

*На правах рукописи*



Крутикова Ирина Владимировна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АГРЕГАТИВНО УСТОЙЧИВЫХ  
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОПОРОШКОВ  
(Eu<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>):Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ  
МАТЕРИАЛА**

Специальность 02.00.04. – «Физическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург

2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Институте электрофизики Уральского отделения  
Российской академии наук

**Научный руководитель:**

кандидат технических наук  
**Иванов Максим Геннадьевич**

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук  
профессор кафедры компьютерной физики  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург  
**Шур Владимир Яковлевич**

кандидат технических наук  
доцент кафедры химии и технологии  
кристаллов ФГБОУ ВО «Российский  
химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева», г. Москва  
**Файков Павел Петрович**

**Ведущая организация:**

Фрязинский филиал ФГБУН Института  
радиотехники и электроники  
им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино

Защита состоится 29 марта 2017 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», а также по адресу: <http://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229804/krutikova-irina-vladimirovna>

Ваши отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с указанием даты подписания просим выслать на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.298.04 по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, электронный адрес [morozovsi@susu.ru](mailto:morozovsi@susu.ru).

Автореферат разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, к. ф.-м. н., доцент

С.И. Морозов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время все большее значение приобретает создание новых высокоплотных керамических материалов, созданных на основе чистых наноразмерных оксидов металлов. Благодаря использованию нанопорошков стало возможным появление нового поколения керамических материалов с уникальными оптическими характеристиками. Высокий интерес к нанопорошкам оксида иттрия, алюминия и иттрий-алюминиевого граната связан с тем, что они являются исходным материалом для спекания оптических керамик, обладающих высоким светопропусканием в видимой и ИК-области спектра, высокой термо- и химической стойкостью, и являющихся перспективным материалом для твердотельных лазеров, люминофоров и сцинтилляторов. Среди комплекса проблем нанопорошковой технологии одной из важнейших является оптимизация методов получения и компактирования порошков. Совершенствование именно этих стадий технологического процесса является предпосылкой высокого качества конечных керамических материалов.

Известно, что механические методы получения наночастиц при помощи размола и дробления не обеспечивают необходимой однородности распределения частиц по размерам и вносят загрязнения в измельчаемый материал. Наночастицы, полученные химическими методами, часто неоднородны по своей структуре и составу. Наночастицы, полученные при помощи пиролиза, загрязнены продуктами реакции и сильно агломерированы. В целом же, большинство немеханических методов получения наночастиц ограничены по производительности.

Одним из современных и перспективных методов получения наночастиц является метод испарения материала под действием лазерного излучения и последующей конденсации паров (лазерный синтез нанопорошков). В течение последних 20 лет в Институте электрофизики УрО РАН лазерный метод получения наночастиц успешно развивался сначала с помощью импульсно-периодического CO<sub>2</sub> лазера<sup>1</sup>, а затем волоконных иттербиевых лазеров<sup>2</sup>. В данных работах показано, что метод позволяет получать слабо агрегированные сферические частицы со средним размером 10÷15 нм и узким диапазоном дисперсии, обеспечивая при этом высокую производительность и низкие удельные энергозатраты. Использование нанопорошков оксидов иттрия, алюминия и иттрий-алюминиевого граната, полученных испарением материала мишени под действием излучения иттербиевого волоконного лазера предоставляет возможность, при соблюдении ряда дополнительных условий, получить керамические материалы с мелкозернистой структурой, существенно повысить плотность керамических материалов и снизить температуру спекания материала. В тоже время даже в случае слабо агломерированных сферических

<sup>1</sup> Осипов В.В., Котов Ю.А., Иванов М.Г., Саматов О.М., Смирнов П.Б., Применение мощного импульсно-периодического CO<sub>2</sub>-лазера с высоким КПД для получения наноразмерных порошков, Известия АН, сер. физич., 1999, т.63, № 10, с.1968-1971.

<sup>2</sup> Ю.А. Котов, О.М.Саматов, М.Г. Иванов, А.М. Мурзакаев, А.И. Медведев, О.Р. Тимошенкова, Т.М. Демина, И.В. Крутикова (Вьюхина), Получение композиционных нанопорошков с помощью волоконного иттербиевого лазера и их характеристики, Журн. техн. физ. – 2011. – Т. 81, № 5. – С. 65-68.

наночастиц их компактирование является крайне сложной задачей. Агломерация нанопорошков, обусловленная высокой составляющей поверхностной энергии, приводит к формированию неоднородностей плотности внутри компакта и, при последующем спекании, пор внутри керамики. Применение существующих методов компактирования нанопорошков, полученных методом лазерного синтеза, весьма ограничено. Метод одноосного статического прессования, как и разработанная в ИЭФ УрО РАН уникальная технология магнито-импульсного прессования, позволяющая получать компакты с плотностью  $0.7\div 0.8$  от теоретически возможной, демонстрируют хорошие результаты только в случае компактирования небольших дисковых образцов.

Одним из перспективных методов компактирования является метод шликерного литья дисперсий нанопорошков, позволяющий получать плотные однородные крупногабаритные компакты. При этом требования к шликеру хорошо известны: максимальная концентрация частиц в дисперсии при минимальной вязкости, что в случае наночастиц превращается в решение крайне сложной задачи. Для реализации технологии шликерного литья оказываются необходимы знания как о характеристиках дисперсной фазы (наноматериала): распределение частиц по размерам, структура поверхности, наличие активизирующих и загрязняющих примесей, обусловленных методом получения наночастиц, так и о влиянии этих параметров на устойчивость и реологические свойства дисперсий.

Что касается исследований свойств водных дисперсий наночастиц оксидов иттрия, то их число весьма ограничено. Возможно, это связано с тем, что применение наноразмерного оксида иттрия для получения устойчивых дисперсий вызывает трудности в силу физико-химических особенностей данного материала. При этом большинство публикаций относятся к нанопорошку  $Y_2O_3$ , полученному измельчением промышленного порошка, и субмикронному порошку  $Y_2O_3$ .

В целом, следует констатировать, что, не смотря на перспективность технологий лазерного синтеза нанопорошков и шликерного литья для получения прозрачных керамик, имеющих на данный момент исследований недостаточно для разработки технологий получения низковязких концентрированных водных дисперсий нанопорошков оксидов иттрия и алюминия, полученных методом лазерного испарения материала.

**Цель диссертационной работы** заключается в разработке способов получения агрегативно устойчивых низковязких концентрированных водных дисперсий нанопорошков оксидов иттрия и алюминия, полученных методом лазерного испарения мишени.

*Поставленная цель достигалась решением следующих **задач**:*

1. Исследование характеристик нанопорошков оксидов иттрия, допированных ионами редкоземельных элементов  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ , и оксида алюминия, полученных методом испарения материала мишени под действием излучения иттербиевого волоконного лазера.

2. Исследование влияния различных дисперсантов на электрокинетические и реологические свойства водных дисперсий данных нанопорошков.

3. Оптимизация условий получения концентрированных низковязких водных дисперсий нанопорошков оксидов иттрия, алюминия и их смеси в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната.

4. Разработка метода синтеза наноструктурированного прекурсора для получения иттрий-алюминиевого граната из органо-неорганических производных иттрия и алюминия, где один из компонентов исходного материала представляет собой нанопорошок оксида, а другой – органическое производное металла или его золь.

#### **Научная новизна работы:**

1. Впервые показано, что на поверхности полученного методом лазерного испарения нанопорошка оксида иттрия, допированного ионами редкоземельных элементов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ), помимо адсорбированной воды и нитратов присутствуют  $\text{CO}_3^{2-}$  группы, а на поверхности нанопорошка оксида алюминия -  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  группы, образованные в результате хемосорбции газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$ .

2. Обнаружено, что прокаливание нанопорошков оксида иттрия при  $T > 750$  °C на воздухе приводит к полному удалению карбонатных и нитрогрупп, однако, после охлаждения до комнатной температуры и экспонировании на воздухе при нормальных условиях происходит повторная сорбция  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  с образованием карбонатов, при этом содержание сорбированного углерода прямо пропорционально удельной поверхности нанопорошка и составляет порядка  $0.1 \text{ мг/м}^2$ .

3. Впервые установлено, что водные дисперсии нанопорошков ( $\text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ): $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных методом лазерного синтеза, эффективно стабилизируются с помощью дисперсанта «Dolapix CE64». Оптимальным количеством дисперсанта является  $1 \text{ мг}$  на  $1 \text{ м}^2$  нанопорошка, при этом, стабилизация дисперсий нанопорошков оксида алюминия достигается при  $\text{pH} < 3$  и  $\text{pH} > 8$ , а дисперсий нанопорошков оксида иттрия – при  $\text{pH} > 8,5$ . Вязкость стабилизированной водной 60 масс. %-ой дисперсии  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  не превышает  $700 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , для  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $90 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при концентрации нанопорошка 60 масс. % и 50 масс. %, соответственно.

4. Впервые установлено, что водные дисперсии  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  эффективно стабилизируются с помощью полиаметакрилата аммония («Darvan CN»). Оптимальным количеством дисперсанта является диапазон концентраций  $1 \div 1.5 \text{ мг/м}^2$ . Максимальное абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала достигается при  $\text{pH} 10.5$  и составляет  $\sim 24 \text{ мВ}$ , при этом, вязкость для 55 масс. % водной дисперсии NDY не превышает  $500 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при скорости сдвига  $\geq 450 \text{ с}^{-1}$ .

