

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



Институт физики высоких технологий
Кафедра общей и неорганической химии

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ
Курс лекций

В рамках магистерской программы
«МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ,
ИХ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА»

Лектор:
к.т.н. Толбанова Л.О.

Утверждено:
зав. каф. ОНХ ИФВТ
д.ф.-м.н., проф. А. П. Ильин

Томск, 2010 г.

Содержание

Введение	5
А. ДИСПЕРГАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ	6
1. Механическое дробление	6
2. Диспергирование макроскопических частиц в растворах	8
3. Механохимический синтез нанокомпозитов и наночастиц.....	9
4. Метод разложения	16
Б. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ	17
1. Растворные методы	17
1.1. Методы, основанные на различных вариантах смешения исходных компонентов	17
1.1.1. Методы химического осаждения (соосаждения)	17
1.1.2. Золь – гель метод.....	20
1.1.3. Гидротермальный метод	25
1.1.4. Метод комплексонатной гомогенизации	27
1.1.5. Метод замены растворителя	30
1.1.6. Синтез под действием микроволнового излучения	30
1.1.7. Метод быстрого термического разложения прекурсоров в растворе (RTDS).....	32
1.2. Методы, основанные на различных вариантах удаления растворителя	33
1.2.1. Распылительная сушка	33
1.2.2. Метод быстрого расширения сверхкритических флюидных растворов (RESS)	34
1.2.3. Криохимический метод	37
1.3. Метод сжигания	37
1.3.1. Глицин-нитратный метод	38
1.3.2. Метод Печини	40
1.3.3. Целлюлозная (тканевая, бумажная) технология.....	43
1.3.4. Пиролиз полимерно-солевых пленок	47

2. Конденсация из газовой фазы	51
2.1. Методы химической конденсации	51
2.1.1. Плазмохимический метод	51
2.1.1.1. <i>Переработка газообразных соединений в плазме</i>	<i>52</i>
2.1.1.2. <i>Переработка капельно-жидкого сырья</i>	<i>54</i>
2.1.1.3. <i>Переработка твердых частиц, взвешенных в потоке плазмы</i>	<i>57</i>
2.1.2. Метод гидролиза в пламени	59
2.1.3. Метод импульсного лазерного испарения	59
2.2. Методы физической конденсации	60
2.2.1. Метод молекулярных пучков	61
2.2.2. Аэрозольный метод	61
2.2.3. Метод криоконденсации	62
2.2.4. Электровзрыв металлических проволок	63
В. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН	65
Г. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ ИЗ ПОЛЫХ ЧАСТИЦ	68
Заключение	74
Литература	77

Введение

В последнее время значительное внимание уделяется нанокристаллическим материалам, что вызвано, как минимум, двумя причинами. Во-первых, уменьшение размера кристаллитов – традиционный способ улучшения таких свойств материала, как каталитическая активность, активность в твердофазных реакциях, процессах спекания. Вторая причина – проявление веществом в нанокристаллическом состоянии особых свойств (магнитных, оптических и др.), не характерных для объемных материалов и обусловленных проявлением квантовых эффектов. Поэтому получение и исследование нанокристаллических материалов является важным этапом в создании техники нового поколения.

В соответствии с принятой классификацией, к числу «наноразмерных» относят объекты, имеющие «наноразмер», хотя бы в одном направлении – кристаллы, пленки, трубки.

Данная работа посвящена методикам синтеза именно нанопорошков. Проблемы, связанные с эволюцией их топологии и свойств, проявляющиеся при превращении порошка в компактный материал, тем более с изменением функциональных свойств, намеренно опущены, поскольку далеко выходят за рамки данного пособия и требуют отдельного систематического изложения.

Разработанные к настоящему времени методы получения нанопорошков весьма разнообразны. В литературе приводится около десятка классификаций этих методов по разным физическим и химическим принципам.

Например, существует классификация методов по принципу изменения размера частиц в ходе синтеза:

- *диспергационные* методы (основаны на диспергировании исходных материалов).

Альтернативой является противоположный подход -

- **конденсационные** методы (основаны на получении наночастиц из систем, в которых вещества диспергированы на молекулярном (атомном) уровне).

Не менее продуктивной и логичной является классификация методов по **агрегатному состоянию** исходных веществ:

- газофазные
- жидкофазные
- твердофазные.

В настоящей работе мы будем использовать, в качестве основной, классификацию *по принципу изменения размера частиц в ходе синтеза*.

А. ДИСПЕРГАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

1. Механическое дробление

Механическое воздействие приводит к появлению упругих напряжений в кристалле. Вследствие анизотропии кристаллической решетки, особенностей электронных и ионных свойств, различия в природе и энергии химических связей в структуре, релаксация упругих напряжений может осуществляться по различным механизмам. Такими механизмами могут быть колебательное возбуждение, электронное возбуждение и изменение степени ионности химических связей, разрыв связей, перегруппировки атомов, миграция атомов и ионов. Варьируя интенсивность и характер подводимых к твердому телу механических воздействий можно контролировать свойства материалов, полученных механической активацией.

Одним из наиболее часто встречающихся эффектов, сопровождающих механическую активацию кристаллов, является разрушение макрокристаллов и макрокристаллитов, приводящее к измельчению частиц вещества.

Разрушению предшествуют процессы накопления, взаимодействия и концентрирования дефектов, образование трещин и их распространение по кристаллу. Однако прямое механическое измельчение твердого тела далеко не всегда позволяет получить наночастицы, так как механическая активация

приводит к ускорению процессов массопереноса за счет образования метастабильных дефектов, что инициирует сброс избыточной поверхностной энергии. Кроме того, часть запасенной упругой энергии переходит в тепло и температура в зоне удара может заметно повышаться. Все это благоприятствует протеканию процессов рекристаллизации вещества и залечивания дефектов, что препятствует измельчению.

Метод механического дробления хорошо отработан для получения нанопорошков металлов и сплавов. Помол оксидных материалов также позволяет получить порошки с размером частиц десятки-сотни нм. Для получения более мелких частиц этих веществ используют другие методы.

Для помола используются шаровые, вибрационные, планетарные и другие мельницы. При совместном помоле порошков возможно образование механических сплавов (эффект механохимического сплавления компонент, несмешивающихся в равновесных условиях). Размер частиц зависит от температуры плавления металла и времени помола (от нескольких часов до нескольких суток). Чем больше температура плавления металла и больше время помола, тем меньший размер частиц может быть достигнут. Например, при одинаковых условиях помола минимальный размер частиц алюминия (температура плавления 660°C) составил 20 нм, а вольфрама (температура плавления 3395°C) – 6 нм.

Особенно мелкие частицы получаются при помоле металлических порошков в среде жидкого азота или аргона (криопомол). Это связано с увеличением хрупкости металлов при понижении температуры. Нанопорошки, полученные в среде жидкого азота, покрыты тонкой поверхностной оксидно-нитридной пленкой, вследствие чего они обладают повышенной стойкостью к спеканию и сохраняют размер частиц при нагревании до $900\text{-}950^{\circ}\text{C}$.

Недостатком этого метода является загрязнение порошка материалом мелющих тел, длительность процесса и большая энергоемкость. Кроме того,

в ходе помола возможно также образование неравновесных (γ -, δ -) и аморфных фаз, как это было обнаружено при помоле α -Al₂O₃.

2. Ультразвуковое диспергирование макроскопических частиц в растворах

Механическое диспергирование для получения наночастиц не получило достаточно широкого распространения из-за очень высокой энергоемкости.

Наночастицы можно получить путем ультразвукового измельчения веществ, переведенных в состояние коллоидных растворов. Этот метод особенно эффективен для веществ слоистого строения.

Более того, для веществ слоистого строения возможно самопроизвольное диспергирование твердых тел в жидкой фазе. Слоистые вещества, например, MoS₂ характеризуются слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между отдельными слоями Mo-S-Mo. Поэтому молекулы растворителя, проникая между слоями вещества, увеличивают межслоевое расстояние, взаимодействие между слоями ослабевает и под действием тепловых колебаний становится возможным отрыв наночастиц от поверхности макрофазы. Так, обнаружено, что дисульфиды молибдена и вольфрама диспергируют в ацетонитриле с образованием бислойных частиц нанометрового размера.

Ультразвуковая обработка дисперсной системы с крупными частицами твердого вещества также может приводить к образованию наночастиц. Таким способом получены наночастицы MoS₂, WS₂, PbI₂ и α -Fe₂O₃. Нанокристаллы слоистого вещества PbI₂ имеют дискообразную форму с дискретными «магическими» размерами диска. Предполагается, что для устойчивая наночастица PbI₂ минимального размера, представляет собой наименьший кристаллит, сохраняющий гексагональную симметрию макроскопического кристалла. Такой кристаллит состоит из двух слоев иода по семь атомов и двух слоев свинца. Аналогичную форму имеют и нанокристаллы MoS₂.

3. Механохимический синтез нанокompозитов и наночастиц

Наиболее высокой эффективностью и экологической чистотой обладают “сухие” технологии, не требующие вообще (или минимизирующие использование) растворителей для проведения химических реакций. Механохимические процессы отвечают этим требованиям.

Эти процессы основаны на механической активации твердофазных реакций, протекающих в ходе помола в шаровых или планетарных мельницах. Важно, что подводимая механическая энергия, нередко индуцирует химическое взаимодействие.

Для оптимизации условий механической активации необходимо учитывать целый ряд факторов, так как механизм механохимической реакции включает множество стадий (начальной деформации кристаллических структур реагентов, образования, накопления и взаимодействия точечных и линейных дефектов, диспергирования вещества на блоки, образования промежуточных метастабильных состояний на контакте фаз, химической гомогенизации продукта и последующей релаксации до термодинамически равновесного состояния). Наиболее основательно указанные выше процессы изучены в металлических системах, где механохимические реакции проходят достаточно легко. Однако результаты, полученные в последние годы, указывают на то, что не менее перспективными для изучения механохимических процессов являются ионные и молекулярные кристаллы. На границах ионных кристаллов существуют двойные электрические слои, заряд и потенциал которых оказывает существенное влияние на протекание межфазного взаимодействия. В молекулярных кристаллах имеется широкий набор химических связей, отличных по природе, направленности и энергетике, каждый из видов которых характеризуется специфическим откликом на механическое воздействие. Варьируя тип и местоположение функциональных групп в молекуле, можно целенаправленно воздействовать на механизм протекания механохимических реакции, что очень важно для синтеза новых материалов.

Механохимические процессы идут при относительно низких температурах, когда формирование совершенной кристаллической структуры затруднено, поэтому использование механохимии для синтеза метастабильных состояний, в частности наночастиц и нанокомпозитов, представляет большой интерес. В последние годы механохимические методы получения нанокристаллических материалов получили большое развитие. Не менее важно понимание фундаментальных проблем формирования, релаксации и стабилизации метастабильных состояний в процессе механической активации.

Как отмечалось ранее, прямое механическое измельчение твердого тела, как правило, не позволяет получить наночастицы, так как механическая активация приводит к ускорению процессов массопереноса за счет образования метастабильных дефектов. Кроме того, часть запасенной упругой энергии переходит в тепло и температура в зоне удара может заметно повышаться. Все это благоприятствует протеканию процессов рекристаллизации вещества и залечивания дефектов, препятствующих дальнейшему измельчению.

В этом аспекте, более перспективными для получения наночастиц являются процессы механической активации гетерогенных смесей. На первой стадии активации вещество, обладающее большей твердостью (и поверхностной энергией), действует в качестве измельчителя, что интенсифицирует процесс измельчения более мягкого компонента. На более глубоких стадиях может произойти более глубокое диспергирование, причиной которого может стать межфазное поверхностное взаимодействие между компонентами: мягкий компонент будет играть роль поверхностно-активного вещества и способствовать измельчению более жесткого компонента за счет эффекта Ребиндера.

Поэтому наиболее эффективным методом получения нанокомпозитов являются механохимические реакции в гетерогенных смесях. В этом случае наночастицы новой фазы образуются на контакте реагирующих фаз или в

результате распада метастабильных состояний, полученных при механической активации смеси. Уникальной особенностью механохимических процессов является возможность так называемого деформационного смешивания (или механического сплавления) компонентов смеси, т.е. перемешивания исходных компонентов на атомном уровне. Деформационное смешивание происходит при низких температурах, когда диффузионные процессы и другие релаксационные заторможены, что позволяет стабилизировать различные метастабильные промежуточные продукты, в том числе наноразмерные частицы.

Механохимический синтез нанокомпозитов в металлических системах известен и достаточно хорошо изучен.

Основные типы механохимических реакций, с помощью которых можно получить нанокомпозиты (чаще всего в металлических системах) вкратце сводятся к следующим:

1. Обычная механическая обработка композита, приводящая к переходу одного из компонентов в нанокристаллическое состояние



Это самый простой и распространенный способ получения нанокомпозитов при воздействии на смеси твердых веществ мощными механическими импульсами. Если один из компонентов твердый, а другой – мягкий, то по ходу механической обработки будет происходить измельчение одного из них и деформация другого. В итоге может быть получен композит, состоящий из пластинок мягкого компонента, толщина которых может не превышать несколько нанометров, разделенных наночастицами более крупного компонента. Такие нанокомпозиты были получены, например, в бинарных металлических системах Cr-Fe. С помощью механической обработки смеси меди и хрома бы получен механический сплав состава $Cu_{30}Cr_{170}$. Исследования сплава методами дифференциальной сканирующей калориметрии и синхротронного излучения, показали, что сплав

представляет собой не твердый раствор меди в хrome, а нанокompозит, в котором наночастицы меди находятся в метастабильной объемно-центрированной фазе (оболочечно-ядерная структура). Механической обработкой смеси Cu-Co (20:80 ат. %) удается получить нанокompозит, содержащий наноразмерные частицы кобальта. Детальные структурные исследования нанокompозита методом ионной полевой микроскопии показали, что наряду с отдельными наночастицами кобальта размером 15 нм в образце присутствуют металлические кластеры Co размером 1-3 нм, включенные в матрицу меди.

2. Переход аморфной фазы в нанокристалл за счет релаксации части накопленной при наклепе энергии, например, получение нанокompозитов из аморфных сплавов на основе Fe и Al:

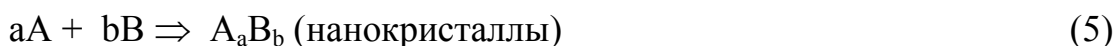


Примером таких процессов могут служить превращения аморфных сплавов состава Fe-Si-B в нанокристаллы при их механической обработке. Было показано, что этот процесс может быть как ускорен добавками (добавки кобальта), так и замедлен (добавка никеля). Добавка ниобия может вообще затормозить этот переход и сохранить аморфный сплав во время обработки. Часто, если обработка проводится на воздухе, образованию нанокompозита благоприятствует образование на поверхности металла оксидной пленки.

3. Распад соединения, как правило, интерметаллида, с выделением одного из элементов в виде наночастиц:



4. Более сложные механохимические реакции:



Например, механической обработкой смесей различных металлов с графитом, кремнием и оловом могут быть получены наночастицы карбидов, силицидов и станнидов.

Другим вариантом получения нанокompозитов являются механохимические твердофазные реакции замещения и обмена. В качестве примеров таких реакций можно привести взаимодействие нитрида железа с металлическим алюминием или кремнием, и реакцию карбида железа с хромом:



При гидрировании интерметаллида $\text{Pr}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ образуются наночастицы Cu и Co с размерами 10-20 нм, окруженные продуктами гидрирования $\text{Pr}(\text{Co}_{1-y}\text{Cu}_y)_5\text{H}_x$ и PrH_2 .

Если требуется получить не нанокompозит, а один из его компонентов в виде наночастиц, то используются другие, специальные приемы. В качестве примера приведем один из них.

Наночастицы никель-цинкового феррита (ZnFe_2O_4) можно получить путем длительной (200 ч) обработки смеси феррита с кварцем. Таким образом, были получены частицы феррита размером от 8 до 50 нм. Для того чтобы отделить от металлов непрореагировавший кварц и другие компоненты, смесь обрабатывают 2М раствором HClO_4 в течение 1 час. Такая обработка приводит к зарядению поверхности феррита, в то время, как остальные частицы остаются незаряженными, что и используется для разделения. Ферритовые частицы образуют золь, который может быть разрушен при контролируемом изменении pH.

Интересный и эффективный метод получения и выделения наночастиц из механокомпозита был предложен недавно Мак-Кормиком. Для получения наночастиц были использованы различные обменные твердофазные реакции, подобранные с таким расчетом, чтобы образующиеся в результате твердофазного взаимодействия побочные продукты легко растворялись в обычных химических растворителях, а наночастицы, - целевой продукт, был

бы нерастворимым. Если, например, предполагается получить наночастицы сульфида цинка, то используется твердофазная механохимическая реакция



Образующиеся частицы ZnS представляют собой агрегаты размером 500 нм, каждый из которых состоит из частиц размером порядка 10-12 нм. Если исходную смесь разбавить продуктом реакции – хлоридом кальция, то образование агрегатов можно предотвратить и целевой продукт ZnS образуется в виде изолированных частиц размером 7-9 нм. Удаление хлорида кальция из смеси продуктов производится с помощью его селективного растворения в метаноле с последующим центрифугированием сульфида цинка. Подобным образом производится синтез частиц сульфида кадмия: для этого проводят реакцию взаимодействия хлорида кадмия и сульфида натрия



Как и в случае сульфида цинка, исходную смесь предварительно разбавляют хлоридом натрия в 16 раз по отношению к стехиометрическому количеству. Образующиеся после механической обработки в течение одного часа частицы CdS отделяют от NaCl промыванием водой. С помощью указанного метода были получены частицы CdS размером 4-8 нм.

Известны реакции механохимического восстановления оксидов. Недавно было обнаружено, что если в качестве восстанавливаемого вещества взять не оксид, а пероксид, то механохимическое восстановление может перейти в режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Проводя реакцию не в режиме горения, как это обычно бывает в СВС, а в режиме, который можно было бы назвать режимом “тления” путем изменения режима обработки смеси, или, разбавляя смесь инертным разбавителем, можно получить продукт реакции в виде наночастиц размером 40-50 нм. Таким образом, путем взаимодействия BaO₂ с соответствующими металлами были получены алюминат и станнат бария.

Примером механохимического синтеза сложных оксидов из простых может служить получение наночастиц феррита цинка при обработке смеси

оксида цинка и оксида железа. Однако, полученные механосинтезом наночастицы при нагревании быстро переходят в стабильные крупные кристаллы феррита. Поэтому при проведении механохимического синтеза наноматериалов следует уделить должное внимание оптимизации условий механической обработки.

В литературе описан специальный случай механической активации топохимической реакции. Обнаружено, что интеркалирование солей лития из раствора в гиббсит приводит к возникновению напряжений в его кристаллической решетке. Эти напряжения носят характер расклинивающего действия, увеличивающего расстояние между слоями, что приводит к улучшению условий для последующей интеркаляции. В результате релаксации механических напряжений может происходить образование дефектов кристалла, что также приводит к повышению реакционной способности гиббсита $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, увеличению скорости и полноты реагирования. Это обстоятельство может быть использовано для проведения различных химических реакций в межслоевом пространстве. Особенностью таких реакций является возможность кристаллографического контроля ориентации реагирующих молекул друг относительно друга, расстояния между молекулами, и их подвижности. Получение нано-частиц более сложного состава можно провести за счет реагентов, интеркалированных в межслоевое пространство. При этом возможны разные варианты:

- образование наночастиц за счет реакции, когда оба реагента находятся в межслоевом пространстве;

- второй реагент, например, кислород в реакциях окисления, поступает в систему извне, окисляя восстановитель, находящийся в интеркаляционном пространстве.

Образующиеся при этом наночастицы могут в одном случае оставаться в межслоевом пространстве, как это имеет место, например, при образовании $[\text{MnO}_x(\text{OH})_4]^{4-2x-y}$ при взаимодействии интеркалированных ионов перманганата и ненасыщенных органических кислот. В другом случае

продукты могут быть выделяться в отдельную фазу с разрушением слоистой структуры, как это имеет место при термическом разложении интеркалированных в гидраргиллитовую (типа гиббсита) $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, структуру комплексных соединений.

