слоях.
35. Метод синтеза аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  из  $\text{Si}(\text{NH})_2$ , свойства частиц.
36. Сегнетоэлектрик и антисегнетоэлектрик на основе цирконата титаната свинца. Синтез, свойства.
37. Нанофазные порошки ванадий-циркониевого оксида; синтез, свойства.

## 5. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОМАТЕРИАЛОВ

---

*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 [24]. 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 является характерной величиной 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 [53]. Некоторые изоляционные оксиды и композиции на их основе являются перспективными катализаторами для большого количества важных реакций как результат основности или ки-

слотности 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
1. Дегидратация спиртов	Бутанол → бутен
2. Трещинообразование	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \rightarrow \text{бензол} + \text{пропилен}$
3. Изомеризация олефинов	1-бутен → 2-бутен
4. Изомеризация парафинов	<i>n</i> -октан → изооктан
5. Алкилирование	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5) + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5) + \text{H}_2$
6. 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 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 [54].

## 5.2. Особенности физических свойств наночастиц оксидов материалов

Одним из самых необычных и перспективных свойств наночастиц оксидов металлов, имеющих широкие возможности использования в хи-

мических 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 ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  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 [55].

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 [56], что нанофазные порошки уплотняются с более высокими скоростями, чем это происходит у промышленных (субмикронных) частиц. Медленное уплотнение промышленных об-

разцов 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 рисунке. [56].

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 внутренним областям частиц.

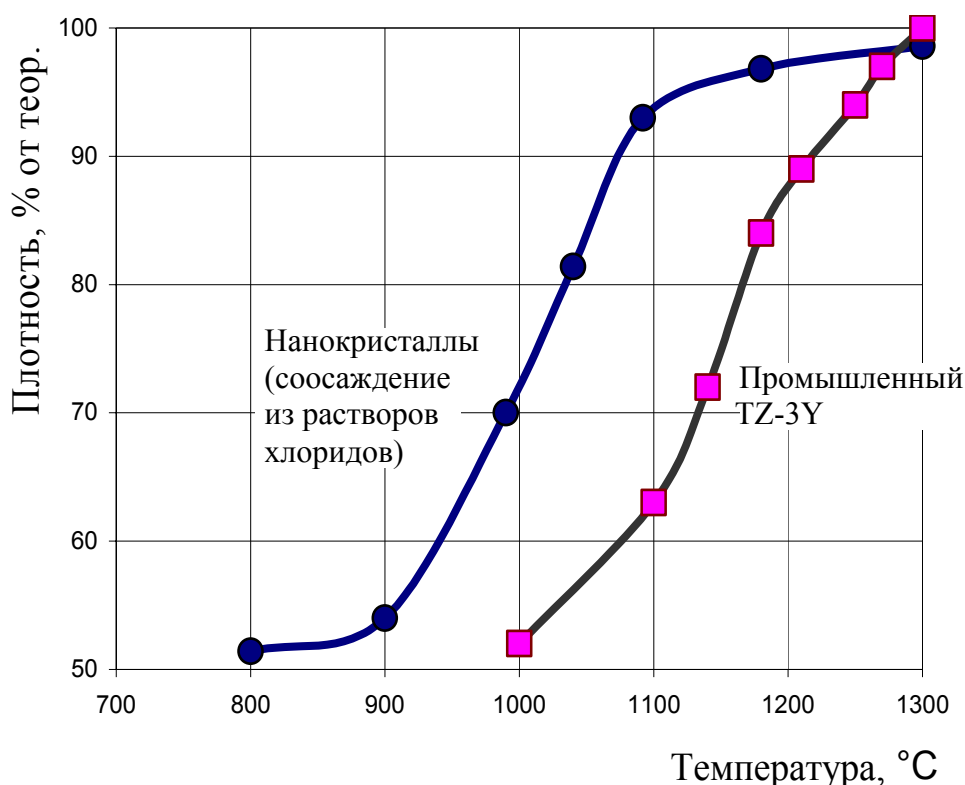
Высокоплотные наноструктурированные керамические системы, включая  $Y_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ , получают альтернативным способом – спеканием с одновременным использованием давления. Применяя при спекании некоторое давление, увеличивают скорость уплотнения, что подавляет скорость роста частиц [57].