5. Впервые установлено, что при синтезе наноразмерных прекурсоров для получения иттрий-алюминиевого граната из органо-неорганических производных иттрия и алюминия, наименее агломерированным является прекурсор,

полученный с использованием наноразмерного порошка оксида алюминия и ацетилацетоната иттрия.

### **Практическая значимость работы:**

Результаты диссертационной работы закладывают научные основы технологии получения высококонцентрированных водных суспензий нанопорошков оксидов иттрия и алюминия, полученных методом лазерного испарения материала. Разработанные способы стабилизации водных дисперсий данных нанопорошков будут использованы в коллоидных методах компактирования высокоплотных керамических материалов, в том числе оптической керамики.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. На поверхности допированного ионами редкоземельных элементов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) нанопорошка оксида иттрия, полученного методом лазерного испарения, помимо адсорбированной воды и углекислого газа присутствуют  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  группы, а на поверхности нанопорошка оксида алюминия -  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  группы, образованные в результате хемосорбции газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$ .

2. Прокаливание нанопорошков оксида иттрия при  $T > 750$  °C на воздухе приводит к полному удалению карбонатных и нитрогрупп, однако, после охлаждения до комнатной температуры и экспонировании на воздухе при нормальных условиях происходит повторная сорбция  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  с образованием карбонатов, при этом содержание сорбированного углерода прямо пропорционально удельной поверхности нанопорошка и составляет порядка  $0.1$  мг/м<sup>2</sup>.

3. Водные дисперсии нанопорошков ( $\text{Nd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ): $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных методом лазерного синтеза, эффективно стабилизируются с помощью дисперсанта «Dolarix CE64». Оптимальным количеством дисперсанта является  $1$  мг на  $1$  м<sup>2</sup> нанопорошка, при этом, стабилизация дисперсий нанопорошков оксида алюминия достигается при  $\text{pH} < 3$  и  $\text{pH} > 8$ , а дисперсий нанопорошков оксида иттрия – при  $\text{pH} > 8.5$ . Вязкость стабилизированной водной 60 масс. %-ой дисперсии  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  не превышает  $700$  мПа·с, для  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $90$  мПа·с при концентрации нанопорошка 60 масс. % и 50 масс. %, соответственно.

4. Водные дисперсии  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  эффективно стабилизируются с помощью полиаметакрилата аммония («Darvan CN»). Оптимальным количеством дисперсанта является диапазон концентраций  $1 \div 1,5$  мг/м<sup>2</sup>. Максимальное абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала достигается при  $\text{pH} 10.5$  и составляет  $\sim 24$  мВ, при этом, вязкость для 55 масс. % водной дисперсии NDY не превышает  $500$  мПа·с при скорости сдвига  $\geq 450$  с<sup>-1</sup>.

5. При синтезе наноразмерных прекурсоров для получения иттрий-алюминиевого граната из органо-неорганических производных иттрия и алюминия, наименее агломерированным является прекурсор, полученный с

использованием наноразмерного порошка оксида алюминия и ацетилацетоната иттрия.

**Личный вклад автора** заключается в выполнении экспериментальной работы, в том числе, подготовке дисперсий нанопорошков, измерении электрокинетического потенциала водных дисперсий, измерении вязкости дисперсий, проведение спектрофотометрических измерений, а также, обработке и интерпретации полученных результатов. Автором проведен анализ полученных спектров инфракрасной спектроскопии и их идентификация.

#### **Степень достоверности полученных результатов:**

Обоснованность и достоверность результатов исследования определяется использованием современных аттестованных методик и поверенных средств измерений. Полученные в работе результаты демонстрируют хорошее согласие с результатами экспериментов других исследователей и не противоречат современным теоретическим представлениям.

#### **Апробация результатов работы**

Основные результаты диссертации опубликованы в 18 печатных работах, в том числе в 7-ми статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 11 тезисах докладов, сделанных на Российских и международных конференциях.

Результаты работы доложены и обсуждены на российских (Санкт-Петербург, 2008, 2010; Москва, 2009; Екатеринбург, 2009, 2011) и международных конгрессах, конференциях (Польша, 2013, 2014; Украина, 2013), симпозиумах (Германия, 2010) и школах (Звенигород, 2010, 2012), а так же на семинарах ИЭФ УрО РАН.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 131 странице машинописного текста, включая 38 рисунков, 11 таблиц, 24 формулы, 13 схем и список литературы из 157 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, защищаемые положения. Приведены научная новизна работы, практическая значимость полученных результатов, личный вклад автора, структура диссертации.

**В первой главе** описано современное состояние проблемы компактирования керамических материалов. Проанализированы основные требования к исходным материалам для синтеза керамических материалов методом шликерного литья. Рассмотрены факторы агрегативной устойчивости, а также способы стабилизации нанопорошковых водных дисперсий для шликерного литья керамических материалов.

**Во второй главе** дана характеристика исходных материалов, дисперсантов, используемых в работе. Приведены методики приготовления водных дисперсий

нанопорошков оксидов иттрия и алюминия, экспериментальные методы исследования.

В качестве исходного материала для получения нанопорошка были использованы коммерческие порошки микронного размера ( $5\div 10$  мкм)  $Y_2O_3$  марки ИтО-Люм-Э (г. Верхняя Пышма),  $Nd_2O_3$  с чистотой 99.99 %,  $Eu_2O_3$  (99.99%),  $Al_2O_3$  (99.99%). Нанопорошки  $Y_2O_3$ , допированного ионами редкоземельных металлов ( $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ),  $Al_2O_3$ , а также  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Sc_2O_3$ , использованные в настоящей работе как добавки к водным дисперсиям нанопорошка оксида иттрия были получены методом испарения оксидов и их смесей в воздухе под действием излучения иттербиевого волоконного лазера.

В работе были использованы следующие стабилизаторы дисперсий нанопорошков:

Цитрат натрия (Alfa Aesar,  $M_r = 294.10$  г/моль), цитрат этаноламмония «Dolarix CE64» (Zschimmer&Schwarz,  $M_r = 320$  г/моль), полиакрилат аммония «Dispex A40» (Ciba Specialty Chemicals,  $M_r = 4 \cdot 10^3$  г/моль), полиметакрилат аммония «Darvan C-N» (R.T. Vanderbilt Company,  $M_r = 1.6 \cdot 10^4$  г/моль), полиакриловая кислота (ПАК) (Alfa Aesar,  $M_r = 24 \cdot 10^4$  г/моль), полиакриловая кислота (ИОС УрО РАН,  $M_r = 1 \cdot 10^4$  г/моль)

Экспериментальные методы исследования нанопорошков и их водных дисперсий: метод электронной микроскопии (трансмиссионный микроскоп JEM 2100 (JEOL, Япония), растровый микроскоп LEO 982 (Carl-Zeiss, Германия)); рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр D8 Discover Bruker, Германия); комплексный термический анализ с масс-спектрометрией (установка термоанализа с квадрупольным масс-спектрометром NETZSCH STA 409 PC/QMS 409 C); ИК-Фурье спектроскопия (Фурье-спектрометр Perkin Elmer FT-IR Spectrometer "Spectrum 100-74712"); электроакустический метод измерения  $\zeta$ -потенциала (анализатор DT-300 (Dispersion Technology, США)); метод статического рассеяния света (анализатор Horiba LA-950, Япония); метод динамического рассеяния света (анализатор Malvern Zetasizer Nano ZS, Великобритания); метод определения динамической вязкости (вискозиметр Haake VT550); метод спектрофотометрического анализа (УФ спектрофотометр UV-2401 (Shimadzu, Япония)).

**Третья глава** посвящена исследованию свойств нанопорошков  $Y_2O_3$ , допированного ионами редкоземельных металлов ( $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ),  $Al_2O_3$ , полученных методом лазерного испарения материала под действием иттербиевого волоконного лазера.

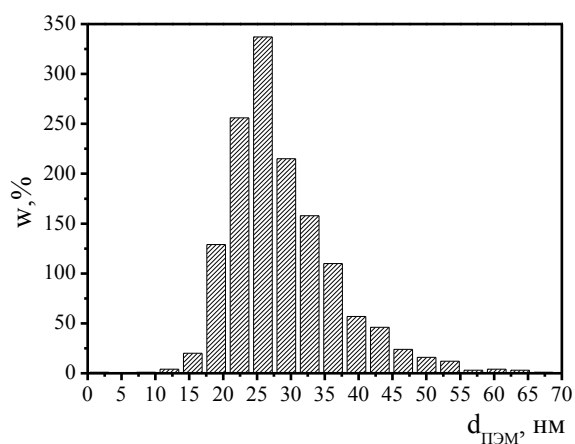
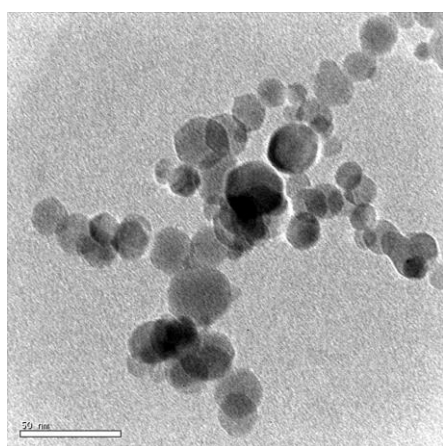
Для производства вышеуказанных нанопорошков, а также  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Sc_2O_3$ , использованных в качестве добавок в дисперсиях, применялся волоконный иттербиевый лазер ЛК-1 производства НТО «ИРЭ-Плюс» (г. Фрязино). Результаты экспериментальных работ по получению нанопорошков легли в