4. Метод разложения

Нанопорошки простых оксидов можно получить таким простым способом как разложение термически нестойких солей (нитратов, сульфатов, ацетатов, оксалатов) и гидроксидов. При разложении этих веществ выделяются газообразные продукты, что приводит к диспергированию твердого продукта реакции. Как правило, чем ниже температура проведения процесса, тем мельче частицы образующегося оксида. Поэтому наиболее мелкодисперсные оксиды получаются при разложении гидроксидов, т.к. температура их разложения, в ряде случаев, обычно ниже, чем солей.

Например, как следует из литературных источников, самые мелкие частицы оксида никеля (5 нм) получаются при разложении гидроксида никеля при температуре 220°C . При разложении нитрата при 350°C образуется порошок с размером зерен 40 нм, а при разложении ацетата при 375°C – порошок NiO со средним размером частиц 23 нм, рис.1

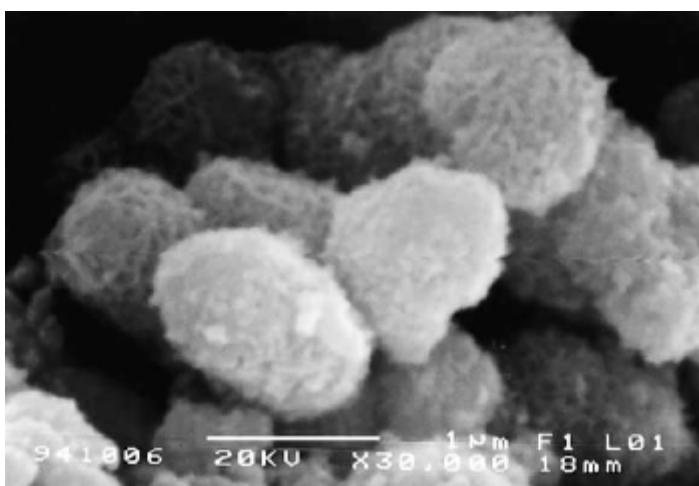


Рис.1. РЭМ-изображение порошка NiO, полученного разложением нитрата никеля.

Таким образом, этот простой метод, не требующий никакого оборудования, кроме печи, позволяет получать нанопорошки простых оксидов с размером (однако трудно контролируемым) частиц порядка единиц-десятков нанометров.

Б. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Конденсационные методы основаны на получении наночастиц из систем, в которых вещества уже диспергированы на атомном или молекулярном уровне, т.е. из растворов и газовой фазы.

1. Растворные методы

Химические методы на основе растворных технологий являются трехстадийными: (i) приготовление прекурсора – (ii) обезвоживание – (iii) отжиг.

Описанные в литературе методы в соответствии с вышеприведенными стадиями можно разбить на следующие группы:

- (1) методы, основанные на различных вариантах смешения исходных компонентов;
- (2) методы, основанные на различных вариантах удаления растворителя;
- (3) методы сжигания.

1.1. Методы, основанные на различных вариантах смешения исходных компонентов

1.1.1. Методы химического осаждения (соосаждения)

Методы химического осаждения заключаются в совместном осаждении (соосаждении) компонентов продукта из раствора в виде нерастворимых солей или гидроксидов. Наиболее распространены три типа химического осаждения – гидроксидный, оксалатный и карбонатный методы.

Для осаждения гидроксидов в качестве исходных реагентов используются нитраты или ацетаты, а в качестве осадителя – растворы аммиака или щелочи.

Для осаждения оксалатов в качестве исходных реагентов используются нитраты или ацетаты, а в качестве осадителей – смеси щавелевая кислота – аммиак, щавелевая кислота – триэтиламин, либо избыток насыщенного раствора оксалата аммония при фиксированной кислотности раствора, либо водный раствор диметилноксалата.

Осаждение карбонатов аналогично оксалатам. В качестве осадителя при осаждении карбонатных солей используются избыток гидрокарбоната аммония, избыток карбоната натрия либо карбонат тетраметиламмония. Осаждение проводят при $\text{pH} > 8$, создаваемом добавлением раствора аммиака или гидроксида натрия. Однако приходится уделять особое внимание стадии промывки осадка, поскольку примеси щелочных металлов могут изменять свойства получаемых материалов.

Пример синтеза сложного оксида этим методом, описанный в литературе, – получение $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

В качестве исходных веществ использовали гексагидрат нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оксид ниобия Nb_2O_5 и гидроксид натрия.

Nb_2O_5 растворяли в минимальном количестве плавиковой кислоты (HF) при нагревании, после чего раствор охлаждали до комнатной температуры. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде. Затем растворы смешивали в необходимых соотношениях и добавляли водный раствор щелочи до $\text{pH} = 12$, при котором обеспечивалось полное осаждение гидроксидов. После фильтрования раствор промывали водой несколько раз и высушивали в печи при 100°C в течение 12 часов. Полученный гидроксидный прекурсор (предшественник) отжигали при 750°C в течение 6 часов, в результате чего образовывался твердый продукт – $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ со средним размером зерен 150 нм, рис. 2.

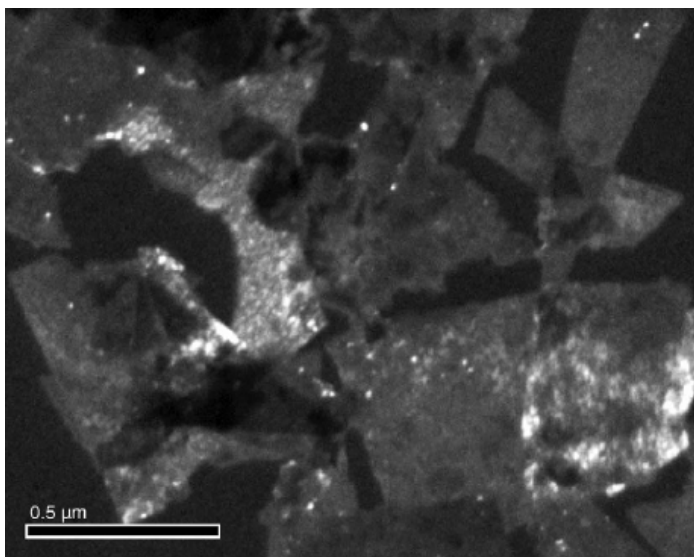


Рис. 2. ПЭМ- изображение $Mg_4Nb_2O_9$, полученного методом осаждения из водного раствора и отожженного при $750^{\circ}C$.

Другой пример синтеза методом осаждения – получение алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$, допированного неодимом. В ходе эксперимента 0,5М растворы нитратов иттрия, алюминия, и неодима смешивали в молярном соотношении компонентов 2,94:5:0,06 и добавляли 0,2 М раствор гидрокарбоната аммония до образования осадка. Осадок выдержали в растворе для старения в течение двух суток, после чего отфильтровали и тщательно промыли водой. Затем его высушили при $100^{\circ}C$ и прокалили при температурах $500-1100^{\circ}C$. РЭМ-исследования показали, что даже при отжиге до $1100^{\circ}C$ размер частиц порошка не превышал 100 нм (рис.3).

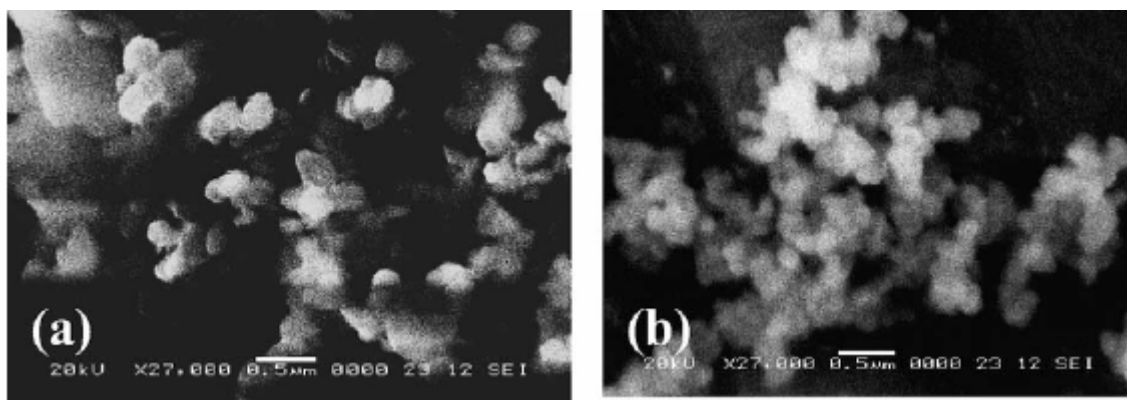


Рис.3. РЭМ-изображения порошка АИГ:Nd, полученного методом осаждения и отожженного: а) при 1000⁰С; б) при 1100⁰С.

В качестве достоинства метода следует отметить его чрезвычайную доступность (не требуется никакой сложной дорогостоящей аппаратуры). Однако этим методом получают порошки с размером зерен не менее сотни нанометров; получение частиц меньшего размера невозможно, т.к. заключительной стадией метода является отжиг прекурсора (гидроксида, оксалата, карбоната) при температуре 600 – 800⁰С, в ходе которого происходит спекание частиц.

1.1.2. Золь – гель метод

Широкое распространение получили методы синтеза неорганических материалов из специально приготовленных коллоидных растворов на основе оксидов или реже – сульфидов металлов. Впервые этот метод был использован Эбелманом еще в 1846 г для получения силикагеля, и с тех пор находит все более широкое применение для получения как простых, так и сложных оксидов.

Преимущество коллоидного раствора перед истинным раствором, заключается, с одной стороны, в том, что в нем могут сосуществовать элементы, которые не сосуществуют вместе в истинных растворах, например бор или кремний (в виде боратов или силикатов) и переходные металлы. С другой стороны, в коллоидном растворе часто можно более свободно изменять соотношение компонентов; низкая растворимость больше не

является препятствием, поскольку и само понятие “растворимость” к коллоидным системам, в строгом смысле, не применимо.

Кроме того, коллоидные системы состоят из очень мелких частиц (10 – 100Å), которые при высушивании по-разному распределяются в пространстве, и, таким образом, можно получить самые разнообразные по свойствам материалы. Например, если нанести слой коллоидного раствора оксида на тонкую органическую пленку, а затем высушить его и сжечь пленку в кислороде, то получаем пористую мембрану для очистки жидкостей (например, питьевой воды) фильтрацией. Пропуская коллоидный раствор через фильтры с заданным размером отверстий и при этом, высушивая его, можно приготовить волокна. Простое высушивание таких растворов дает мелкие, очень реакционно-способные порошки с большой площадью удельной поверхности, что используется для приготовления катализаторов или получения плотных (иногда даже прозрачных) керамических изделий или стекол. Собирательное название этих методов – золь – гель – технология – подчеркивает, что в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю).

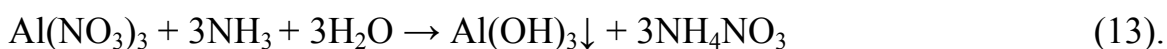
Гелеобразование может быть организовано различными способами и может приводить либо к мицеллярным, либо к полимерным гелям.

В первом случае условия осаждения определяются наличием в растворе электролитов, которые нейтрализуют двойной электрический слой на поверхности мицелл, или пространственными факторами, связанными с ассоциацией и слипанием частиц (оба процесса затрудняют мицеллообразование). Во втором случае определяющими параметрами являются глубина и скорость протекания химических реакций, регулирующих рост и разветвленность полимерной цепи.

В полимерных системах гель построен из длинноцепных молекул, которые и далее постепенно сшиваются друг с другом, давая плотные сетки.

Мицеллярные гели состоят из отдельных коллоидных частиц, образующих за счет водородных связей или электростатического взаимодействия разветвленные цепи.

Мицеллярные растворы, как правило, готовят гидролизом растворов неорганических солей в присутствии оснований с последующей пептизацией (процесс, обратный коагуляции и связанный с распадом агрегатов до частиц первоначальных размеров; в данном случае осуществляется введением в реактор разбавленных растворов электролитов) образующегося осадка гидроксида, например:



В случае получения сложного оксида проводят совместное осаждение гидроксидов нескольких металлов.

Для получения полимерных гелей необходимо избегать присутствия в растворе электролитов, так как адсорбция ионов на поверхности частиц создает двойной электрический слой и способствует формированию и стабилизации мицелл. Наиболее часто для этой цели используют реакцию гидролиза алкоголятов металлов $\text{M}(\text{OR})_n$ (где R – алкильный радикал), поскольку единственными побочными продуктами в этих реакциях являются весьма слабые электролиты – спирты R-OH. Процесс гелеобразования в этом случае проходит через следующие стадии.

(1) Гидролиз алкоголятов:



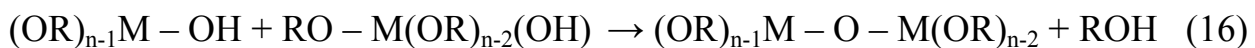
На гидролиз влияет ряд факторов: природа алкильной группы, природа растворителя, концентрация алкоголятов в растворе, температура, присутствие кислот и оснований, катализирующих процесс.

(2) Конденсация.

В ходе этого процесса удаляются молекулы воды или спирта и образуются металл-кислородные связи, при моноядерный комплекс, содержащий один атом металла, превращается в двухъядерный, содержащий два атома металла, соединенные через кислородный мостик:



или



При этом атомы металла могут быть одинаковыми (если синтезируют простой оксид) и разными (в случае синтеза сложного оксида). Образующие полимерный гель неорганические молекулы проявляют очень высокую химическую активность. Если процесс вести в присутствии кислот и щелочей в качестве катализаторов, то возможно сшивание полимерных цепей с образованием пространственной трехмерной сетки.

Для того чтобы гель превратился, наконец, в оксидный материал, он должен пройти несколько этапов обработки. Первый из них – “старение”, то есть превращение, происходящее во времени. Оно неизбежно, так как коллоидный осадок – гель – система неравновесная. Далее следует формование, высушивание, термообработка. Важно, что в зависимости от того, как проводятся эти процессы, можно получить наноматериал в виде порошка, волокон, пленок и брикетов.

Для получения волокон и нанопленок используют полимерный гель. Если необходимо получить волокна, то его (гель) продавливают через фильтры и одновременно сушат, в результате чего удаляется растворитель. Для получения покрытий (пленок) полимерный гель наносят на поверхность твердого носителя и сушат. Если полимерный гель просто высушивать при комнатной температуре, то удаление растворителя приведет к возникновению и преобладанию сил капиллярного давления, что, в свою очередь, станет причиной деформации трехмерной структуры геля в результате возникновения в ней напряжений. В результате может образоваться стеклообразный, пористый или компактный продукт. Если растворитель из геля удалять при температуре и давлении выше критических (в автоклаве), то капиллярное давление минимизировано; в этом случае образуется аэрогель – аморфное вещество, проявляющее некоторые

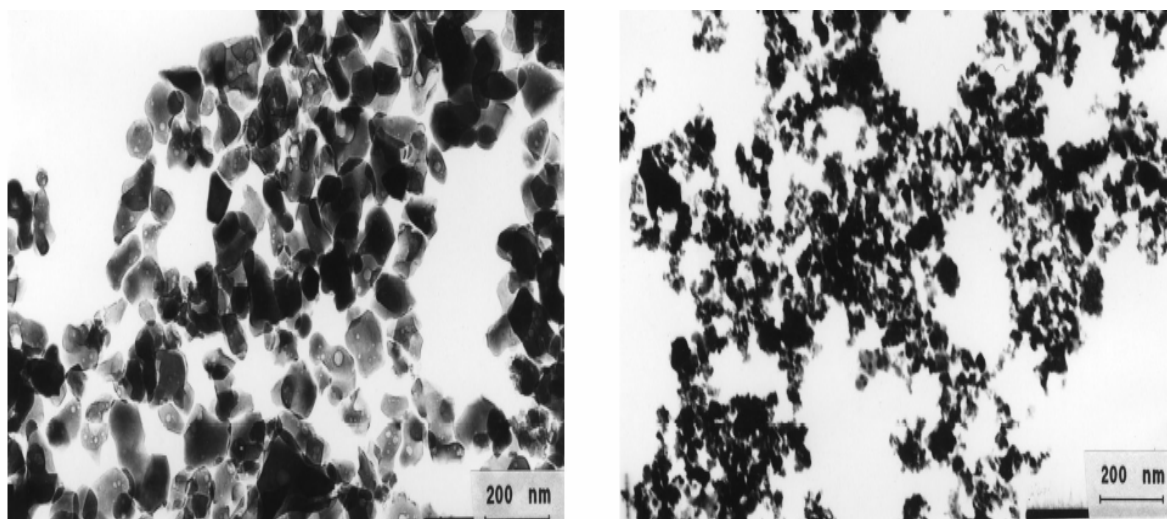
уникальные свойства, такие как высокая площадь внутренней поверхности, высокая пористость, низкая плотность и низкая электропроводность.

Таким образом, схему метода можно представить следующим образом (рис.4):



Рис.4. Схема золь-гель метода.

Данным методом получены не только простые, но и сложные оксиды, например, PbTiO_3 , PbZrO_3 , LiNbO_3 с размером зерен менее 1 мкм, молибдаты редкоземельных металлов с размером зерен 10 -100 нм, рис.5.



а

б

Рис.5. ПЭМ- изображения нанопорошков: а) $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$; б) $\text{Ce}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, полученных золь-гель методом из лимоннокислых растворов.

Метод довольно прост и не требует сложного оборудования, при этом он позволяет получить нанопорошки как простых, так и сложных оксидов с размером зерен в единицы, а также пленки, волокна нанометровой толщины, высокопористые твердые вещества.

1.1.3. Гидротермальный метод

В последние годы для получения нанокристаллических оксидных материалов все более широкое применение находит гидротермальный метод, который позволяет управлять морфологией дисперсного продукта за счет варьирования параметров проведения процесса (температуры, концентрации раствора, продолжительности процесса и так далее).

Сущность гидротермальный метод заключается в нагревания солей, оксидов или гидроксидов металлов в виде раствора или суспензии при повышенной температуре (обычно до 300°C) и давлении (около 100МПа). При этом в растворе или коллоидной системе происходят химические реакции, приводящие к образованию продукта реакции – простого или сложного оксида.

Гидротермальный синтез проводят в автоклавах, чаще футерованных тефлоном, объемом 50-300 мл. Продолжительность обработки

варьируется от 10 мин до 24 час. Высокое давление увеличивает температуру кипения, поэтому процесс можно проводить при более высокой температуре, чем в водных растворах при атмосферном давлении. С увеличением температуры увеличивается растворимость веществ, осаждение продукта реакции происходит медленнее, кристаллы продукта получаются более мелкими, чем при осаждении в обычных условиях. Гидротермальный синтез проводят в двух режимах:

1) для синтеза оксидных порошков методом высокотемпературного гидролиза используют водные растворы соответствующих нитратов (0,01-4,0 М) с рН от 0.1 до 2.0;

2) при гидротермальной обработке гелей гидроксидов их соосаждение проводят из растворов соответствующих нитратов (0,25-0,50 М) добавляя раствор аммиака (гидроксида натрия) при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой до величин рН в интервале от 6,0 до 12,0.

После автоклавирования реакционный сосуд охлаждают до комнатной температуры. Продукт гидротермального синтеза отделяют от маточного раствора фильтрованием на стеклянном фильтре и центрифугированием, после чего промывают несколько раз дистиллированной водой и высушивают при 80-100⁰С.