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. Ультра-зернистый порошок SiC может спекаться при пониженных температурах и уплотняться без введения каких-либо добавок [47].

*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, что 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 %-ного удлинения. Сходное поведение было позднее продемонстрировано для другой нанофазной керамики, включающей  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $ZnO$  [58].



*Температурная зависимость характера уплотнения нанокристаллического (15 нм) и промышленного (0,17 мкм)  $ZrO_2$ -3 мол.%  $Y_2O_3$*

Все эти исследования показали возможность синтеза сверхпластичных керамических материалов, а также продемонстрировать, что нанокристаллическая керамика может деформироваться при высоких скоростях, низких напряжениях и температурах.

Очень важное следствие явления сверхпластичности в керамике — диффузионное связывание, при котором два керамических образца спрес-

совываются 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 керамике, как результат и повышенной пластической деформации нанокристаллической керамики, и большого количества границ зерен, обеспечивающих диффузионный поток через поверхность раздела [59].

Другими характеристиками керамики, зависящими от размеров зерен, являются *электрические и оптические свойства*. Увеличение электропроводности 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 [60].

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 новых видов керамики с улучшенными характеристиками.

### ***5.3. Перспективы развития технологии наноматериалов***

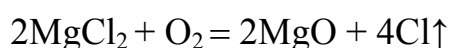
Наноразмерные порошки диоксида кремния и оксида железа производятся промышленностью уже более 50 лет. Также сравнительно давно изготавливаются в значительных количествах многие карбиды, в основном карбид вольфрама. В последнее время в продаже появились и другие нанокристаллические материалы, такие как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и др. [6].

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 [6].

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 [6]. Оказалось, что применение исходных компонентов в виде ультрадисперсных порошков является особенно эффективным 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 примерно  $(0,85T_{пл})$  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 изготовить 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 производится 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 получили высокодефектные дисперсные порошки MgO с размером гранул менее 100 нм. Одновременно в государственном техническом университете (г. Санкт-Петербург) исследовали проблемы получения высокоплотной оксидной керамики. Алюмомагнезиальная керамика является перспективным конструкционным материалом, превосходя 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 изготовления керамики практически без пор использовали исходные порошки, полученные методом соосаждения из насыщенных растворов серноокислых и азотноокислых солей магния и алюминия при обычной температуре. Произведенные 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 с 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. Изготовленная керамика характеризовалась высокой микротвердостью, а величина коэффициента интенсивности напряжений достигала 4,59 МПа/м<sup>0,5</sup>.

В табл. 5.2 приведены современные технические характеристики мировых образцов материалов, а так же дан прогноз на развитие наноматериалов в ближайшее время в нашей стране.

