

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт электрофизики  
Уральского отделения Российской академии наук

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»

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук  
**Иванов М. Г.**

Екатеринбург

2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	14
1.1. Состояние проблемы компактирования керамических материалов.....	14
1.2. Требования к исходным материалам для синтеза керамических материалов.	16
1.3. Физико-химические основы шликерно-коллоидного литья керамических материалов. ....	21
1.3.1. Свойства дисперсий.....	22
1.3.2. Проблема агрегативной устойчивости водных дисперсий.....	26
1.4. Способы стабилизации нанопорошковых водных дисперсий. ....	32
1.5. Постановка задачи исследования....	36
ГЛАВА 2. Материалы и методы их исследования.....	38
2.1. Объекты исследования. ....	38
2.1.1. Нанопорошки $Y_2O_3$ , допированные редкоземельными элементами ( $Nd^{3+}$ , $Eu^{3+}$ ) и $Al_2O_3$ .....	38
2.1.2. Водные дисперсии из нанопорошков оксидов $Y_2O_3$ и $Al_2O_3$ .....	38
2.1.3. Стабилизаторы водных дисперсий нанопорошков оксидов металлов. ....	39
2.2. Получение нанопорошков оксидов металлов методом лазерного испарения.	43
2.3. Методы исследования. ....	45
2.3.1. Метод электронной микроскопии. ....	45
2.3.2. Метод низкотемпературной сорбции паров газа. ....	46
2.3.3. Рентгенофазовый анализ. ....	47
2.3.4. Комплексный термический анализ с масс-спектрометрией. ....	48
2.3.5. ИК-Фурье спектроскопия. ....	48
2.3.6. Электроакустический метод измерения $\zeta$ - потенциала.....	49
2.3.7. Метод статического и динамического рассеяния света. ....	49
2.3.8. Метод определения динамической вязкости дисперсий. ....	52
2.3.9. Метод спектрофотометрического анализа дисперсий. ....	53
2.4. Выводы к Главе 2. ....	54

ГЛАВА 3. Свойства нанопорошков оксидов иттрия и алюминия, полученных методом лазерного синтеза.....	55
3.1. Нанопорошки $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	55
3.2. Нанопорошок оксида алюминия.....	69
3.3. Выводы к Главе 3. ....	74
Глава 4. Физико-химические основы получения устойчивых водных дисперсий нанопорошков оксидов иттрия и алюминия, полученных методом лазерного испарения.....	75
4.1. Стабилизация водных дисперсий нанопорошка $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ . ....	75
4.2. Стабилизация водных дисперсий нанопорошка $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ .....	86
4.3. Стабилизация водных дисперсий нанопорошка $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ....	96
4.4. Выводы к Главе 4. ....	102
ГЛАВА 5. Разработка метода синтеза наноразмерных прекурсоров иттрий-алюминиевого граната.....	104
5.1. Объекты исследования .....	105
5.2. Методика эксперимента .....	106
5.3. Результаты и их обсуждение.....	108
5.4. Выводы к Главе 5. ....	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	114
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	129

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

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 [1,2]. 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 [3,9]. 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 [1-4].

Известно, что механические методы [4] 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 [4], 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). Этот метод позволяет получать высокочистые слабо агрегированные наночастицы различных

материалов с узким диапазоном дисперсии по размерам в диапазоне от десятков до сотен нанометров [5].

В течение последних 20 лет в Институте электрофизики УрО РАН лазерный метод получения наночастиц успешно развивается с помощью импульсно-периодического  $\text{CO}_2$  лазера и волоконных иттербиевых лазеров. В работах [10-13] показано, что данный метод позволяет получать слабо агрегированные сферические частицы со средним размером  $10\div 15$  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 [11] предоставляет возможность, при соблюдении ряда дополнительных условий, получить керамические материалы с мелкозернистой структурой, существенно повысить плотность керамических материалов и снизить температуру спекания материала [12].

В тоже время даже в случае слабо агломерированных сферических наночастиц их компактирование является крайне сложной задачей [13]. 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 [4], 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 [7,8], 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 [9]. 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 об основных характеристиках дисперсной фазы (наноматериала): распределение частиц по размерам, структура поверхности, наличие активизирующих и загрязняющих примесей, обусловленных методом получения наночастиц [10], а также о реологических свойствах и устойчивости дисперсий.

Физико-химические свойства и природа устойчивости водных дисперсий некоторых оксидов, например оксида циркония, алюминия, железа, изучены достаточно неплохо. Исследованию характеристик дисперсий нанопорошков иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) уделено внимание в работах [13,14] и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - в работах [16-18]. Так, в работе [14] сообщается о получении стабильных водных дисперсий из нанопорошка ИАГ (удельная площадь поверхности  $16.5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), синтезированного методом соосаждения. В качестве дисперсанта был применен полиакрилат аммония ( $\text{NH}_4\text{ПАА}$ ). Наименьшая вязкость ( $<10 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ) при различных скоростях сдвига была достигнута в диапазоне pH  $9\div 11$ . Содержание сухого вещества в дисперсии составляло 60 масс. %.

Основываясь на измерениях  $\zeta$ -потенциала, данных вискозиметрии, подкрепленных квантово-химическими расчетами, авторами [13] были получены стабильные электростатически стабилизированные карбоновыми кислотами дисперсии наноразмерных  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , YAG и LuAG с концентрацией дисперсной фазы 10 масс. %.

Результаты реологических измерений в работе [18] продемонстрировали высокую эффективность коммерческого электростерического дисперсанта, использованного для стабилизации высококонцентрированных дисперсий из субмикронного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с концентрацией сухого вещества – 77 масс. %.

В работе [10] приведены результаты исследований свойств изопропанольных суспензий наноразмерного кубического диоксида циркония, стабилизированного 8.5 мол. %  $Y^{3+}$  (8.5YSZ). В качестве стабилизатора дисперсий была применена этерифицированная ПАК (ЭПАК). Авторами показано, что дезагрегирование нанопорошков YSZ в жидкой среде может быть реализовано путем диспергирования с добавлением дисперсанта.

Что касается публикаций результатов исследований свойств водных дисперсий 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 своих физико-химических особенностей. Имеющиеся работы относятся к нанопорошку  $Y_2O_3$ , полученному измельчением промышленного порошка [13] и субмикронному порошку  $Y_2O_3$  [15].

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

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

1. Исследование характеристик нанопорошков  $Y_2O_3$ , допированного редкоземельными ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ , и  $Al_2O_3$ , полученных методом испарения материала мишени под действием излучения иттербиевого волоконного лазера.
2. Исследование влияние дисперсанта 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.

### **Объекты исследования**

Исследовались нанопорошки  $Y_2O_3$ , допированного редкоземельными элементами  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ;  $Al_2O_3$ , полученных испарением материала под действием излучения иттербиевого волоконного лазера, и их водные дисперсии.

### **Научная новизна**

1. Впервые показано, что на поверхности допированного редкоземельными элементами ( $Eu^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) нанопорошка оксида иттрия, полученного методом лазерного испарения, помимо адсорбированной воды и углекислого газа и нитратов присутствуют  $CO_3^{2-}$  группы, а на поверхности нанопорошка оксида алюминия -  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$  группы, образованные в результате хемосорбции газов  $CO_2$ ,  $NO_2$  и  $NO$ .

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  $H_2O$  и  $CO_2$  с образованием карбонатов, при этом содержание сорбированного углерода прямо пропорционально удельной поверхности нанопорошка и составляет порядка 0.1 мг/м<sup>2</sup>.



3. 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 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. 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÷1.5 мг/м<sup>2</sup>. Максимальное абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала достигается при  $\text{pH} 10.5$  и составляет ~24 мВ, при этом, вязкость для 55 масс. % водной дисперсии NDY не превышает 500 мПа·с при скорости сдвига  $\geq 450 \text{ c}^{-1}$ .

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 свидетельствуют о том, что выбор метода лазерного испарения исходных порошков позволяет получать наночастицы с требуемыми характеристиками, необходимыми для последующего компактирования высокоплотных керамических материалов с мелкозернистой структурой.

Разработанные принципы стабилизации водных дисперсий нанопорошков оксидов иттрия и алюминия могут быть использованы в шликерно-коллоидных

методах компактирования высокоплотных керамических материалов, в том числе и оптической керамики.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. На поверхности допированного редкоземельными элементами ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) 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  $T > 750$  °С 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  $\geq 450 \text{ c}^{-1}$ .

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.

### **Степень достоверности полученных результатов**

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

### **Апробация результатов работы**

Основные результаты работы докладывались на семинарах ИЭФ УрО РАН, на российских и международных конференциях, симпозиумах и школах:

1. Молодежная научная конференция «Физика и прогресс». Санкт-Петербург.2008 г.
2. Второй международный форум по нанотехнологиям «РОСНАНОТЕХ». Москва.2009 г.
3. Юбилейная X Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург.2009 г.
4. The 5<sup>th</sup> Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Laser (LCS-5). Bilbao, Spain. 2009.
5. Третья Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО – 2009). Екатеринбург.2009 г.

6. International Scientific and Technical Conference «NANOTECHNOLOGIES OF FUNCTIONAL MATERIALS - NFM'10». S.-Petersburg. 2010.

7. ПЕРВАЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем». Санкт-Петербург. 2010 г.

8. 13-ая Всероссийская научная школа для молодежи «Актуальные проблемы физики» и 4-я Школа-семинар «Инновационные аспекты фундаментальных исследований». Звенигород. 2010 г.

9. 17-ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-17). Екатеринбург. 2011 г.

10. 14-ая Всероссийская научная школа для молодежи «Актуальные проблемы физики». Звенигород. 2012 г.

11. XIII Украинская конференция по высокомолекулярным соединениям (ВМС-2013). Киев. 2013 г.

### **Публикации и личный вклад автора**

Основные результаты исследований опубликованы в 18 печатных работах, в том числе в 7-ми статьях рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 11 тезисах докладов Российских и зарубежных конференций.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики Уральского отделения Российской академии наук в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке молодежных научных проектов Уральского отделения РАН в 2012 г. (№ 11-2-НП-563), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-02-01237-а), Национального фонда естественных наук совместно с Российским фондом фундаментальных исследований (грант 13-02-91173-ГФЕН-а) и Германской службы академических обменов (грант А\_13\_00056).

Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач исследования проводились совместно с научным руководителем к.т.н. М.Г.

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

### **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.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

### 1.1. Состояние проблемы компактирования керамических материалов.

Керамические материалы получили широкое применение в материаловедении в начале 60-х годов XX века, когда было произведена прозрачная керамика на основе оксида алюминия. Создание корундовой керамики положило начало новому направлению - получение оптически прозрачных керамических материалов из множества оксидов и нитритов, применяя ее во многих отраслях науки.

Прозрачные керамические материалы имеют практически беспористую структуру (не имеют дефектов). Сочетание светопрозрачности, высокой плотности и возможности получения изделий с высоким классом чистоты поверхности способствовало тому, что области применения прозрачных керамических материалов значительно расширились. Керамические материалы становятся альтернативой монокристаллам как наиболее перспективные материалы для применения в качестве активной среды в твердотельных лазерах [19,20], а также находят применение как люминофоры и сцинтилляторы.

Первый поликристаллический материал из фторида кальция был получен в конце 60-х годов методом горячего вакуумного прессования порошка [21,22]. Оптические характеристики (пропускание, оптическая однородность, показатель преломления) были близки к монокристаллу.

Среди прочих прозрачных керамических материалов особый интерес представляют материалы на основе оксида иттрия, обладающие рядом ценных свойств [23-25], таких как: высокое светопропускание в интервале длин волн от 280 нм до 8 мкм, высокая температура плавления – 2430 °С [26], химическая стойкость к агрессивным средам, устойчивость к деформации. Окись иттрия хорошо спекается до большой плотности, а керамические материалы из  $Y_2O_3$  характеризуются хорошими прочностными и диэлектрическими свойствами, а также сравнительно малым коэффициентом термического расширения [27,28]. На

базе  $Y_2O_3$ , а также  $Al_2O_3$ , алюминатов иттрия создаются оптически прозрачные материалы, такие как люминофоры, сцинтилляторы, лазерные керамики.

В зарубежных публикациях по  $Y_2O_3$  достаточно подробно рассматривается спекание керамических материалов из окиси иттрия, полученной различными методами [29-31]. В работе [32] приводятся сведения о получении прозрачной керамики из оксида иттрия с добавкой  $ThO_2$  с теоретической плотностью и высокими прочностными характеристиками.

В 1972 г., R.C. Anderson [21, 33] сообщил об изготовлении прозрачной  $Nd^{3+}:Y_2O_3$ , с высоким содержанием циркония, гафния или тория, облегчающими спекание керамических материалов. Материал был получен по стандартной керамической технологии. Тем не менее, данные материалы не были столь высокого оптического качества, сравнимого с качеством монокристаллов. В 1974 г., С. Greskovich [34] получил лазерную генерацию из того же самого материала, но полученного немного измененным методом.

После этого более 10 лет поликристаллические прозрачные керамические материалы не получали большого внимания из за их невысокого оптического качества по сравнению с монокристаллами и стеклянными материалами.

В конце 80-х годов была получена керамика на основе ИАГ с плотностью равной теоретической [35]. В качестве добавок, улучшающих спекаемость и подавляющих рост зерен, авторы использовали  $SiO_2$  и  $MgO$ . Применение оксида кремния и оксида магния, в данном случае, способствует подавлению роста кристаллитов. Порошки были изготовлены сушкой разбрызгивания и сжиганием соответствующих смесей сульфатов. Последующее десятилетие был успешно использован классический керамический процесс использованием  $SiO_2$  в качестве добавки.

В 1990 г., М. Sekita [36] сообщил об оптических свойствах  $Nd^{3+}:YAG$  керамики, полученной методом осаждения порошка. Оптические свойства керамики почти такие же, как у монокристалла, выращенного методом

Чохральского и методом зонной плавки, если не считать более высокие коэффициенты поглощения  $2,5 - 3 \text{ см}^{-1}$ .

Несмотря на успех в развитии керамических материалов, применение последних все же было ограничено, поскольку ранние образцы керамики имели невысокий уровень неселективного поглощения. По этому параметру керамические материалы значительно уступали коммерческим монокристаллам и стеклам.

Прорыв в области керамики произошел в конце 90-х г., когда двум группам японских ученых [37,38] методом твердофазного синтеза удалось синтезировать керамику  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  лазерного качества и получить в ней генерацию излучения с удельными характеристиками выше, чем в монокристалле  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ . Совместными усилиями этих ученых удалось показать следующее: поперечные размеры  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  керамики в перспективе могут достигать десятков сантиметров; содержание неодима в  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  керамике может составлять  $\sim 10\%$ , что на порядок выше, чем в монокристалле, а значит, и удельные энергетические характеристики лазера также возрастают на порядок. Позднее, методом вакуумного спекания нанопорошков были получены образцы керамических материалов с прозрачностью, эквивалентной прозрачности монокристалла [22,39].

Аналитический обзор основных достижений в области керамических материалов для применений в различных областях дает понять, что разработка оптических технологий, в том числе и лазерных, требует глубокого понимания не только оптических особенностей керамического материала по сравнению с кристаллами или стеклами, но и материаловедческих аспектов, связанных с синтезом керамического материала.

## **1.2. Требования к исходным материалам для синтеза керамических материалов.**

Основным сырьем для создания высокопрозрачных керамических материалов являются нанопорошки оксидов металлов [40,41]. При этом



технологии изготовления таких материалов выдвигают ряд требований к исходным веществам. Ниже перечислены наиболее основные характеристики исходных порошков, влияющие на качество готового керамического изделия:

#### *Размер и форма частиц*

Время спекания для получения высокоплотных керамических материалов определяется кривизной поверхности частицы [42]. Согласно правилу Геринга [22,43], если при одинаковых условиях спекаются исходные порошки одинаковой формы, но разного размера, то времена, необходимые для получения материалов одинаковой плотности, относятся друг к другу обратно пропорционально радиусам частиц. Таким образом, с уменьшением среднего размера частиц, время, необходимое для спекания керамического материала уменьшается. Физико-химическое обоснование правила Геринга приведено в обзоре [43].