В литературе описана методика гидротермального синтеза многих простых и сложных оксидов. Например, для синтеза в гидротермальных условиях нанокристаллических порошков ферритов цинка $ZnFe_2O_4$, феррита никеля $NiFe_2O_4$ и никель-цинковых ферритов состава $Ni_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$ и $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ была использована методика, основанная на предварительном соосаждении аммиаком соответствующих аморфных гидроксидов (при оптимальной, предварительно установленной для всех систем величине рН = 8.0) с последующей гидротермальной обработкой геля. По этой методике были синтезированы нанокристаллические ($d = 10-20$ нм, рис. 6) образцы никель-цинковых ферритов состава $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ ($x=0, 0.5, 0.8, 1$)

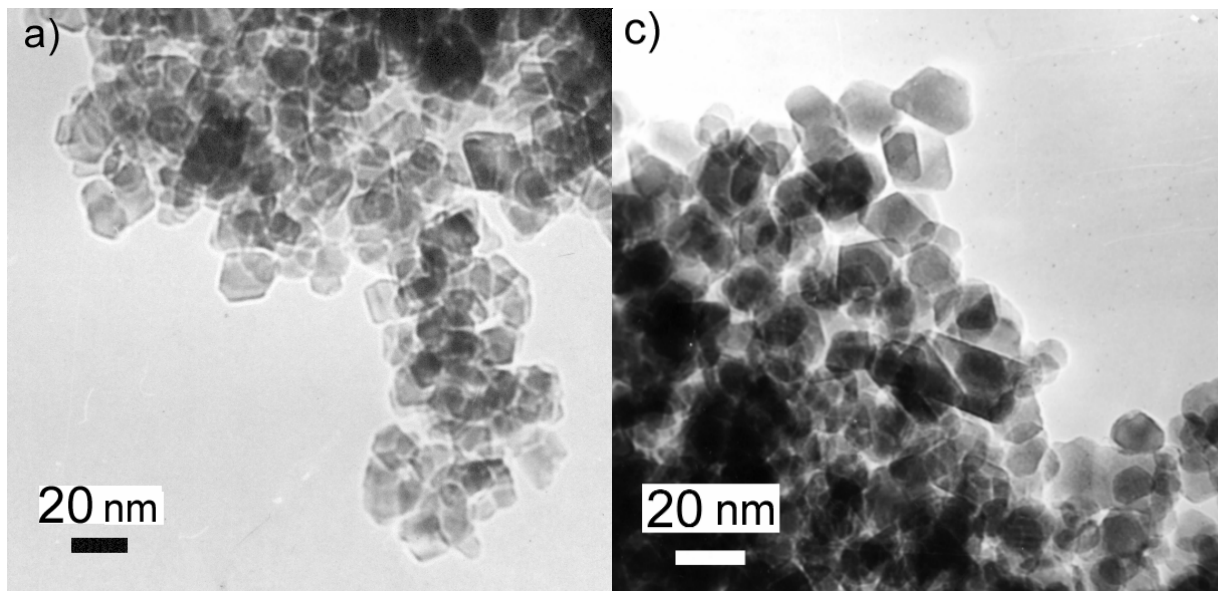
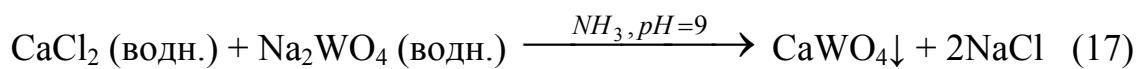


Рис. 6. Электронные микрофотографии (ПЭМ) нанокристаллических образцов ферритов: а) $ZnFe_2O_4$, б) $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$.

Согласно имеющимся сведениям, гидротермальным методом был проведен синтез нанокристаллических порошков различных модификаций ZrO_2 и TiO_2 с размерами частиц от 3 до 30 нм; $CaWO_4$ с размером частиц 20-40 нм. $CaWO_4$ был получен по реакции



в среде этиленгликоля или полиэтиленгликоля.

Гидротермальный метод получил широкое развитие в последнее десятилетие благодаря сравнительной простоте и дешевизне (из оборудования необходим только автоклав) и возможности получения практически монодисперсных нанопорошков с размером частиц в единицы нанометров.

1.1.4. Метод комплексонатной гомогенизации

Данный метод является одним из наиболее эффективных и простых методов получения однородных смесей исходных компонентов входящих в состав синтезируемого продукта. При использовании приема гомогенизации компонентов на молекулярном уровне, то есть в растворах, очень важен выбор химического реагента, позволяющего находиться в растворимом состоянии всем металлическим составляющим керамики. Для металлов с

ярко-выраженными катионообразующими функциями это могут быть растворы нитратов соответствующих металлов. В случае, когда в состав керамики входит металл с анионообразующими функциями (Ti, Zr, Nb и так далее), для перевода в раствор и удержания в растворе необходимы специальные методы с учетом особенностей химии переходных металлов. Наиболее распространенным способом в данном случае является применение комплексообразователей различной природы (как неорганических, так и органических). В литературе описаны глицин-нитратный, цитратный методы перевода и удержания в растворе компонентов синтезируемого сложного оксида. Дальнейшим развитием данного метода явилось использование полиядерных комплексонов.

Для химической гомогенизации с использованием полиядерных комплексонов наиболее перспективными являются высокодентатные комплексоны, широко применяемые в практической химии, - четырехосновная этилендиаминтетрауксусная кислота ЭДТК (H_4A), (дентатность ее равна 6), и пятиосновная диэтилентриаминпентауксусная кислота ДТПК (H_5L) с дентатностью 8. Высокая дентатность этих комплексонов и особенности их строения делают возможным образование прочных пятичленных циклов практически со всеми катионами элементов-металлов. Именно образование полиядерных гетерометаллических комплексонов, то есть координационных соединений, в которых катионы нескольких различных по химической природе металлов связаны между собой полидентатными лигандами, лежит в основе метода комплексоновой гомогенизации. Вследствие полиядерного комплексообразования при концентрировании растворов гетерометаллических комплексонов исключаются процессы расслаивания и селективной кристаллизации, а при полном обезвоживании растворы превращаются в стеклообразные твердые продукты, где все катионы распределены равномерно. При прокаливании твердых исходных веществ, представляющих собой полиядерные гетерометаллические комплексоны,

равномерное распределение катионов сохраняется, и происходит образование оксидных материалов с высокооднородным распределением катионов.

Данным методом были получены, например, титанат и цирконат бария, манганит лантана-стронция $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Существует несколько способов обработки растворов комплексонов для получения из них порошка сложного оксида.

Во-первых, это упаривание раствора комплексонов до сиропообразного состояния. При охлаждении и стоянии «сироп» застывает в виде прозрачного стекла.

Во-вторых, гелефикация растворов комплексонов с последующим обезвоживанием при СВЧ-воздействии. Для создания в растворах полимерного геля используют акриламид. В 10 мл раствора добавляют 4 г акриламида и проводят термополимеризацию раствора (нагревание при 90°C в течение 10 минут в присутствии термоинициатора – α, α' -азоизобутиронитрила. Образовавшийся гель подвергают микроволновому воздействию ($W = 300\text{Вт}$, $\tau = 10$ мин).

В-третьих, обезвоживание с использованием СВЧ-воздействия. Воду из раствором комплексонов удаляют в микроволновой печи ($W = 300\text{Вт}$) до полного высыхания растворов. В результате образуются твердые пенообразные вещества.

В-четвертых, метод сублимационной сушки замороженных растворов. Микрогранулы замороженных растворов, полученные их распылением в жидкий азот, подвергают обезвоживанию в сублиматоре при низком давлении 7Па в политермическом режиме ($-40 \dots +20^\circ\text{C}$).

Прекурсор, полученный одним из четырех способов, далее подвергают термообработке при температуре около 700°C , в результате которой происходит разложение комплексонов, выгорание полимера (если он использовался, и образуется мелкодисперсный сложный оксид.

BaTiO_3 , полученный методом сублимационной сушки, представлял собой тонкий, текучий порошок, кристаллиты которого размером 200 – 400 нм объединены в прочные агрегаты размером несколько микрометров. BaZrO_3 – порошок с размером кристаллитов около 35 нм, объединенных в агрегаты размером от 100 до 350 нм.

Порошок $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, в зависимости от метода удаления растворителя имел размер частиц от 10 до 50 нм.

1.1.5. Метод замены растворителя

Метод замены растворителя основан на эффекте высаливания – резком уменьшении растворимости солей в водно – органических смесях по сравнению с чистой водой. Его удобнее всего применять к солям, которые обладают высокой растворимостью в воде и практически нулевой растворимостью в водно – органических смесях с малым содержанием органического компонента. Органические вещества, используемые в качестве высаливающего агента, должны обладать неограниченной растворимостью в воде и относительно высоким давлением паров при комнатной температуре. Этим критериям в полной мере отвечает ацетон, который чаще всего используют для гомогенизации солевых компонентов методом замены растворителя (можно использовать также этиловый, изопропиловый спирты и другие). Специфика метода, связанная с необходимостью применения значительных количеств летучих органических веществ, к сожалению, делает этот экспрессный и интересный лабораторный метод получения керамических порошков проблематичным для его промышленного использования.

1.1.6. Синтез под действием микроволнового излучения

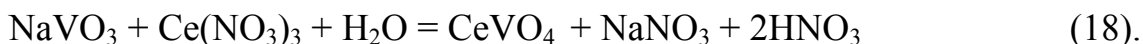
Синтез нанопорошков под действием микроволнового излучения – новый (первые сведения о нем появились 10 лет назад) и очень быстро развивающийся перспективный метод. Как и во всех растворных методах,

здесь проводят реакцию осаждения продукта реакции из раствора исходных веществ, но на этот процесс воздействуют микроволновым излучением микроволнового источника, используемого в бытовой микроволновой печи. Энергия микроволн переходит к исходному материалу, что приводит к его быстрому нагреванию, в результате чего инициируется химическое взаимодействие. Механизм воздействия микроволн на наносинтез пока практически не ясен.

В литературе описано получение данным методом некоторых простых и сложных оксидов, в частности, нанокристаллического ванадата церия $CeVO_4$.

В качестве исходных веществ используют оксид ванадия (V), нитрат церия (III), гидроксид натрия и аммиак. Оксид ванадия растворяют в щелочи с образованием ванадата натрия $NaVO_3$, к полученному раствору приливают раствор, содержащий стехиометрическое количество $Ce(NO_3)_3$ и с помощью аммиака и уксусной кислоты придают раствору нужное значение pH (от 4 до 10). Раствор помещают в микроволновую печь мощностью 700 Вт и проводят синтез в течение 10 мин в режиме включения (6 с) – выключения (10 с).

Реакция синтеза ванадата церия протекает по уравнению:



После охлаждения до комнатной температуры осадок ванадата церия отделяют от раствора центрифугированием и фильтрованием, промывают и сушат на воздухе. Полученный таким способом ванадат церия имеет размер зерен от 6 до 18 нм в зависимости от pH исходного раствора. Наименьшие частицы получаются при проведении синтеза в нейтральной среде, рис. .

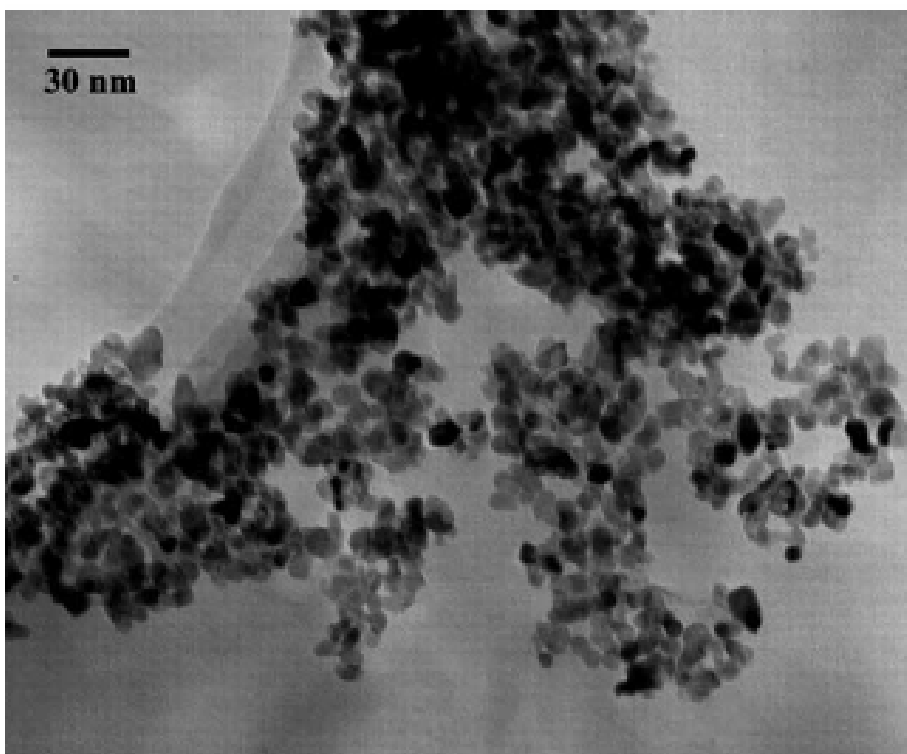


Рис.7. ПЭМ-изображение ванадата церия, полученного микроволновым синтезом при pH = 7.

Микроволновый синтез имеет массу достоинств: его можно провести очень быстро, он прост и энергетически эффективен. Поэтому этот новый метод в настоящее время очень быстро развивается и находит все большее применение.

1.1.7. Метод быстрого термического разложения прекурсоров в растворе (RTDS)

Метод основан на быстром охлаждении сверхкритических флюидных (обычно водных) растворов, в результате чего из пересыщенного раствора выкристаллизовывается осадок с частицами наноразмера. Сверхкритические растворы получают растворением солей (обычно нитратов) металлов в воде с последующим их нагреванием под давлением в автоклаве. Температура проведения процесса 350°C , давление - 3,0-100 МПа, время – всего 4 - 6 с. После автоклавирования сверхкритический раствор фиксируется в приемнике, охлаждаемом дистиллированной водой, при атмосферном давлении. Время снятия пересыщения (время перехода сверхкритического водного раствора в докритический) составляет $10^{-5} - 10^{-7}$ сек, вследствие чего

происходит мгновенная кристаллизация вещества из раствора. Метод является крайне неравновесным. Резкое снятие пересыщения приводит к быстрому образованию многочисленных зародышей продукта реакции и препятствует росту кристаллов, что приводит к формированию частиц наноразмера. В литературе описан RTDS-синтез оксидов Fe₂O₃ и ZrO₂ с размерами частиц 25- 27 нм из сверхкритических водных растворов нитратов металлов.

В сверхкритических растворах протекает реакции гидролиза:



однако частицы оксидов не кристаллизуются, т.к. они хорошо растворимы в азотной кислоте (реакция обратима).

При резком снятии пересыщения (резком уменьшении давления и температуры) происходит кристаллизация частиц оксида железа (или оксида циркония) наноразмера.

1.2. Методы, основанные на различных вариантах удаления растворителя

1.2.1. Распылительная сушка

Распылительная сушка - это наиболее крупномасштабный путь получения активных мелкодисперсных порошков. Суть метода состоит в том, что смесь растворов солей, переведенная посредством ультразвукового распылителя в состояние аэрозоля с размером частиц 0,5 – 0,8 мкм, переносится газом – носителем в горячую камеру или плазменную струю, где происходит мгновенное (полное или частичное) разложение частиц; образовавшийся оксидно-солевой продукт собирают на фильтре.

Смешение компонентов в растворе на атомном уровне, практически мгновенное обезвоживание и разложение микрокапель аэрозоля позволяет получить гомогенный продукт, избежав присущие керамическому методу процессы повторного перемола и обжига, загрязняющие продукт и

приводящие к ненормированному росту зерен. Вместе с тем получаемые порошки могут загрязняться материалами, из которых сделана камера для распыления; помимо этого, для того чтобы избежать образования карбонатов, приходится тщательно очищать большие объемы газа – носителя (кислорода) от примесей CO_2 . Распылительную сушку используют для получения и порошков, и пленок.

Вариант данного метода успешно применяется на многих производствах для получения оксида железа из хлоридных растворов. В частности, порошки γ - оксида железа для магнитных лент, имеющие специальную форму и размер частиц могут быть успешно получены этим методом. Реакция, протекающая в каплях аэрозоля в горячей камере:



Методом распылительной сушки была синтезирована хромово-никелевая шпинель по реакции:



Высокая температура способствует мгновенному разложению нитратов, при этом образуется большое число зародышей (центров кристаллизации) продукта, поэтому получается очень мелкодисперсный продукт с размером зерен около 10 нм.

1.2.2. Метод быстрого расширения сверхкритических флюидных растворов (RESS)

Сущность метода быстрого расширения сверхкритических флюидных растворов заключается в следующем. Сверхкритический флюидный раствор очень быстро (за 10^{-5} - 10^{-7} сек) расширяется в приемную камеру с пониженным давлением газа (0,03 МПа). Высокие значения температуры ($>500^\circ\text{C}$) и давления (>100 МПа) сверхкритического раствора обуславливают мгновенный переход растворителя при расширении в газообразное состояние, при этом растворенное вещество (или вещества) частично

реагируют, и образуется высокодисперсный сухой порошок, который собирается на фильтре.

Критические параметры воды: $T_k = 374^{\circ}\text{C}$; $P_k = 22\text{МПа}$. Поэтому при использовании водных растворов температура и давление раствора должны быть выше этих значений. Для создания таких условий используется автоклав. Высокодисперсные оксидные порошки методом быстрого расширения сверхкритических флюидных растворов (RESS) синтезируют на RESS-установке (рис. 8), все узлы и соединительные капилляры которой, находящиеся в контакте с водными растворами, выполнены из нержавеющей стали.

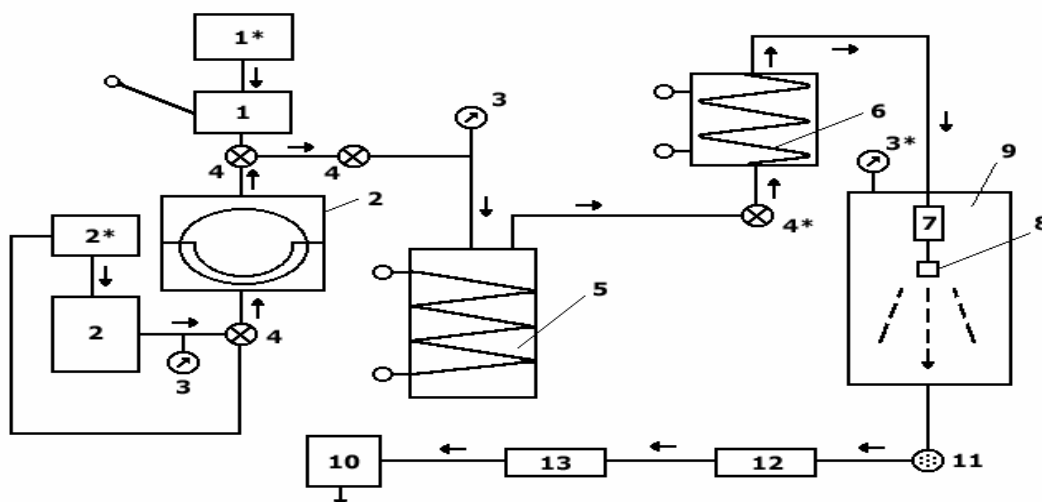


Рис. 8. Принципиальная схема лабораторной RESS-установки.

(1)-ручной насос; (2)-мембранный компрессор; (1*)-сосуд с дистиллиров. водой (2*)-сосуд с маслом; (3)-манометры; (4)- вентили; (4*)-вентиль тонкой регулировки; (5)-автоклав; (6)-сверхкритическая линия; (7)-печь перед распыляющим соплом; (8)-распыляющее сопло; (9)-приемная камера; (10)-форвакуумный насос; (11)-фильтр для сбора порошка; (12)-водяной холодильник; (13)-ловушка с жидким азотом

В лабораторных условиях, автоклав из нержавеющей стали (5) емкостью 300 мл заливают доверху определенным количеством рабочего раствора, содержащего нитраты металлов в стехиометрических соотношениях (концентрация 0.04 – 0.10 М). Из сосуда (1*) с помощью насоса высокого давления (2) в автоклав (5) закачивают дистиллированную воду, создавая

давление до 100 МПа, и через фильтр и регулирующий вентиль (4*) раствор из автоклава вытесняют в сверхкритическую линию, представляющую собой 6-ти метровый капилляр из нержавеющей стали (6), (внешний диаметр 4 мм и внутренний - 0,6 мм) свернутый в виде спирали и помещенный в печь, в которой раствор нагревается до температуры 350-500⁰С. Сверхкритическая линия заканчивается печью (7) и распыляющим соплом (8), имеющим отверстия диаметром от 100 до 200 мкм. Скорость распыления раствора 10 мл/мин.

Метод быстрого расширения сверхкритических флюидных растворов является крайне неравновесным: в RESS-процессе пересыщение снимается за $10^{-5} - 10^{-7}$ сек (время перехода сверхкритического флюида в докритический газ).