Таблица 5.2

Сравнение технических характеристик материалов

Материал	Технические 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

Материалы	Технические характеристики	
	Мировое состояние	Прогноз разработки в РФ
<p>6. Стекломатериалы для решения экологических проблем и обеспечения пищевой промышленности:</p> <p>а) стеклообразные матрицы для фиксации радионуклеидов (РАО):</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- количество включаемых РАО, %</li> <li>- скорость выноса РАО, г/см<sup>2</sup>·сут</li> <li>- температура жидкой и твердой флюсовки, °С;</li> </ul> <p>б) невозвратные контейнеры для хранения РАО на основе стеклокристаллических материалов:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- емкость с днищем, м<sup>3</sup>.</li> </ul> <p>в) облегченная стеклотара:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- вместимость, л</li> <li>- масса, г</li> <li>- экономия стекломассы на 1 тонну изделий, кг.</li> </ul>	<p>Не более 20 10<sup>6</sup></p> <p>1100</p> <p>Аналога нет</p> <p>0,33 330</p> <p>-</p>	<p>Не менее 30 10<sup>8</sup></p> <p>1000</p> <p>0,3 – 0,9</p> <p>0,33 310</p> <p>120</p>
<p>7. Композиционные материалы для создания защитных покрытий на основе карбида кремния:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- прочность, МПа</li> <li>- трещиностойкость, МПа·м<sup>0,5</sup></li> <li>- допустимая температура эксплуатации, °С</li> </ul>	<p>400 – 600</p> <p>4 – 8</p> <p>не более 1300</p>	<p>Не менее 1000</p> <p>Не менее 15 1600 – 1700</p>
<p>8. Температуроустойчивые стеклокерамические и стеклокристаллические покрытия для химической и пищевой промышленности:</p>		

Продолжение табл. 5.2

Материалы	Технические характеристики	
	мировое состояние	прогноз разработки в РФ
<p>а) гетерогенные покрытия для автоклавов и реакционных камер:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- химическая устойчивость в 20%-ной соляной кислоте, мг/см<sup>2</sup>·сут</li> <li>- сопротивление термоудару, °С</li> <li>- температура формирования на сталь, °С</li> </ul> <p>б) антикоррозионные покрытия на желе-зо, титан, никель:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- температура эксплуатации, °С</li> <li>- время эксплуатации, ч</li> </ul>	<p>0,1</p> <p>120</p> <p>780 – 800</p>	<p>0,05 – 0,1</p> <p>200</p> <p>Не более 780</p>
<p>9. Фильтровальные многофункциональ-ные высококремнеземистые волокна и материалы на их основе для тонкой очи-стки металлов и носителей катализато-ров:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- температура эксплуатации, °С</li> <li>- теплопроводность, Вт/м·°С</li> </ul>	<p>900</p> <p>0,25</p>	<p>1100 – 1200</p> <p>0,15</p>
<p>10. Аморфнокристаллические материалы, получаемые спеканием стекол: биоим-плантаты, костные остеопротезы, на-садки параболических антенн спутнико-вой связи, детекторы теплового излу-чения:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- плотность, т/м<sup>3</sup></li> <li>- пористость, %</li> <li>- коэффициент термического расшире-ния, К<sup>-1</sup>, 10<sup>-7</sup></li> <li>- теплопроводность, Вт/м·°С</li> </ul>	<p>1,5</p> <p>45 – 50</p> <p>140</p> <p>1,0</p>	<p>1,0 – 1,2</p> <p>Не более 40</p> <p>90 – 120</p> <p>0,6 – 0,8</p>

Материал	Технические характеристики	
	Мировое состояние	Прогноз разработки в РФ
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 века 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. 5.3).

Таблица 5.3.

Новые научные направления и технологии XXI века

Новые научные направления и технологии	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, а также многофункциональных микропроцессоров	Развитие новых отраслей промышленности, в том числе производства бытовых приборов
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