С одной стороны, применение нанопорошков позволяет получать керамические изделия с мелкозернистой структурой, снижают температуру спекания, существенно повышают плотность керамических материалов, с другой стороны, частицы очень малого размера, менее 10 нм, неудобны для прессования и изготовления шликером [43,44]. Поэтому предпочтительный размер частиц для изготовления высокоплотных керамических материалов лежит в пределах от 10 до 100 нм.

#### *Распределение частиц по размерам*

Наночастицы полидисперсны. Существует различное распределение полидисперсных систем по размерам. Чаще всего такое распределение бывает нормальным или нормально-логарифмическим [45].

Нормально-логарифмическое распределение частиц по размеру можно представить в следующем виде:

$$f(D) = \left[ \frac{0.43}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \right] \exp \left[ \frac{-(\lg D - \lg D^*)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (1.1)$$

где  $D$  – диаметр частицы,  $D^*$  - средний геометрический или медианный диаметр частицы,  $\sigma$  – среднее квадратическое отклонение.

$$D = \exp\left[\frac{\sum(n_i \ln D_i)}{\sum n_i}\right], \quad (1.2)$$

где  $n_i$  - число частиц в  $i$ -ом интервале размеров,  $D_i$  - диаметр частицы  $i$ -ого интервала размеров.

Среднее квадратическое отклонение  $\sigma$ :

$$\sigma = \exp \sqrt{\frac{\sum n_i (\ln D_i - \ln \bar{D}_i)^2}{\sum n_i - 1}}, \quad (1.3)$$

где  $\bar{D}_i$  - среднее арифметическое выборки значений диаметров частиц.

$$\bar{D}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_i, \quad (1.4)$$

В некоторых случаях наблюдается бимодальное распределение.

Распределение частиц по размерам должно быть по возможности узким, для того чтобы обеспечить равномерную усадку при спекании наночастиц.

#### *Агрегация наночастиц*

Порошки для спекания керамических материалов должны обладать минимальной степенью агломерации. Неагломерированные порошки позволяют достичь более высокой плотности керамики при более низкой температуре.

Агрегация наночастиц приводит к неоднородной упаковке и последующему неоднородному спеканию материала. Характер агрегации можно разделить на два типа [46,47]. К первому типу относится «мягкая» агрегация, когда частицы удерживаются вместе слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами притяжения. Ко второму типу относится «сильная» агрегация, или *агломерация* нанопорошков. При «сильной» агрегации частицы связаны между собой перемычками из сильных химических связей. Агломерация наночастиц, обусловленная высокой поверхностной энергией, приводит к образованию пор при компактировании,

которые не исчезают после спекания и снижают прозрачность оптических керамических материалов.

### *Фазовая однородность*

Нанопорошок должен быть однофазным. В случае применения к лазерной керамике следует добиваться равномерного распределения примесных ионов редкоземельных элементов по исходному материалу, чтобы избежать влияния сегрегации ионов на оптические свойства керамического материала [48]. Иногда, наночастицы могут быть многокомпонентными и состоять из нескольких фаз. Например, авторами работы [45] наблюдалось послойное фазовое строение частиц кристаллов оксида алюминия различной модификации.

### *Минимальная потеря веса при спекании*

В процессе нагревания керамического материала до высоких температур происходит непрерывная дегазация поверхности нанопорошка, пока поры в образце полностью не исчезнут. Давление газов, захваченных порами, направлено против сжимающего поры давления и препятствует полному их исчезновению. Природа и состав захваченных газов зависит от способа получения наночастиц. Так как оксиды алюминия, иттрия и неодима имеют высокоразвитую поверхность, процессы адсорбции и десорбции становятся для них существенными. Для них важно соблюдение высокой чистоты окружающей среды и контроль условий хранения [44].

В тоже время, потеря веса порошка связана не только с развитой поверхностью и физической адсорбцией газообразных веществ на поверхности, но и с хемосорбцией. При хемосорбции на поверхности порошка образуются химические связи с веществом соприкасающейся фазы, а именно, происходит перенос электронов между адсорбтивом и адсорбентом. В реальных условиях хемосорбция и физическая адсорбция существуют вместе [50,51].

Для исследования поверхностных химических связей при адсорбции веществ на поверхности порошка большое значение имеет применения метода

инфракрасной спектроскопии, который позволяет исследовать состояние адсорбированных молекул на поверхности адсорбента [52].

Из имеющихся литературных данных, можно отметить работы [52-58]. Авторами [53] были исследованы поверхностные соединения нитратных и нитритных структур, образующихся при адсорбции NO и NO<sub>2</sub> на оксидах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, NiO. Полученные авторами результаты говорят о том, что адсорбция данных соединений приводит к образованию на поверхности оксидов иона нитрозония и координационно связанных молекул NO. Исследования адсорбции NO<sub>2</sub> на оксиде алюминия также приводятся в работах [54]. Результаты данной работы хорошо согласуются с результатами [53]. Кроме того, авторами было исследовано взаимодействие NO<sub>2</sub> с поверхностными группами OH<sup>-</sup>. Было установлено, что первоначально имеет место присоединение NO<sub>2</sub> к группам OH<sup>-</sup>, а затем диспропорционирование двух образовавшихся молекул NO<sub>2</sub> в нитрит и нитрат-ионы. Ионы нитрита и нитрата могут взаимодействовать с водой, адсорбированной на поверхности, что приводит к образованию HNO<sub>2</sub> и HNO<sub>3</sub>, которые могут улетучиваться с поверхности порошка. Взаимодействие адсорбированного NO<sub>2</sub> с поверхностью оксида алюминия также было рассмотрено в работах [55-57]. Результаты работ, а также интерпретация происходящих поверхностных реакций при адсорбции на поверхности оксида алюминия, совпадают с предыдущими работами.

Несмотря на существующие публикации, результаты исследований поверхностных соединений при адсорбции газообразных веществ на поверхности наночастиц, в том числе и оксида иттрия, крайне ограничены. Это связано с тем, что спектральные исследования порошков связаны с некоторыми трудностями в процессе применения методики, в частности, интерпретация полученных результатов может быть неполной при отсутствии данных об исходных материалах, используемых для получения исследуемых порошков и методах их получения.

### **1.3. Физико-химические основы шликерно-коллоидного литья керамических материалов.**

Одним из этапов керамической технологии получения материалов из нанопорошков является выбор метода их компактирования [59,60].

В зависимости от размеров и формы подлежащего изготовлению керамического изделия выбирают наиболее приемлемый метод формования порошка [4], который в свою очередь диктует необходимость выбора соответствующего способа подготовки керамической заготовки, при этом, основным требованием к нанопорошку является низкая степень агломерации. Независимо от выбора метода компактирования, керамический прекурсор должен обеспечивать получение материала с возможной максимальной плотностью.

В течение последних четырех десятилетий было разработано множество методов получения прозрачных керамических материалов, в том числе и на основе оксида иттрия [61,62]. Тем не менее, практически во всех методах на стадии подготовки компакта применяется давление, необходимое для перераспределения частиц в прессовке до достаточно высокой плотности [62-65]. Фактически, компактирование порошков осуществлялось методами холодного изостатического прессования [67-71], горячего изостатического прессования [72], одноосного прессования [61,66].

При изготовлении материалов сложной формы и больших размеров применяют шликерное литье [73]. В процессе шликерного литья получается ненапряженная структура, поскольку при уплотнении порошки не испытывают нагружения и не деформируются [74].

Сравнение метода шликерного литья получения керамических материалов и метода, использующего холодное изостатическое прессование, проведено авторами работы [75]. Авторы использовали смесь оксидов, полученную способом размолла порошков и добавки дисперсанта в количестве  $0.3 \div 0.5$  масс. % и добавки тетраэтоксилана. Образцы керамики, которые подвергались холодному

изостатическому прессованию, имели более высокую прозрачность, по сравнению с образцами, полученными методом шликерного литья. Однако в случае шликерного литья более длительный размол порошков позволяет получать более мелкозернистую структуру.

В работе [72] приводится сравнение эффективности горячего изостатического прессования образцов, изготовленных прессованием сухих порошков и образцов, приготовленных методом шликерного литья. Из полученных результатов следует, что изостатическое прессование наиболее эффективно для образцов, приготовленных методом шликерного литья, поскольку, в образцах керамики, приготовленных этим методом, макропор микронных размеров обнаружено не было, в отличие от образцов, для которых использовалось прессование сухих порошков.

Как и любой другой метод компактирования, шликерное литье имеет свои недостатки. К таковым относится трудоемкость технологического процесса, состоящего из многостадийных операций подготовки и обработки шликеров, сушки и финишной обработки изделий. Тем не менее, это не снижает его главного достоинства – получение высокоплотных крупногабаритных компактов керамических материалов с однородным распределением плотности.

Подробно с методом шликерного литья и его разновидностями можно ознакомиться в обзорах [4,73].

### **1.3.1. Свойства дисперсий**

*Шликерами* называют концентрированные дисперсии порошков в жидкой среде [73]. Шликер содержит твердую фазу (нанопорошки), жидкую фазу (водная или неводная среда) и технологические добавки, улучшающие свойства шликера.

Природа исходного материала частиц определяет свойства дисперсий, необходимых для шликерно-коллоидного литья. На свойства дисперсий влияет дисперсность частиц, их форма и распределение по размерам плотность,

смачиваемость жидкой средой. Нанопорошки, получаемые методом лазерного испарения вещества, состоят из слабо агрегированных сферических частиц и имеют узкое распределение по размерам [11], что позволяет использовать их для шликерно-коллоидного литья дисперсий.

Смачиваемость частиц жидкой средой может иметь место в том случае, если силы притяжения между молекулами жидкости окажутся слабее сил притяжения между молекулами жидкости и наночастицами. От соотношения этих сил зависит степень смачивания наночастиц жидкостью, которую оценивают краевым углом, или углом смачивания  $\theta$  [76]:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}}, \quad (1.5)$$

где  $\cos \theta$  – смачиваемость твердого тела жидкостью,  $\cos \theta > 0$  – указывает на хорошую смачиваемость,  $\cos \theta < 0$  – на плохую смачиваемость;  $\sigma_{2,3}$  – поверхностное натяжение на границе твердое тело–воздух,  $\sigma_{1,2}$  – поверхностное натяжение на границе жидкость–воздух,  $\sigma_{1,3}$  – поверхностное натяжение на границе твердое тело–жидкость.

Если частицы хорошо смачиваются жидкостью, угол  $\theta < 90^\circ$ , то их называют *лиофильными*, при плохой смачиваемости – *лиофобными*. Для системы «вода - твердое тело» термин «лиофильность» заменяется термином «гидрофильность». Вода является полярной жидкостью, она смачивает, как правило, твердые вещества, состоящие из ионов полярных молекул. Большинство твердых веществ не смачивается водой. Улучшение смачиваемости твердого вещества водой осуществляют путем добавления поверхностно-активных веществ (ПАВ) [73], молекулы которых адсорбируются на гидрофобной поверхности твердых веществ, полярные группы, взаимодействующие с водой, обращены в сторону водной среды. В результате, гидрофобная поверхность становится гидрофильной и начинает смачиваться водой.

Основными свойствами шликеров являются *текучесть* и *устойчивость* [73].

Текучесть представляет собой величину, обратную вязкости. Различают динамическую и кинетическую вязкость. При исследовании шликеров обычно пользуются значениями динамической вязкости.

Динамическая вязкость характеризуется коэффициентом  $\eta$ , входящим в уравнение Ньютона:

$$f = \eta \frac{dv}{dx}, \quad (1.6)$$

где  $f$ - сила внутреннего трения ламинарно движущихся слоев при градиенте скорости  $\frac{dv}{dx}$ ;

$dv$  – изменение скорости течения от слоя к слою;

$dx$  – расстояние между слоями.

Отношение вязкости  $\eta$  к плотности жидкой среды  $\rho$  носит название кинематической вязкости.

Шликеры, у которых  $\eta$  с увеличением давления или градиента скорости падает, называются *тиксотропными*, а шликеры, у которых величина  $\eta$  при тех же условиях возрастает, называются *дилатантными*.

*Устойчивость* определяет способность шликеров сохранять свой состав неизменным, когда концентрация дисперсной фазы и распределение частиц по размерам остаются постоянными с течением определенного времени. Различают два вида устойчивости шликеров (суспензий): седиментационную (кинетическую) и агрегативную.

*Седиментационная* устойчивость связана с оседанием частиц под действием силы тяжести и зависит в основном от размеров частиц и их концентрации в дисперсии [73]. Поскольку большинство нанопорошковых суспензий практически всегда полидисперсны и, как правило, характеризуются достаточно широким распределением частиц по размерам, такие суспензии седиментационно неустойчивы. В работе [77] вводится понятие полной седиментационной



устойчивости дисперсий, которое означает полное отсутствие передвижения максимальных по размеру частиц при продолжительном отстаивании дисперсии.

Полная седиментационная устойчивость керамических полидисперсных суспензий может быть в том случае, если статистический предел текучести  $P_{kl}$  окажется достаточным для удержания частиц максимальных размеров. Известно, что многие высококонцентрированные дисперсии обладают более или менее выраженным пределом текучести [65]. Величина  $P_{kl}$ , необходимая для удержания частицы во взвешенном состоянии, рассчитывается следующим образом.

Допустим, что максимальная по размеру частица сферической формы диаметром  $d_m$  с плотностью  $\rho_1$  находится в дисперсионной среде с плотностью  $\rho_2$ . Если  $\rho_1 > \rho_2$ , то под влиянием силы тяжести частица движется вниз. Если система структурирована и обладает пределом текучести, то движение частицы начнется лишь после превышения  $P_{kl}$  дисперсии [77].

Согласно [77], касательные напряжения  $\tau$ , возникающие под влиянием сил тяжести на поверхности частицы в окружающей ее дисперсии и необходимый для удержания частицы предел текучести дисперсии  $P_{kl}$  будут равны:

$$\tau = \frac{k d_m (\rho_1 - \rho_2)}{6}, \quad (1.7)$$

где  $\tau$  – касательные напряжения, возникающие под влиянием сил тяжести на поверхности частицы в окружающей ее дисперсии;  $d_m$  – максимальный диаметр частиц в дисперсии;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотность частицы и дисперсионной среды, соответственно;  $k$  – коэффициент формы, зависящий от кривизны обтекающих частицы струй жидкости. Установлено, что величина  $k$  может быть равен 0.3 при размере частиц крупных фракций до 1 мм и 0.6 при размере частиц до 40 мм. Для случая керамических шликеров  $k$  принимается равным 0.3 [78].

Из формулы (1.6) следует, что для получения устойчивых шликеров максимальные размеры частиц не должны превышать диаметр  $d_m$ :

$$d_m = \frac{6P_{k1}}{(\rho_1 - \rho_2)}, \quad (1.8)$$

Необходимая величина  $P_{k1}$ , которая обуславливает полную седиментационную устойчивость шликеров, может регулироваться повышением концентрации, определяемой разностью  $(\rho_1 - \rho_2)$  и уменьшением  $d_m$ , который, в свою очередь, диктуется выбором метода получения твердого вещества.

Теоретические расчеты предела текучести для дисперсий из различных материалов приводятся в работах [77-79] и подтверждены экспериментально [77].

*Агрегативная* устойчивость или неустойчивость определяется избытком свободной поверхностной энергии, который вызван нескомпенсированностью межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз [45]. Данный фактор устойчивости называется термодинамическим и обусловлен стремлением свободной поверхностной энергии к самопроизвольному уменьшению.

Агрегативная устойчивость зависит от большого числа факторов и определяется явлениями стабилизации дисперсий.