Данным методом получены многие сложные оксиды, например нанокристаллические порошки ферритов цинка ($d=18$ нм) и никеля ($d=20$ нм). Синтез проводили из кислых растворов соответствующих нитратов с общей концентрацией 0,05 М. Порошок, полученный после расширения сверхкритических растворов, содержал 30-50% продукта, а также непрореагировавшие простые оксиды. Для полного превращения в продукт порошок далее отжигали при 400 – 700⁰С в течение 1 часа, в результате чего получали чистые нанопорошки $ZnFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$.

RESS-методом получен также высокотемпературный сверхпроводник состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

1.2.3. Криохимический метод

Этот метод заключается в распылении растворов солевых компонентов в жидкий не смешивающийся с растворителем хладагент. Быстрое замораживание отдельных капель раствора позволяет получить собственно криохимический продукт, представляющий собой мелкие криогранулы, имеющие, как правило, сферическую форму с равномерным распределением

исходных солевых компонентов по их объему. Удаление растворителя из замороженного продукта проводят методом сублимации (сушки) при низких давлениях и температурах, не превышающих температуры плавления криогранул. При удалении растворителя происходит химическое превращение растворенных веществ, результатом которого является образование наночастиц продукта. Несмотря на определенные преимущества, криохимический метод имеет недостатки. Так, при быстром замораживании растворов кристаллизация нитратных солей протекает лишь частично, и в криогранулах сохраняется значительное количество аморфных фаз, что может приводить к плавлению материала при сублимационной сушке и, следовательно, способствует сегрегации отдельных компонентов и нарушению гомогенности смешения, достигнутой при быстром замораживании.

Данный метод был успешно реализован для получения нано-порошков различных классов веществ (ферриты, титанаты, алюминаты).

1.3. Методы сжигания нитрат-органических перкурсов

Методы основаны на термообработке смесей необходимых исходных компонентов, взятых в легко-восстановительной форме и «горючего», в качестве которого обычно используют такие органические соединения, которые легко окисляются и не вносят загрязнений в получаемый продукт (глицин, лимонная кислота, мочевины и др). В процессе сжигания происходит выделение большого количества газообразных продуктов, которые разрыхляют исходные компоненты, позволяя получить керамику в мелкодисперсном состоянии.

1.3.1. Глицин-нитратный метод

В данном методе роль органического топлива играет глицин (аминоуксусная кислота). Она же выступает в роли бидентантного лиганда, с которым большинство двух – и трехвалентных d-металлов способны

образовывать более или менее устойчивые комплексы. Синтез сложного оксида по глицин-нитратной технологии проводят следующим образом. Растворы нитратов металлов, взятые в стехиометрических количествах, необходимых для синтеза сложного оксида или твердого раствора на его основе, смешивают с глицином. Смесь упаривают. После испарения избытка воды реакционная смесь переходит в гомогенную сиропообразную жидкость. При дальнейшем нагревании смесь самовоспламеняется, в процессе горения происходит формирование частиц оксида. Самовоспламенение происходит при температурах T_c от 150 до 900⁰С, при этом значение T_c зависит от состава синтезируемого оксида. Реакция протекает быстро и очень бурно. Процесс идет в самоподдерживающемся режиме и завершается, когда топливо полностью заканчивается. Температура пламени варьируется между 1100 и 1450⁰С в зависимости от глицин-нитратного соотношения. Полученный рыхлый и очень легкий «пепел» содержит продукт реакции, не прореагировавшие простые оксиды, сажу. Газообразными продуктами реакции являются углекислый газ, азот и пары воды.

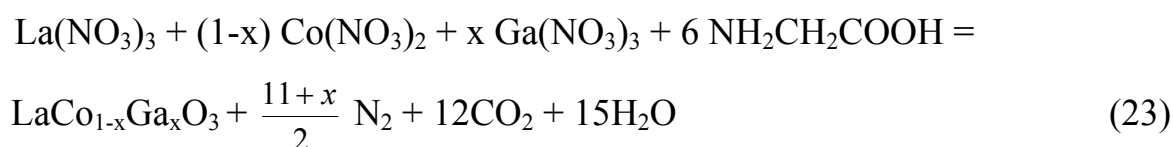
Большое количество газов, выделяющееся при реакции, приводит к диспергированию твердого продукта, в результате чего возможно получение последнего размером частиц порядка десятков-сотен нм. Наиболее мелкие частицы получается при избытке глицина (в 1,25 – 1,6) раз по сравнению со стехиометрическим. Именно в этом случае реакция идет в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, температура пламени достигает наиболее высоких значений, а время синтеза резко сокращается.

Глицин, помимо того, что является топливом, также взаимодействует с ионами металлов в растворе, включая их в свою структуру, что повышает растворимость нитратов и предотвращает выпадение осадков при испарении воды. Также он способствует одновременному формированию оксидов металлов в едином температурном интервале, в результате чего реакция формирования сложного оксида протекает в области температур распада

реакционной смеси. Из-за малых размеров частиц оксидов время совместной диффузии резко сокращается. Этому также способствует высокая температура в зоне реакции.

В литературе имеется десятки статей по глицин-нитратному синтезу хромитов, кобальтитов, ферритов, галлатов, купритов, марганитов и других сложных оксидов, а также твердых растворов на их основе.

Например, синтез допированного галлата лантана состава $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$, с $x=0,025, 0,05, 0,075, 0,1$ проводили по реакции:



«Пепел», полученный после самовоспламенения, отжигали при температурах $650 - 1200^\circ\text{C}$ с промежуточными перетираньями, в результате чего получался мелкодисперсный допированный галлат лантана с удельной поверхностью $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Глицин-нитратный метод позволил получить значительно снизить температуру и время отжига, необходимые для получения конечного продукта, по сравнению с керамическим методом.

Глицин-нитратный методом также синтезирован алюмоиттриевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, микрофотография которого представлена на рис. 9.

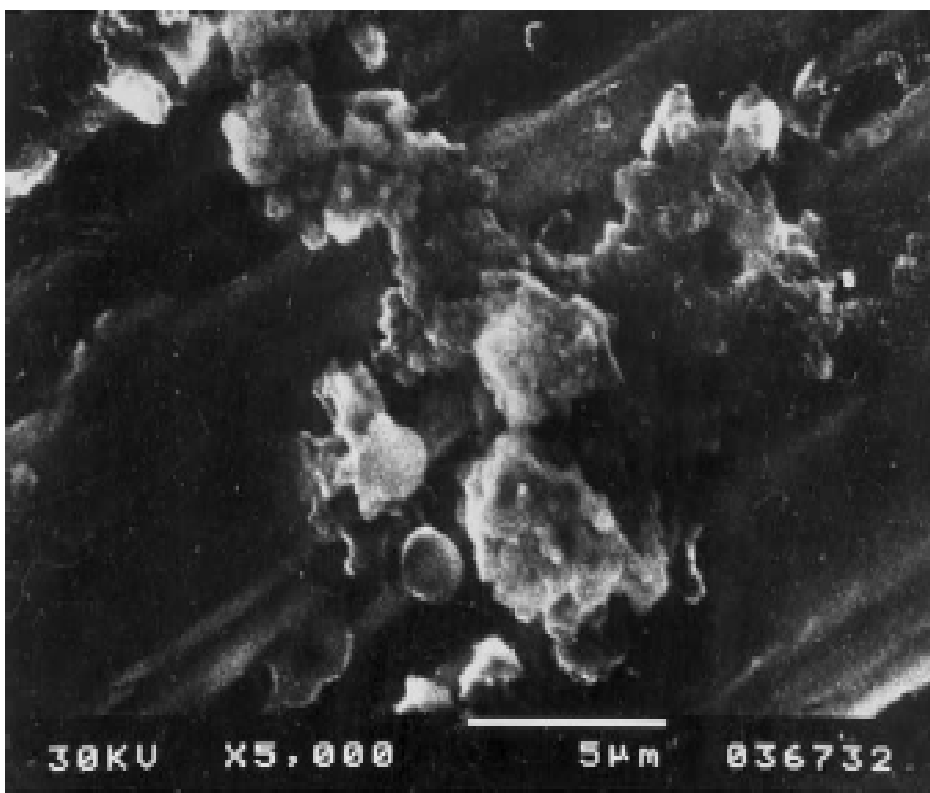


Рис. 9. Нанопорошок ИАГ, полученный глицин-нитратным методом.

1.3.2. Метод Печини

В начале 90-х г.г.ХХ в. Печини предложил использовать для синтеза неорганических веществ метод, включающий предварительную стадию взаимодействия исходных компонентов в растворе. Как а и в глицин-нитратном методе, исходными веществами для синтеза сложного оксида служили нитраты металлов, водные растворы которых смешивали в стехиометрических количествах, и добавляли в полученный раствор органическое вещество, которое должно удовлетворять двум условиям: 1) образовывать комплексные соединения с искомыми металлами; 2) являться органическим топливом. Этим требованиям хорошо удовлетворяет лимонная кислота, винная кислота, глицин. Таким образом, глицин-нитратный метод является фактически частным случаем метода Печини. В классическом случае в синтезе Печини использовалась лимонная кислота.

Синтез Печини также имеет две разновидности.

В первом случае в растворы нитратов добавляют лимонную кислоту, тщательно перемешивают раствор до ее полного растворения, упаривают. Далее, как и в глицин-нитратном способе, происходит воспламенение смеси с образованием пепла, который отжигают при более высоких температурах с промежуточными перетираньями, в результате чего формируется ультрадисперсный порошок сложного оксида.

Во втором случае в раствор нитратов металлов, помимо лимонной кислоты вводят этиленгликоль. Раствор медленно упаривают до образования резиноподобного прекурсора, который затем подвергают термической обработке. В ходе синтеза металлические ионы и лимонная кислота образуют хелатные комплексы. Хелаты имеют свободные гидроксильные группы, за счет которых происходит полиэтерификация хелатов с многоатомным спиртом (этиленгликолем, например). Вследствие этого достигается равномерное распределение ионов различных металлов в резиноподобном прекурсор, при сжигании которого и последующей термообработке образуется однофазный высокодисперсный сложнооксидный продукт.

Как упоминалось выше, вместо лимонной кислоты можно использовать любое другое органическое топливо, способное образовывать комплексы с металлами. Например, в литературе имеется описание синтеза методом Печини нанокристаллического ниобата лития, где в качестве топлива использована мочевины. В результате синтеза, последней стадией которого был изотермический отжиг при 550°C в течение двух часов получен однофазный продукт с размерами частиц менее 1 мкм, рис. 10.

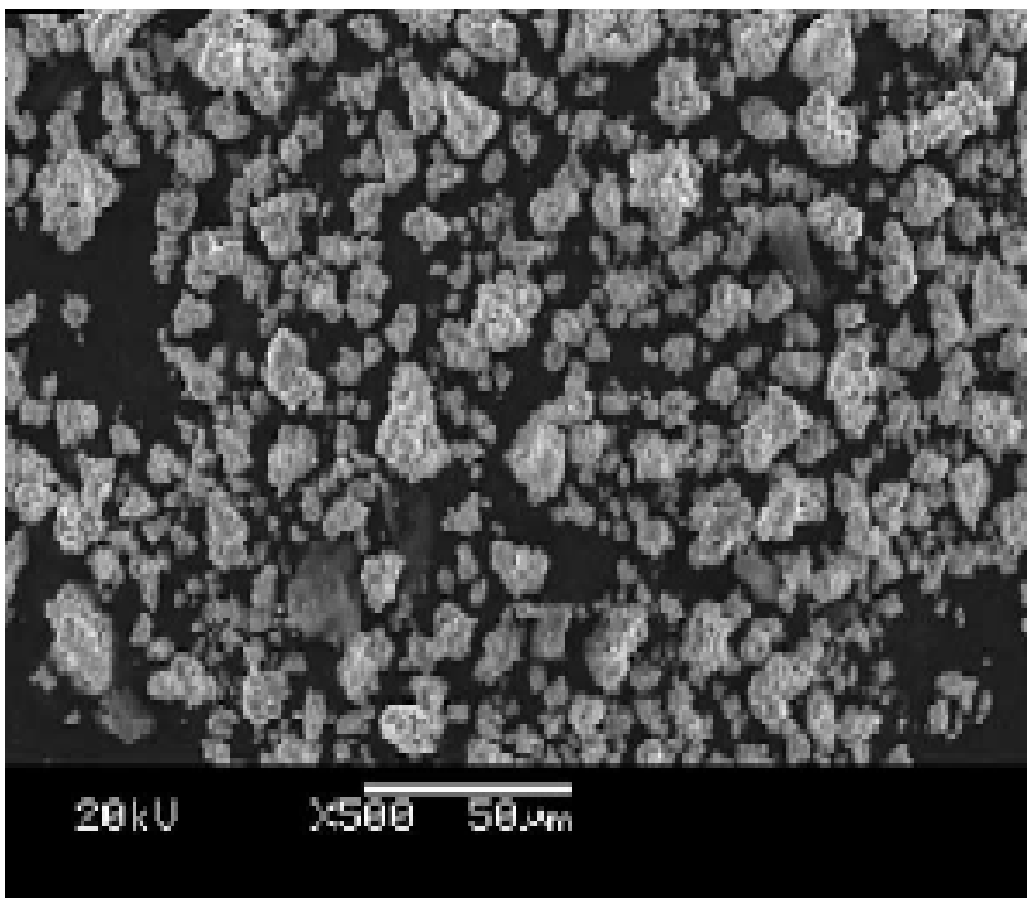


Рис. 10. ПЭМ-изображение наночастиц LiNbO_3 , полученных методом сжигания, 550°C , 2 ч.

Преимущества метода Печини состоят в том, что он позволяет приготовить сложные составы, обеспечивает хорошую однородность через смешение исходных компонентов на молекулярном уровне в растворе, позволяет контролировать стехиометрию в синтезируемых образцах, а также не требует высокой температуры для реализации процесса. Методом Печини обычно получают сложнооксидные материалы с размером частиц порядка сотен нанометров.

Метод сжигания имеет множество разновидностей. При приготовлении многокомпонентных смесей (особенно смесей различных по химической природе реагентов) могут возникать трудности с удержанием их в

растворимом состоянии. Существуют различные способы перевода всех или нескольких компонентов таких смесей в комплексные соединения с последующей сушкой и сжиганием полученных полупродуктов. В литературе описано применение солей карбоновых кислот в целях получения оксидных материалов, что привело к созданию нового направления синтеза – карбоксилатной технологии, успешно развиваемой в настоящее время и являющейся перспективной. Описано также получение $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ из растворов солей муравьиной кислоты. Применение формиатов для синтеза $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ позволило получить шихту высокой гомогенности и реакционной способности, не ниже достигнутой при использовании золь – гель метода. В процессе пиролиза формиатов отсутствует возгонка отдельных компонентов с потерей заданного стехиометрического соотношения, которая возможна для нитратных систем.

Аналогичным способом синтезирован $SrBi_2Nb_2O_9$ из нитрата стронция, оксалатониобата аммония $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3]$ и оксида висмута с добавлением мочевины в качестве топлива. Полученное вещество представляет собой тонкодисперсный порошок с размерами кристаллитов 12 – 15 нм и удельной поверхностью 13 – 3 м²/г в зависимости от температуры обработки.

1.3.3. Целлюлозная (тканевая, бумажная) технология

При синтезе по данной методике бумажный фильтр или чистая целлюлоза пропитываются раствором, содержащим в растворимом состоянии все необходимые компоненты, Далее «фильтр» высушивается и сжигается.

Схема синтеза порошка по этой методике приведена на рис. 11.

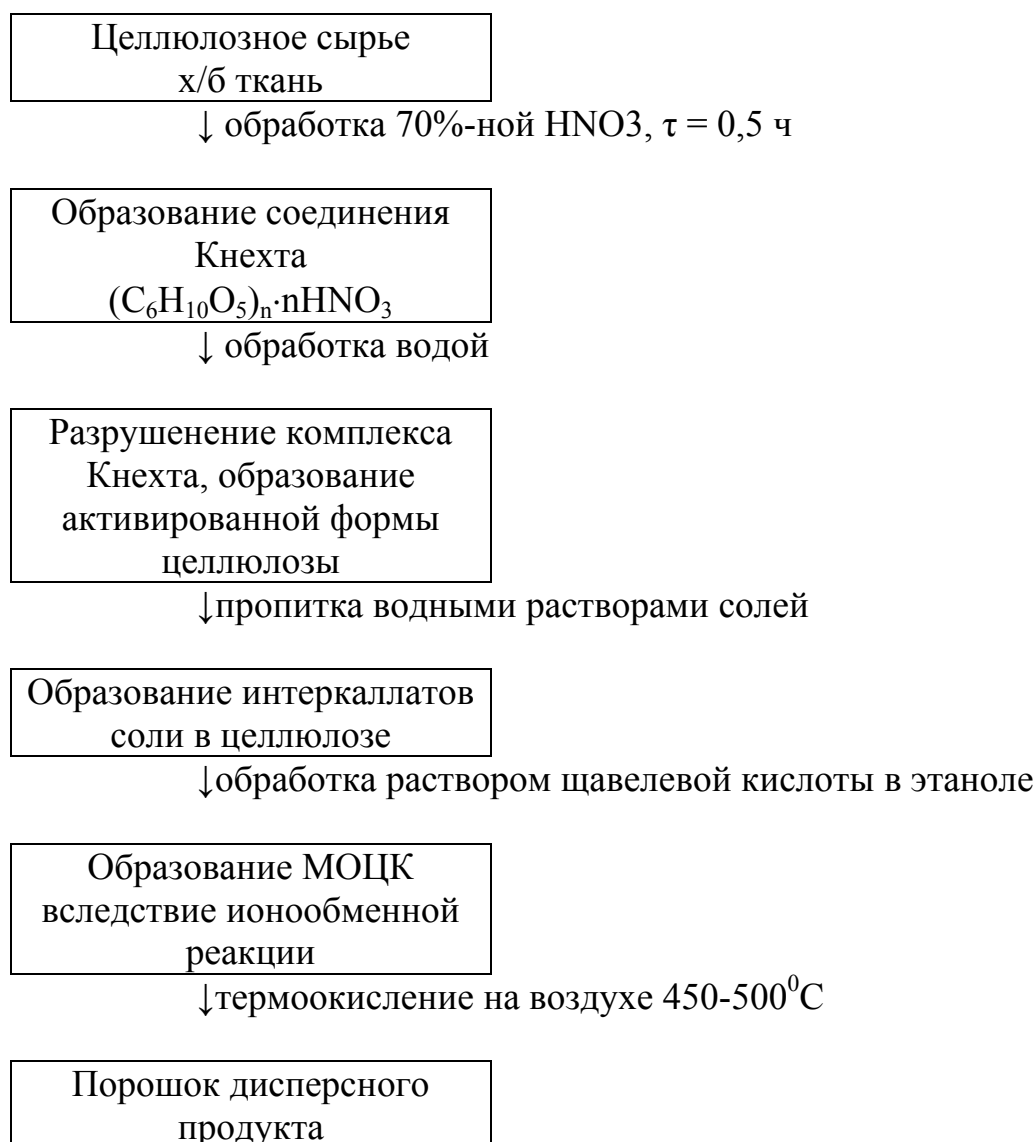


Рис. 11. Общая схема образования дисперсного твердого продукта методом целлюлозной технологии

Особенно хороший результат получается при использовании структурно-модифицированной целлюлозы, которая обладает значительно большей (в 2,5 раза) сорбционной способностью к неорганическим солям.

Структурно-модифицированную целлюлозу получают следующим образом. Сначала целлюлозу обрабатывают 70%-ной азотной кислотой, в результате чего образуется соединение Кнехта (C₆H₁₀O₅)_n·nHNO₃, при

гидролизе которого получается структурно-модифицированная целлюлоза. Затем пропитывают активированную целлюлозу водными растворами солей, содержащих ионы металлов в стехиометрически необходимых для синтеза соотношениях. 1 г целлюлозы впитывает приблизительно 1,2 мл раствора.

Использование этанола в качестве растворителя щавелевой кислоты на следующей стадии способствует разрушению гидратной оболочки ионов и ускоряет транспорт молекул щавелевой кислоты вглубь волокон целлюлозы.

Казалось бы, на этой стадии должно произойти взаимодействие щавелевой кислоты с ионами металлов с образованием оксалатов металлов. Однако рентгенофазовый анализ металл-оксалат-целлюлозного комплекса (МОЦК) показывает отсутствие фаз оксалатов металлов и аморфизацию целлюлозной матрицы. На этом основании можно предположить, что полученный продукт (МОЦК) является соединением внедрения.