#### **5.4. Контрольные вопросы**

1. Чем обусловлена необычность свойств изделий и материалов, полученных из наночастиц?
2. Что представляют собой изоляционные оксиды?
3. Некоторые виды реакций, проходящих в изоляционных оксидах.
4. Какие оксиды проявляют на поверхности основные свойства, а какие – кислотные?
5. Движущие силы кислотно-основного характера поведения реакционных поверхностей оксидов металлов.
6. В каком случае возрастает процент координационно-ненасыщенных ионов на углах и кромках кристаллитов?
7. В каких размерных системах интенсивно проявляются эффекты химии поверхности?
8. Адсорбционные свойства наночастиц.
9. Оксиды каких металлов наиболее перспективны для использования в качестве реакционных материалов?
10. Чем обусловлены особенности физических свойств нанооксидной керамики?
11. Характер уплотнения нанофазных порошков.
12. Механизм уплотнения нанофазных порошков.
13. Способность нанофазных порошков к компактированию.
14. Влияние спекания на механические свойства изделий, полученных из нанопорошков.
15. Влияние размера частиц на скорость уплотнения порошков при спекании.
16. В каком случае для получения равноплотных спеченных порошков требуется более низкая температура спекания?
17. Недостатки быстрого уплотнения при спекании.
18. Методы устранения трещинообразования при спекании порошков.
19. Чему способствует использование метода спекания с одновременным применением давления?
20. Какие добавки способствуют процессу уплотнения при спекании?
21. Температурные зависимости характера уплотнения нанокристаллического и промышленного оксидов циркония.
22. Явления сверхпластичности и гибкости керамических материалов.
23. Теоретические и экспериментальные предпосылки создания сверхпластичных керамических материалов.

24. На каких керамических системах получили 100%-ное удлинение при растяжении?
25. Сущность диффузионного связывания для обеспечения сверхпластичности керамики.
26. Особенности электрических свойств нанокерамики.
27. Особенности оптических свойств нанопорошка оксида титана.
28. Какие нанопорошки производят в настоящее время в промышленных объемах?
29. Какой размер имеют ультрадисперсные частицы, применяемые для производства монокристаллических керамических деталей с повышенными механическими свойствами?
30. Карбид какого металла применяется для производства режущего инструмента и износостойких деталей?
31. Что производят методами плазменного синтеза наночастиц тугоплавких оксидов?
32. В каком случае размерные эффекты частиц наиболее интенсивно влияют на отдельные свойства материалов?
33. Плазменный способ получения чистых ультрадисперсных тугоплавких оксидов.
34. Химическая реакция при плазмохимическом синтезе тугоплавких оксидов.
35. Особенности алюмомагнезиальной керамики.
36. Способ получения высокоплотной алюмомагнезиальной керамики из нанопорошков.
37. Особенности образования шпинельной фазы алюмомагнезиальной керамики.
38. Свойства трансформационно-упрочненной керамики.
39. Конструкционные материалы, армированные дискретными волокнами.
40. Конструкционные материалы, армированные непрерывными волокнами.
41. Конструкционные материалы на основе нитрида и карбида кремния.
42. Материалы на основе ультрадисперсной керамики.
43. Стекломатериалы для решения экологических задач и обеспечения пищевой промышленности.
44. Композиционные материалы и защитные покрытия в системе карбид кремния-углерод.



45. Температурустойчивые стеклокерамические и стеклокристаллические покрытия для химической и пищевой промышленности.
46. Высококремнеземистые волокна и материалы на их основе.
47. Ресурсосберегающие стеклообразные пеноматериалы.
48. Стеклообразные и ситалловые оптически прозрачные материалы.
49. Новые научные направления и технологии XXI века.

## **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Беляков, А. В. Химические методы получения керамических порошков: учеб. Пособие / А. В. Беляков. – М.: РГХТУ, 2001. – 32 с. – ISBN 5-7237-02272-6.
2. Беляков, А. В. Методы получения неорганических неметаллических наночастиц: учеб. Пособие / Беляков А. В. – М.: РГХТУ, 2003. – 80 с. – ISBN 5-7237-0409-5.
3. Khaleel A, Richards R. // *Ceramics, Nanoscale Materials in Chemistry*. – New York, 2001.
4. Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее: тр. междунар. науч.-практ. конф. В 2 т. Т.2. Секция керамики и огнеупоров / Под общ. Ред. Акад. РАН П.Д. Саркисова П.Д. – М.: РХТУ, 2003. – 99 с.
5. Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее: тр. междунар. науч.-практ. конф. В 2 т. Т.1. Пленарные доклады / Под общ. ред. акад. РАН Саркисова П.Д. – М.: РХТУ, 2003. – 102 с.
6. Проблемы ультрадисперсного состояния: тез. докл. науч.-практ. конф. – СПб, 2000. – 92 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. Granqvist C.G., Burhman R.A. // *J. Appl. Phys.*, 1976. – Vol. 47. – P. 2200.
9. Ichinose N. // *Superfine Particle Technology*, 1992.
10. Uyeda R. // *J. Cryst. Growth*, 1974. – Vol. 24. – P. 69.
11. KAlto C., Fujita K., Shibahara H., Shiojiri M. // *J. Phys.*, 1977. – Vol. 16. – P. 697.