Подробно об агрегативной устойчивости водных керамических дисперсий и способах ее регулирования будет рассказано далее.

### **1.3.2. Проблема агрегативной устойчивости водных дисперсий.**

Избыток поверхностной энергии наночастиц и наличие на границе раздела фаз реакционно-способных функциональных групп определяют тенденцию наночастиц к коагуляции в дисперсной системе, т.е. потери агрегативной устойчивости [45]. Это приводит к тому, что в дисперсионной системе: «наночастица - жидкая среда» происходит самопроизвольное укрупнение наночастиц за счет коагуляции.

Коагуляция частиц происходит в два этапа [80]. Первый этап (флокуляция) состоит в том, что частицы находятся на фиксированном небольшом расстоянии друг от друга (рис. 1.1, А), между частицами образуется тонкий слой жидкой среды. Вторым этапом является агрегация, которая приводит к разрушению

прослойки среды и непосредственному контакту частиц [81]. В итоге в дисперсной системе образуются жесткие агрегаты из наночастиц.

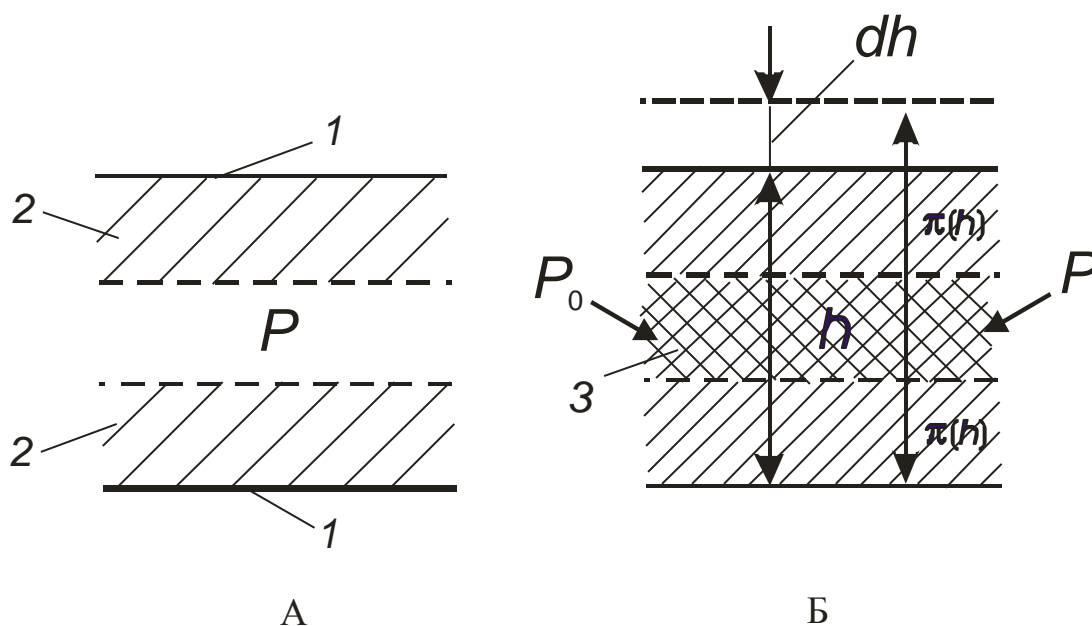


Рис. 1.1. Сфера действия поверхностных сил 2 между поверхностями 1 при А) относительно больших расстояниях и Б) перекрытии межфазных областей 3.

При уменьшении толщины прослойки жидкой среды между наночастицами происходит перекрытие двух поверхностных слоев жидкости, окружающих частицы (рис. 1.1, Б). После перекрытия свободная энергия системы изменяется, а в прослойке жидкости возникает направленное в сторону соприкасающихся тел *расклинивающее давление* [82].

Величина расклинивающего давления равна

$$\pi(h) = P_0 - P, \quad (1.9)$$

где  $P_0$  – давление в объеме жидкости,  $P$  – давление в зазоре между телами.

Понятие о расклинивающем давлении является основополагающим в теории устойчивости лиофобных систем Дерягина-Ландау-Фербея-Овербека (ДЛФО) [45,83-85].

Согласно теории ДЛФО [82], взаимодействие частиц дисперсной фазы в дисперсной системе при сближении до определенного расстояния  $h$  определяется

действием сил межмолекулярного притяжения  $\pi_m(h)$  или силы Ван-дер-Ваальса, им противодействуют силы электростатического отталкивания  $\pi_\varepsilon(h)$  (рис. 1.2).

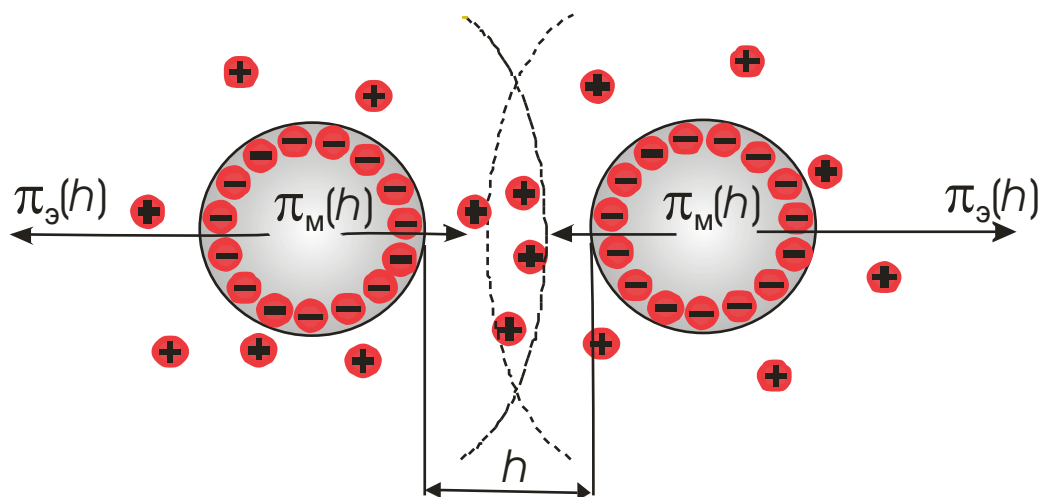


Рис. 1.2. Межмолекулярная  $\pi_m(h)$  и электростатическая  $\pi_\varepsilon(h)$  компоненты расклинивающего давления и взаимодействие двух частиц.

Силы Ван-дер-Ваальса изменяются обратно пропорционально шестой степени расстояния между ними [82], т.е. быстро уменьшаются с увеличением расстояния между взаимодействующими частицами. При сближении частиц, силы молекулярного притяжения увеличиваются.

Межмолекулярное взаимодействие двух сферических частиц с радиусом  $r$  обратно пропорционально квадрату расстояния между ними:

$$\pi_m(h) = -A \cdot r / (12 \cdot h^2), \quad (1.10)$$

где  $A$  – константа межмолекулярного взаимодействия, или константа Гамакера.

Одновременно между частицами действуют силы отталкивания, имеющие электрическую природу. Они проявляются в случае возникновения на поверхности двойного электрического слоя (ДЭС), как следствие стремления поверхностной энергии к минимуму [45].

За основу современного представления о структуре ДЭС (рис. 1.3.) можно рассматривать теорию Штерна [45,86], согласно которой, часть противоионов

заряженной частицы образует *адсорбционный* слой у межфазной поверхности (слой Гельмгольца), а другая часть противоионов находится в *диффузионном* слое.

*Адсорбционный* слой противоионов формируется в результате электростатического взаимодействия с ионами потенциалобразующего слоя и специфической адсорбции ионов, положение которых зафиксировано. Противоионы *диффузионного* слоя не закреплены и в результате теплового движения молекул среды и взаимного отталкивания, способны перемещаться в пределах слоя.

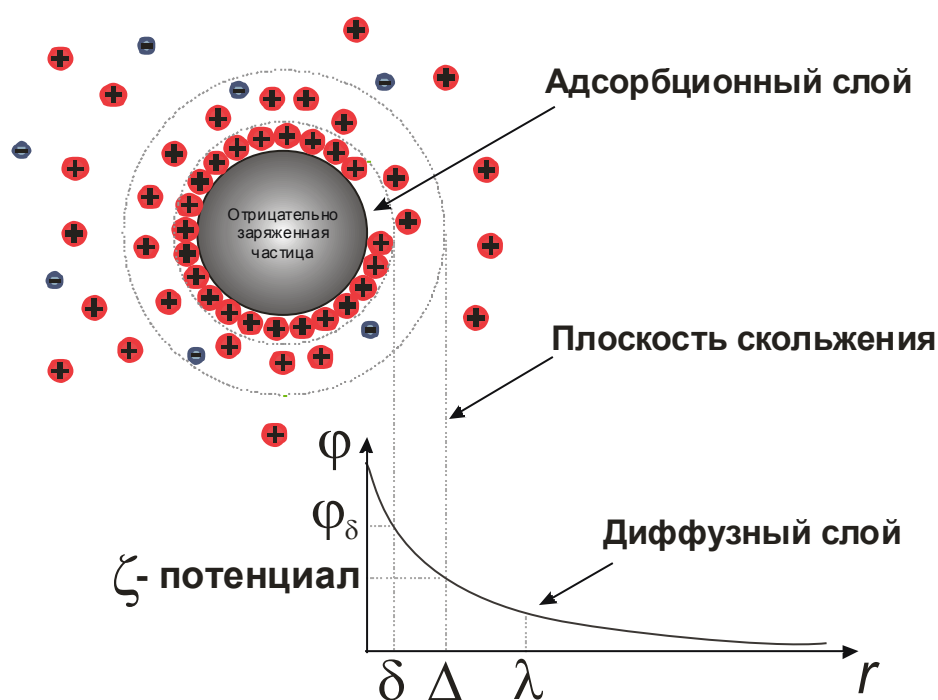


Рис. 1.3. Строение ДЭС для сферической частицы дисперсной фазы.

При движении частицы двойной электрический слой разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг относительно друга называется *плоскостью скольжения*. Потенциал на плоскости скольжения называют электрокинетическим или *дзета-потенциалом* ( $\zeta$ -потенциал). Величина  $\zeta$ -потенциала зависит от состава жидкой среды [73].

При введении в дисперсионную среду электролита, не имеющего общего иона с ионами диффузного слоя, происходит замещение противоионов одноименными по знаку ионами электролита. В этом случае, величина  $\zeta$ -потенциала определяется валентностью одноименных ионов и их гидратацией.

Толщина диффузной части двойного электрического слоя и значение  $\zeta$ -потенциала являются определяющими величинами при стабилизации дисперсий электролитами [45,73]. С увеличением их значения повышается агрегативная устойчивость дисперсий. Измерение величины  $\zeta$ -потенциала позволяет оценить вклад электростатических или стерических дисперсантов в стабилизацию дисперсий [45].

Регулирование свойств дисперсий, стабилизированных электролитами, производят изменением рН среды. При этом, влияние рН среды рассматривается [87] как влияние фактора, изменяющего величину  $\zeta$ -потенциала, на толщину диффузионной части двойного электрического слоя.

Электростатические силы отталкивания между частицами определяются значением электрического  $\phi$ -потенциала (рис. 1.3) и изменяются в зависимости от расстояния по экспоненциальному закону:

$$\pi_3(h) = 64 \cdot c \cdot R \cdot T \cdot \gamma^2 \cdot e^{-h/\lambda}, \quad (1.11)$$

где  $c$  – концентрация электролита,  $\lambda$  – толщина диффузионного слоя,  $\gamma$  – величина, зависящая от электрического  $\phi$ -потенциала поверхности.

По Б. В. Дерягину [82], устойчивость дисперсий обуславливается суммарной энергией взаимодействия, зависящей в основном от сил отталкивания. Помимо толщины и строения двойного электрического слоя, на величину электростатической силы отталкивания оказывает влияние природа дисперсионной среды.

Влияние дисперсионной среды на двойной электрический слой определяются ее диэлектрической проницаемостью [73]. В жидких средах с очень слабой диэлектрической проницаемостью, в которой не происходит заметной

диссоциации электролитов, электрокинетические явления наблюдаются крайне слабо или не наблюдаются.

Когда электрические силы невелики, устойчивость дисперсий может быть обеспечена за счет *сольватации* твердой фазы [73], или взаимодействием частиц твердой фазы с дисперсионной средой и образованием сольватных оболочек, препятствующих слипанию частиц. В водных дисперсиях сольватация называется *гидратацией* [85].

Если прочность сольватных оболочек невелика или дисперсная фаза плохо смачивается жидкостью, то устойчивость водных дисперсий достигают путем добавления полярных ПАВ [45]. Высокая поверхностная активность ПАВ достигается структурой молекул, включающей функциональные полярные группы (ОН, СООН и др.).

Так, при работе с водными дисперсиями оксида иттрия следует учитывать, что частицы оксида иттрия становятся сильно гидратированными [88,89], когда молекулы воды адсорбируются на поверхности с образованием катионов  $Y^{3+}$  и их гидроксогрупп. При этом на скорость взаимодействия воды с поверхностью оксида иттрия влияют рН среды и удельная площадь поверхности порошка [90].

Другим, немало важным препятствием для работы с водными дисперсиями оксида иттрия является их старение. Явление старения определяется быстрым ростом вязкости дисперсии и связано с растворением  $Y_2O_3$  [90]. Процесс старения бинарных дисперсий  $Y_2O_3-SiO_2$  подробно описан в литературе [91,92], но старение также наблюдается и в системе чистого оксида иттрия. Стабилизация дисперсий органическими дисперсантами может помочь в борьбе со старением дисперсий [61]. В результате образования адсорбционных слоев из поверхностно-активных веществ (ПАВ) дисперсии приобретают агрегативную устойчивость.

#### **1.4. Способы стабилизации нанопорошковых водных дисперсий.**

Керамические частицы в полярной дисперсионной среде, такой как вода, являются заряженными и могут быть стабилизированы за счет присутствия отталкивающих сил между частицами. Существует три типа стабилизации заряженных керамических частиц в полярных дисперсионных средах:

- электростатическая (наличие двойного электрического слоя),
- стерическая или полимерная (с помощью адсорбированных полимерных молекул),
- электростерическая (сочетание первых двух типов стабилизации)[93].

##### ***Электростатическая стабилизация***

Электростатические стабилизаторы – ионогенные вещества, которые диссоциируют в растворе на ионы, вследствие чего, на поверхности частиц образуется двойной электрический слой. Примерами таких стабилизаторов могут быть: цитрат натрия, лимонная кислота, гуминовая кислота и т.д.

В водных системах электростатическая стабилизация может быть достигнута соответствующим регулированием значения рН среды, которая прямо влияет на поверхностный потенциал частицы и силы отталкивания [94,95].

На устойчивость дисперсий влияет также и исходный уровень значения рН дисперсий, без добавления электролита [96,97]. Однако сильно кислые или щелочные среды обычно сопровождаются большой ионной силой, что может сжимать двойной электрический слой и уменьшать электростатические силы отталкивания. Более того, некоторые соединения не стабильны в сильно основных или кислых средах. Эта проблема может быть решена путем добавления в исходный шликер подходящего дисперсанта в оптимальном количестве. Так, авторы работы [95] исследовали влияние нескольких видов дисперсантов на реологические свойства суспензий  $Al_2O_3$  и заключили, что концентрация дисперсанта играет существенную роль в реологии суспензии, а также в микроструктуре и свойствах конечного материала.



В работах [93,98,99-105] стабилизация оксидной керамики на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  была достигнута электростатически путем добавления полиэлектролитов, таких как фталевая кислота, гемимеллитовая кислота, диаммоний цитрат.

В работе [13] были получены электростатически стабилизированные водные дисперсии с 10 масс. % содержанием коммерческих нанопорошков оксида иттрия, YAG и LuAG с добавлением карбоновых кислот и их солей. Наилучшая стабилизация водных дисперсий была достигнута с помощью лимонной и полиакриловой кислот. Исследования водных дисперсий показали следующее: высокие абсолютные значения  $\zeta$ -потенциала в течение длительного изменения pH среды и наименьшие значения вязкости при низких и высоких скоростях сдвига.