Следующей стадией является сжигание пропитанных растворами и высушенных целлюлозных волокон. В результате термоокисления, которое обычно полностью завершается при 450°C , образуется сложный оксид. Волокна целлюлозы играют роль армирующего носителя по отношению к солевым компонентам и препятствуют их агрегации при термообработке. В то же время целлюлозная матрица играет роль диспергатора образующегося оксида за счет бурного газовыделения при ее пиролизе. Получаемый в результате термообработки МОЦК оксид представляет собой рыхлые хлопья, сохраняющие фрагментами фактуру исходного целлюлозного сырья и диспергирующиеся в мелкий порошок.

В литературе описано получение данным методом нанокристаллических твердых растворов $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ с размером частиц 8 – 35 нм, $\text{Zr}_{0.9}\text{Yd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ с размером частиц 12-18 нм, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ с размером частиц 10 нм. При получении последнего продукта использовалась упрощенная схема, в которой отсутствовала стадия обработки спиртовым раствором щелочи. Целлюлозу просто пропитывали нитратами лантана, стронция и марганца, высушивали и сжигали. Несмотря на простоту и быстроту этого способа был

получен прекрасный результат – порошок с размером частиц 10 нм, которые были сгруппированы таким образом, что повторяли форму волокон целлюлозы – матрицы, на которой происходило образование зародышей и рост частиц (рис. 12).

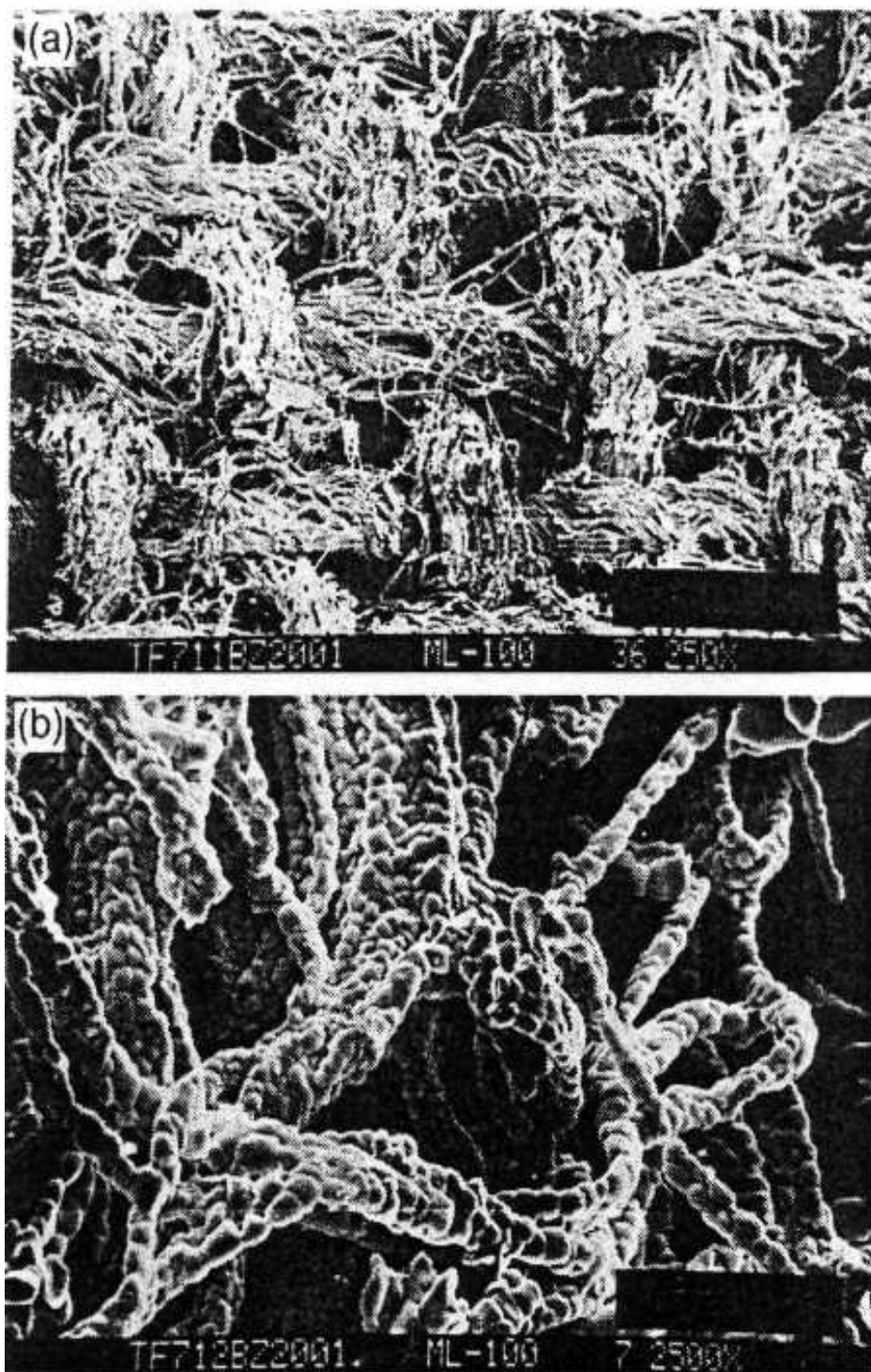


Рис. 12. РЭМ - изображение $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3-\delta}$, полученного по целлюлозной технологии.

1.3.4. Пиролиз полимерно-солевых композиций

Метод основан на проготовлении полимерно-солевых композиций с их последующим термическим разложением, в результате которого выделяется большое количество газа, что приводит к образованию мелкодисперсного продукта.

В качестве солевых компонентов используют термически неустойчивые соли органических кислот (ацетаты, формиаты, тартраты и др.) и неорганических (в основном нитраты, реже сульфаты, галогениды).

Для приготовления полимерной части используют поливиниловый спирт, полиакриламид, метилцеллюлозу.

Рассмотрим подробнее методику приготовления нанопорошков этим методом на примере синтеза смешанных станнатов бария и РЗМ Ba_2MSnO_{6-x} ($M = Ce, La, Nd$). Схема синтеза представлена на рис. 13.



Рис. 13. Схема синтеза нанокристаллического продукта методом пиролиза полимера.

Оксид РЗМ, хлорид олова (II), нитрат бария в стехиометрических соотношениях помещают в раствор азотной кислоты (азотная кислота

необходима для растворения оксида редкоземельного металла) и перемешивают до полного растворения. Органический полимерный комплекс, содержащий ионы бария, олова и РЗМ, был приготовлен добавлением в исходный раствор лимонной кислоты и затем этиленгликоля (соотношение 1:1). При этом соотношение количества лимонной кислоты к общему количеству ионов металлов составило 3:1, что связано с тем, что металлы образуют комплекс с лимонной кислотой состава $МК_3$ (М - металл, К – лимонная кислота). После добавления в раствор этиленгликоля проводят нагревание до температуры 100°C , при которой происходит образование прозрачного раствора, затем – до 200°C , при которой идет реакция полиэтерификации за счет взаимодействия свободных карбоксильных групп лимонной кислоты и гидроксильных групп этиленгликоля, в результате чего образуется твердая полимерная резина. При температуре выше 400°C полимерная структура разрушается и образуется продукт разложения - пепел. Для выжигания из него микрочастиц углерода пепел отжигают при 550°C . Образующийся полупродукт содержит смесь простых оксидов и продукта – сложного оксида. Для полного превращения полупродукта в синтезируемый сложный оксид проводят его отжиг при температуре 750°C . Размер частиц порошков, полученных по этой методике, составляет 15 -16 мкм (рис. 14).

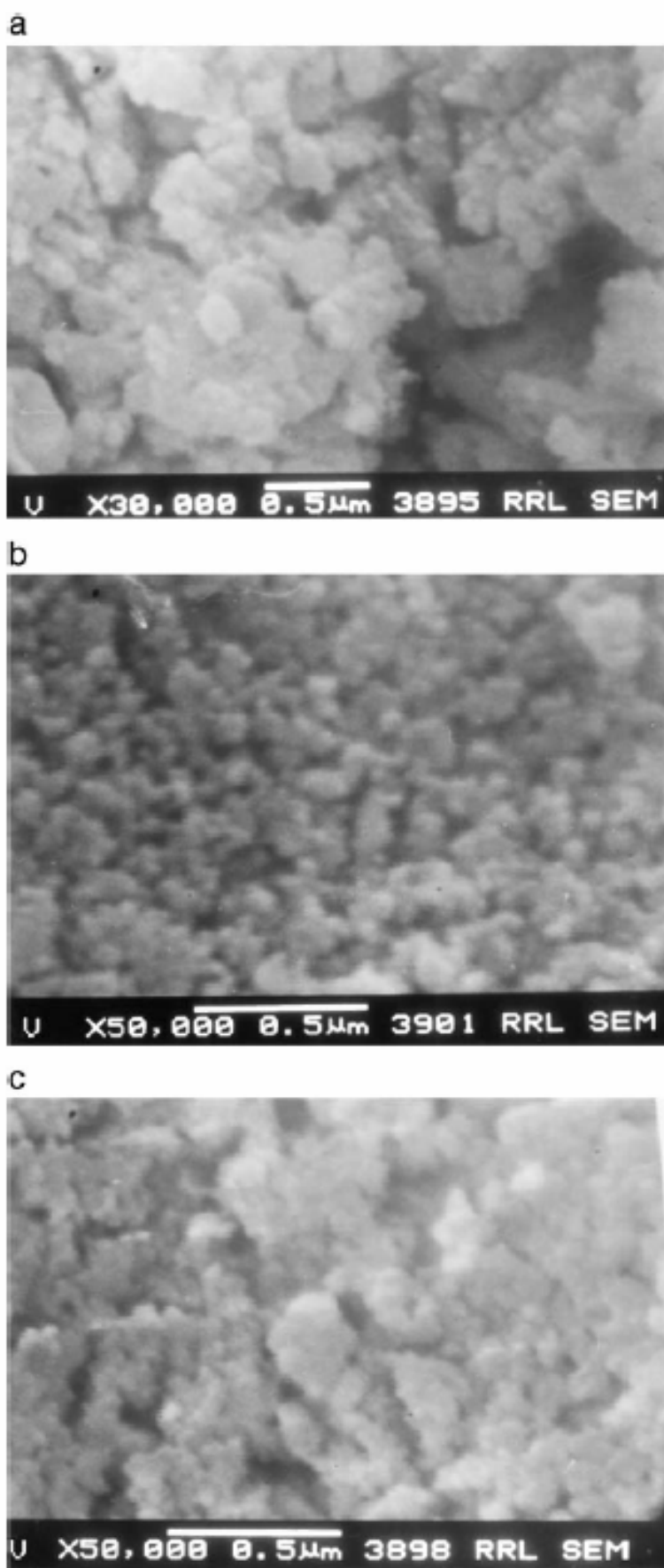


Рис. 14. ПЭМ-изображение нанокристаллов: а) $\text{Ba}_2\text{CeSnO}_6$; б) $\text{Ba}_2\text{LaSnO}_{5,5}$; в) $\text{Ba}_2\text{NdSnO}_{5,5}$, полученных методом пиролиза полимера.

Отжиг при более высокой температуре приводит к укрупнению частиц, но даже при 1200°C размер частиц не превышает 35 нм.

В литературе также описано получение пиролизом полимерно-солевой композиции твердого раствора $\text{BaPr}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$. В данном случае в качестве исходных материалов использовали оксиды неодима и празеодима и карбонат бария. После растворения их в азотной кислоте добавляли этилендиаминтетрауксусную кислоту, нейтрализовали раствор аммиаком, после чего добавляли полимер - акриламид и бисакриламид. Смесь нагревали до 80°C , при этой температуре буквально за несколько секунд происходила полимеризация, в результате которой образовывался полимерный гель. Гель нагревали до полного обезвоживания, после чего отжигали 10 часов при температурах $900 - 1000^{\circ}\text{C}$ для выжигания частиц углерода и завершения синтеза. В результате получили нанопорошок с размером частиц не более 90 нм, рис. 15.

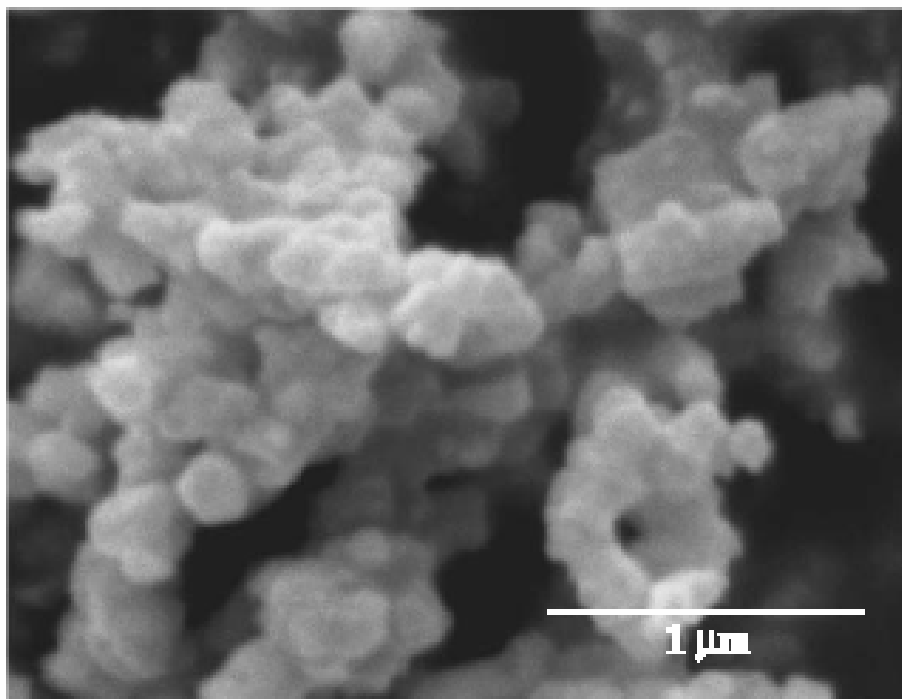


Рис. 15. Нанопорошок $\text{BaPr}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, полученный методом пиролиза акриламидного полимера после отжига при 1110°C в течение 30 часов.

Преимущество метода пиролиза полимерно-солевых композиций состоит в том, что он позволяет синтезировать очень мелкие однофазные порошки, приготовление которых обычно или не требует дополнительного отжига, или отжиг проводят при умеренных температурах и небольших временах. Размер частиц порошков варьируется от 60 до 100 нм. Для данного метода характерна невысокая температура синтеза, он экспрессен и прост в проведении.

2. Конденсация из газовой фазы

Методы конденсации из газовой фазы можно разделить на две группы:

- (1) методы физической конденсации
- (2) методы химической конденсации.

При физической конденсации состав пара и образующегося при конденсации твердого вещества одинаков. При химической конденсации происходит разложение паров вещества с образованием твердого продукта, химический состав который отличен от состава пара.

Для перевода вещества в пар используют различные способы нагревания: термическое, лазерное, плазменное, пламенное.

Методы конденсации из газовой фазы широко используются не только для получения нанопорошков, но и для получения нанопленок, нанотрубок и других полых фигур различной формы.

2.1. Методы химической конденсации

2.1.1. Плазмохимический метод

Все известные плазмохимические способы получения нанопорошков могут быть объединены в три метода исходя из агрегатного состояния исходного сырья, вводимого в плазму:

- 1) переработка газообразных соединений
- 2) переработка капельно-жидкого сырья.
- 3) переработка твердых частиц, взвешенных в потоке плазмы

Поскольку в плазме и жидкое, и твердое сырье переходит в газообразное состояние, то все эти три способа можно отнести к методам конденсации из газовой фазы.

Рассмотрим подробнее сущность протекающих физико-химических процессов и свойства получаемых при этом продуктов для каждого из указанных методов.

2.1.1.1. Переработка газообразных соединений в плазме

Метод включает следующие процессы:

- 1) генерацию плазмы
- 2) введение сырья в плазму
- 3) нагрев сырья
- 4) химическую реакцию
- 5) образование и рост частиц.

Последовательность этих процессов показана на рис. 16.

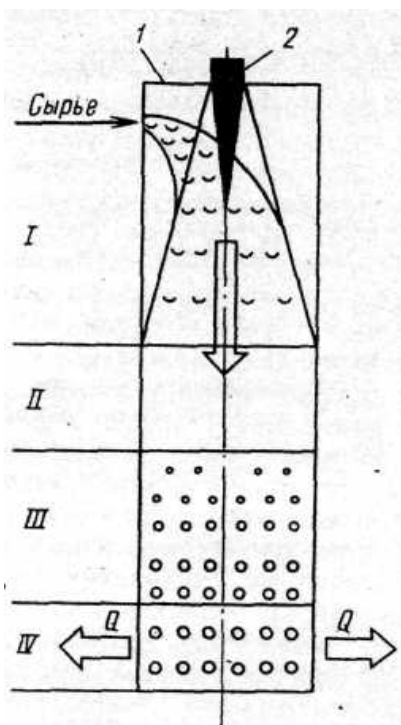


Рис. 16. Схема процесса переработки газообразного сырья: I — зона смешения; II — зона химической реакции; III — зона зародышеобразования и роста частиц; IV — зона охлаждения; 1 — плазмотрон; 2 — реактор. Здесь и далее Q — отводимая теплота

Сырье вводят в плазмотрон, где происходит смешение сырья с плазмой и нагрев до очень высоких температур (2000-2300К). Далее происходит взаимодействие компонентов сырья, затем образование частиц порошка продукта из газовой фазы. Последний процесс происходит или при осаждении частиц на стенках аппаратуры (конденсация на поверхности), или за счет появления и роста зародышей, возникающих самопроизвольно в результате флуктуаций плотности (конденсация в объеме вещества).

Следующие далее процессы укрупнения частиц могут идти двумя путями. Один из них представляет перенос вещества от мелких частиц к более крупным (изотермическая перегонка по Кельвину-Гегузину), т.е. мелкие частицы постепенно испаряются (уменьшаются), а крупные растут. Второй путь, более характерный для плазмохимических процессов, заключается в слипании частиц – коагуляции.

В результате в порошке возникают крупные спекшиеся агломераты. Так как целью метода является получение нанопорошков, то развитие процессов укрупнения нежелательно. Чтобы избежать укрупнения, применяют быстрое охлаждение реакционной смеси – закалку, которая приводит к резкому увеличению пересыщения, что, в свою очередь, приводит к увеличению количества зародышей новой фазы, замедлению их роста и укрупнения. С той же целью в плазмохимический реактор вводят холодные газы, при этом происходит одновременно и закалка и разбавление продуктов реакции. Свойства некоторых веществ, полученных этим путем, представлены в табл.1.

Таблица 1. Свойства некоторых порошков, полученных переработкой газообразных веществ в плазме

Синтезируемое вещество	Исходное сырье	Размер частиц продукта, нм	Удельная поверхность продукта, м ² /г
TiN	TiCl ₄ , NH ₃	10-50	10-95

TiC	TiCl ₄ , CH ₄	10-150	8,7
Si ₃ N ₄	SiCl ₄ , NH ₃	30-40	6,0
ZrO ₂	ZrCl ₄	60-90	-

Основные достоинства метода таковы:

1) химические реакции протекают в газовой фазе при очень высоких температурах, что обуславливает их большую скорость, а следовательно, высокую производительность реактора;

2) продукты получают в результате конденсации тугоплавких соединений из газовой фазы и представляют собой нанопорошки высокой чистоты, так как в ходе реакции сырье не соприкасается со стенками реактора, что обуславливает низкое содержание посторонних примесей;

3) метод позволяет смешением исходных паров получать твердые растворы и осуществлять легирование продуктов микропримесями других веществ.