12. Hahn H., Aberback R.S. // *J. Appl. Phys. Lett.*, 1990. – Vol. 67. – P. 1113.
13. Mayo M.J., Siegel R.W., Narayanasamy A., Nix W.D. // *J. Mater. Res.*, 1990.– Vol. 5. – P. 1073.
14. Cow G.M., Gonsales K.E. // *Nanotechnology*, 1996. – P. 79-99.
15. Edelstein A.S., Cammarato R.S. // *Nanoparticles*, 1996. – P. 13-54.
16. Selvaduray G. // *Mater. Sci. Technol.*, 1993. – Vol. 9.– P. 463-473.
17. Okada T. // *J. Eur. Ceramic. Soc.*, 2000.– Vol. 20.– P. 783-787.
18. Yang W. // *J. Mater. Synt. and Proces.*, 2002. – Vol. 6, 10. – P. 1416-1418.
19. Qiu Y. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003. – Vol. 86, 7. – P. 1214-1216.
20. Panchula M.L. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003. – Vol. 86, 7. – P. 1114-1120.
21. Kodas T.T. // *Adv. Mater.*, 1986. – Vol. 6. – P. 180.
22. Skanadan G., Chen Y.-J., Glumac N., Kear B.N. // *Nanostruct. Mater.*, 1999. – Vol. 11(2). – P. 149.
23. Singhal A., Skandan G., Wang A., Glumac N., Kear B., Hunt R.D. // *Nanostruct. Mater.*, 1999. – Vol. 11(4). – P. 545.
24. Itoh H., Utampanya S., Stark J.V., Klabunde K.J., Schlup J.R. // *Chem. Mater.*, 1993. – Vol. 5. – P. 71.
25. Palkar V.R. // *Nanostruct. Mater.*, 1999. – Vol. 11(3). – P. 369.
26. Interrante L.V., Hampden-Smith M.J. // *Chemistry of Advanced Materials: An Overview*, Wiley-VCH, New York, 1998.
27. Barringer E.A., Bowen H.K. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982. – Vol. 65. – P. 199.
28. White D.A., Oleff S.M., Fox J.R. // *Adv. Ceram. Mater.*, 1987. – Vol. 2 (1). – P. 53.
29. Herrig H., Hempelmann R. // *J. Mater. Lett.*, 1996.– Vol. 27. – P. 287.
30. Rosano H.L., Claussen M. *Microemulsion Systems*. New York, 1987.
31. Bruch Ch., Kruger J.K., Unruh H.G. // *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 1997.– Vol. 101 (11). – P. 1761.
32. Gao L., Wang H.Z., Hong J.S., Miyamoto H., Miyamoto K., Nishikawa Y., Torre S.D.D.L. // *Nanostruct. Mater.*, 1999. – Vol. 11(1). – P. 43.
33. Ding J., Tsuzuki T., McCormick P.G. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996. – Vol. 79. – P. 2958.
34. Xio T.D., Gonsalves K.E., Strutt P.R. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993. – Vol. 76. – P. 987.