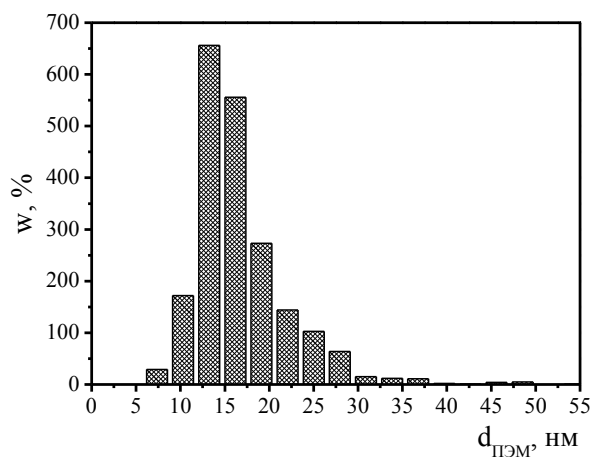
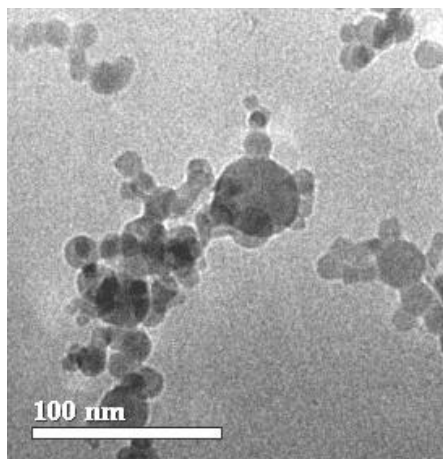
основу разработки способа повышения эффективности процесса получения нанопорошков неметаллов с помощью испарения вещества излучением лазера<sup>3</sup>.

Наночастицы  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (1 масс. %  $\text{Nd}^{3+}$ ),  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (5 масс. %  $\text{Eu}^{3+}$ ) (рис. 1, А, Б) состоят из слабо агломерированных сферических частиц со средним размером 29 и 17 нм, соответственно. Нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -п (рис. 1, В) представляет собой неагломерированные сферические частицы со средним диаметром 20 нм. На основе обработки микрофотографий построены гистограммы численного распределения частиц по размерам.

**А**



**Б**



<sup>3</sup> Способ повышения эффективности процесса получения нанопорошков неметаллов с помощью испарения вещества излучением лазера. Иванов М.Г., Калинина Е.Г., Крутикова И.В. РФ Патент на изобретение, заявка № 2016115415, приоритет 20.04.2016.

## В

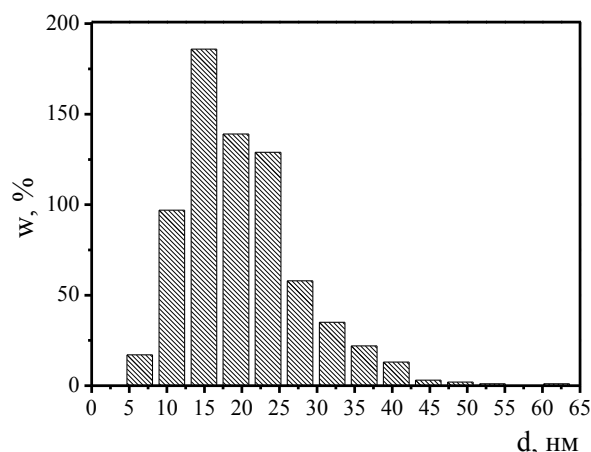
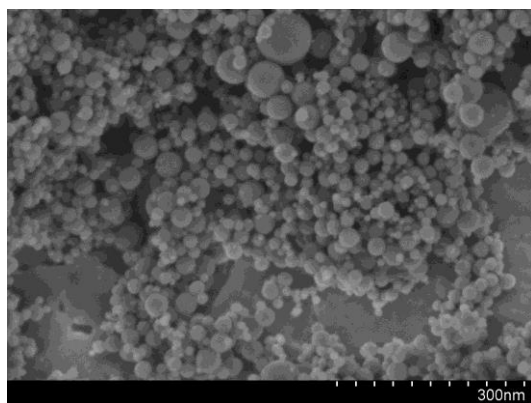


Рисунок 1. Микрофотография и численное распределение частиц по размерам ( $w = n_i / \sum_i n_i$ , где  $n_i$  – количество частиц в  $i$ -ой фракции):  
А -  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , Б -  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , В -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -п.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) было установлено, что частицы основной фракции нанопорошка  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  имеют моноклинную  $\gamma\text{-Y}_2\text{O}_3$  фазу с постоянными решетки:  $a=0,13922\pm 0,00005$ ,  $b=0,3940\pm 0,0002$  и  $c=0,8615\pm 0,0004$  нм,  $\beta=(99,93\pm 0,08)^\circ$  при  $C_{\text{Nd}} \approx 1$  моль. %.  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  имеет моноклинную кристаллическую решетку с параметрами ячейки:  $a = 13.93(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.498(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.619(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.20^\circ$ . РФА нанопорошка  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  показал, что после отжига нанопорошок представляет собой твердый раствор неодима в кубическом оксиде иттрия.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -п состоит из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеющего структуру шпинели с параметром ячейки  $a=7.90\pm 0.06 \text{ \AA}$ , область когерентного рассеяния (ОКР) составляет  $9,1\pm 0,3$  нм.

По данным термогравиметрического анализа в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГА-ДСК) нанопорошка  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 2, А), было установлено, что экзотермическая реакция фазового перехода происходит в диапазоне температур  $900\div 950^\circ\text{C}$ . Порошок содержит воду и углекислый газ. Основная потеря массы – 5.40 % в диапазоне  $200\div 400^\circ\text{C}$  связана с удалением воды и углекислого газа.

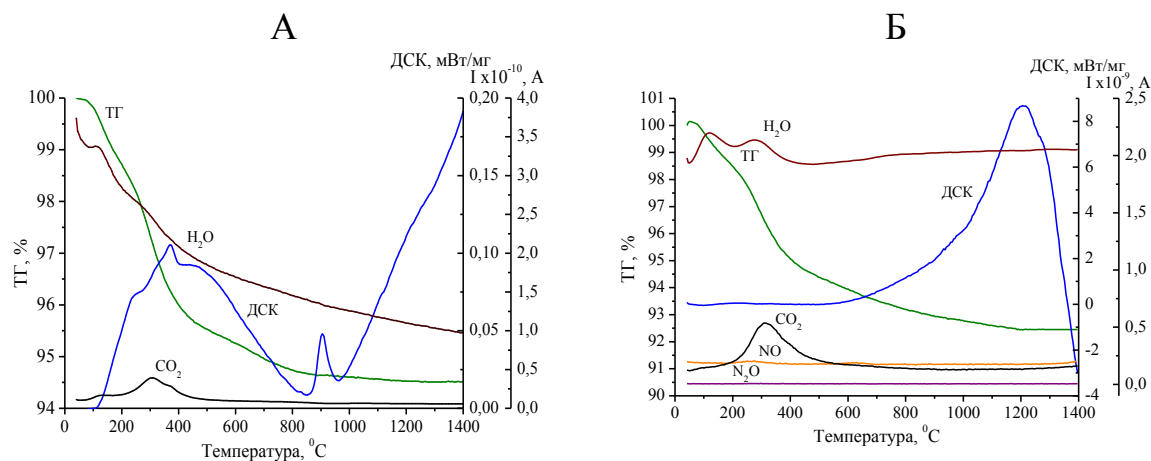


Рисунок 2. ТГ-ДСК с масс-спектрометрической идентификацией продуктов нанопорошков А)  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , Б)  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Из термограммы нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 2, Б) следует, что наибольшее изменение массы образца (общая потеря массы – 8.12%) происходит в диапазоне 200÷500 °С и также связано с удалением значительного количества  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

Наличие воды и газов подтверждается данными ИК-Фурье спектроскопии (рис. 3, А). На ИК-спектре нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  видны широкие полосы поглощения в области 3500÷3000 и 1635  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям ОН-групп и деформационным колебаниям Н – О – Н. Валентные колебания  $\text{CO}_3^{2-}$  проявляются в виде широких полос при 1515 (несимметричные), 1398 и 1077  $\text{cm}^{-1}$  (симметричные), неплоские деформационные колебания  $\text{CO}_3^{2-}$  - при 841  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса при 563  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебаниям связи Y – O.

Помимо воды и углекислого газа среди уходящих газов при ТГА наблюдались следы оксидов азота NO и  $\text{N}_2\text{O}$ , что может говорить о наличии нитрогрупп на поверхности наночастиц, полученных плазменными методами. ИК-Фурье спектральный анализ (рис. 3, А) нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученного из лазерной плазмы, показал наличие узкой полосы 1384  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей симметричным валентным колебаниям  $\text{NO}_3^-$ .

Прокаленные при температурах от 750 °С (удельная поверхность нанопорошка после отжига  $S_{\text{ВЕТ}} = 35.3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) до 1400 °С ( $S_{\text{ВЕТ}} = 2.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) (рис. 3, Б) нанопорошки после охлаждения до комнатной температуры нитрогруппы не содержат, однако при контакте с атмосферой сорбируют  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , что приводит к образованию карбонатов иттрия на поверхности наночастиц.