К недостаткам метода можно отнести:

1) высокую коррозионную активность летучих соединений;

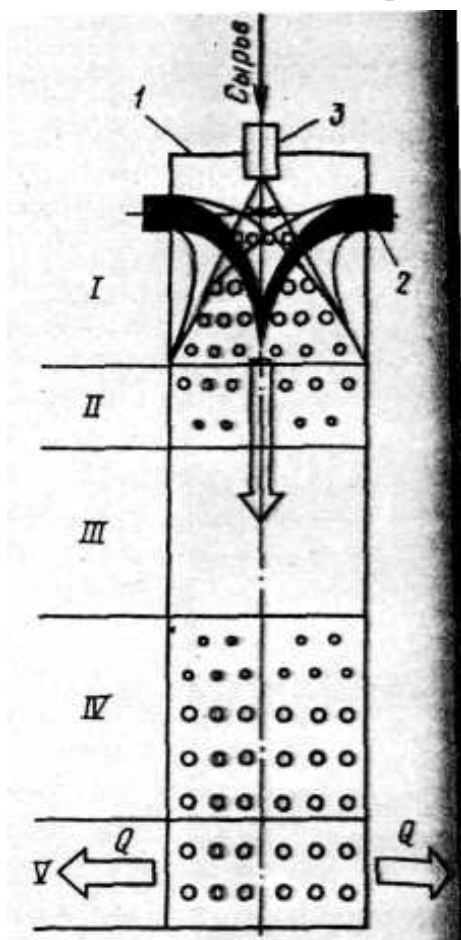
2) высокую адсорбционную способность наночастиц (в результате которой на их поверхности адсорбируются исходные газообразные вещества);

3) необходимость применения дорогостоящего оборудования (плазмотрон).

2.1.1.2. Переработка капельно-жидкого сырья

Второй метод отличается от первого прежде всего процессами нагревания и испарения капель. Схема переработки капельно-жидкого сырья представлена на рис. 17.

Рис. 17. Схема процесса переработки капельно-жидкого сырья: I — зона смешения; II — зона испарения капель; III — зона химической реакции;



IV — зона формирования частиц порошка; V — зона охлаждения; 1 — плазмотрон; 2 — реактор; 3 — форсунка

Жидкость впрыскивают в плазму. Для этой цели используют центробежные либо пневматические форсунки. Полученные в результате распыления капли имеют диаметр от 1 до 50 мкм. Высокая дисперсность капель способствует их более быстрой и глубокой переработке. Другое отличие этого метода состоит в том, что образование твердого продукта может идти двумя путями. Первый из них заключается в том, что капли жидкого реагента полностью испаряются, в газовой фазе протекают гомогенные химические реакции, а при охлаждении реакционных газов происходит формирование наночастиц продукта (как в первом методе). Второй путь представляет собой формирование частиц за счет возникновения центров кристаллизации и их последующего роста непосредственно в

жидкой капле исходного сырья, что может привести к образованию более крупных частиц.

В качестве сырья используются либо чистые жидкости, либо водные растворы. Термолиз водных растворов солей или суспензий является гибким и универсальным способом получения наноксидов. Основные его достоинства – это большое число каналов воздействия на физико-химические свойства продукта, возможность синтеза сложнооксидных соединений, а также высокая химическая активность получаемых веществ.

В качестве исходных соединений используются нитраты, сульфаты, ацетаты, карбонаты, гидроксиды металлов. Если в смеси присутствуют соединения нескольких металлов в стехиометрических соотношениях, то можно получить сложный оксид.

Механизм образования наноксида заключается в том, что сначала происходит сушка капли, растворитель удаляется, остается частица соли, которая теряет кристаллизационную воду, после чего разлагается с образованием оксида. Время термолиза сырья составляет $10^{-3} - 10^{-2}$ с.

Форма и размер частиц оксидов зависят от химической предыстории сырья, его концентрации, процессов тепло- и массообмена с плазменным теплоносителем.

В табл.2 приведены некоторые свойства порошков оксидных материалов, полученных в низкотемпературной плазме из растворов.

Таблица 2. Свойства простых и сложных оксидов, полученных термолизом водных растворов солей в плазме

Синтезируемое вещество	Исходное сырье	Размер частиц продукта, мкм	Удельная поверхность продукта, м ² /г
ZrO ₂	Zr(NO ₃) ₄ (водн)	0,5-2,0	2-6
ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	Zr(NO ₃) ₄ , Y(NO ₃) ₃ (водн)	0,2-2,0	3-8
PbZr _{0,53} Ti _{0,47} O ₃	Pb(NO ₃) ₂ , Zr(NO ₃) ₄ , Ti(NO ₃) ₄ (водн)	0,05-0,1	20

Сохраняя преимущества первого метода – его высокую производительность, второй метод характеризуется большей дешевизной и доступностью сырья, его меньшей агрессивностью и токсичностью, а также дает возможность получать сложные кристаллические структуры и смеси с высокой однородностью.

2.1.1.3. Переработка твердых частиц, взвешенных в потоке плазмы

Исходные вещества подаются в плазму в виде порошка. В потоке плазмы протекают следующие процессы: нагрев частиц сырья до высокой температуры, их плавление, испарение, химические реакции, формирование частиц продукта, охлаждение. Схема процесса представлена на рис. 18.

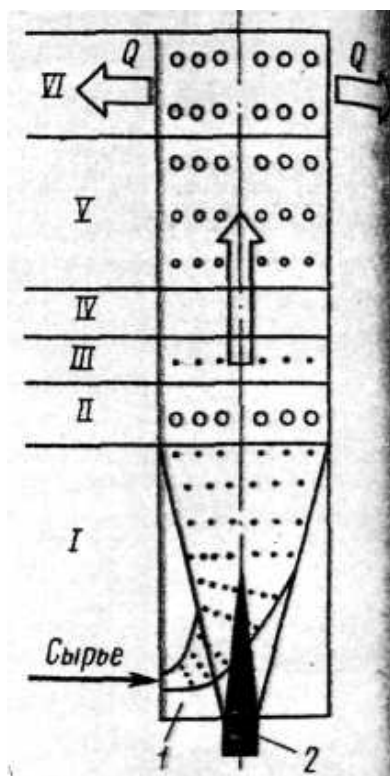


Рис. 18. Схема процесса переработки частиц, взвешенных в потоке плазмы:

I — зона смешения; II — зона плавления; III — зона испарения; IV — зона химической реакции; V — зона образования и роста частиц; VI — зона охлаждения; 1 — плазмотрон; 2 — реактор.

Механизмы формирования частиц продукта реакции при конденсации их из газовой фазы такие же, как в первых двух методах. Но в данном случае существует возможность гетерогенного взаимодействия твердых и жидких

частиц исходного сырья с плазмой, приводящего к появлению более крупных частиц, имеющих размеры от 100 до 500 нм (табл. 3).

Таблица 3. Свойства некоторых порошков, полученных переработкой твердых веществ, взвешенных в потоке плазмы

Синтезируемое вещество	Исходное сырье	Размер частиц продукта, нм	Удельная поверхность продукта, м ² /г
SiS	SiO ₂ , C _n H _m	120-300	17-65
TiC _{0,4} N _{0,6}	Ti, C _n H _m	40-50	24-30
Si ₃ N ₄	Si	500-800	42-50
Композит TiN-AlN	Ti, Al	-	22-39

Далеко не все вещества могут быть поданы в плазму в газообразном или жидком состоянии, поэтому третий метод позволяет расширить диапазон химических реакций, протекающих в плазме. Кроме того, сохраняются такие достоинства второго метода, как доступность исходного сырья, его неагрессивность и нетоксичность.

К недостаткам метода следует отнести неполную переработку исходного сырья. В продукте присутствуют примеси исходных металлов и восстановителя (сажа).

Итак, между плазмохимическими методами получения и дисперсными свойствами порошков имеется тесная взаимосвязь. Самые мелкодисперсные порошки (десятки нанометров) могут быть получены при переработке газообразных соединений; при переработке капельно-жидкого и твердого сырья образуются порошки с размером частиц порядка сотен нанометров.

2.1.2. Метод гидролиза в пламени

В данном методе летучие соединения (обычно хлориды или карбонилы металлов) распыляют в кислород-водородное пламя. За счет

высокотемпературного гидролиза образуются мельчайшие капли расплавленного оксида. Например, при синтезе TiO_2 в пламени протекает реакция:



Затем проводят резкое охлаждение, в результате чего формируются твердые наночастицы.

Высокотемпературным гидролизом получены оксиды кремния, алюминия, титана, хрома, железа, церия, никеля, олова, ванадия, циркония и др.

2.1.3. Метод импульсного лазерного испарения

Метод заключается в импульсном лазерном испарении металлов в камере, содержащей необходимое количество газа-реагента, и контролируемой конденсации частиц на подложке. Схема установки синтеза представлена на рис. 19.

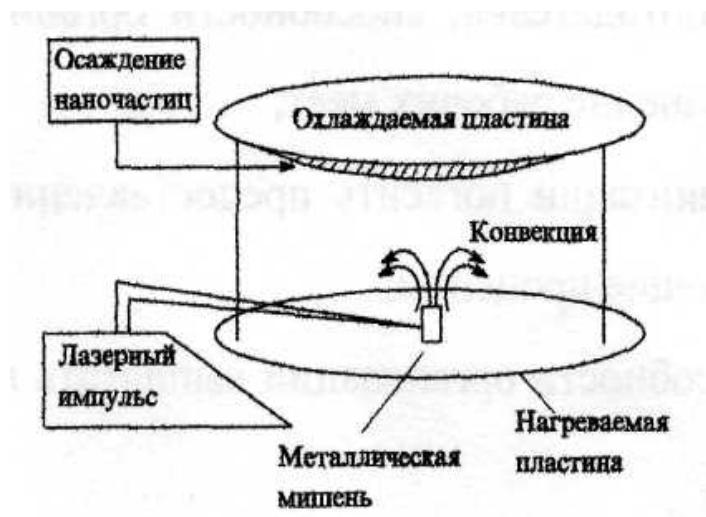


Рис. 19. Схема установки синтеза наночастиц методом лазерного испарения металлов.

В ходе диффузии атомов металла от мишени до подложки происходит взаимодействие металла с газом и образование требуемого соединения (например, оксида, в случае O_2 , нитрида – в случае N_2 или NH_3 , карбида – в

случае CH_4 и т.д.). Например, этим методом получен нанооксид титана по реакции:



Данный метод дает возможность получить наночастицы смешанного состава, такие как смешанные оксиды/нитриды и карбиды/нитриды и смеси оксидов различных металлов. Наряду с газом реагентом камера наполняется инертным газом (He или Ar) при давлении $10^{-2} - 1$ Торр, способствующим созданию условий стационарной конвекции между подогреваемой нижней пластиной и охлаждаемой верхней пластиной. В эксперименте в результате одиночного импульса Nd:YAG-лазера (10^{-8} с) испаряется более 10^{14} атомов металла. Образование нового соединения происходит за счет взаимодействия «горячих» атомов металла с молекулами газа, сопровождающегося потерей энергии образовавшихся молекул при столкновении с молекулами инертного газа. Непрореагировавшие атомы металлов и образовавшиеся молекулы нового соединения попадают в результате конвекции в зону кристаллизации на охлаждаемой верхней пластине. Изменяя состав смеси инертного газа-носителя и газа-реагента в камере и варьируя температурный градиент и мощность лазерного импульса, можно контролировать элементный состав и размеры получаемых наночастиц.

2.2. Методы физической конденсации

Физические методы, наиболее широко используемые для получения металлических наночастиц, по сути являются диспергационно-конденсационными, поскольку первой стадией является диспергирование металла до атомных размеров (испарение и создание определенного пересыщения), а затем конденсация.

2.2.1. Метод молекулярных пучков

Этот метод применяют для получения различного рода покрытий толщиной до 10 нм. Сущность метода состоит в том, что исходный материал

помещают в камеру с диафрагмой и нагревают до высокой температуры в вакууме. Испарившиеся частицы, проходя через диафрагму, образуют молекулярный пучок. Интенсивность пучка, а следовательно и скорость конденсации частиц на подложке, можно менять, варьируя температуру источника и равновесное давление пара над испаряемым материалом.

2.2.2. Аэрозольный метод

Аэрозольный метод заключается в испарении металла в разреженной атмосфере инертного газа с последующей конденсацией паров. Размер частиц определяется условиями конденсации (способом испарения, давлением инертного газа-разбавителя) и может изменяться от нескольких до сотен нанометров. Этим методом были получены наночастицы Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Al и ряда других металлов и их соединений (оксидов, нитридов, сульфидов, хромсодержащих сплавов). При совместном испарении металлов, взятых в определенных стехиометрических пропорциях, в атмосфере инертного газа с небольшим содержанием кислорода можно синтезировать сложные оксиды и твердые растворы различного состава. Например, в литературе описано получение аэрозольным методом порошка люминофора $Y_{2,82}Tb_{0,18}Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$ с размером частиц приблизительно 100 нм, РЭМ – изображение которого представлено на рис. 20.

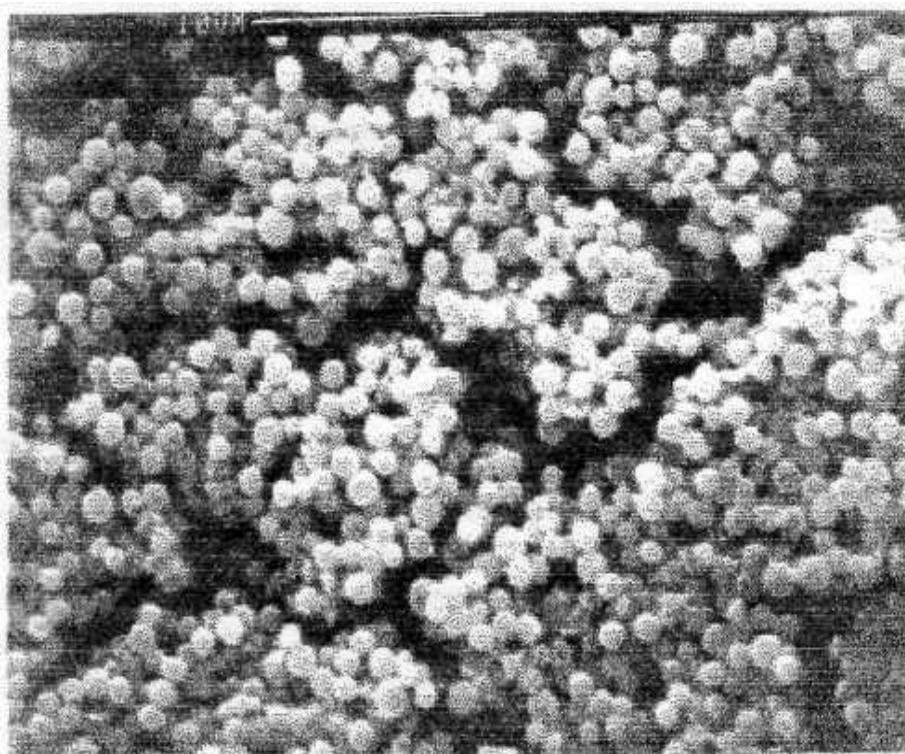


Рис. 20. Порошок $Y_{2,82}Tb_{0,18}Ga_{2,5}Al_{2,5}O_{12}$, полученный аэрозольным методом.

Как видно из рис. 20, порошки, получаемые по этой технологии, практически монодисперсны, что является большим достоинством метода.

2.2.3. Метод криоконденсации

Криохимическая конденсация – интенсивно развивающийся в последнее время метод получения наночастиц в процессе конденсации атомов металлов и металлических соединений при низких температурах в инертной матрице. Быстрое нагревание металлов радиочастотным импульсами приводит к испарению металла, причем создается достаточно высокое давление паров металла. Реактор соединен с камерой с криогенной жидкостью (жидким азотом или аргоном). Наночастицы формируются вследствие быстрого охлаждения пересыщенного пара металла. В области конденсации происходит образование зародышей, рост и слияние наночастиц, что обеспечивается большим градиентом температур (обычно от 2200К на

поверхности металла до 77К в криогенной среде). Быстрая скорость охлаждения паров металла приводит к высокой скорости зародышеобразования и формированию частиц маленьких размеров (их рост в данных условиях затруднен).

Таким приемом методом получены нанопорошки многих металлов с размером частиц порядка десятков нм, например, Cu – 25 нм, Al – 70 нм.

2.2.4. Электровзрыв металлических проволок

Идея метода предельно проста. Металлическая проволока протягивается через центр цилиндрического реактора. Периодически подаётся импульс тока силой десятки-сотни килоампер. Взрыв проволоки приводит к переводу металла в газовое состояние. Последующее резкое охлаждение (спонтанное, температура предельно высока только в центре реактора), приводит к конденсации нанопорошка металла. Таким способом получают, например,

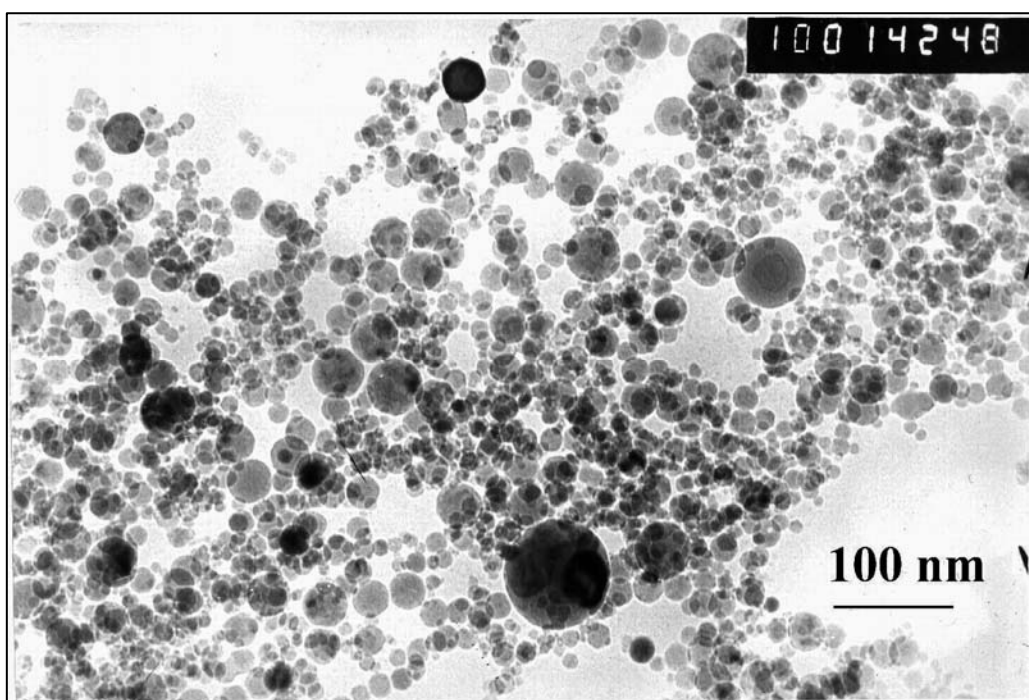


Рис. 21. Нанопорошок NiO, метод электровзрыва

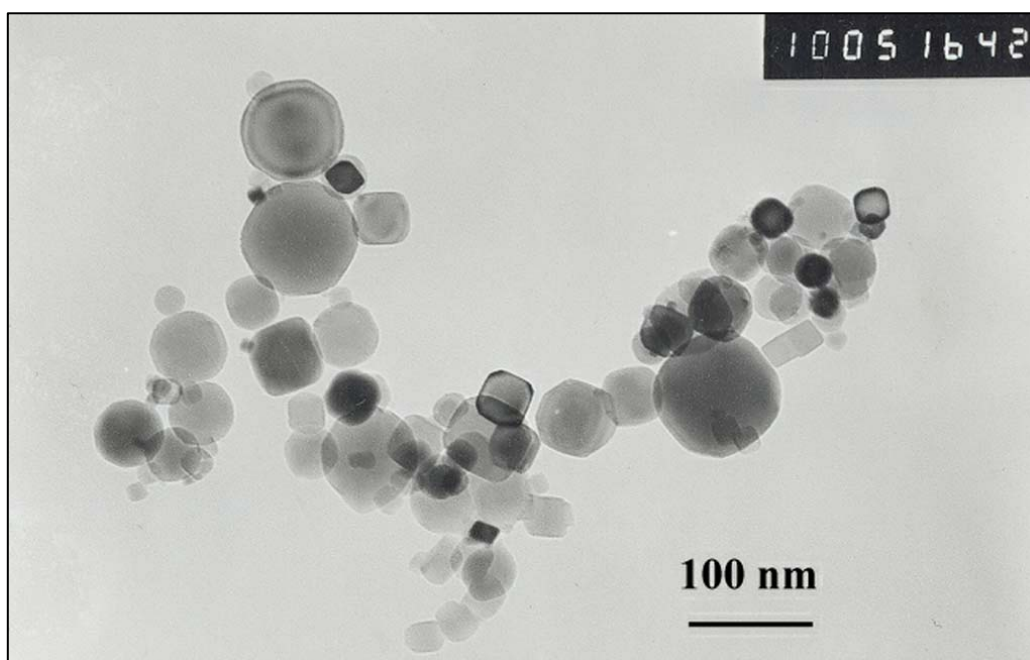


Рис. 22. Нанопорошок γ - δ - Al_2O_3 , метод электровзрыва

порошки нано-алюминия, размером в единицы-десятки нм служащие пропеллентами для твердого ракетного топлива (начальная скорость ракет класса «земля-воздух» возрастает в десятки раз.