Однако следует отметить, что электростатическая стабилизация применима только к низкоконцентрированным дисперсиям и трудно применима для многофазных систем, так как в данных условиях разные твердые частицы имеют разный поверхностный заряд и электрический потенциал. Если говорить о получении концентрированных дисперсий для изготовления керамических материалов, необходим иной подход для стабилизации водных нанопорошковых дисперсий.

### ***Стерическая стабилизация***

Альтернативным методом контроля стабильности дисперсий [23,34,35,94,106-108] является *стерическая (пространственная)* стабилизация.

Данный тип стабилизации осуществляется путем адсорбирования органических молекул, обеспечивающих стерическое (пространственное) отталкивание. В отличие от электростатических сил, стерическое отталкивание действует на малом расстоянии и одинаково эффективно, как в водных, так и не водных средах, а также эффективно как при высокой, так и низкой концентрации дисперсных частиц.

Стерическая стабилизация обусловлена взаимным отталкиванием полимерных цепей, закрепленных на сближающихся частицах. Наилучшими

стабилизаторами являются блок-полимеры и сополимеры [диссертация Заворской]. Стабилизаторы состоят из двух компонентов, один из которых растворим в дисперсионной среде, а другой нет. Растворимые цепи обеспечивают наблюдаемую устойчивость и являются стабилизирующими агентами. Нерастворимые компоненты служат для закрепления на поверхности частицы и в идеальном случае, должны полностью покрывать поверхность частицы, для того чтобы при сближении частиц не было возможности адсорбированной молекуле выйти из зоны взаимодействия.

Физическую основу стерической стабилизации составляют: *пространственный эффект* или ограничение объема в результате уменьшения всевозможных конфигураций в области между двумя поверхностями, когда две частицы приближаются друг к другу; *осмотический эффект*, наблюдающийся из-за относительно высокой концентрации адсорбированных полимерных молекул в области между двумя взаимодействующими поверхностями частиц.

Влияние механизма стерической стабилизации дисперсий на процесс компактирования керамических материалов было исследовано авторами [99]. Авторы [99] показывают, что при низкой концентрации твердой фазы, высокий показатель  $\zeta$ -потенциала дисперсии способствует формированию более однородных и плотноупакованных керамических компактов, и в данном случае, стерическое отталкивание частиц не играет роли в достижении таких структур. Тогда как, в стабилизации концентрированных дисперсий наиболее важным становится влияние именно стерических эффектов. Это связано с тем, что стерические силы являются близкодействующими и стерическая стабилизация становится наиболее предпочтительной, когда расстояние между частицами становится достаточно коротким.

### ***Электростерическая стабилизация***

Комбинация двух типов стабилизации: стерический и электростатический называется *электростерической стабилизацией*. Полимеры соединяются с

заряженной поверхностью частицы, формируя слой полимера (стерическая стабилизация). Помимо этого, электрический потенциал, связанный с поверхностью наночастицы сохраняется. Агрегацию двух частиц при сближении друг с другом предотвращает как электростатическое отталкивание, так и стерическое отталкивание.

Электростерические стабилизаторы содержат, по меньшей мере, один тип ионизируемой группы с молекулярной структурой, который стоит в одном ряду с гомополимерами такими как полиакриловая кислота [98, 100,101,103-105] или полиэтиленимин (PEI) [103,110]. К электростерическим стабилизаторам относятся и соли полиакриловых (ПАК) и полиметакриловых (ПМАК) кислот.

Многочисленные исследования, посвященные влиянию факторов устойчивости дисперсий частиц микронного размера, необходимых для шликерно-коллоидного литья, показывают, что системах наиболее эффективно применение электростерической стабилизации дисперсии. При этом важно понимать, что определяющим будет выбор дисперсанта и его оптимальной концентрации в целях получения стабильной устойчивой дисперсии. Избыточное количество электростерических дисперсантов отрицательно сказывается на стабильности концентрированных дисперсий [104,111].

Процесс стабилизации водных дисперсий  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , чистого  $\text{ZrO}_2$  и YSZ анионными полиэлектролитами рассмотрены в работе [106]. Авторы работы обнаружили, что анионные полиэлектролиты с различным молекулярным весом обеспечивают хорошую электростерическую стабилизацию  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и YSZ. В тоже время, анионные полиэлектролиты недостаточно стабилизируют чистый оксид циркония с моноклинной структурой.

В случае многокомпонентных систем выбор дисперсантов является более сложной задачей, поскольку требуется найти стабилизатор являющийся оптимальным одновременно для всех компонентов системы. Исследованию стабилизации многокомпонентных систем посвящено достаточно большое

количество работ [94,101,112-114]. Так, в работе [115] были получены стабильные иттрий-кремниевые дисперсии. Авторами были применены два механизма стабилизации: электростатический, используя гидроксид тетраэтиламмония, и электростерический, с помощью полиэлектролита. Наилучшие результаты при спекании материала были достигнуты с помощью электростерической стабилизации дисперсии. Добавка оксида алюминия также способствовала лучшему спеканию компакта, достигнувшему плотность- 90% от теоретической.

Количество публикаций касательно применения солей ПАК и ПМАК для стабилизации концентрированных водных дисперсий нанопорошков оксида иттрия для шликерного литья ограничено.

### **1.5. Постановка задачи исследования.**

Исходя из анализа литературных данных о состоянии проблемы компактирования наноразмерных частиц оксидов иттрия и алюминия, в частности, проблемы стабилизации наночастиц в дисперсиях в процессе подготовки компакта, выбрано актуальное направление настоящей диссертационной работы: разработка способа получения агрегативно устойчивых концентрированных водных дисперсий с низкой вязкостью наноразмерных оксидов иттрия и алюминия, полученных методом лазерного испарения мишени.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

1. Исследование характеристик нанопорошков  $Y_2O_3$ , допированного редкоземельными ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ , и  $Al_2O_3$ , полученных методом испарения материала мишени под действием излучения иттербиевого волоконного лазера.
2. Исследование влияние дисперсанта 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.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ.

### 2.1. Объекты исследования.

#### 2.1.1. Нанопорошки $Y_2O_3$ , допированные редкоземельными элементами ( $Nd^{3+}$ , $Eu^{3+}$ ) и $Al_2O_3$ .

Исследовались нанопорошки чистого  $Y_2O_3$  и  $Y_2O_3$ , 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  $Y_2O_3$ . Нанопорошки были получены методом лазерного испарения мишени [11,116].

В качестве исходного материала были использованы коммерческие порошки микронного размера (5÷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%).

#### 2.1.2. Водные дисперсии из нанопорошков оксидов $Y_2O_3$ и $Al_2O_3$ .

- *для измерений  $\zeta$ -потенциала:*

Водные дисперсии нанопорошков оксидов металлов готовили следующим образом: В сосуд с дистиллированной водой в объеме 120 мл добавлялся нанопорошок массой 1,2 (концентрация 10 г/л) и дисперсант с концентрацией 1 мг на  $1\text{ м}^2$  нанопорошка. Концентрация дисперсанта была выбрана исходя из полученных результатов экспериментальных исследований выбора оптимального количества дисперсанта (см. Гл. 4). Полученную дисперсию диспергировали в течение 2 мин с помощью ультразвукового диспергатора SONOPULSHD 3200 (рабочая частота ультразвукового генератора 20 кГц, мощность 200 Вт).

Величину  $\zeta$ -потенциала измеряли при изменении рН (титровании). В качестве титрантов использовали водные растворы 0.1 М HCl, 1 М  $NH_3$  и 0.15 М  $(C_4H_9)_4NOH$ .

- *для измерения вязкости:*

Водные дисперсии нанопорошков оксидов металлов готовили путем смешивания дистиллированной воды в объеме 15 мл, нанопорошка с концентрацией в диапазоне 50÷60 масс. % и дисперсанта с концентрацией 1 мг/м<sup>2</sup> от массы нанопорошка. Затем дисперсию диспергировали в течение 2 мин с помощью ультразвукового диспергатора SONOPULSHD 3200 и оставляли перемешиваться на шаровой мельнице в течение 24 часов с добавлением шаров из высокочистого оксида циркония.

- ***для спектрофотометрических измерений:***

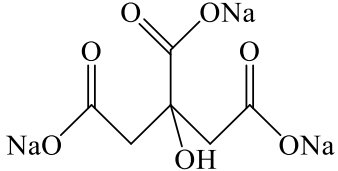
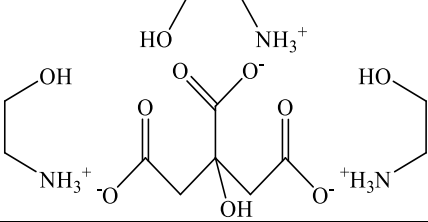
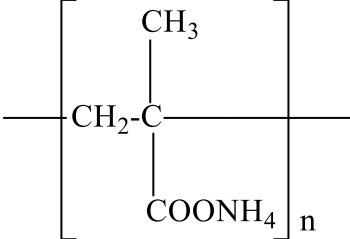
В сосуде для диспергирования к 10 мл дистиллированной воды был добавлен 0,1 г нанопорошок и дисперсант с концентрацией 1 мг/м<sup>2</sup> от массы нанопорошка. Полученную дисперсию диспергировали в течение 2 мин с помощью ультразвукового диспергатора SONOPULSHD 3200.

### **2.1.3. Стабилизаторы водных дисперсий нанопорошков оксидов металлов.**

В данной работе были использованы коммерческие дисперсанты и полиакриловая кислота (ПАК), синтезированная в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

Характеристики дисперсантов, используемых в работе, представлены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1.  
Характеристики дисперсантов

Состав/ торговое название	Химическое строение	ММ(г/м оль)	Описание	Производитель
Цитрат натрия		294,1	Сухой порошок	Alfa Aesar (A Johnson Matthey Company)
Цитрат этанол- аммония/ Dolarix CE64*		320	Прозрачная жидкость желтого цвета с содержанием активного вещества 65%, pH 7, плотность 1,21 г/см <sup>3</sup>	Zschimmer& Schwarz
Полиакрилат аммония/ Dispex A40	$[-CH_2-CH-COONH_4-]_n$	$4 \cdot 10^3$	Прозрачная жидкость желтого цвета с содержанием активного вещества 40%, pH 8, плотность 1,16 г/см <sup>3</sup>	Ciba Specialty Chemicals
Полимета- крилат аммония/ DarvanC-N		$1.6 \cdot 10^4$	Прозрачная жидкость желтого цвета с содержанием активного вещества 25%, pH 9, плотность 1,11 г/см <sup>3</sup>	R.T. Vanderbilt Company
Полиакрило-				



вая кислота (ПАК)	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\   \\ \text{COOH} \end{array} \right)_n$	$24 \cdot 10^4$	Прозрачная жидкость желтого цвета с содержанием активного вещества 25%, плотность 1,09 г/см <sup>3</sup>	Alfa Aesar (A Johnson Matthey Company)
Полиакриловая кислота (ПАК)	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\   \\ \text{COOH} \end{array} \right)_n$	$1 \cdot 10^4$	Сухой порошок	Кислота получена путем полимеризации акриловой кислоты в присутствии 2.2'-азо-бис-изобутиронитрила в метаноле. Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

\* В литературных источниках содержатся противоречивые данные, касающиеся состава Dolarix SE64. Авторами работ [15, 117-124] упоминается, что Dolarix SE64 представляет собой водный раствор полиметилметакрилата аммония. В работах [125,126] говорится, что он является цитратом этаноламмония. С целью внести ясность относительно состава дисперсанта, в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского был зарегистрирован ЯМР  $^1\text{H}$  спектр сухого остатка Dolarix SE64 после упаривания растворителя в вакууме (Таблица 2.2., рис. 2.1.). Установлено, что основным компонентом дисперсанта является цитрат этаноламмония с небольшим мольным избытком карбоксильных групп лимонной кислоты по сравнению с амином. Dolarix SE64 содержит этиленгликоль и пропиленкарбонат.

Мольные соотношения компонентов: лимонная кислота/этанолламин/этиленгликоль/пропиленкарбонат = 3.5/9.5/1.5/1.

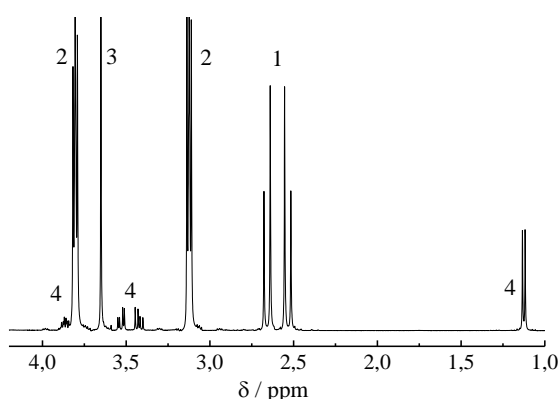


Рис. 2.1.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр сухого остатка DolarixSE64 в  $\text{D}_2\text{O}$ .

Таблица 2.2.  
Интерпретация  $^1\text{H}$  ЯМР спектр сухого остатка «Dolarix SE64» в  $\text{D}_2\text{O}$ .

Группа сигналов в спектре ЯМР $^1\text{H}$	Состав	Мольное соотношение компонентов
1	Лимонная кислота	3.5
2	Этанолламин	9.5
3	Этиленгликоль	1.5
4	Пропиленкарбонат	1

Термограмма термогравиметрического анализа (ТГ) с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и кривые масс-спектрометрии сухого остатка «Dolarix SE64» при нагревании в атмосфере воздуха представлена на рис. 2.2.

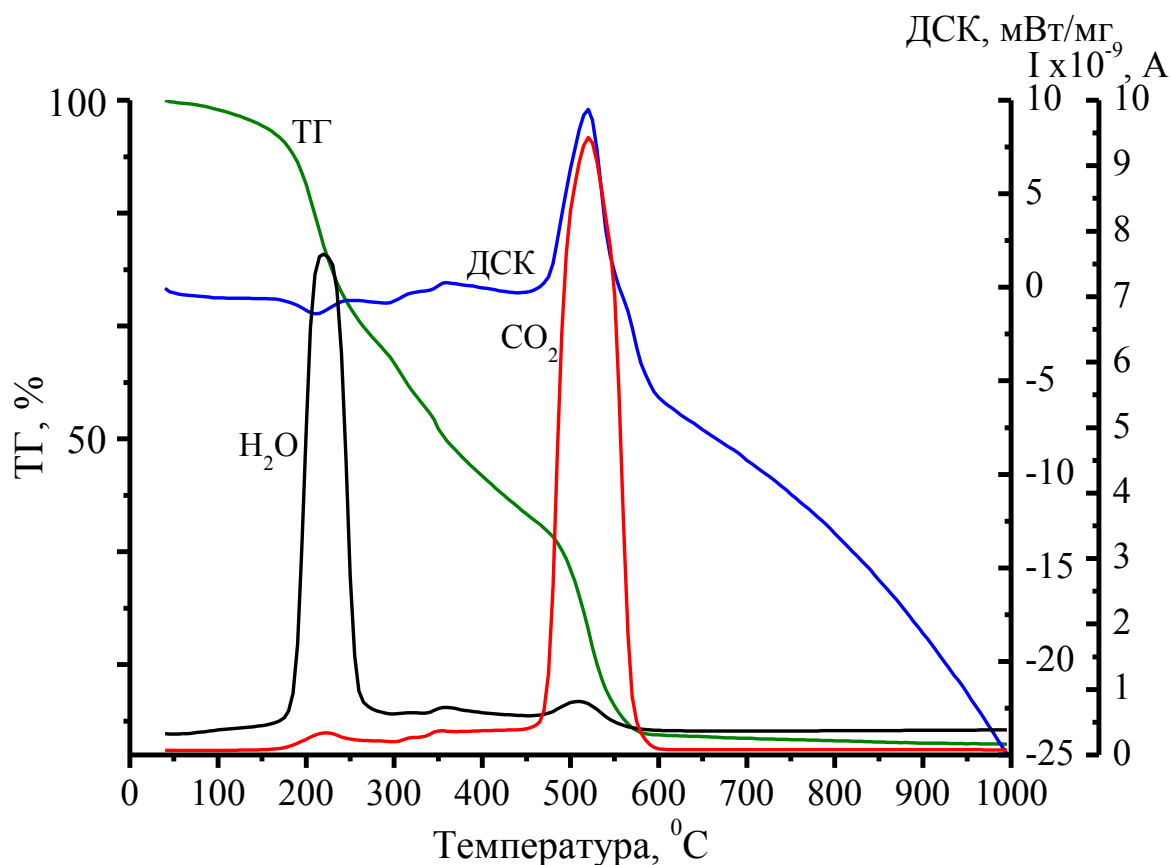


Рис. 2.2. ТГ-ДСК с масс-спектрометрической идентификацией продуктов стабилизатора «Dolapix SE64».