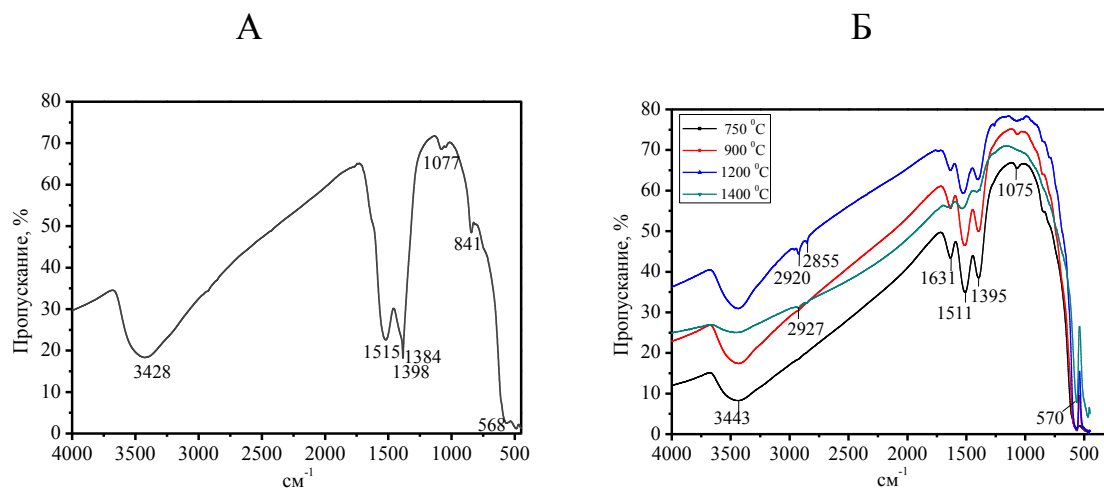


Рисунок 3. Характерные ИК-спектры нанопорошков  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (А) и  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , прокаленных при температурах 750 °С, 900 °С, 1200 °С и 1400 °С (Б).

Для нанопорошков  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , прокаленных при 750, 900, 1200 и 1400 °С и экспонированных на воздухе в течение 10 мин после охлаждения до комнатной температуры, было измерено содержание углерода, которое линейно зависит от удельной поверхности нанопорошка и составляет порядка  $0.1 \text{ мг/м}^2$ .

Термоанализ нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-п}$  (рис. 4, А) показывает, что при нагревании порошка также, как и в случае оксидов иттрия выделяются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и следы  $\text{NO}_2$ . Основная потеря массы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при нагревании происходит в диапазоне 200-500 °С и составляет порядка 3 %. Согласно результатам термоанализа, экзотермическая реакция фазового перехода для нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-п}$  происходит в диапазоне температур 1200÷1300 °С и соответствует кристаллизации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

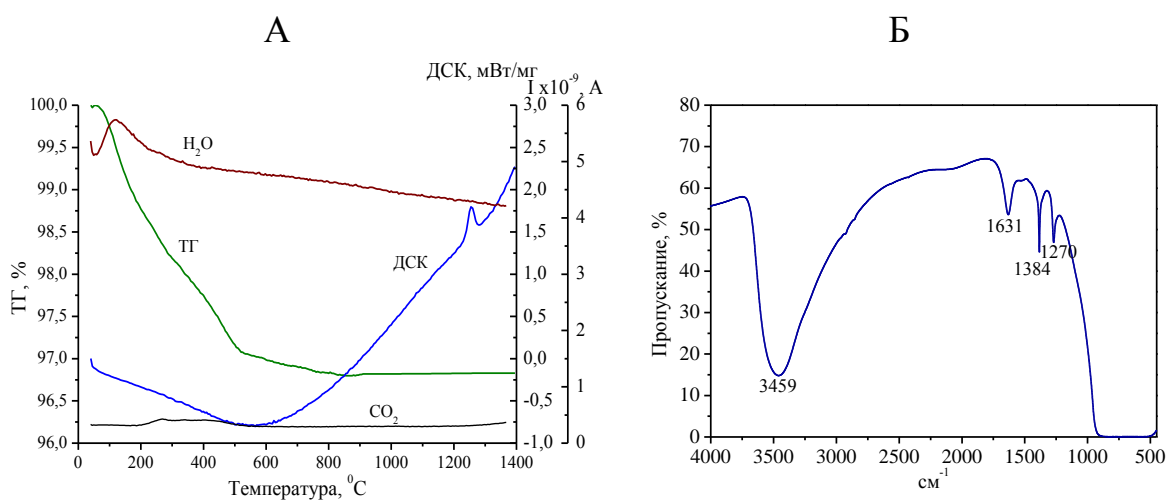


Рисунок 4. Кривые ТГА-ДСК с масс-спектрометрической идентификацией продуктов (А) и характерный ИК-спектр (Б) нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В ИК-спектре нанопорошка оксида алюминия (рис. 4, Б) как и в случае оксидов иттрия присутствуют широкие полосы поглощения при  $3500-3000\text{ см}^{-1}$  и  $1635\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям  $\text{OH}^-$  групп и деформационным колебаниям  $\text{H-O-H}$  соответственно, и узкая полоса при  $1384\text{ см}^{-1}$ , соответствующая симметричным валентным колебаниям  $\text{NO}_3^-$ , что подтверждает наличие нитрата алюминия. Дополнительно, в ИК-спектре  $\text{Al}_2\text{O}_3$  появляется узкая полоса при  $1275\text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $\text{NO}_2^-$ . Образование нитрита алюминия в нанопорошке, полученном методом лазерного испарения, связано с неравновесными условиями в факеле эрозионной плазмы, перемешивающейся с воздухом, где происходит образование наночастиц. В условиях дефицита кислорода в лазерном факеле происходит образование  $\text{NO}$  (подробно описано в диссертационной работе), который взаимодействуя с оксидами металлов, образует нитрит. В порошках  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , как было отмечено выше, нитритов не наблюдается. В равновесных условиях нитрит алюминия на поверхности нанопорошка не обнаружен.

Важным фактом является отсутствие в ИК-спектре нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  полосы поглощения групп  $\text{CO}_3^{2-}$  (рис. 4, Б). Это свидетельствует о том, что в случае оксида алюминия происходит только физическая адсорбция углекислого газа, так как амфотерный оксид алюминия не образует карбонатов при сорбции  $\text{CO}_2$  с водой из воздуха. Как следствие, в нанопорошке  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , прокаленном при  $750\div 1400\text{ }^\circ\text{C}$ , содержание углерода составило  $0,02\text{ мг}\cdot\text{м}^{-2}$ , что в пять раз меньше, чем в нанопорошке  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , прокаленном в тех же условиях.

**В четвертой главе** рассматривается стабилизация водных дисперсий нанопорошков  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  с применением анионных коммерческих дисперсантов: «Dolapix CE64», «Darvan C-N», «Dispex A40», и цитрата натрия. Основываясь на измерениях величины  $\zeta$ -потенциала, позволяющих провести оценку стабильности дисперсной фазы системы, выбраны оптимальные дисперсанты, их концентрации и уровни pH дисперсий, проведены измерения вязкости концентрированных водных дисперсий наноразмерных порошков  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и смеси  $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната (3:5).

#### ***Стабилизация водных дисперсий нанопорошка $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ .***

Исходная водная дисперсия  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  характеризуется основной средой (pH  $\approx 9,5$ ) и имеет отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала.

Были получены зависимости размера агрегатов наночастиц и электрокинетического потенциала  $\zeta$  от pH для 0,1%-ных водных дисперсий  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 5, А). В изоэлектрической точке (ИЭТ), при pH  $\approx 8,4$ , адсорбция ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  на поверхности частиц эквивалентна, что обуславливает нулевое значение  $\zeta$ -потенциала. В области pH  $10\div 11$  количество гидроксидов, адсорбированных на поверхности наночастиц, достигает максимума и наблюдается минимум значения  $\zeta$ -потенциала дисперсии ( $-40\text{ мВ}$ ). Размер

агрегатов, постепенно уменьшающийся при повышении pH, становится минимальным.

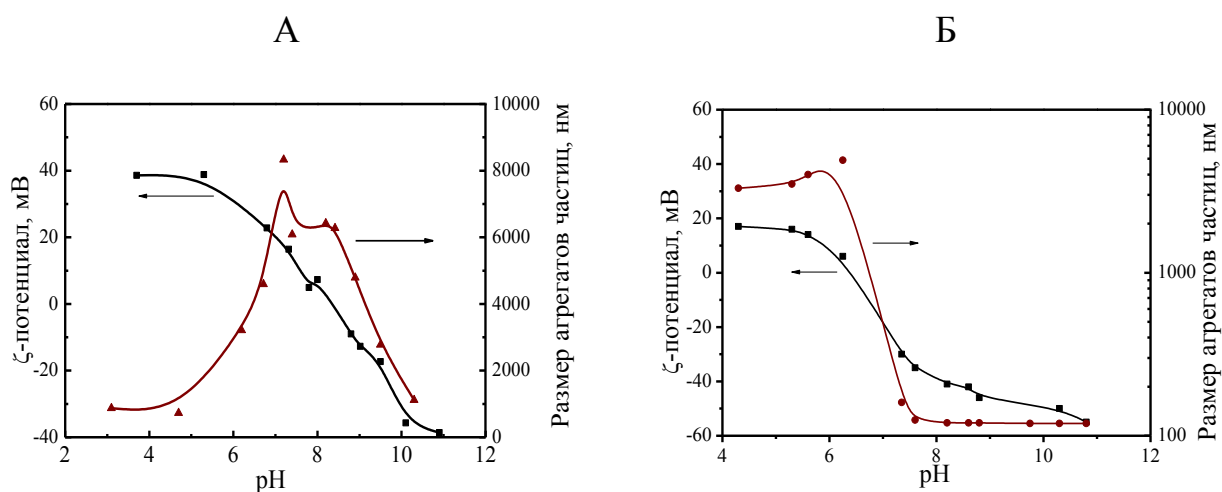


Рисунок 5. Зависимость  $\zeta$ -потенциала и размера агрегатов частиц от pH для исходной 0,1 масс. %-ной водной дисперсии нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (А) и с добавлением - *цитрат натрия* (концентрация - 1 мг/м<sup>2</sup>) (Б).