Распыление в воздухе подобного порошка приводит к эффекту «вакуумной» бомбы, взрывная мощность которой может быть соизмерима с энергией взрыва ядерного заряда.

Если электровзрыв проводят в слабоокислительной атмосфере, то получают нанопорошки оксидов, обладающие исключительной активностью и адгезионной способностью (рис 21 -22).

Исключительное преимущество данного метода – полное отсутствие воды на всех стадиях получения нанооксида. Поэтому материалы получаемые данным, пусть и относительно дорогим методом, полностью лишены «водяной памяти», в результате чего снимается ряд нежелательных функциональных эффектов при их последующем применении.

В. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН

Помимо нанопорошков, имеет большое практическое значение получение наноматериалов в виде компактных материалов (прессовок), нановолокон, нанопленок и полых объемных фигур (нанотрубок, шаров и др). Как было упомянуто выше, золь-гель метод позволяет получить в зависимости от способа обработки полимерного геля почти любые виды наноизделий: и компактные материалы, и пленки, и порошки, и волокна. Рассмотрим другие методы получения нановолокон.

Получение нановолокон изучено гораздо хуже, чем нанопорошков, т.к. они пока не нашли широкого применения. Одним из наиболее изученных методов получения нановолокон является взаимодействие в газовой фазе с последующей конденсацией продукта на твердой подложке (или, для краткости, конденсация из газовой фазы). По существу, это метод можно назвать методом испарения (металла) – конденсации (оксида). Металл каким-либо образом испаряют, и его пары реагируют с кислородом или другим газом при высокой температуре, продукт реакции затем конденсируется на твердой подложке.

Например, в литературе описан простой метод синтеза нановолокон диоксида олова, в основе которого лежит реакция окисления олова:



Реакцию проводили в горизонтальной кварцевой трубке, в которую была помещена монокристаллическая подложка LaAlO_3 . На подложку насыпали порошок металлического олова. Кварцевую трубку эвакуировали, наполняли аргоном и снова эвакуировали с помощью вакуумной помпы. Затем кварцевую трубку с помещенным внутри нее образцом нагревали в потоке аргона, и когда температура достигала 900°C , наполняли трубку кислородом, поток которого пропускали в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры обнаружили образование на поверхности подложки белого порошка. Идентификация его состава и исследование структуры рентгеновскими методами показала, что белый слой является

тетрагональным SnO_2 со структурой рутила. Большинство рефлексов рентгенограммы были уширены вследствие эффекта наноразмера.

Очевидно, при нагревании металлического олова в вакууме происходило его испарение, а после заполнения трубки кислородом, атомы олова в газовой фазе реагировали с кислородом с образованием паров SnO_2 , которые при охлаждении конденсировались на поверхности монокристаллической подложки.

Электронно-микроскопическое исследование образца показало, что поверхность монокристаллической подложки покрыта нановолокнами SnO_2 , рис. 23.

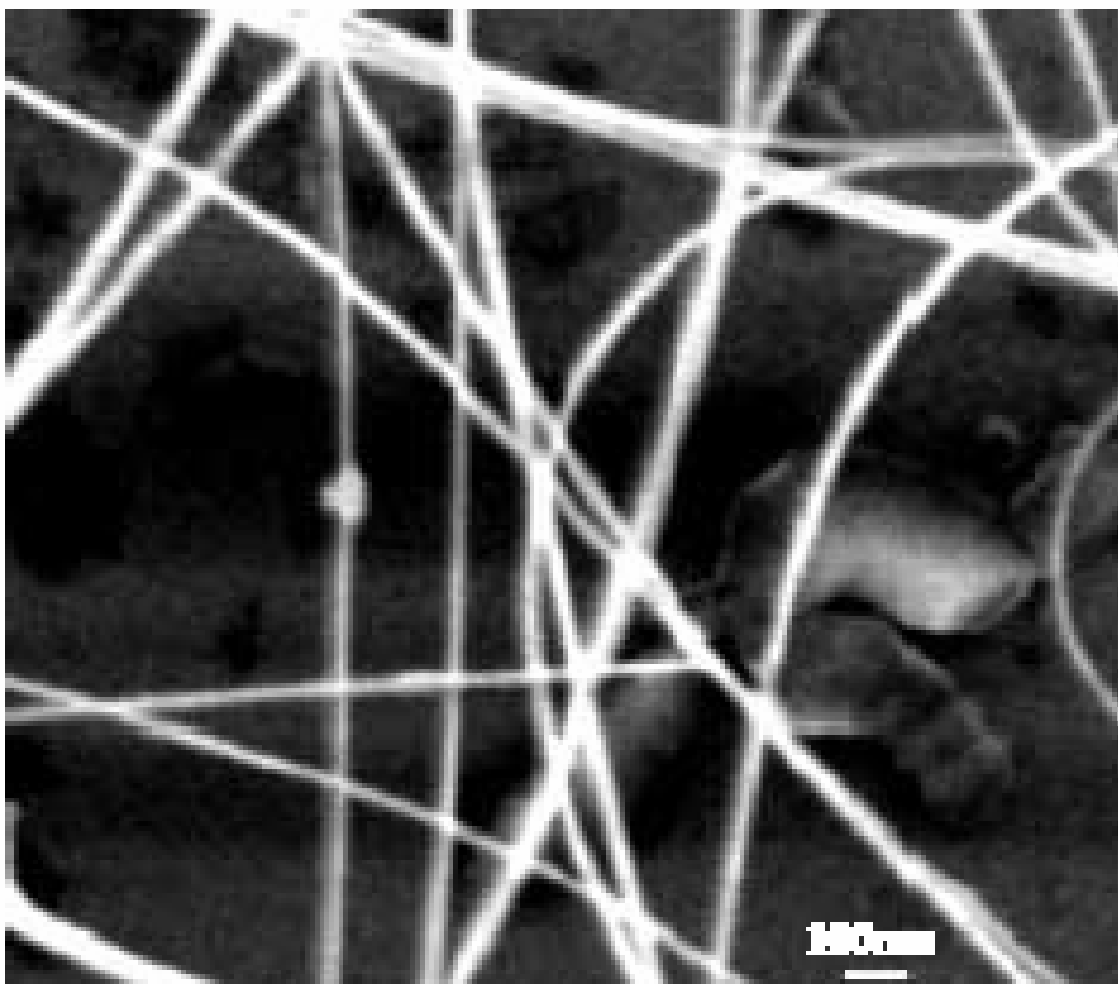


Рис. 23. Нановолокна SnO_2 , полученные из газовой фазы.

Диаметр нановолокон составлял 10-50 нм. Химическая природа подложки не влияла на рост нановолокон. Наиболее благоприятными

условиями для их получения были высокая скорость потока кислорода, проходящего через ячейку и малое время отжига. Исследования структуры волокон методом электронографии показали, что каждое нановолокно является монокристаллом со структурой рутила.

В литературе также описано получение аналогичным методом (газофазной реакцией с последующей конденсацией на подложке) нановолокон оксида индия. В данном случае оксид получали по реакции с участием водяных паров:



Методика получения была аналогична вышеописанной для SnO_2 . В результате конденсации паров оксида индия на подложки получили белый волокнистый налет, исследование которого методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что он представляет собой нановолокна диаметром около 50 нм, рис. 24.

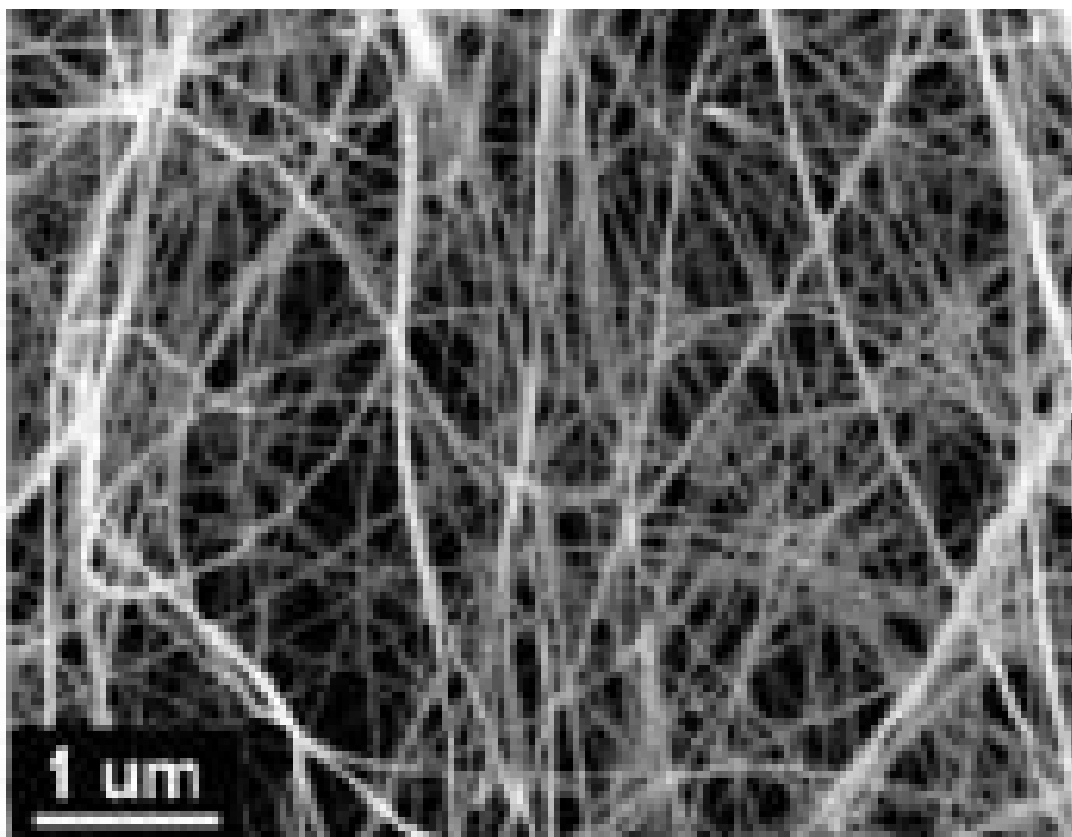


Рис. 24. ПЭМ-изображение нановолокон In_2O_3 , полученных осаждением из газовой фазы.

Рентгеновскими методами было установлено, что каждое нановолокно - монокристалл In_2O_3 .

Имеются сведения о получении методами, подобными вышеописанному, нановолокон Ga_2O_3 , ZnO , SiO_2 .

Г. ПОЛУЧЕНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ФАЗ ИЗ ПОЛЫХ СФЕРИЧЕСКИХ И ТРУБООБРАЗНЫХ ЧАСТИЦ

Существующие модели формирования твердых дисперсных фаз из пересыщенной жидкой или паровой среды исходят из представления, что возникающие полидисперсные твердые фазы состоят из отдельных сплошных микро- или наночастиц. Однако экспериментальные исследования, проведенные в последние 15-20 лет, показали, что довольно часто на основе сильнопересыщенных сред образуются не сплошные, а полые частицы и наблюдается сложное текстурирование дисперсных фаз. Размер полых частиц обычно составляет от нескольких десятков нанометров до 50-10 мкм. В отдельных случаях длина полых трубчатой частицы может достигать нескольких сантиметров.

Образование полых nano- и микрочастиц было обнаружено методами электронной микроскопии «на просвет» и «на отражение» и методом атомной силовой микроскопии, а также в экспериментах по определению эффективной плотности порошков.

Изучение строения полых частиц показало, что снаружи частица имеет порозную (по отношению к газу или жидкости) или сплошную, механически довольно прочную корку, а внутри частица полая (рис. 25).

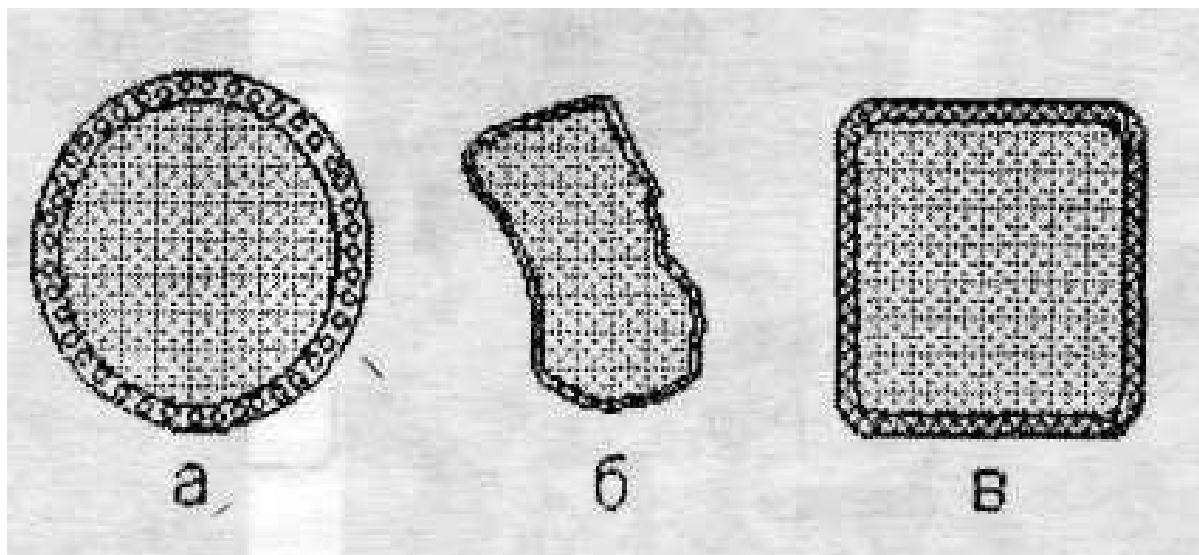


Рис. 25. Полые микрочастицы:

а — шарообразная полая частица со сплошными стенками;

б — бесформенная полая частица с порозными стенками;

в — ограненная полая частица, стенки которой состоят из микрокристаллов

Толщина корки частиц составляет от десятков-сотен нм до нескольких мкм, а внешний размер — от нескольких десятков нм до сотен мкм. Материал корки может быть аморфным, мелкокристаллическим, частица может представлять собой и полый монокристалл.

В литературе описано множество способов получения органических полых частиц, которые нашли широкое применение для капсулирования лекарственных средств. Однако в данном курсе мы будем рассматривать только получение неорганических полых частиц.

К разряду полых частиц относятся и фуллерены — наночастицы, полые по своей природе.

Наиболее распространенный прием получения полых частиц основан на диспергировании раствора вещества с помощью ультразвукового генератора или путем пропускания через раствор интенсивного тока газа-носителя с последующим пиролизом и химической обработкой твердых частиц после удаления растворителя. Схема получения полых микрочастиц представлена на рис. 26.

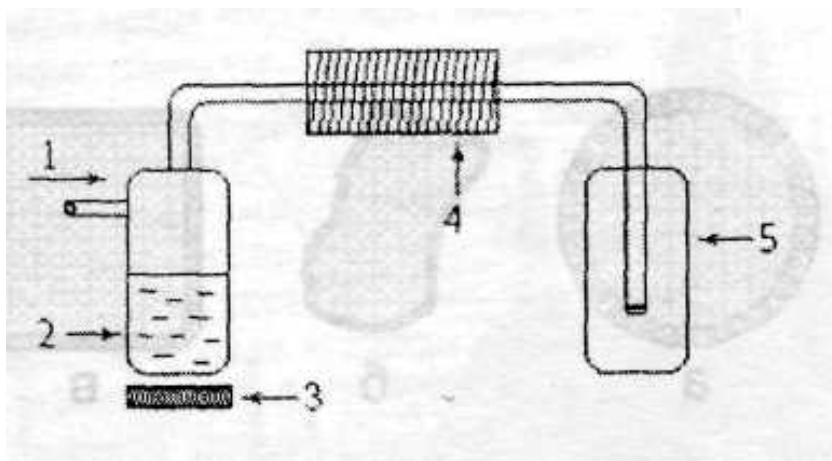


Рис. 26. Схема получения полых микрочастиц методом пиролиза:

1 — ток газа; 2 — распыляемый раствор; 3 — устройство для аэрозолирования раствора (УЗ-генератор и др.); 4 — реактор (электрическая печь); 5 — приемник аэрозоля.

В качестве исходных материалов для получения полых частиц наиболее часто используются водные, водно-этанольные или водно-метанольные растворы нитратов металлов (иногда сульфатов, хлоридов, ацетатов). Если нагревание капель нитратных растворов ведется в инертной атмосфере, то удастся получить полые частицы соответствующих оксидов. Например, таким образом получены полые частицы α - и γ - Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , NiO , CoO , Cu_2O , CuO , ZnO , SnO_2 , PbO , PdO .

Если в инертный газ-носитель (N_2 , CO_2) добавить газ-восстановитель (H_2 , NH_3 , CH_4), то в восстановительной атмосфере из исходных оксидных форм могут быть получены полые частицы различных металлов.

Если пиролизу подвергают микрокапли раствора, содержащего два или три компонента в стехиометрических соотношениях, то можно получить сложные оксиды. Например, таким образом получены полые частицы феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, титанатов стронция и бария (SrTiO_3 и BaTiO_3).

Следует отметить, что не во всех случаях образующиеся при пиролизе микрокапель аэрозоля частицы оказываются полыми. Образование полых или сплошных частиц зависит от концентрации и химической природы реагентов, и на настоящий момент невозможно точно прогнозировать условия, при которых получатся полые частицы.

К образованию полых частицы может привести химическое взаимодействие вещества, содержащегося в микрокапле раствора, с газом или паром, а также взаимодействие двух веществ в микрокапельном состоянии. Например, при контакте микрокапель раствора FeCl_3 с газообразным аммиаком получены полые частицы гидроксохлорида железа, рис. 27. Аналогично при контакте микрокапель раствора нитрата кобальта с газообразным аммиаком были получены полые частицы гидроксонитрата кобальта. Размер полых частиц всегда был близок к размеру микрокапель, которые формируются в УЗ-генераторе (1 -10 мкм).