По данным ТГ-ДСК анализа стабилизатора «Dolapix SE64» (рис. 2.2., А) было установлено, стабилизатор содержит H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Потеря воды происходит в диапазоне температур ~200÷260 °С, углекислого газа в диапазоне ~470÷590 °С. Общая потеря массы – 99.99 % теряется до ~850 °С и связана с удалением воды и углекислого газа.

Полученные данные ТГ-ДСК анализа для «Dolapix SE64» хорошо согласуются с данными ЯМР и указывают на то, что все компоненты входящие в состав «Dolapix SE64» при нагревании разлагаются на углекислый газ и воду.

## 2.2. Получение нанопорошков оксидов металлов методом лазерного испарения.

Для производства нанопорошков Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> легированного ионами редкоземельных металлов (Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

использованных в качестве добавок в дисперсиях, применялся волоконный иттербиевый лазер ЛК-1 производства НТО «ИРЭ-Плюс» (г. Фрязино) [11, 116].

На рис. 2.3. представлена схема экспериментальной установки лазерного комплекса для получения наночастиц.

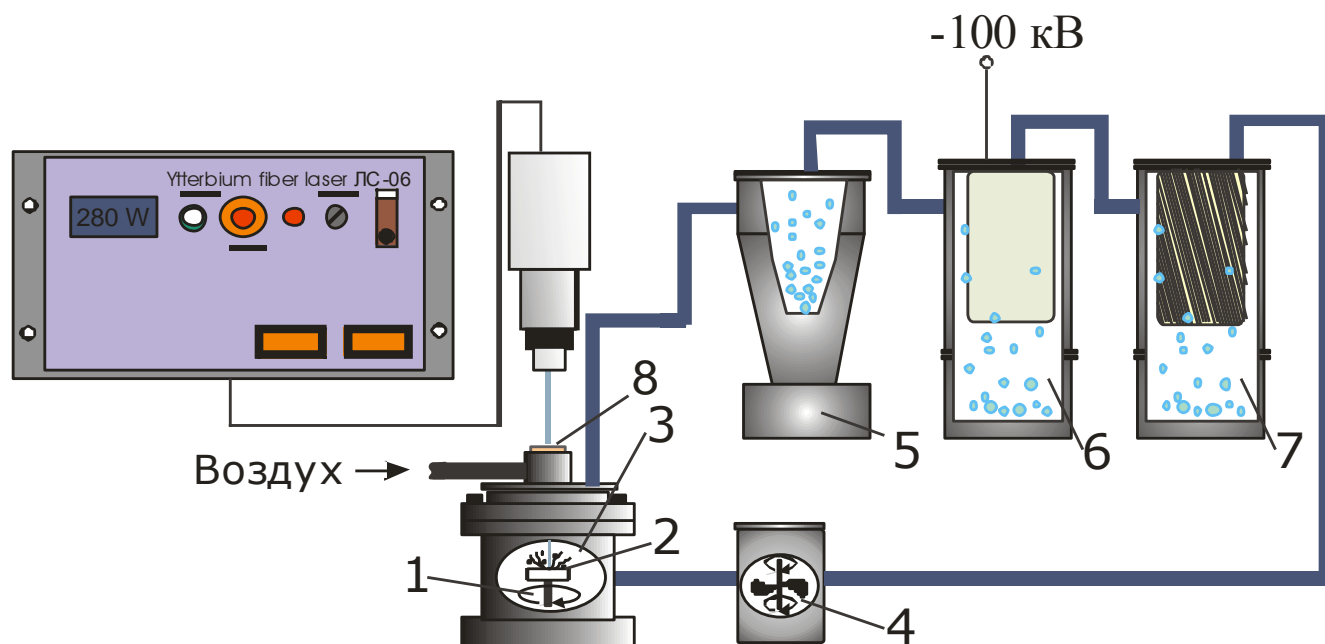


Рис. 2.3. Схема экспериментальной установки для лазерного испарения нанопорошков.

Для фокусирования излучения использовалась штатная оптическая система с фокусным расстоянием 200 мм. Лазерное излучение (длина волны излучения лазера 1.07 мкм) фокусировалось на мишень 2 через входное кварцевое окно 8 испарительной камеры 3. Давление воздуха в испарительной камере - 1 атм. Мишенью служила таблетка, изготовленная из промышленных микронных порошков статическим прессованием в матрицы из нержавеющей стали диаметром 60 и высотой 17 мм. Плотность прессовок составляла 0,5 - 0,6 от теоретической плотности соответствующего материала. Специальный привод 1 обеспечивал вращение мишени 2 для равномерного срабатывания поверхности таблетки, передвигая ее линейно в горизонтальной плоскости, так, чтобы лазерный пучок сканировал поверхность мишени с постоянной линейной скоростью, а также, вертикальное смещение после срабатывания нескольких

слоев мишени. Интенсивность излучения, определенная по выходной мощности лазера и площади автографа излучения на поверхности мишени, находящейся в фокальной плоскости, составляла порядка  $10^6$  Вт·см<sup>-2</sup>. Распределение интенсивности лазерного излучения на мишени близко к гауссову. Вентилятор **4** прокачивал воздух с нанопорошком через камеру **3** и переносил порошок в циклон **5** и фильтр **6**, где происходил сбор нанопорошка. Воздух очищался дополнительно в фильтре **7** и возвращался в камеру. Скорость потока газа над поверхностью мишени составляла  $\sim 15$  м/с.

Лазер работал в модулированном режиме, средняя мощность излучения  $P = 500$  Вт, длительность импульсов -100 мкс, частота следования импульсов - 5 кГц. Давление воздуха в испарительной камере при получении нанопорошков составило 1 атм.

Производительность при получении  $Y_2O_3$  составляла 25 г/ч, для  $Al_2O_3$  – 8 г/ч, для  $Nd^{3+}:Y_2O_3$  – 24 г/ч.

Результаты экспериментальных работ легли в основу разработки способа повышения эффективности процесса получения неметаллических нанопорошков с помощью испарения вещества излучением лазера [157].

## **2.3. Методы исследования.**

### **2.3.1. Метод электронной микроскопии.**

Микрофотографии нанопорошков были получены с помощью трансмиссионного (просвечивающего) электронного микроскопа JEM 2100 (JEOL, Япония) и растрового (сканирующего) электронного микроскопа LEO 982 (Carl-Zeiss, Германия).

Для детального исследования структуры поверхности нанопорошков оксидов металлов была применена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). В данном методе поверхность образца облучается сфокусированным пучком электронов, затем, на основе фиксации вторичных излучений, возникающих при

взаимодействии электронного зонда (источника пучка электронов) с поверхностью, строится изображение исследуемого объекта.

### 2.3.2. Метод низкотемпературной сорбции паров газа.

Определение удельной поверхности исследуемых дисперсий осуществлялось на автоматизированной вакуумной сорбционной установке TriStar 3020 производства Micromeritics по методу БЭТ (теория Брунауэра, Эммета, Теллера) по низкотемпературной физической сорбции паров азота из смеси с гелием.

Для измерения, на аналитических весах была взята навеска порошка массой 28,8 мг. Образец помещали в пробирку для анализа, проводили дегазацию с помощью станции дегазации. Взвешивали пробирку по окончании дегазации и определяли массу образца, затем помещали образец в рабочую зону прибора и производили сорбцию.

Удельная поверхность рассчитывалась по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Физическая сорбция азота нанопорошком описывается изотермой адсорбции [127]. Из изотермы адсорбции определяется емкость монослоя, т.е. количество азота, которое можно определенным образом разместить в полностью заполненном адсорбционном слое толщиной в одну молекулу – монослое – на поверхности единицы массы (1 г) нанопорошка. Из емкости монослоя  $n_m$  (выраженной в молях адсорбата) удельная поверхность  $S$  как поверхность 1 г нанопорошка вычисляется по уравнению:

$$S = n_m \cdot s_m \cdot N_A, \quad (2.1)$$

где  $s_m$  – средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата в заполненном монослое,  $N_A$  – число Авогадро.

Если адсорбция выражена в граммах, а  $s_m$  в  $\text{нм}^2$  (равная  $0,162 \text{ нм}^2$ ) на одну молекулу, то

$$S = (x_m/M) \cdot s_m \cdot N_A \cdot 10^{-18}, \quad (2.2)$$

где  $M$  – молекулярная масса газа (азота),  $x_m$  – емкость монослоя в граммах на 1 г нанопорошка,  $S$  выражена в  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Величина емкости монослоя определяется из изотермы адсорбции паров азота, применяя уравнение БЭТ:

$$1/(x \cdot (p_0/p - 1)) = 1/(x_m \cdot C) + (C-1) \cdot (p/p_0) / (x_m \cdot C), \quad (2.3)$$

где  $p$  – давление азота,  $p_0$  – давление его насыщенных паров,  $x$  – масса газа, адсорбированного при относительном давлении  $p/p_0$ ,  $x_m$  – масса адсорбированного вещества, образующего монослой,  $C$  – константа БЭТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение характеризует взаимодействие адсорбент/адсорбат.

### 2.3.3. Рентгенофазовый анализ.

Фазовый состав образцов осуществляли порошковым методом рентгенофазового анализа (РФА). Анализ выполняли с помощью рентгеновского автоматизированного дифрактометра D8 Discover (Bruker, Германия). В качестве детектора излучения применялся сцинтилляционный счетчик с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Рентгенограммы снимались в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Условия съемки приведены в Таблице 2.3.

Таблица 2.3.

Параметры дифрактометра D8 Discover.

Параметры	Значения
Радиус гониометра, (мм)	217,5
Ширина аналитической щели, (мм)	0,2
Расходимость первичного луча, (°)	0,5
Высота фокусного пятна, (мм)	8
Длина образца, (мм)	15
Высота щели детектора, (mm)	8
Первичная щель Соллера, (°)	2,3
Вторичная щель Соллера, (°)	2,3
Фактор поляризации, (°)	24.6
Шаг сканирования, (°)	0,025-0,05

Время экспозиции, (с)	3-15
Напряжение на аноде трубки	40 Кв
Ток трубки	40 Кв

Обработка дифрактограмм выполнялась с помощью программы TOPAS 3 с ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров.

#### **2.3.4. Комплексный термический анализ с масс-спектрометрией.**

Для исследования физико-химических процессов и химических превращений, происходящих в нанопорошках комплексно применялись следующие методы: термогравиметрический анализ (ТГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и масс-спектрометрический анализ газовой атмосферы при разложении нанопорошка.

Термогравиметрический анализ основан на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды.

Метод ДСК основан на непрерывной регистрации теплового потока от образца и эталона в зависимости от температуры при нагревании или охлаждении их в идентичных температурных условиях с определенной скоростью [128].

Регистрация зависимости изменения массы образца от температуры осуществлялась на установке термоанализа с квадрупольным масс-спектрометром NETZSCH STA 409 PC/ QMS 409 C в атмосфере в температурном интервале 40÷1400 °С. Скорость нагрева составляла 10 К/мин.

#### **2.3.5. ИК-Фурье спектроскопия.**

ИК спектры нанопорошков регистрировали на спектральном комплексе Фурье-спектрометра Perkin Elmer FT-IR Spectrometer "Spectrum 100-74712". В основе действия Фурье-спектрометра лежит явление интерференции электромагнитного излучения. Образцы готовили в виде дисков с KBr диаметром 1 см и высотой 0,5 см. Измерения проводились в диапазоне от 4000 до 450 см<sup>-1</sup> с



разрешением  $0.5 \text{ см}^{-1}$ . Обработка спектров выполнялась с помощью программного обеспечения Spectrum.

### **2.3.6. Электроакустический метод измерения $\zeta$ - потенциала.**

Мерой стабильности дисперсий является показатель  $\zeta$  – потенциала дисперсной среды. Измерения  $\zeta$  – потенциала и водородного показателя (pH) среды осуществлялись с помощью электроакустического анализатора DT-300 (Dispersion Technology, США). Данная модель оснащена блоком управления, автоматической титровальной установкой и зондом, предназначенным для определения  $\zeta$  – потенциала электроакустическим методом. Концентрация дисперсионной фазы составляла 10 г/л.

Электроакустический метод измерения основан на регистрации переменного тока, возникающего при воздействии ультразвука малой интенсивности на твердые частицы диспергированные в жидкой среде.

Измерительный зонд помещается в исследуемую суспензию. Пьезокристалл, встроенный в блок управления, излучает ультразвуковые волны. Ультразвуковые волны распространяются в исследуемую среду через центральный золотой электрод. Проходя через суспензию, звуковые волны заставляют частицы дисперсионной фазы колебаться относительно среды. В результате этих колебаний происходит смещение диффузной и плотной частей двойного электрического слоя относительно друг друга. Периодическое изменение потенциала приводит к возникновению электрического тока между двумя электродами внутри измерительной камеры. Между ними возникает ток, который поступает в блок управления в виде переменного электрического сигнала, анализ которого позволяет определить  $\zeta$  – потенциал дисперсии.

### **2.3.7. Метод статического и динамического рассеяния света.**

Распределение частиц по размерам было получено с помощью лазерного анализатора распределения размеров частиц Horiba LA-950 (Япония) в водной среде в Институте органического синтеза им. Я. Постовского УрО РАН и анализатора Malvern Zetasizer Nano ZS (Великобритания) в Германии (University

of Applied Sciences, Münster). Прибор Horiba LA-950 основан на методе статического рассеяния света, анализатор Malvern Zetasizer Nano ZS основан на методе динамического рассеяния света. Основное различие методов состоит в способе измерения интенсивности рассеянного света.

### ***Метод статического (упругого) рассеяния света***

Диспергированные частицы взаимодействуют с лазерным лучом. Лазерное излучение рассеивается на частицах. Детектор особой формы регистрирует характерное кольцеобразное распределение интенсивности рассеянного света. По расстоянию между кольцами (или соответствующему углу рассеяния) рассчитывается размер частиц.

Для достаточно больших частиц отклонение света происходит преимущественно за счет дифракции, поэтому эта часть отклонения света описывается теорией Фраунгофера [129]. Для расчета размера малых частиц, диаметр которых незначительно больше длины волны используемого света, используется теория Ми [129].

### ***Метод динамического (неупругого) рассеяния света (ДРС) или фотонная корреляционная спектроскопия***

Метод ДРС позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц.

Хаотическое броуновское движение дисперсных частиц вызывает микроскопические флуктуации их локальной концентрации, которые приводят к локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях. Флуктуации интенсивности рассеянного света будут соответствовать флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц.

Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности.