Добавление *цитрата натрия* в водную дисперсию приводит к смещению ИЭТ (pH  $\approx$  6.3) в сторону увеличения кислотности по сравнению с дисперсией без добавок (рис. 5, Б). Водная дисперсия  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  с добавкой данного стабилизатора является агрегативно устойчивой уже в области pH > 7, где значение  $\zeta$ -потенциала изменяется от (-40) до (-60) мВ. Отрицательные значения  $\zeta$ -потенциала обусловлены адсорбцией цитрат-ионов. Однако, в случае применения водных дисперсий для изготовления оптической керамики, присутствие катионов натрия не допустимо, в силу того, что натрий приводит к формированию примесной фазы и не может быть удален из компакта путем прокаливании.

Учитывая эффективность лимонной кислоты как стабилизатора водных дисперсий нанопорошков, был применен дисперсант, содержащий в своем составе схожие с ней компоненты. Одним из таких дисперсантов является коммерческий дисперсант «Dolapix SE64», представляющий собой смесь поверхностного трис((2-гидроксиэтил) аммоний) цитрат, лимонной кислоты, этиленгликоля и пропиленкарбоната.

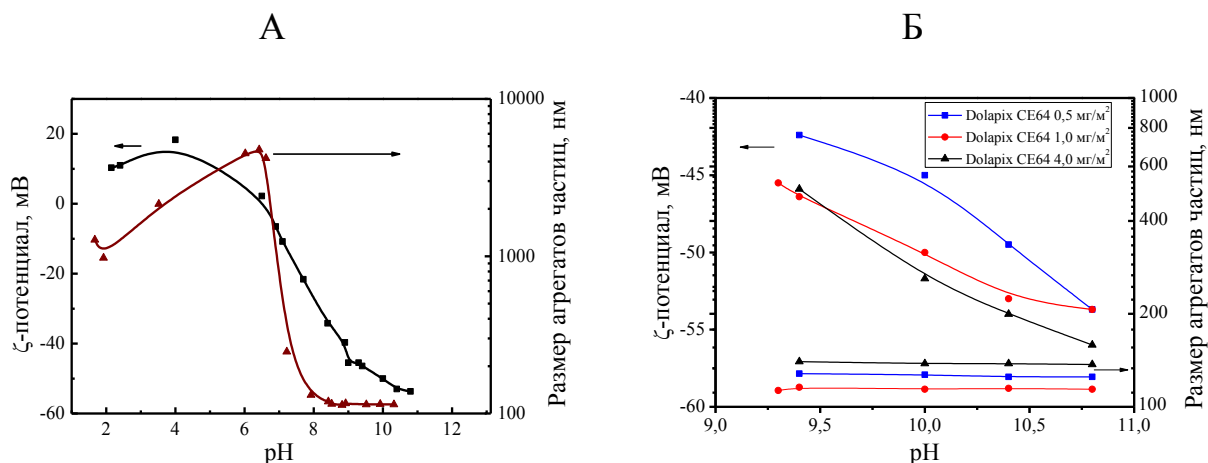


Рисунок 6. Зависимость  $\zeta$ -потенциала и размера агрегатов частиц от pH для 0,1%-ной водной дисперсии нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  в присутствии дисперсанта: А) «Dolapix SE64», 1 мг/м<sup>2</sup>, Б) «Dolapix SE64» с различной концентрацией.

Влияние дисперсанта «Dolapix SE64» на поведение частиц в дисперсии (рис. 6, А) схоже с действием цитрата натрия. Добавление дисперсанта в количестве 1 мг/м<sup>2</sup> (в расчете на площадь поверхности нанопорошка) снижает  $\zeta$ -потенциал дисперсии, а положение ИЭТ смещается к значению 6,5. Сдвиг ИЭТ является результатом адсорбции отрицательно заряженных цитрат-ионов на положительно заряженной поверхности наночастиц оксида иттрия. Высокие абсолютные значения электрокинетического потенциала  $|\zeta| > 40$ , требуемые для получения стабильной дисперсии, достигаются при  $\text{pH} > 8,5$ . В диапазоне концентраций «Dolapix SE64» от 0,5 мг/м<sup>2</sup> до 4 мг/м<sup>2</sup> (рис. 6, Б) повышение концентрации до 1 мг/м<sup>2</sup> приводит к небольшому увеличению  $\zeta$ -потенциала, и размер частиц становится наименьшим. Дальнейшее увеличение до 4 мг/м<sup>2</sup> не изменяет  $\zeta$ -потенциал, а частицы начинают агрегировать.

Помимо «Dolapix SE64», было исследовано влияние анионного дисперсанта - полиакриловой кислоты (ПАК) с  $\text{MM} = 24 \cdot 10^4$  с концентрацией 1 мг/м<sup>2</sup> на  $\zeta$ -потенциал водной дисперсии  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 7). Как и в предыдущих случаях добавление ПАК смещает ИЭТ к  $\text{pH} = 6,5$ . Существенное снижение агрегации наночастиц наблюдается при значениях  $\text{pH} > 8$ . По сравнению с «Dolapix SE64» водная дисперсия  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  в присутствии ПАК стабилизируется при больших значениях  $\text{pH} > 9$ , где  $\zeta$ -потенциал принимает значения  $\sim (-45) \div (-50)$  мВ.

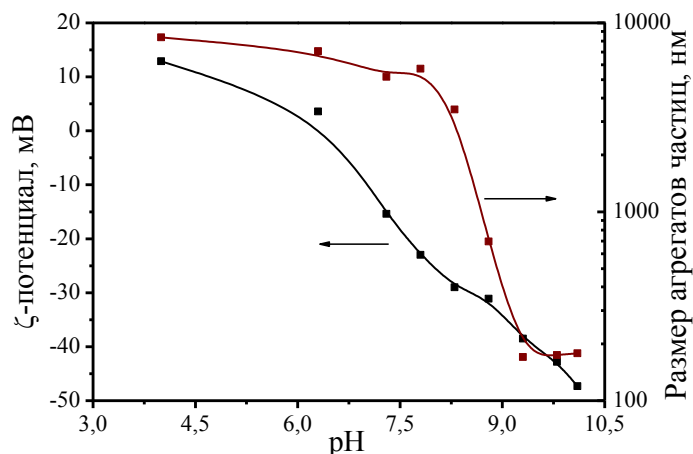


Рисунок 7. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от рН в 0,1 %-ной водной дисперсии нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  с добавлением ПАК ( $\text{MM}=24 \cdot 10^4$ ).

Для 30 масс. % и 60 масс. % (23 об. %) водных дисперсий  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  в присутствии «Dolarix SE64» с концентрацией  $1 \text{ мг/м}^2$  были построены кривые вязкости в зависимости от скорости сдвига (рис. 8).

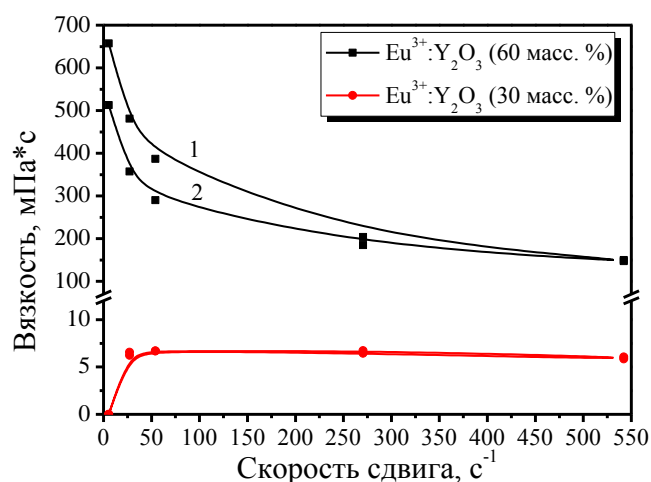


Рисунок 8. Зависимость вязкости 60 масс. % (23 об. %) и 30 масс. % водных дисперсий нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  с добавлением «Dolarix SE64» ( $1 \text{ мг/м}^2$ ) от скорости сдвига,  $\text{pH}=10$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Водная дисперсия с содержанием 30 масс. % сухого вещества имеет характер близкий к поведению ньютоновской жидкости. Минимальное значение вязкости достигает  $\sim 5,8 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при скорости сдвига  $542 \text{ с}^{-1}$ . С увеличением концентрации нанопорошка в дисперсии до 60 масс. % (рис. 8), вязкость повышается, при этом минимальное значение вязкости водной дисперсии  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  достигает  $\sim 0,2 \text{ Па}\cdot\text{с}$  при скорости сдвига  $250 \div 550 \text{ с}^{-1}$ , что достаточно для использования дисперсии в шликерном литье.