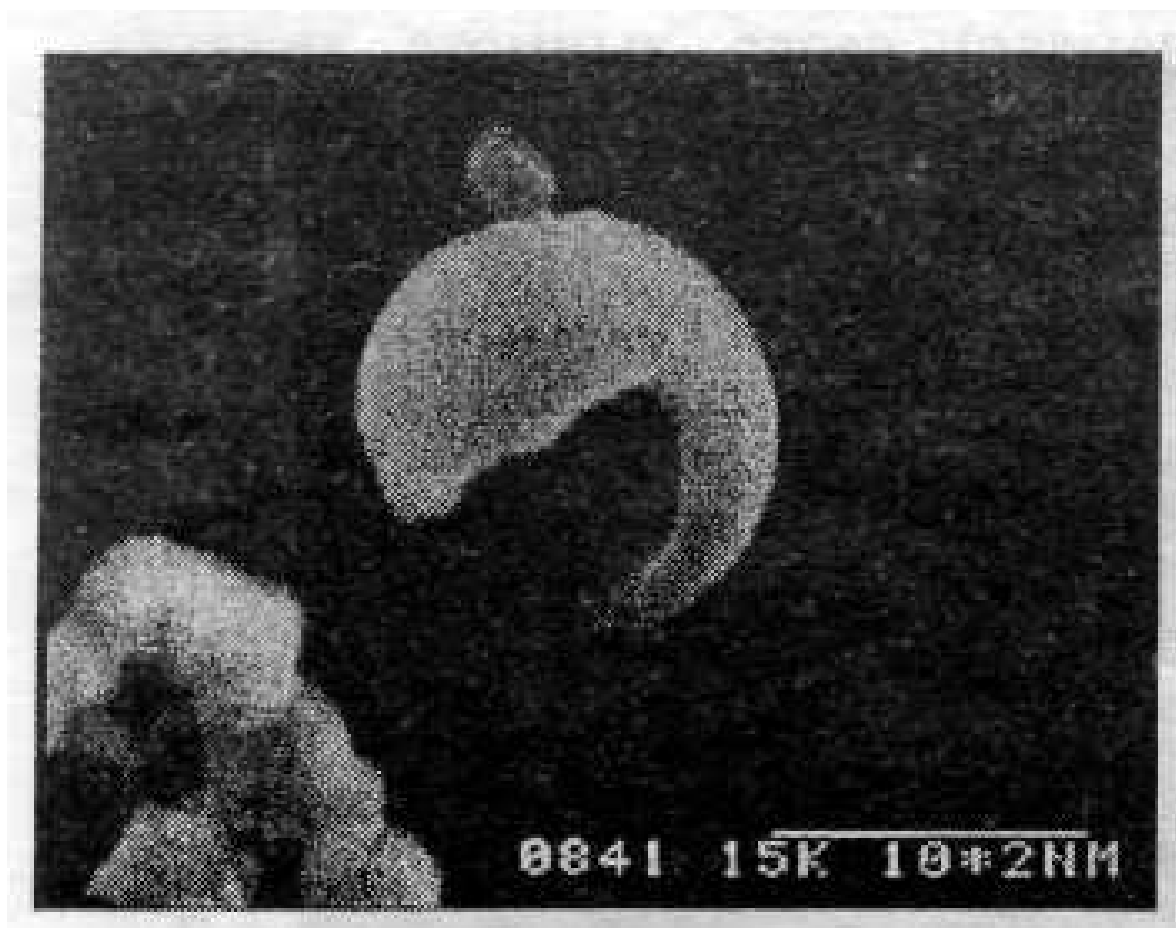


Рис. 27. Полые частицы гидроксохлорида железа

Твердое вещество, состоящее из полых частиц, является сверхлегким. Эффективная плотность керамики в виде полых сфер составляет 0,3 – 0,5 г/см³. Удельная поверхность материала из полых частиц достигает десятков – сотен м²/г. Эти свойства позволяют использовать вещества, состоящие из

полых частиц, в качестве катализаторов или носителей катализаторов, а также в качестве сорбентов. С использованием полых частиц можно синтезировать высокодисперсные порошки, изготавливать различные миниатюрные устройства, например, миниатюрные пьезоэлектрики, магниты.

При определенных условиях возможно получение полых макрочастиц с внешним диаметром, достигающим миллиметры. Так, если в атмосферу аммиака на короткое время внести каплю (диаметр 2-2,5 мм) 20-30%-ого водного раствора FeCl_3 , то капля с поверхности покрывается твердой гидроксохлоридной коркой и образуется полый шарик. При удалении из его внутреннего объема избытка раствора FeCl_3 получается полый шарик диаметром около 2 мм. Если этот гидроксохлоридный шарик прогреть в атмосфере водорода при $350-700^\circ\text{C}$, то в результате реакции



образуется полая механически довольно устойчивая макрочастица из $\alpha\text{-Fe}$. Формирование таких частиц связано с возникновением при восстановлении в корке тонких длинных (до 250-300 мкм) кристаллических частиц железа (рис. 28).

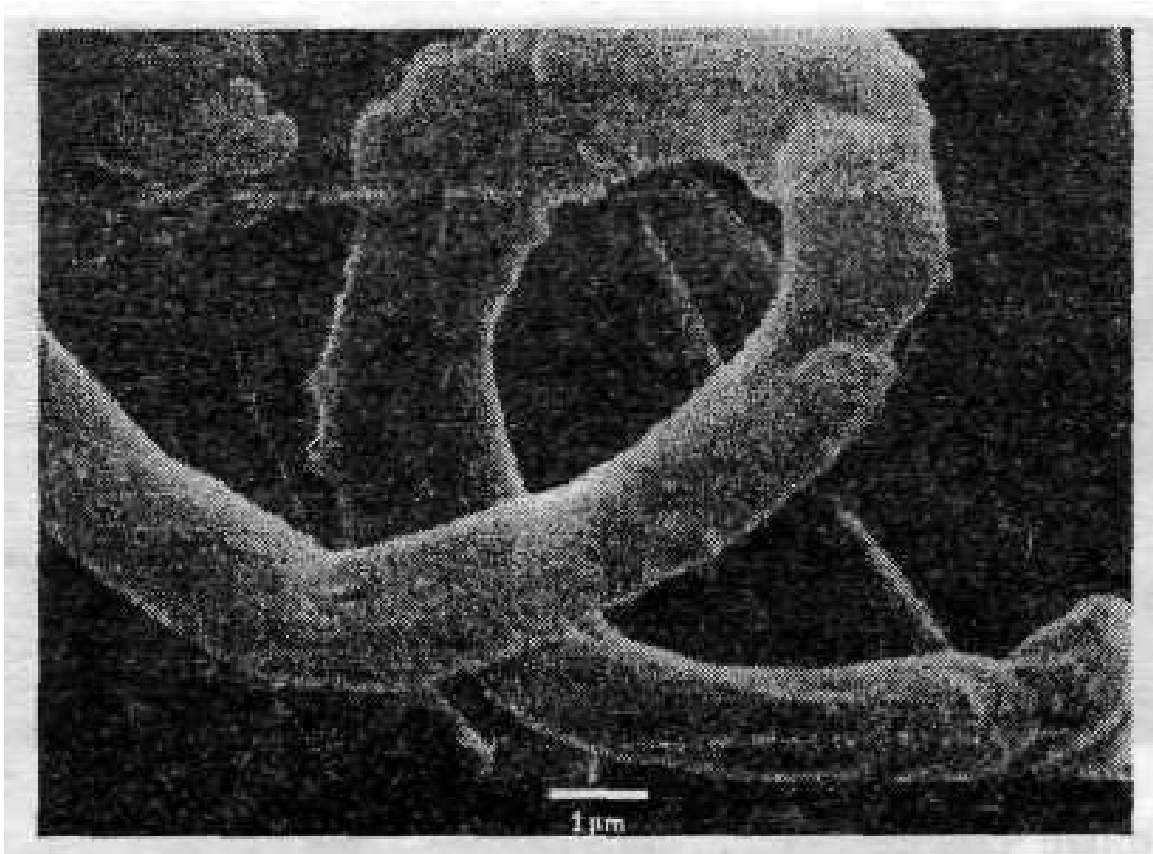


Рис. 28. Нитеобразные частицы α -Fe в полых макрочастицах железа

Недавно обнаружено, что при нагревании на воздухе или в атмосфере водорода до $160-200^{\circ}\text{C}$ частично гидролизованного парами воды хлорида алюминия образуются полые макротрубки из аморфного оксида алюминия диаметром $10-300$ мкм и длиной от нескольких десятков микрометров до $2-3$ см и более, рис. 29. Эти полые трубки устойчивы на воздухе и характеризуются довольно высокой механической прочностью.

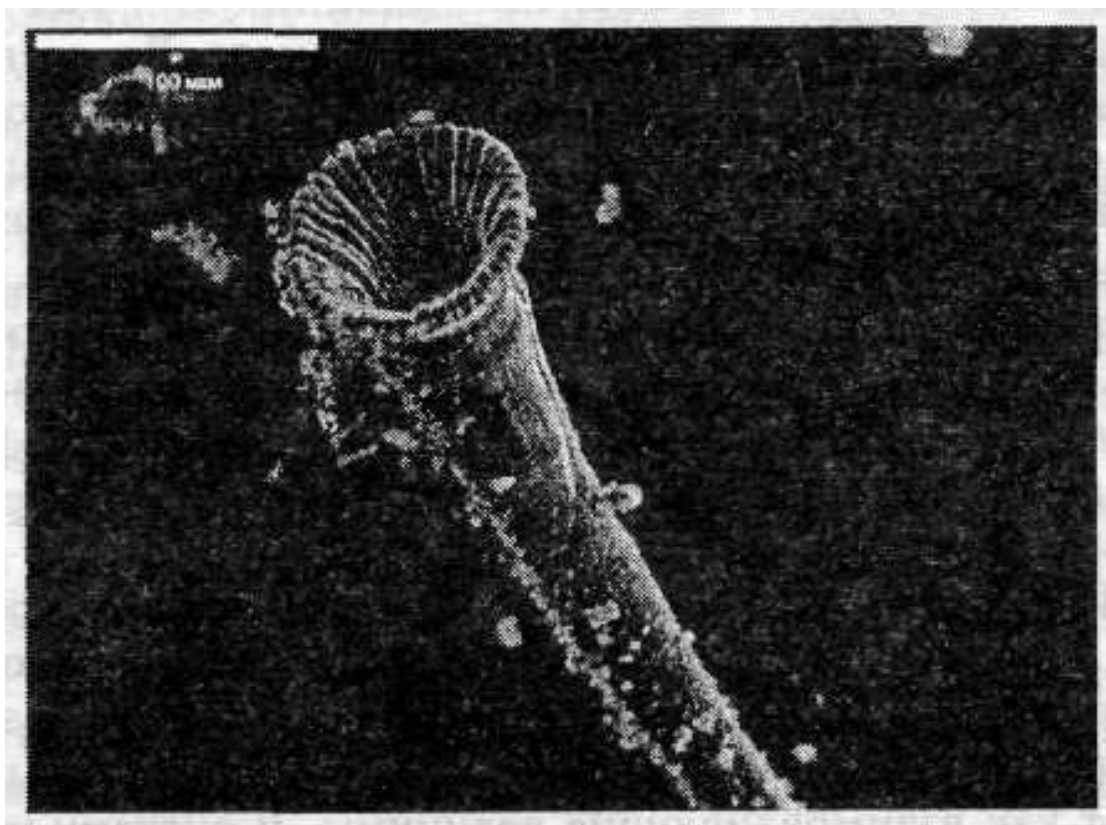


Рис. 29. Полые макротрубки из слабо закристаллизованного оксида алюминия

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, мы рассмотрели несколько десятков методов получения нанопорошков. Какой из них выбрать при синтезе искомого соединения? Выбор зависит от химической природы соединения, размера его частиц, который вы бы хотели получить в результате синтеза, и имеющейся в лаборатории экспериментальной базы. Наиболее простые, не требующие сложного аппаратного оформления способы получения сложных оксидов – методы осаждения, сжигания, комплексонатный метод и метод полимерно-солевых композиций. Золь-гель метод также прост, но обычно для получения мелкодисперсного продукта в качестве прекурсоров требуются малодоступные алкоксиды металлов. Довольно легко реализуемы также гидротермальный и микроволновый метод, при наличии в лаборатории автоклава и микроволновой печи.

В литературе приведено сравнение описанных выше методов на примере синтеза $YAlO_3$. Синтез моноалюмината иттрия по “керамической” технологии начинается около 1400°C . При 1600°C формируется в основном одна фаза - моноалюминат иттрия. Однако в значительном количестве (до 10-15%) присутствуют и фазы состава $Y_4Al_2O_9$ и $Y_3Al_5O_{12}$. Практически однофазный моноалюминат иттрия со структурой типа перовскита образуется лишь при 1650°C и выше при длительных отжигах.

При осаждении из раствора аммиаком гидроксида алюминия с его последующей термообработкой прокаливание при 1300°C приводит к появлению моноалюмината иттрия, при 1400°C фаза моноалюмината иттрия является преобладающей, а при 1500°C зафиксирован однофазный продукт со структурой типа перовскита. При «оксалатном» методе осаждения практически однофазный моноалюминат иттрия со структурой типа перовскита образуется при 1400°C . Таким образом, применение растворного метода позволяет существенно снизить температуру и время синтеза.

В случае метода распылительной сушки образование моноалюмината иттрия завершается к 1300°C .

Наблюдаемые закономерности в протекании синтеза моноалюмината иттрия при различных методах находятся в полном соответствии с микроструктурой исходных порошков. Так, в случае “керамического” метода достаточно ярко выражена микронеоднородность образующихся образцов; размер отдельных частиц достигает 50 – 200 мкм.

В случае «гидроксидного» метода наблюдается большая однородность осадков, что способствует более полному протеканию диффузии реагирующих компонентов и ускорению процесса образования моноалюмината иттрия.

Свежеосажденными продуктами оксалатной технологии являются мелкокристаллические осадки с размером частиц не более 5–10 мкм. Синтез моноалюмината иттрия при этом способе протекает при значительно более низких температурах.

Продуктом метода распылительной сушки растворов является весьма однородный тонкодисперсный порошок с размером индивидуальных частиц менее 1 мкм. Высокая гомогенность, дисперсность таких порошков, очень развитая поверхность частиц способствуют наиболее высокой скорости синтеза моноалюмината иттрия.

Итак, в данном случае использованные для синтеза алюмината иттрия методы (керамический, осаждения из растворов, распылительной сушки) не позволяют получить нанопорошок. Наиболее мелкие частицы обычно можно получить при использовании гидротермального и золь-гель методов.

Таким образом, в настоящее время разработан целый ряд методов синтеза прекурсоров для получения мелкодисперсных порошков, использующих как разнообразные технологические приемы, так и различные исходные вещества.

Однако следует помнить, что свойства нанопорошков чрезвычайно сильно зависят от метода их получения (даже независимо от брутто-состава и содержания примесей).

Данное положение становится основополагающим при выборе метода получения наноструктурированного материала. Другими словами, выбор метода синтеза определяется, в первую очередь взаимосвязью:

«Метод синтеза – Морфология – Функциональные свойства»

Эпизодичность подобных сведений становится едва ли не основным препятствием на пути расширения круга применения наноструктурированных материалов», и на сегодняшний день, нахождение этой взаимосвязи, с учетом класса вещества, характера химической связи и специфичности реакционной способности наноматериалов, является едва ли не основной задачей нанохимии твердого состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. – СПб.: Наука, 2006.– 221с.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.
3. Гусев А.И. Нанометриалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М: ФИЗМТЛИТ, 2005. – 416 с.
4. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
5. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2005. –336 с.
6. В.Б. Алесковский, Курс химии надмолекулярных соединений, Учеб. Пособие, Изд-во ЛГУ, 1990, 284 с.
7. А. Адамсон. Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979. 568 с.
8. А.В. Суворов, А.Б Никольский, «Общая Химия, СПб., Химия, 1994.
9. В.М.Смирнов. Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства. СПб, СПбГУ, 1996.
- 10.И.П.Суздаев. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
- 11.Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можяев А.П. Основы криохимической технологии. М.: Высшая школа, 1987. 142с.
- 12.Г.С.Захарова, В.Л.Волков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. Екатеринбург: УрО РАН. 2005. 240 с.
- 13.Гегузин Я.Е. Физика спекания, М., Наука, 1984, 312 с.
- 14.Пархоменко В.Д., Сорока П.И., Краснокутский Ю.И., Верещак В.Г. Плазмохимические методы получения порошкообразных веществ и их свойства. // Всесоюзный журнал химического общества им. Д.И.Менделеева. 1991 (2). Т.36. С. 166-170.

15. Asha M. John, R. Jose, J. Koshy. Synthesis and rapid densification of nanoparticles of praseodymium hafnium oxide: a new complex perovskite // Journal of nanoparticle research. 2001 (3), p. 413-417.
16. Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Е., Любимов С.Л. и др. Синтез $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с использованием метода быстрого расширения сверхкритических водных растворов нитратов иттрия, бария, меди // ЖНХ. 1995. Т.40, №2. С.202-207.
17. Коленько Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р. и др. Синтез гидротермальным методом нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций ZrO_2 и TiO_2 // ЖНХ. 2002. Т.47, №11. С.1755-1762.
18. Антипов А.Б. «Гель – комплексонатный синтез ультрадисперсных порошков и керамики». Москва 2004. 3с.
19. Дедловская Е.М., Кузьмина Н.П., Антипов А.Б., Григорьев А.Н., Мартыненко Л.И. Синтез ультрадисперсного $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ с использованием метода комплексонатной гомогенизации при СВЧ – воздействии. // Журн. неорганические материалы. 2002. Т.38. №12. С.1499 – 1506.
20. Туревская Е.П., Яновская М.И., Турова Н.Я. Использование алкоголятов металлов для получения оксидных материалов. // Журн. неорганические материалы. 2000. Т.36. №3. С.331 – 337.
21. Коленько Ю.В., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н., Муханов В.А. Синтез гидротермальным методом нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций ZrO_2 и TiO_2 . // Журн. неорганической химии. 2002. Т.47. № 11. С.1755 –1762.
22. Коленько Ю.В., Максимов В.Д., Гаршев А.В., Муханов В.А., Олейников Н.Н. Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида циркония, синтезированного из водных растворов хлорида и нитрата циркония гидротермальным методом. // Журн. неорганической химии. 2004. Т.49. № 8. С.1237 – 1242.

23. Shy – Jian., Jing Li., Xue – Tai Chem., Jian – Ming Hong., Ziling Xue., Xiao – Zeng You. Solvothermal synthesis and characterization of crystalline CaWO_4 nanoparticles. // Journal of Crystal Growth 253. 2003. P.361 – 365.
24. Yang Y., Wen T. Glycin – nitrate process for the preparation of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_z\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ cathode materials in SOFC. // Electrochemical Proceeding. 2000.V.97- 18. P.956 – 964.
25. Антипов А.Б., Григорьев А.Н., Гаршев А.В., Кауль А.Р. Низкотемпературный синтез ультрадисперсного $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ с использованием метода комплексонатной гомогенизации. // Журн. неорганические материалы. 2004. Т.40. № 6. С. 756 – 761.
26. Мартыненко Л.И., Шляхтин О.А., Чаркин Д.О. Синтез титаната бария с использованием комплексонатов. // Журн. неорганические материалы. 1997. Т.33. №5. С.581 – 587.
27. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Вертегел А.А. Гомогенные солевые и гидроксидные системы как прекурсоры для получения керамических порошков. // Журн. неорганической химии. 1996. Т.41. №6. С.932 – 940.
28. Yang P., Yao G – Q., Lin J – H. Photoluminescence and combustion synthesis of CaMoO_4 doped with Pb. // Inorgan. Chem. Communications. 2004. V.7. P.389 – 391.
29. Bell R.J., Millar G.J., Drennan J. Influence of synthesis route on the catalytic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. // S.S.I. 2000. V.131. P.211 – 220.
30. Stevenson J.W., Armstrong T.R., Pederson L.R. Processing and electrical properties of alkaline earth – doped Lanthanum Gallate. // J. Electrochemical. Soc. 1997. V.144. № .10. P.3613 – 3618.
31. Zanetti S.M., Santiago E.I., Bulhoes L.O.S. Preparation and characterization of nanosized $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder by the combustion synthesis. // Materials Letters. 2003. V.57. P. 2812 – 2816.

32. Tsipis E.V., Kharton V.V., Naumovich E.N., Bashmakov I.A., Frade J.R. Cellulose – precursor synthesis of nanocrystalline $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-x}$ for SOFC anodes. // J. Solid State Electrochemical. 2004. V.8. P. 674 – 680.
33. Майдукова Т.П., Гудиница Э.Н., Манджагаладзе Э.Н. Сравнительная оценка различных методов получения моноалюмината иттрия. // Журн. неорганические материалы. 1978. Т.14. № 6. С. 1090 – 1093.
34. Бердоносков С.С., Баронов С.Б, Кузьмичева Ю.В. и др. Твердые дисперсные фазы из полых сферических и трубообразных неорганических микрочастиц // Российский химический журнал. 2001 (1). Т. XLV. С. 35-45.
35. Мелихов И.В. Тенденции развития нанохимии // Российский химический журнал. 2002 (5). Т. XLVI. С. 7 – 14.
36. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепции и современные проблемы // Российский химический журнал. 2002 (5). Т. XLVI. С. 50 – 56.
37. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. 1998 (2). Т.67. С. 125-131.
38. Segal D. Chemical synthesis of ceramic materials, J. Mater. Chem., 1997, 7(8), 1297–1305
39. Г.Б. Сергеев. Нанохимия металлов // Успехи химии, 2001, Том 70, Номер 10, Страницы 915-933.
40. Л. Опенов. Нанохимия // Промышленные ведомости, № 1, январь 2007, С. 10-21
41. «Химия ультрадисперсного состояния твердых веществ» Программа учебной дисциплины, Санкт-Петербургский государственный университет, 2003,
http://www.chem.spbu.ru/chem/Programs/Bak/ultradisp_sost_SS.pdf