Временная автокорреляционная функция согласно определению имеет следующий вид:

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t - \tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} I(t)I(t - \tau) dt, \quad (2.4)$$

где интенсивность  $I(t)$  – интенсивность рассеяния света в момент  $t$ ,  $I(t-\tau)$  – интенсивность рассеяния света спустя время  $\tau$ ,  $t_m$  – это время интегрирования (время накопления корреляционной функции). Для больших времен корреляция отсутствует, и автокорреляционная функция равна квадрату средней интенсивности рассеяния:

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t - \tau) \rangle = \langle I(0) \rangle \langle I(t - \tau) \rangle = \langle I \rangle^2 \quad (2.5)$$

В соответствии с гипотезой Онзагера, релаксация микроскопических флуктуаций концентрации к равновесному состоянию может быть описана первым законом Фика (уравнением диффузии):

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = -D \nabla^2 c(\vec{r}, t), \quad (2.6)$$

где  $c(\vec{r}, t)$  – концентрация и  $D$  – коэффициент диффузии частиц.

Можно показать, что автокорреляционная функция интенсивности экспоненциально затухает во времени и характерное время релаксации однозначно связано с  $D$ .

Корреляционная функция интенсивности рассеянного света имеет вид:

$$G(\tau) = a \exp\left(-\frac{2\tau}{t_c}\right) + b, \quad (2.7)$$

где  $a$  и  $b$  – экспериментальные константы.

В соответствии с решением уравнения диффузии обратное время корреляции равно:

$$\frac{1}{t_c} = D_t q^2, \quad (2.8)$$

Волновой вектор флуктуаций концентрации описывается выражением:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2.9)$$

где  $\lambda$ - длина волны лазерного света,  $\theta$ - угол рассеяния,  $n$ - показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы.

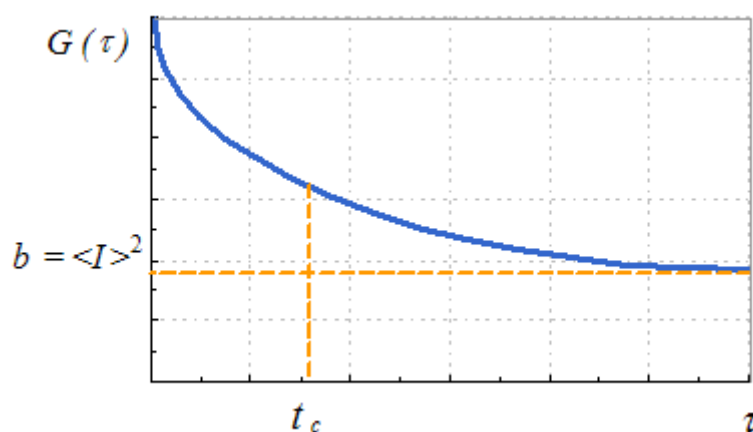


Рис. 2.4. Автокорреляционная функция рассеянного света

Константы  $t_c$ ,  $a$  и  $b$  могут быть вычислены путем аппроксимации измеренной корреляционной функции теоретической экспоненциальной функцией.

Размер частиц рассчитывается по формуле *Стокса-Эйнштейна*, которая связывает размер частиц с их коэффициентом диффузии и вязкостью жидкости:

$$D = \frac{T k_B}{6\pi\eta R}, \quad (2.10)$$

где  $k_B$ - константа Больцмана,  $T$ - абсолютная температура и  $\eta$ - сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиуса  $R$ .

### 2.3.8. Метод определения динамической вязкости дисперсий.

Контроль качества дисперсий и определение вязких свойств дисперсий проводился с помощью ротационного вискозиметра Нааке VT550 в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. Полный объем исследуемой дисперсии составил 15 мл.

Сущность метода определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре состоит в регистрации момента сопротивления вращению внутреннего цилиндра измерительного устройства с испытуемой дисперсией при различных градиентах скорости сдвига и расчете напряжения сдвига и динамической вязкости.

### 2.3.9. Метод спектрофотометрического анализа дисперсий.

Измерения оптической плотности (или светопропускания) исследуемых дисперсий проводились на УФ спектрофотометре UV-2401 (Shimadzu, Япония) в Институте органического синтеза им. Я. Постовского УрО РАН.

Основными узлами спектрофотометра UV-2401 как оптического спектрометра (рис. 2.5.) являются источник излучения (галогенная и дейтериевая D<sub>2</sub> лампы), одинарный монохроматор с одной голографической решеткой, кварцевые кюветы, заполняемые раствором (или суспензией) веществ, и детектор. В качестве детектора (или приемника излучения) используется фотоэлемент Photomultiplier R-928. Фотоприемник преобразует световой сигнал в электрический, который обрабатывается компьютером в спектральную картину.

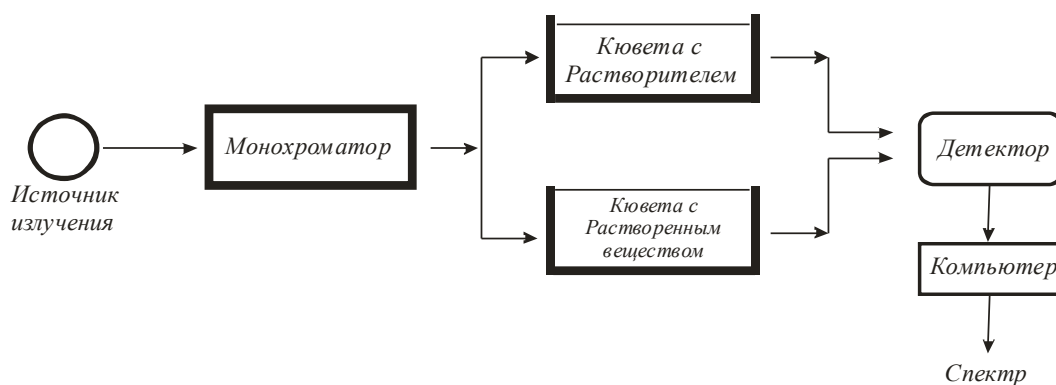


Рис. 2.5. Принципиальная схема спектрофотометра.

Условия регистрации спектров: щель - 2,0 нм; однократный режим сканирования; средняя скорость сканирования - 160÷900 нм/мин; кварцевая кювета (длина оптического пути - 1 см); длина волны смены ламп- 390 нм; диапазон регистрации 300÷1000 нм с точностью установки длины ±0,3 нм.

Съемка велась при температуре 25 °С. В качестве среды сравнения применялась дистиллированная вода.

Спектры поглощения регистрировались в виде зависимости оптической плотности от длины волны излучения. Поглощение монохроматического электромагнитного излучения количественно описывается объединённым законом *Бугера-Ламберта-Бера*:

$$A = - \lg (I_t / I_0) = \varepsilon \cdot c \cdot l = k \cdot c, \quad (2.11)$$

где  $A$  – оптическая плотность,  $I_t$  – интенсивность прошедшего света,  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $\varepsilon$  – коэффициент экстинкции, характеризующий поглощающую способность среды,  $c$  – концентрация наночастиц в водной среде,  $l$  – длина оптического пути.

#### **2.4. Выводы к Главе 2.**

1. Рассмотренная в данной главе экспериментальная установка лазерного комплекса позволяет получать нанопорошки оксидов иттрия и алюминия, состоящие из слабо агрегированных сферических частиц с характерным размером 15÷20 нм, узким диапазоном дисперсии по размерам.

2. Комплексная характеристика наночастиц оксидов иттрия и алюминия проводилась с помощью современных методов исследования: сканирующая электронная микроскопия, метод низкотемпературной равновесной адсорбции паров азота, рентгенофазовый анализ, комплексный термоанализ с масс-спектрометрией, ИК-Фурье спектрометрия.

## ГЛАВА 3. СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО СИНТЕЗА.

### 3.1. Нанопорошки $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$

#### *Электронная микроскопия*

На рис. 3.1 и рис. 3.2 представлены электронные микрофотографии нанопорошков  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (NDY) с содержанием 1 масс. %  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  с содержанием 5 масс. %  $\text{Eu}^{3+}$ , полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 и сканирующего микроскопа JEOL JEM-6700 (Япония). На основе обработки микрофотографий построены гистограммы численного распределения частиц по размерам.

Как видно из представленных данных (рис. 3.1), наночастицы NDY и  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  имеют сферическую форму, а их размер не превышает 65 нм и 58 нм, соответственно. В качестве характеристики размера наночастиц использован диаметр. Характеристики нанопорошков NDY и  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  представлены в Таблице 3.1, где  $\rho$  – плотность нанопорошка,  $d_{\text{ПЭМ}}$  – среднеарифметический диаметр,  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная поверхность исследуемых нанопорошков, определенная методом БЭТ на автоматизированной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000,  $d_{\text{БЭТ}}$  – средний диаметр частиц, рассчитанный по формуле для частиц сферической формы:

$$d_{\text{БЭТ}} = \frac{6}{\rho S_{\text{БЭТ}}} \quad (3.1)$$

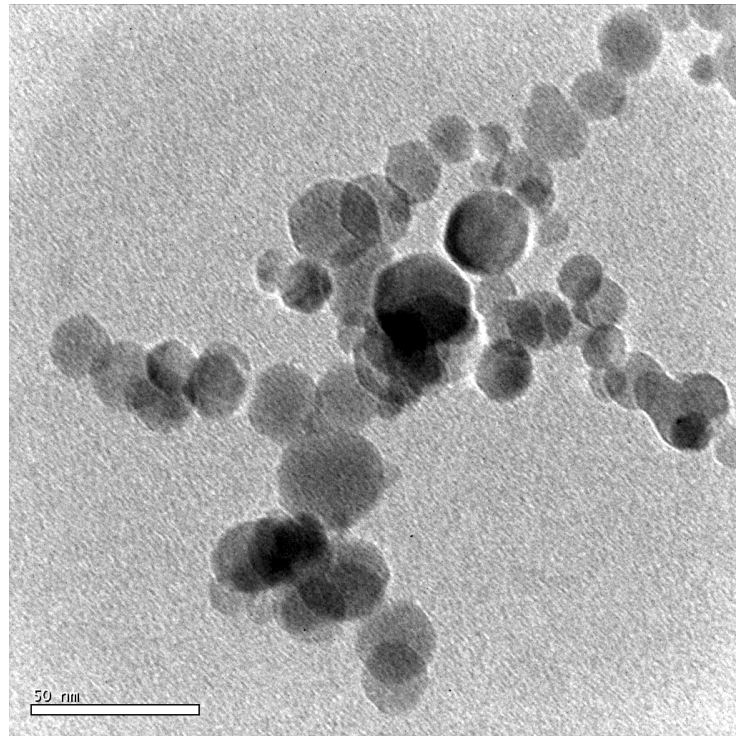
Таблица 3.1.

Характеристики нанопорошков NDY и  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$

Нанопорошок	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{\text{БЭТ}}$ , нм	$d_{\text{ПЭМ}}$ , нм	* $\sigma$ , нм
$\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	5.05	45	26	29	8
$\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	5.15	65,8	18	17	5

\*  $\sigma$  – среднеквадратическое отклонение диаметра частиц

А



Б

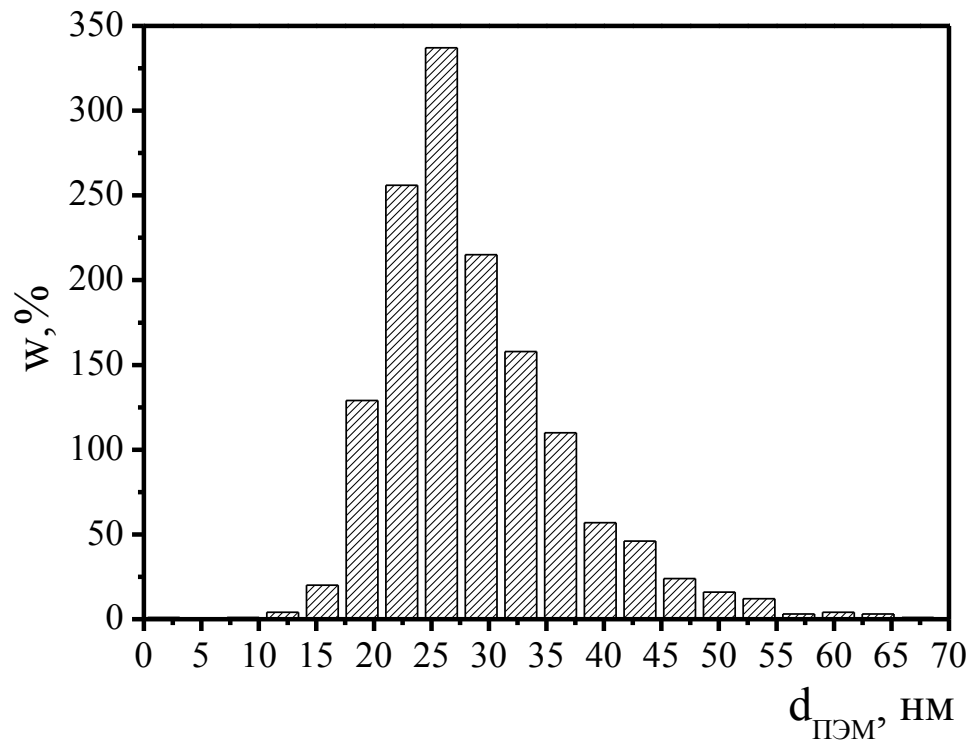
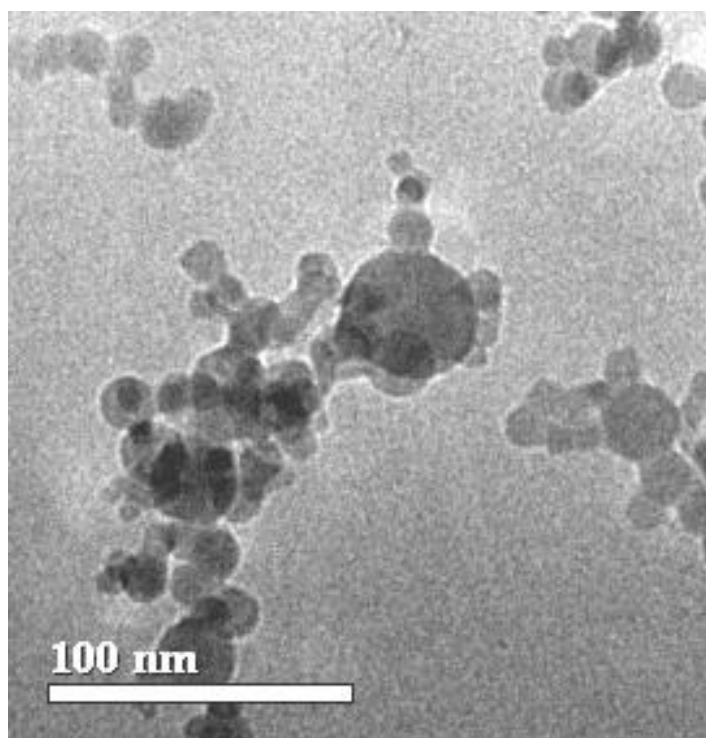


Рис. 3.1. Микрофотография (А) и численное распределение (Б) частиц NDY по размерам ( $w = n_i / \sum_i n_i$ , где  $n_i$  — количество частиц в  $i$ -ой фракции)



А



Б

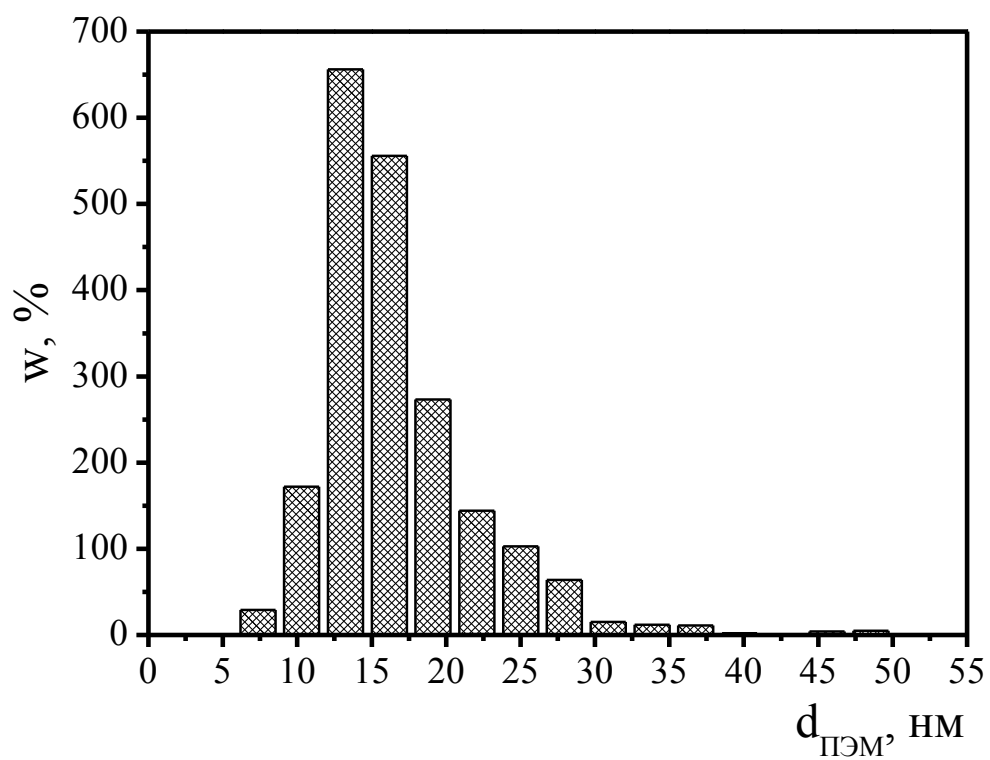


Рис. 3.2. Микрофотография (А) и численное распределение (Б) частиц  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  по размерам.