### **Стабилизация водных дисперсий нанопорошка $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ .**

Исследование стабилизации водных суспензий наночастиц оксида иттрия с помощью полиакрилата аммония было проведено для нанопорошка  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ .



Были получены зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH с добавлением полиакрилата аммония («Displex A40») при различной концентрации дисперсанта (рис. 9). При минимальном количестве дисперсанта (рис. 9, кривая 1) добавление водного раствора аммиака в дисперсию первоначально уменьшает абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала, а затем увеличивает. При взаимодействии ПАК со слабым основанием - гидроксидом аммония происходит реакция нейтрализации с образованием аммонийной соли.

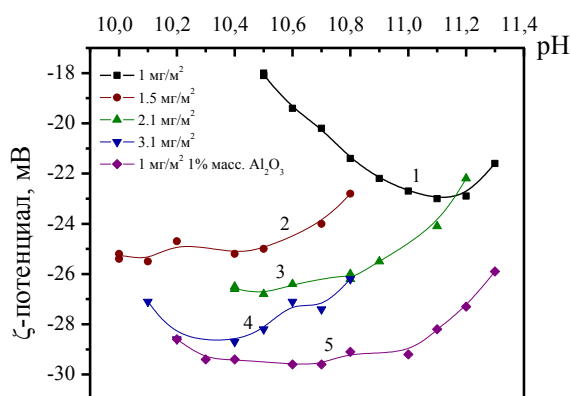


Рисунок 9. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от pH для водных суспензий нанопорошка  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  при различной концентрации – «Displex A40».

С увеличением концентрации дисперсанта (кривые 2-5) в водной дисперсии возрастает абсолютная величина  $\zeta$ -потенциала. Наибольшее абсолютное значение соответствует интервалу pH 10,2÷10,4 при концентрации «Displex A40» равной 1,5 мг/м<sup>2</sup>. Было показано, что добавка наноразмерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в концентрации 1 масс. % от массы  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  меняет величину  $\zeta$ -потенциала в сторону его увеличения (кривая 5), при этом сохраняется общая тенденция зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH.

В работе было исследовано влияние и других наноразмерных оксидов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , взятых в том же количестве, что и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на характер зависимости  $\zeta$ -потенциала водной дисперсии  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  при изменении pH среды. Данные оксиды могут быть использованы в качестве спекающих добавок для получения высокоплотной керамики оксида иттрия. Концентрация дисперсанта составляла 1 мг/м<sup>2</sup>. Было отмечено, что характер зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH при добавлении данных оксидов примерно одинаков и не оказывает какого-либо принципиально различного влияния на устойчивость водных дисперсий  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , в тоже время, наименьшая величина  $\zeta$ -потенциала достигается при добавлении оксида циркония при pH=10,3.

Среди других анионных коммерческих дисперсантов были рассмотрены «Displex A40» и «Darvan C-N», взятые в той же концентрации - 1 мг/м<sup>2</sup> из расчета на поверхность порошка (рис. 10, А).

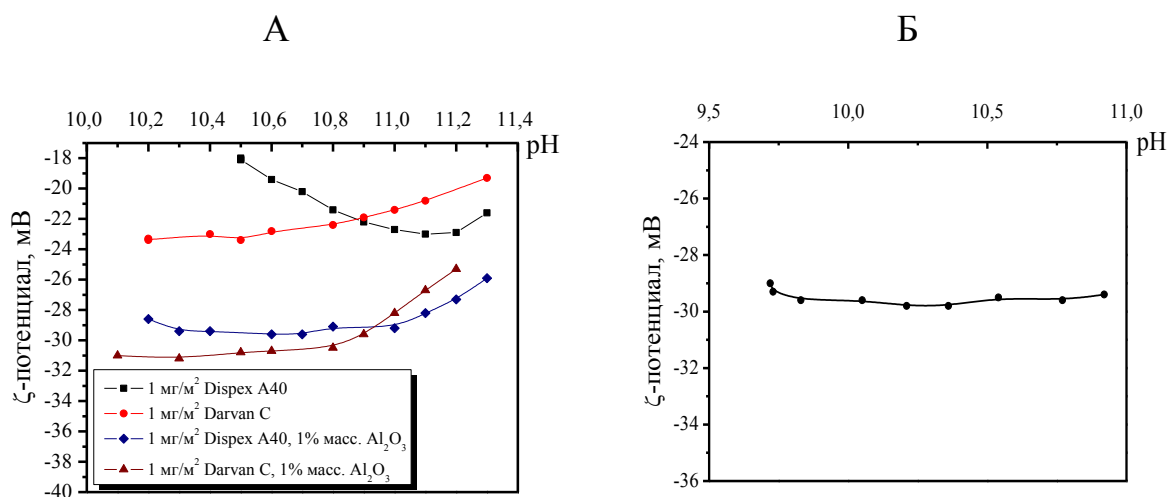


Рисунок 10. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от pH среды водной дисперсии  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  с добавлением дисперсанта: А) «Dispex A40» и «Darvan C-N», Б) «Dolapix CE64» с концентрацией 1 мг/м<sup>2</sup>.

В случае применения «Dispex A40», с ростом pH абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала достигает своего минимума при pH=11,15 (рис. 10, А). При добавлении «Darvan C-N» с увеличением pH минимальное значение  $\zeta$ -потенциала (-24 мВ) достигается при pH=10,5.

Учитывая эффективность дисперсанта «Dolapix CE64» при стабилизации водной дисперсии  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , для водных дисперсий  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  было также изучено влияние данного дисперсанта на  $\zeta$ -потенциал (рис. 10, Б). Отмечено, что значение  $\zeta$ -потенциала находится в области (-28)÷(-30) мВ и при изменении кислотности среды в исследуемой области практически не изменяется.

На характер действия дисперсантов оказывает влияние также и выбор титранта при изменении pH среды. В работе представлены сравнительные данные по использованию гидроксида аммония (основание средней силы,  $\text{pK}_b = 4.20$ ) и сильного основания - гидроксида тетрабутиламмония ( $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ ). Использование в качестве гидроксида более сильного основания существенно увеличивает абсолютную величину  $\zeta$ -потенциала.

Для водной дисперсии с содержанием нанопорошка  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  15 масс. % при концентрации ПАК ( $\text{MM}=1 \cdot 10^4$  Да) равной 1 мг/м<sup>2</sup> была построена зависимость вязкости от pH среды (рис. 11). Оптимальные значения pH для получения низковязкой водной дисперсии оксида иттрия находятся в интервале 10,5÷11,5, это объясняется основным характером оксида иттрия и хорошо согласуется с результатами измерений  $\zeta$ -потенциала.

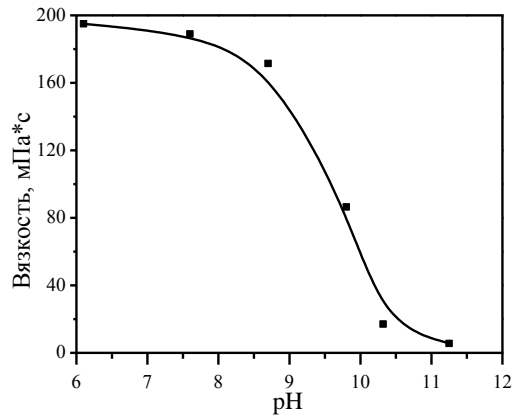


Рисунок 11. Зависимость вязкости 15%-ной дисперсии  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  от pH. Концентрация ПАК ( $\text{MM} = 1 \cdot 10^4$  Да) равна  $1 \text{ мг/м}^2$ . Скорость сдвига  $7,61 \text{ с}^{-1}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Основываясь на вышеуказанных результатах, была получена кривая зависимости вязкости для 55 масс. % (19,5 об. %) водной дисперсии  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  с добавлением наноразмерного  $\text{ZrO}_2$  в количестве 1 масс. % от содержания  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , в качестве дисперсанта – «Darvan C-N» с концентрацией  $1 \text{ мг/м}^2$  в расчете на поверхность порошка (рис. 12). Показатель кислотности среды составил 11, доведенный титрованием дисперсии  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ .

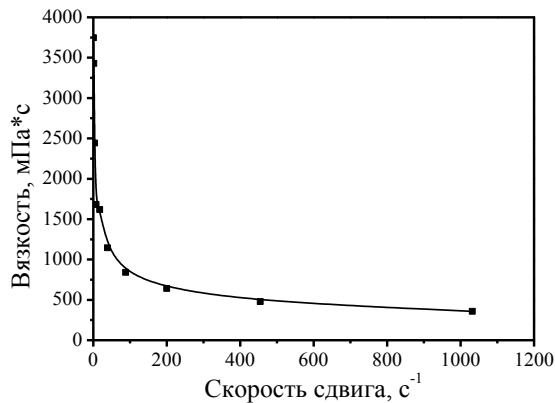


Рис. 12. Зависимость вязкости 55 масс. % водной дисперсии NDY с добавкой  $\text{ZrO}_2$  (1 масс. % от NDY) от скорости сдвига, дисперсанта – «Darvan C-N» ( $1 \text{ мг/м}^2$ ),  $\text{pH}=11$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Согласно полученной кривой вязкости при средних скоростях сдвига 55 масс. %-ая водная дисперсия  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  является псевдопластической жидкостью, при больших скоростях сдвига ( $\geq 450 \text{ с}^{-1}$ ) вязкость снижается. Снижение вязкости при увеличении скорости сдвига говорит о разрушении агрегатов частиц при сдвиговом напряжении.