35. Mazdiasni K.S., Cooke C.M. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1973. – Vol. 56. – P. 628.
36. Gonsalves K.E., Strutt P.R., Xio T.D., Klemens P.G. // *Mater. Sci.*, 1992. – Vol. 27. – P. 3231.
37. Maticazzi P., Basset D., Mianni F. // *Nanostruct. Mater.*, 1993. – Vol. 2(3). – P. 217-270.
38. Ding J., Miao W.F., McCormick P.G., Street R. // *Appl. Phys. Lett.*, 1995. – Vol. 67. – P. 3804.
39. Ding J., Tsuzuki T., McCormick P.G. // *Nanostruct. Mater.*, 1997. – Vol. 8(1). – P. 75.
40. Ляхов Н.З. Получение нанокристаллического порошка – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Web. Url: <http://www.solid.nsc.ru>.
41. Rao C.N.R., Raveau B. // *Transition Metal Oxides, Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides*, 2d edition, Wiley-VCH, New-York, 1998. – P. 4.
42. Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H. // *Inorganic Chemistry*, New-York, 1990.
43. Richards R., Li W., Decker S., Davidson C., Koper O., ZAlkovski V., Volodin A., Ricker T., Klabunde K.J. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000. – Vol. 122 (20). – P. 4921.
44. Skanadan G., Chen Y.-J., Glumac N., Kear B.H. // *Nanostruct. Mater.*, 1999. – Vol. 11(2). – P. 149.
45. Zhu W., Pratsinis S.E. // *Nanotechnology*, 1996. – Chapier 4. – P. 64.
46. Tartaj P., Reece M., Moya J.S. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998. – Vol. 81 (2). – P. 389-394.
47. Kijima K., Noguchi H., Konichi M. // *Mater. Sci.*, 1989. – Vol. 24. – P. 2929.
48. Lange H., Wotting G., Winter G. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991. – Vol. 30. – P. 1579.
49. Andrievski R.A. // *Nanotechnology, Particulate Nanostructured Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and TiN*, 1996. – P. 294-301.
50. Mazdiasni K.S., Cooks C.M. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1973. – Vol. 56. – P. 628.
51. Das R.N., Pramanik P. // *Nanostruct. Mater.*, 1998. – Vol. 10(8). – P. 1371-1377.
52. Rouanet A., Pichelin G., Roucau C., Snoeck E., Monty C. // *Nano-phase materials*, 1994. – P. 85-88.

53. Philipp R., Omata K., Aoki A., Fujimoto K. // J. Catal., 1992. – Vol. 134. – P. 422.
54. Mayo M.J., SClidensticker J.R., Hague D.C., Carim A.H. // Nanostruct. Mater., 1999.– Vol. 11(2). – P. 271.
55. Klabunde K.J., Khaleel A., Park D. // High Temp. Mater. SCl., 1995.– Vol. 33. – P. 99.
56. Edelstein A.S., Cammarato. // NanopartiCles: Synthesis, Properties and Applications, Philadelphia, 1996. – P. 170.
57. Hahn H., Averbach R.S. // Mater. Res. Soc. Symp., 1991.– Vol. 206. – P. 561.
58. WakAl F., Kato H. // Adv. Ceram. Mater., 1988.– Vol. 3. – P. 71.
59. Cross T.H., Mayo M.J. // Nanostruct. Mater., 1994.– Vol. 3. – P. 163.
60. Gleiter H. // Nanostruct. Mater., 1995.– Vol. 6. – P. 3.

Учебное издание

ХРИСТОФОРОВ Александр Иванович  
СЫСОЕВ Эдуард Павлович  
ХРИСТОФОРОВА Ирина Александровна

НАНОКЕРАМИКА

Учебное пособие

Редактор Р.С. Кузина  
Корректор В.В. Гурова  
Компьютерная верстка И.А. Христофорова, Е.Г. Радченко

ЛР № 020275. Подписано в печать 23.01.05.

Формат 60x84/16. Бумага для множит. техники. Гарнитура Таймс.  
Печать на ризографе. Усл. печ. л. 7.90. Уч.-изд. л. 7.93. Тираж 150 экз.

Заказ

Редакционно-издательский комплекс  
Владимирского государственного университета.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.