*Рентгенофазовый анализ*

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что частицы основной фракции нанопорошка  $Y_2O_3$  имеют моноклинную  $\gamma$ - $Y_2O_3$  фазу с постоянными решетки:  $a=0,13922\pm0,00005$ ,  $b=0,3940\pm0,0002$  и  $c=0,8615\pm0,0004$  нм,  $\beta=(99,93\pm0,08)^\circ$  при  $C_{Nd}\approx 1$  моль. % и  $a=0,14690\pm0,0005$ ,  $b=0,3960\pm0,0002$  и  $c=0,9066\pm0,0004$  нм,  $\beta=(110,50\pm0,08)^\circ$  при  $C_{Nd}\approx 3$  моль. %.

$Eu:Y_2O_3$  имеет моноклинную кристаллическую решетку с параметрами ячейки:  $a = 13.93(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.498(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.619(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.20^\circ$ . Моноклинная фаза является метастабильной. При нагреве нанопорошка происходит фазовый переход из моноклинной сингонии в кубическую фазу, сопровождающийся выделением тепла и увеличением мольного объема образца.

Рентгенофазовый анализ нанопорошка NDY показал, что после отжига нанопорошок представляет собой твердый раствор неодима в кубическом оксиде иттрия. В зависимости от мольного содержания оксида неодима в NDY был измерен параметр решетки кубического оксида иттрия (рис. 3.3).

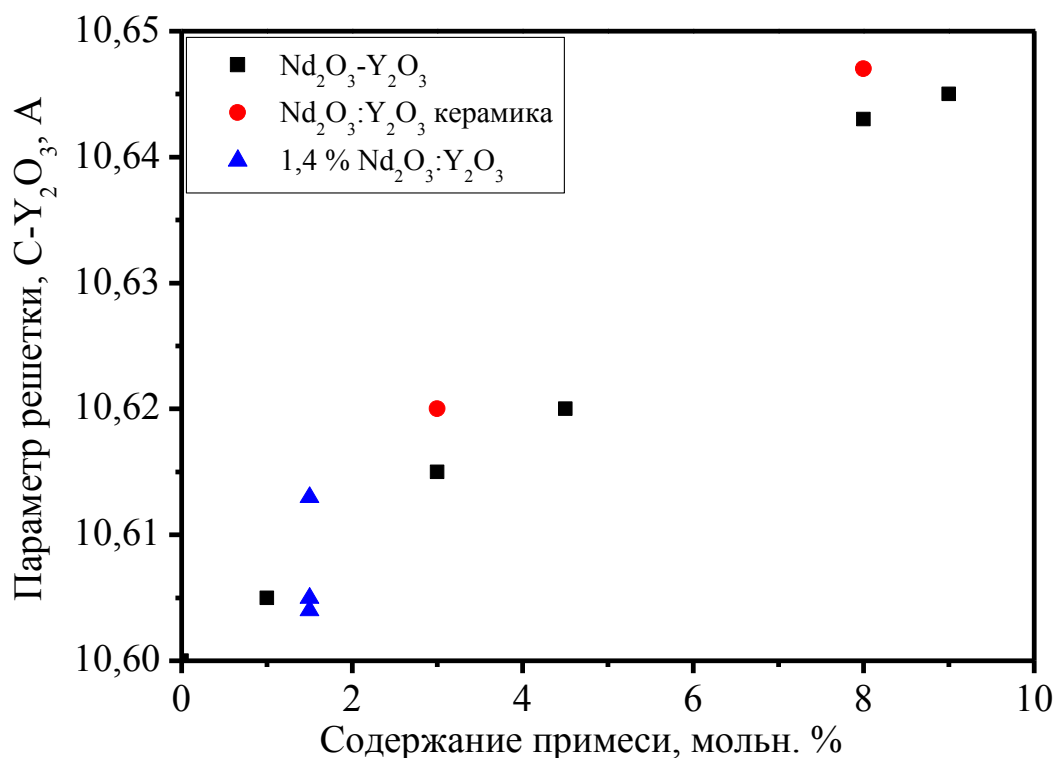


Рис. 3.3. Зависимость параметра решетки кубического оксида иттрия от содержания примесных ионов неодима.

Из рис. 3.3 видно, что константа  $a$  кубической решетки увеличивается с ростом содержания неодима, имеющего больший, чем у иттрия ионный радиус. Эффективный радиус  $Y^{3+}$  в С2 позиции составляет  $1,02\text{Å}$ ,  $Nd^{3+} = 1,12\text{Å}$  [130]. Так как эффективный радиус  $Eu^{3+}$  в С2 позиции составляет  $1,07\text{Å}$ , то его добавление в оксид иттрия приводит к уменьшению параметра решетки, по сравнению с добавкой  $Nd^{3+}$ .

#### *Комплексный термический анализ с масс-спектрометрией*

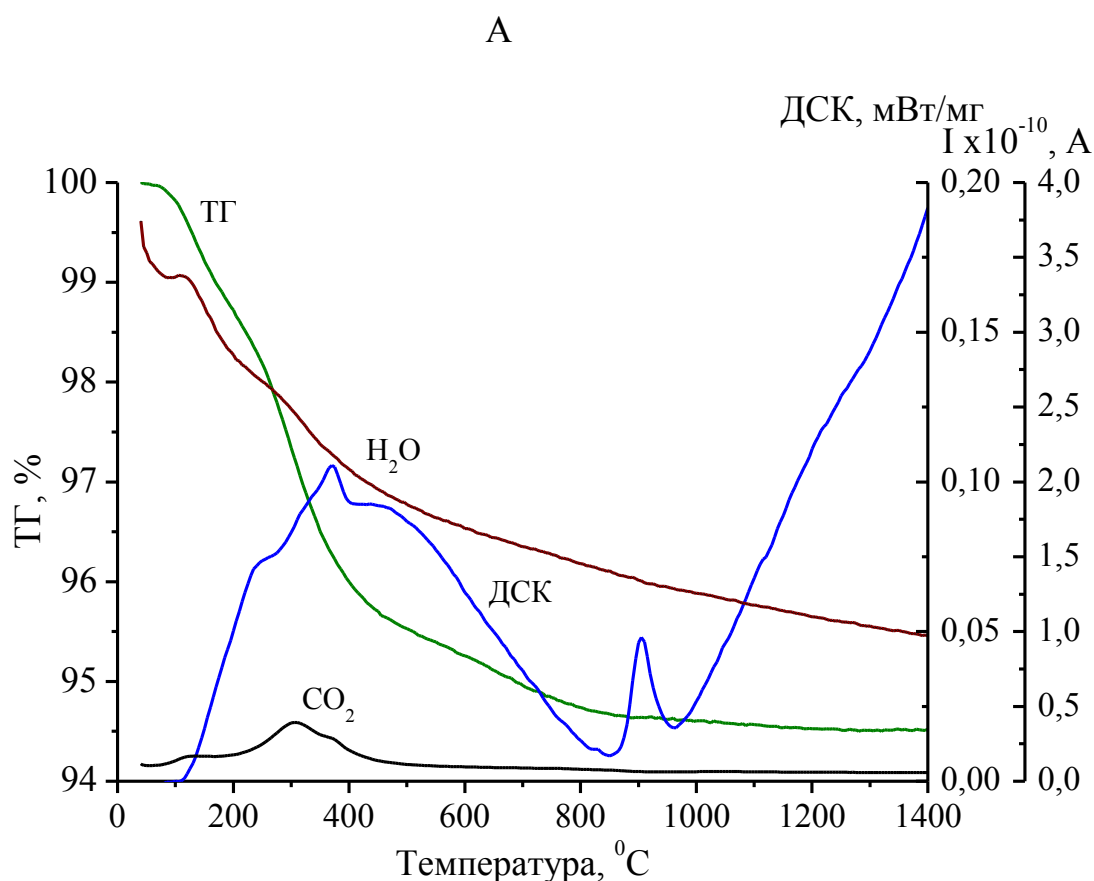
На рис. 3.4. представлены термограммы термогравиметрического анализа (ТГ) с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и кривые масс-спектрометрии исследуемых порошков, при нагревании в атмосфере аргона.

По данным ТГ-ДСК анализа нанопорошка NDY (рис. 3.4., А) было установлено, что экзотермическая реакция фазового перехода происходит в диапазоне температур  $900\div 950^\circ\text{C}$ . Порошок также содержит воду и углекислый

газ. Потеря углекислого газа происходит до  $\sim 400^\circ\text{C}$ . Общая потеря массы – 5.40 % в диапазоне  $\sim 200\div 400^\circ\text{C}$  и связана с удалением воды и углекислого газа.

На рис. 3.4., Б, В представлены термограммы ТГ-ДСК анализа и выборочные кривые масс-спектропии нанопорошков  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ . Из термограмм следует, что наибольшее изменение массы образца (общая потеря массы – 8.12%) происходит в диапазоне  $\sim 200\div 500^\circ\text{C}$  и также связано с удалением значительного количества  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ .

Хемосорбция паров воды и газов из воздуха вследствие высокой удельной поверхности нанопорошков приводит к образованию гидроксильных и карбонатных групп на поверхности наночастиц.



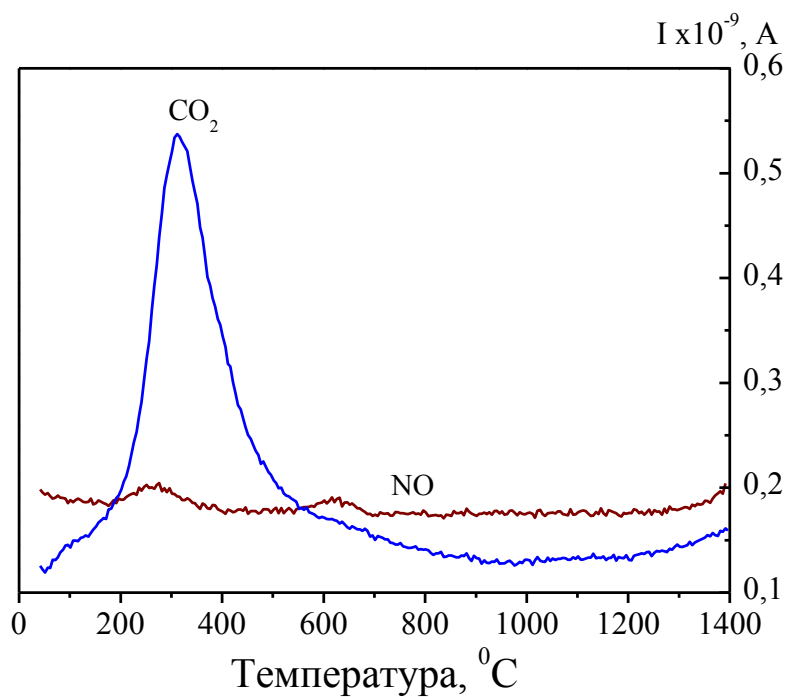
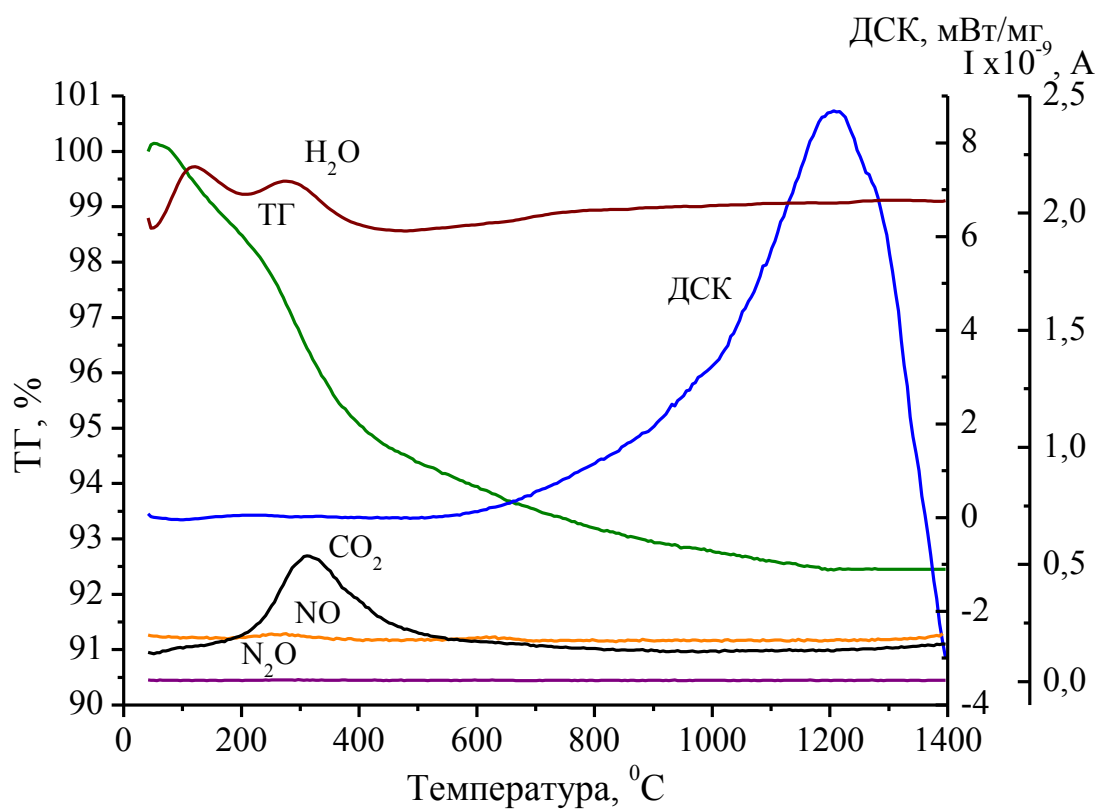


Рис.3.4. ТГ-ДСК с масс-спектрометрической идентификацией продуктов нанопорошков А) NDY, Б), В) Eu<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Как можно заметить из представленных термограмм (рис. 3.4., А и Б), наличие и концентрация примесей в нанопорошке, таких как  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  оказывает влияние на температуру фазового перехода.