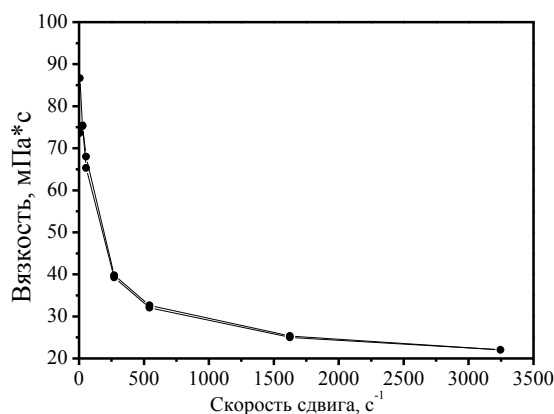


Рисунок 13. Зависимость вязкости 60 масс. % водной дисперсии NDY от скорости сдвига, дисперсант – «Dolarix CE64» (1 мг/м<sup>2</sup>), pH=11, ((C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NOH), T=25 °C.

Низковязкие водные дисперсии Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии «Dolarix CE64» были получены при максимальном содержании сухого вещества – 60 масс.%. (23 об. %) (рис. 13). Наименьшее значение вязкости достигается при больших скоростях сдвига ( $\geq 1500$  с<sup>-1</sup>) и не превышает 25 мПа·с. Полученные значения вязкости ниже по сравнению с водной дисперсией, стабилизированной «Darvan C-N» (ММ=1.6·10<sup>4</sup> Да).

#### **Стабилизация водных дисперсий нанопорошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Для водных дисперсий нанопорошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии «Dolarix CE64» с концентрацией 1 мг/м<sup>2</sup>, при pH ниже 3 и выше 8 агрегация наночастиц минимальна (рис. 14). Отрицательные значения ζ-потенциала связаны с адсорбцией цитрат-ионов на поверхности наночастиц оксида алюминия. Максимальное абсолютное значение ζ-потенциала достигает (-60) мВ области pH=10÷11, что говорит о высокой агрегативной устойчивости дисперсий.

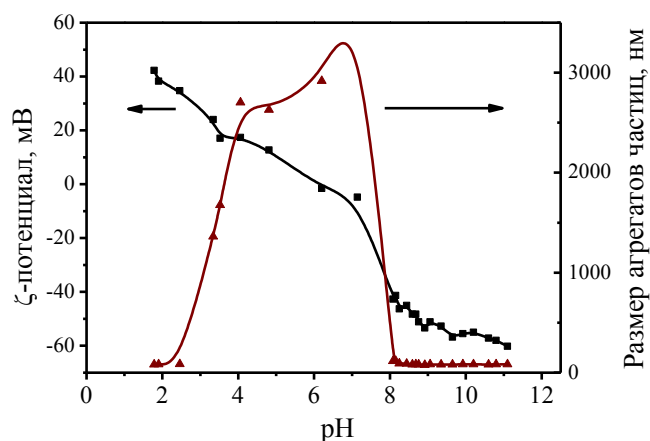


Рисунок 14. Зависимость размера агрегатов частиц и ζ-потенциала от pH для 0,1% водной дисперсии нанопорошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии «Dolarix CE64» (1 мг/м<sup>2</sup>).

Согласно кривой зависимости вязкости от скорости сдвига для 50 масс. % (16,6 об. %) водной дисперсии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-н, стабилизированной «Dolarix CE64» (рис.

15, А), для дисперсии также характерна псевдопластичность, как и для дисперсий  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ . Агрегаты частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при сдвиговом напряжении разрушаются, что способствует увеличению скорости течения дисперсии. Значение вязкости не превышает 90 мПа·с.

Для смеси порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната (ИАГ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3=3:5$ ) значение вязкости не превышает 80 мПа·с при любых скоростях сдвига (рис. 15, Б). Общий характер течения водной дисперсии смеси аналогичен течению водных дисперсий каждого из компонентов в отдельности.

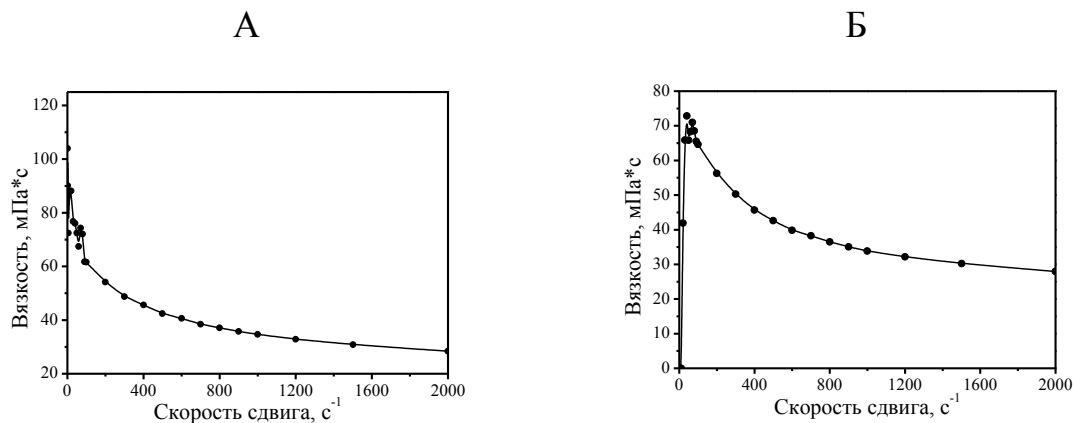


Рисунок 15. Зависимость вязкости 50 масс. %-ой водной дисперсии нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (А) и 55 масс. %-ой водной дисперсии смеси порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стехиометрии  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (Б) от скорости сдвига, дисперсант - «Dolapix SE64» (1 мг/м<sup>2</sup>),  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ .

**В пятой главе** приведены результаты экспериментов по синтезу наноразмерных прекурсоров в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната, полученных из органо-неорганических производных иттрия и алюминия, где один из компонентов исходного материала представляет собой нанопорошок оксида, а другой – органическое производное металла или его золь. При этом основное внимание уделялось морфологии полученного прекурсора, для того, чтобы установить какой из методов позволяет получить наименее агломерированные наночастицы, т.е. такие, которые в ходе последующего помола, компактирования и спекания могли бы привести к получению прозрачной керамики иттрий-алюминиевого граната (ИАГ).

Объектами исследования были образцы прекурсоров, изготовленных в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната ( $\text{Y} : \text{Al} = 3 : 5$ ). Для получения прекурсоров были использованы нанопорошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ , допированный 1 моль. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), полученные методом испарения материала под действием излучения волоконного иттербиевого лазера.

Используемые нанопорошки  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (NDY) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имели удельные площади поверхности 56 м<sup>2</sup>/г и 50 м<sup>2</sup>/г, соответственно. Содержание летучих примесей в нанопорошке NDY составляло 5,5 масс.%, в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,8 %.

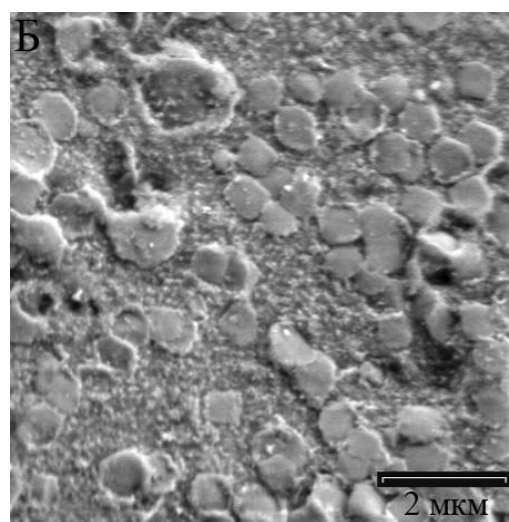
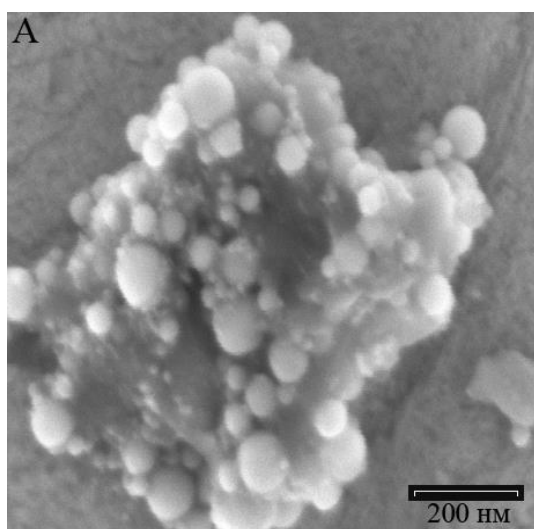
Прекурсор в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната готовился несколькими способами, подробное описание которых приведено в диссертационной работе.

Все прекурсоры *П1-П8* были прокалены при 700 °С в течение 3 ч. Результаты измерения удельных поверхностей представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Удельные площади поверхности прекурсоров ИАГ

№ п./п.	Шифр	Исходные реагенты	S, м <sup>2</sup> /г
1	<i>П1</i>	Суспензия NDY + золь A1	69.0
2	<i>П2</i>	Суспензия NDY + золь A2 + NH <sub>3</sub>	38.9
3	<i>П3</i>	Суспензия NDY + золь A2 + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	107.9
4	<i>П4</i>	NDY + Al(OCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	69.0
5	<i>П5</i>	NDY + Al(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	44.6
6	<i>П6</i>	NDY + Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	72.2
7	<i>П7</i>	Y(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.9
8	<i>П8</i>	Y(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Al(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	13.0

Как видно из *Таблицы 1*, большинство прекурсоров имеют достаточно высокие удельные площади поверхности, за исключением прекурсора *П8*. Анализ микрофотографий (рис. 16) показал, что образец *П8*, полученный обжигом индивидуальных органических производных металлов, достаточно сильно агрегирован. Наименее агрегированным является прекурсор *П7*, полученный из наноразмерного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (рис. 16).



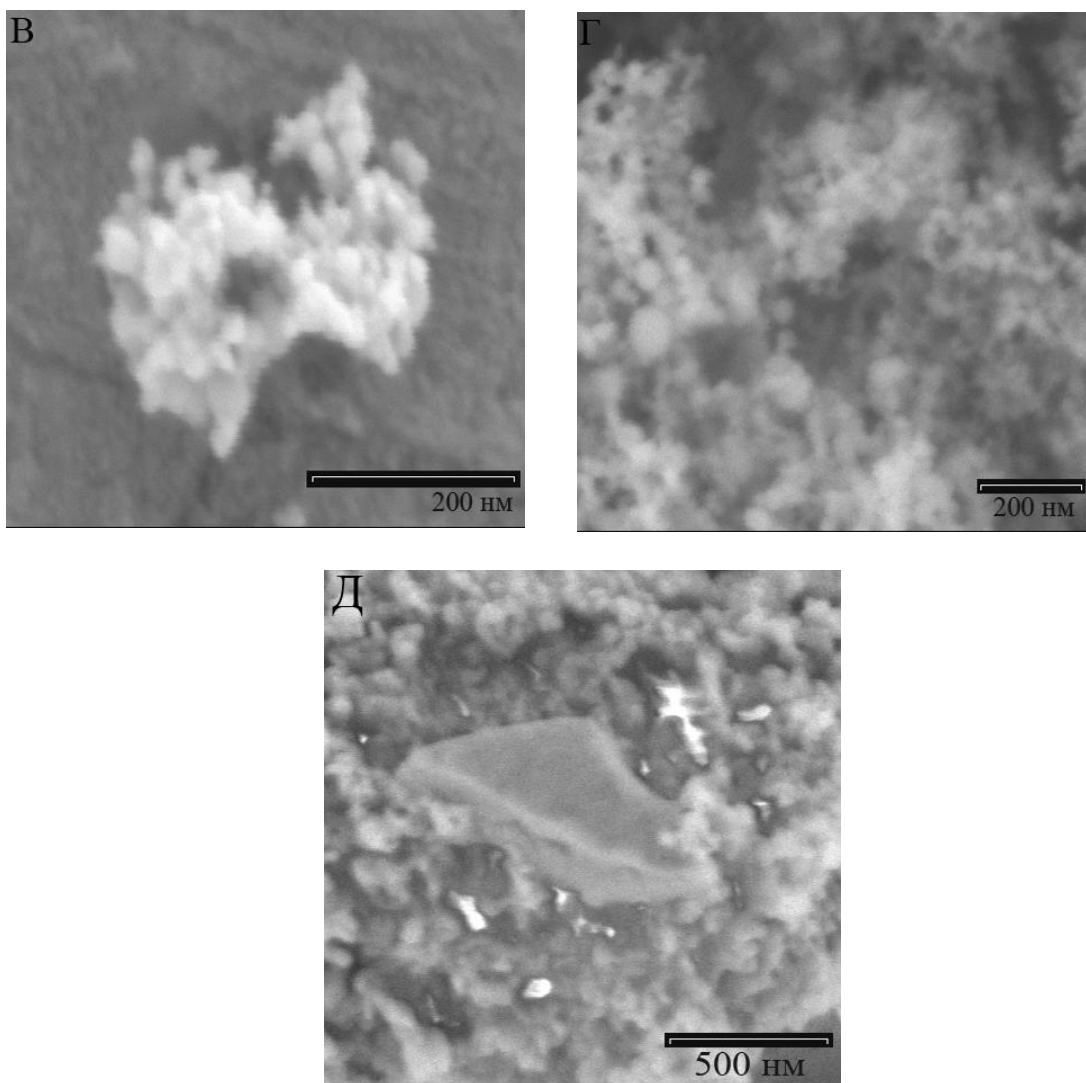


Рисунок 16. Микрофотографии прекурсоров ИАГ:  
 А — П1, Б — П3, В — П5, Г — П7, Д — П8

Проведенные исследования позволяют заключить, что наилучшим способом, приводящим к получению слабо агломерированного прекурсора с высокой удельной площадью поверхности, является обжиг стехиометрической смеси нанопорошка оксида алюминия и ацетилацетоната иттрия.

**В заключении** описаны основные результаты и выводы:

1. На поверхности чистого и допированного ионами редкоземельных элементов ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) нанопорошка оксида иттрия, полученного методом лазерного испарения, помимо адсорбированной воды присутствуют  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  группы, а на поверхности нанопорошка оксида алюминия -  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  группы, образованные в результате хемосорбции газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}$ . Прокаливание нанопорошков при  $T > 750$  °С на воздухе приводит к полному удалению этих групп.

Однако, после охлаждения до комнатной температуры нанопорошки сорбируют из воздуха воду и углекислый газ, при этом на поверхности наночастиц оксида иттрия образуется карбонат иттрия. Наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  карбонатов не образуют. Для нанопорошков оксидов иттрия и алюминия

содержание углерода, адсорбированного с  $\text{CO}_2$ , линейно зависит от удельной поверхности нанопорошка, и составляет порядка  $0,1 \text{ мг/м}^2$  – в случае оксида иттрия, и  $0,02 \text{ мг/м}^2$  – в случае оксида алюминия.

2. Водные дисперсии нанопорошков оксида иттрия и алюминия эффективно стабилизируются с помощью дисперсанта «Dolapix SE64». Стабилизация дисперсий оксида алюминия достигается при  $\text{pH} < 3,5$  и  $\text{pH} > 8$ , водных дисперсий оксида иттрия – при  $\text{pH} > 7,5$ . При этом максимальное абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала для дисперсий оксида иттрия достигает  $|-55| \text{ мВ}$  и для дисперсий оксида алюминия –  $|-60| \text{ мВ}$ .

3. Водные дисперсии оксида иттрия эффективно стабилизируются с помощью полиметакрилата аммония ( $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ ) под торговым названием «Darvan C-N». Оптимальным количеством «Darvan C-N» является диапазон концентраций  $1 \div 1,5 \text{ мг/м}^2$ . Максимальное абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала при  $\text{pH}=10,5$  составляет  $\sim 24 \text{ мВ}$ .

4. Оптимальный интервал значений  $\text{pH}$  дисперсий для обеспечения наименьшей вязкости  $10,5 \div 11,5$ . Наибольшее значение вязкости для стабилизированной водной 60 масс. %- ой дисперсии NDY не превышает  $100 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , для 50 масс. %- ой дисперсии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $90 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ . Наибольшее значение вязкости для смеси порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната также не превышает  $80 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

5. При синтезе наноразмерных прекурсоров для получения иттрий-алюминиевого граната из органо-неорганических производных иттрия и алюминия, наименее агломерированным является прекурсор, полученный с использованием наноразмерного порошка оксида алюминия и ацетилацетоната иттрия.

#### **Список публикаций, опубликованных по теме диссертации**

1. Оптическая  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  керамика из нанопорошков, спрессованных статическим давлением с ультразвуковым воздействием/ В.В. Осипов [и др.] // Российские нанотехнологии. - 2008. - №7-8. - С. 474 – 480.

2. Получение композиционных нанопорошков с помощью волоконного иттербиевого лазера и их характеристики/ Ю.А. Котов [и др.] // Журн. техн. физ. – 2010. – Т. 81, № 5. – С. 65-68.

3. Электрокинетические свойства нанопорошков NDY в водных суспензиях в присутствии поликарбоксилатов/ И.В. Крутикова (Вьюхина) [и др.] // Перспективные материалы. – 2011. - №4. - С.62-69.

4. Ivanov M. Growth of optical grade yttrium oxide single crystal via ceramic technology/ M. Ivanov, V. Khrustov, I. Vyukhina // Optical materials - 2012. - Vol. 34, N 6. - P. 955-958.



5. Разработка методов получения наночастиц Nd:YAG/ И.С. Пузырев [и др.] // Физика и химия стекла. – 2012. - Т.38, №4. - С. 574-578.

6. Пузырев И.С. Физико-химические свойства нанопорошков  $Al_2O_3$  и  $Y_2O_3$ , полученных методом лазерного синтеза, и их водных дисперсий/ И.С. Пузырев, М.Г. Иванов, И.В. Крутикова// Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. - №7. - С. 1504-1510.

7. Highly transparent Yb-doped  $(La_xY_{1-x})_2O_3$  ceramics prepared through colloidal methods of nanoparticles compaction/ Ivanov M. [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2016. - Vol. 36., Is. 16. – P. 4251-4259.

8. Способ повышения эффективности процесса получения нанопорошков неметаллов с помощью испарения вещества излучением лазера, Иванов М.Г., Калинина Е.Г., Крутикова И.В., РФ Патент на изобретение, заявка № 2016115415, приоритет 20.04.2016.