В зависимости от концентрации примесей в нанопорошке NDY была построена кривая изменения температуры фазового перехода. Из рис. 3.5. видно, что для порошка NDY с увеличением содержания оксида неодима температурный пик перехода из моноклинной фазы в кубическую сдвигается в сторону больших температур. При этом, фазовый переход сопровождается частичной агломерацией частиц (удельная поверхность нанопорошка уменьшается с 60 до 30  $\text{m}^2/\text{г}$ , рис.3.6). После отжига нанопорошков NDY и  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  их удельная поверхность снижается одинаково (рис. 3.6.).

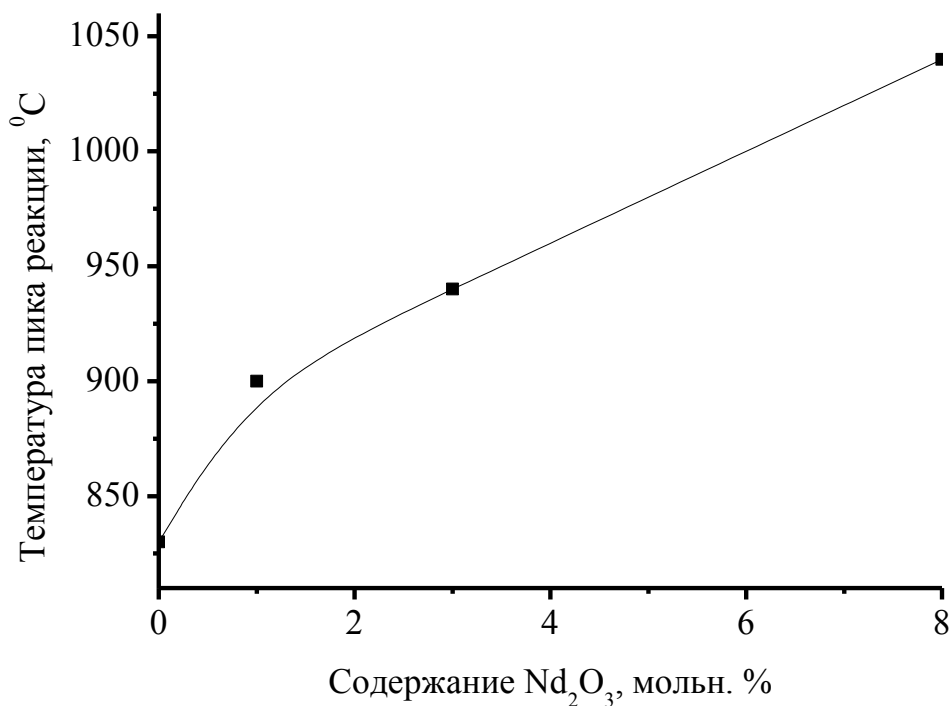


Рис. 3.5. Температура пика реакции фазового перехода из моноклинной фазы оксида иттрия в кубическую фазу.

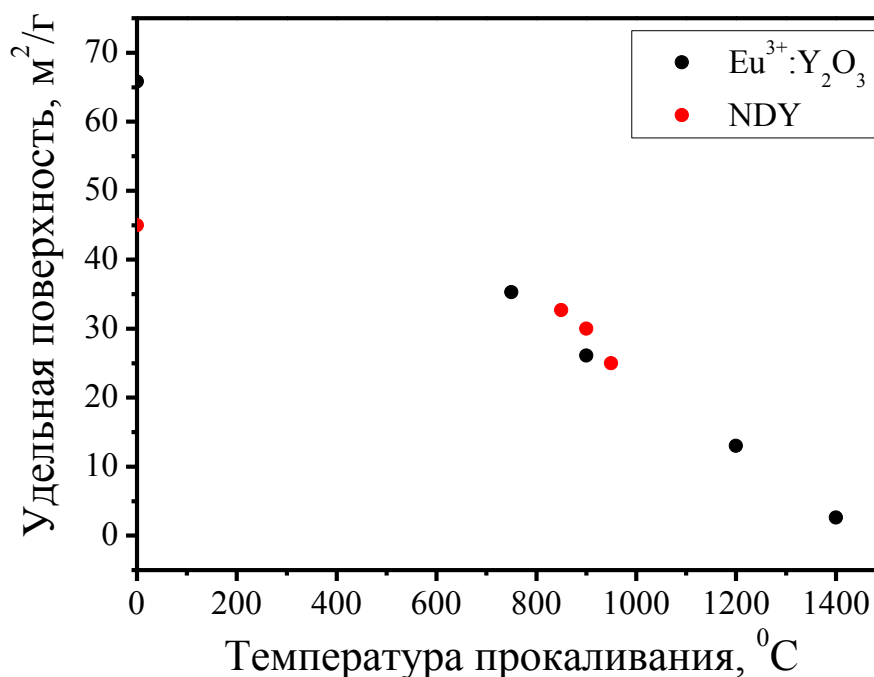


Рис. 3.6. Зависимость температуры прокаливания нанопорошка

Eu<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от S<sub>ВЕТ</sub>.

#### *Инфракрасная (ИК)–Фурье спектроскопия*

Наличие воды и газов подтверждается данными ИК-Фурье спектроскопии (рис. 3.7., Табл. 3.2, Табл. 3.3).

На ИК-спектре нанопорошка Eu<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> видны широкие полосы поглощения в области 3500÷3000 и 1635 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют валентным колебаниям ОН-групп и деформационным колебаниям Н – О – Н. Валентные колебания CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> проявляются в виде широких полос при 1515 (несимметричная), 1398 и 1077 см<sup>-1</sup> (симметричные), неплоские деформационные колебания CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - при 841 см<sup>-1</sup>. Полоса при 563 см<sup>-1</sup> относится к колебаниям связи Y – O.

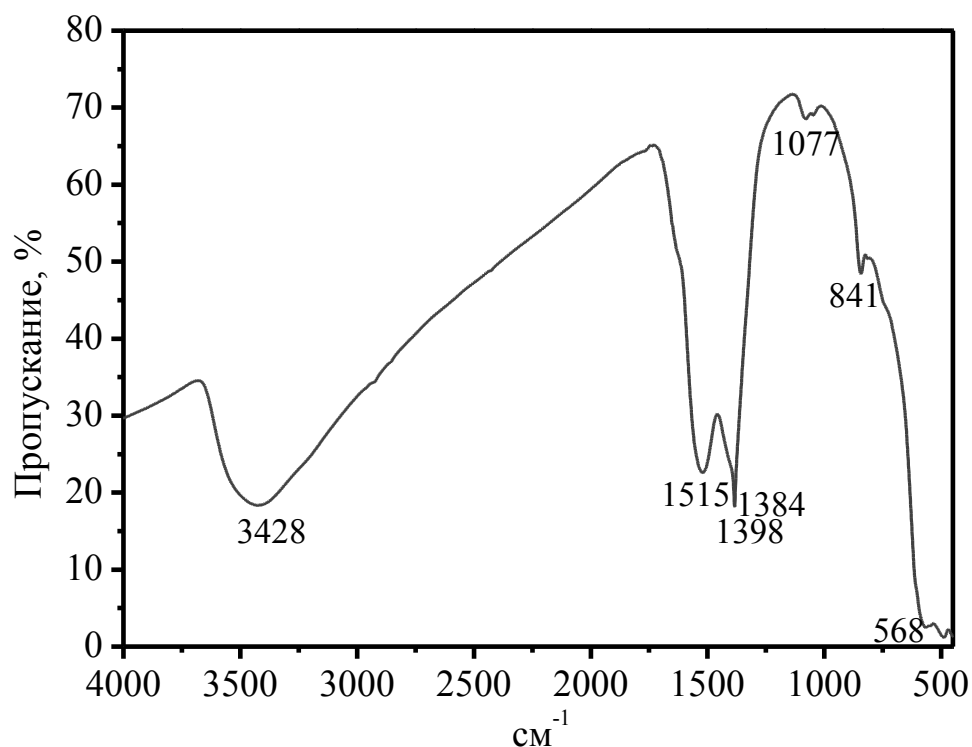


Рис. 3.7. Характерный ИК-спектр нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ .

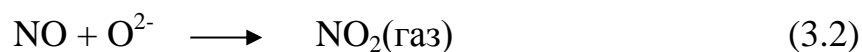
Помимо воды и углекислого газа среди уходящих газов при ТГ анализе (рис. 3.4. Б, В) наблюдались следы оксидов азота  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , что может говорить о наличии нитрогрупп на поверхности наночастиц, полученных плазменными методами.

В работе [131] было предположено, что нитрогруппы на поверхности наночастиц, полученных плазменными методами, возникают в результате реакции оксида металла с оксидами азота, которые образуются во время перемешивания компонентов воздуха с плазмой. В перегретом облаке паров оксида металла азот и кислород воздуха способны реагировать, образуя оксиды азота и приводя к появлению нитрогрупп в сконденсировавшихся наночастицах.

ИК-Фурье спектральный анализ (рис. 3.7) нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученного из лазерной плазмы, показал наличие узкой полосы  $1384\text{ см}^{-1}$ , соответствующей симметричным валентным колебаниям  $\text{NO}_3^-$ .



В условиях дефицита кислорода, в лазерном факеле происходит образование NO, который вступает в реакцию с кислородом на поверхности оксида металла с образованием газообразного NO<sub>2</sub> [53,128]:



Адсорбция молекул NO<sub>2</sub> приводит к образованию на поверхности оксида металла иона нитрозония NO<sup>+</sup> и координационно связанного NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, о чем свидетельствуют результаты многочисленных исследований [53,128]. В тоже время, нет экспериментальных доказательств формирования N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, который предположительно был промежуточным соединением диспропорционирования NO<sub>2</sub> [53,56,132].

Авторами работ [133,134] появление иона NO<sub>3</sub><sup>-</sup> было обнаружено при адсорбции NO<sub>2</sub> на цеолите и TiO<sub>2</sub>.

Как известно, нитрозильный катион является химически активным ионом [135], поэтому мы полагаем, что NO<sup>+</sup> быстро вступает в реакцию с поверхностью оксида, формируя нитрит, что в свою очередь было обнаружено нами при анализе ИК-спектров оксида алюминия (см. Главу 3.2). Тем не менее, согласно ИК-спектрам Eu<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нитриты в оксиде иттрия не обнаруживаются. Это наблюдение можно объяснить последующей реакцией нитрита с сильным окислителем NO<sub>2</sub>, приводящей к образованию нитратогрупп, а также газообразному NO, который присматривается при комплексном ТГ-ДСК анализе с последующей масс-спектроскопии нанопорошков.

Присутствие высокотемпературного пика NO (~630-650 °С) (рис. 3.4., В) обусловлено десорбцией NO на поверхности Eu<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [53,136]. Наличие небольшого количества N<sub>2</sub>O (рис. 3.4., Б) можно объяснить как результат поверхностной реакции оксида иттрия с NO. Так, авторами работы [57] показано, что NO может реагировать с TiO<sub>2</sub> с образованием N<sub>2</sub>O.

Прокаливание нанопорошков при  $T > 750$  °С на воздухе приводит к полному удалению карбонатных и нитрогрупп, однако, после охлаждения до комнатной температуры при контакте с атмосферой повторно сорбируют H<sub>2</sub>O и

CO<sub>2</sub> в значительном количестве, при этом нитрогрупп в образце не обнаруживается (рис. 3.8).

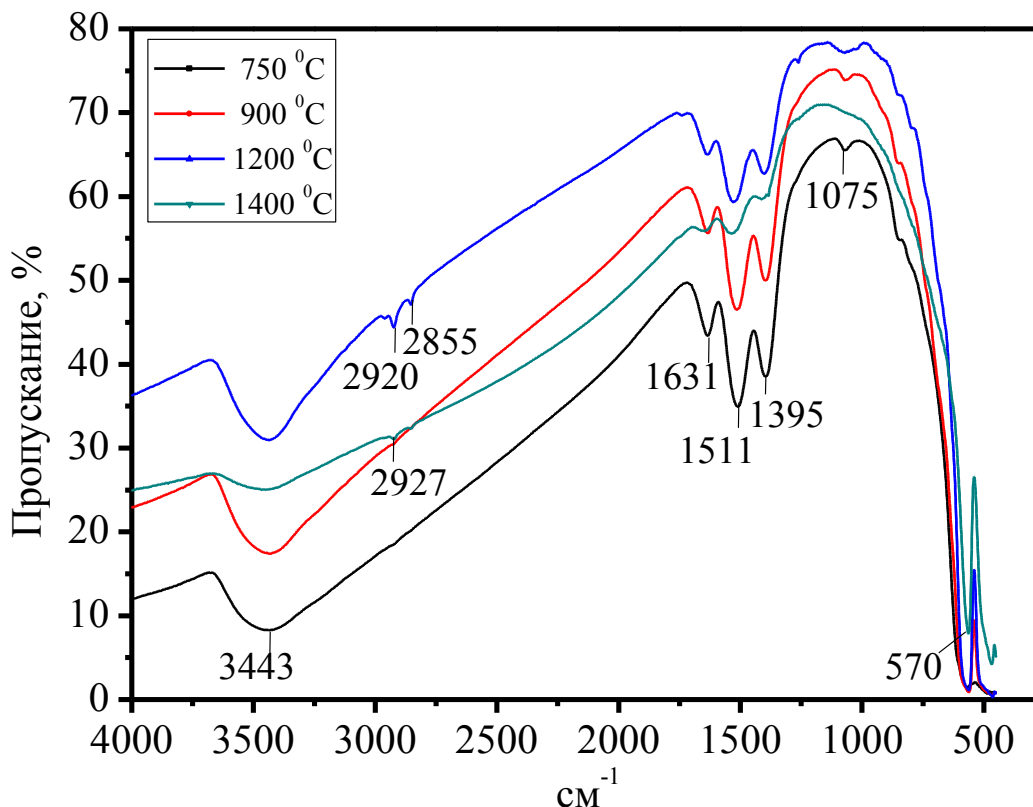
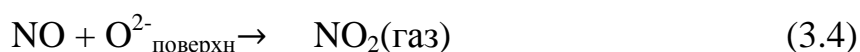
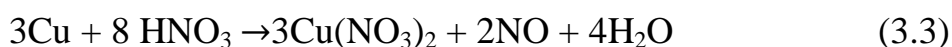


Рис. 3.8. Характерные ИК-спектры нанопорошков Eu<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прокаленных при температурах 750 °С, 900 °С, 1200 °С и 1400 °С.

В условиях среды содержащей нитрогруппы происходит повторное образование нитратов иттрия. Данный вывод был сделан исходя из проведенного эксперимента: нанопорошки Eu<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после отжига были помещены в эксикатор с атмосферой NO<sub>2</sub> и NO для адсорбции. К эксикатору был подсоединен сосуд, где проходила реакция между Cu<sup>2+</sup> и 35 %-ной HNO<sub>3</sub> по схеме с образованием NO:



Образующийся в результате реакций газ  $\text{NO}_2$  повторно сорбируется на поверхности нанопорошков с образованием нитратов иттрия:



Как уже было отмечено, нанопорошки оксидов иттрия сорбируют  $\text{CO}_2$  с образованием карбоната иттрия.

Для нанопорошков  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , прокаленных при температурах 750, 900, 1200 и 1400 °С и экспонированных на воздухе в течение 10 мин. после охлаждения до комнатной температуры, было измерено содержание углерода (анализатор "Carbon Sulphur Determinator ELTRA CS800") (Табл. 3.3). Эта величина линейно зависит от удельной поверхности нанопорошка, и составляет порядка 0.1 мг/м<sup>2</sup>.

Вопрос повторной сорбции  $\text{CO}_2$  становится принципиально важным при использовании нанопорошков оксида иттрия для изготовления оптической керамики, поскольку присутствие углерода на стадии вакуумного спекания может привести к образованию примесной фазы, что негативно скажется на оптических свойствах готового керамического изделия. К примеру, для нанопорошка с удельной поверхностью 10 м<sup>2</sup>/г (типичная величина для нанопорошка, используемого при спекании оптической керамики, [3]) содержание углерода составляет ~ 1000 ppm, что превышает допустимое значение концентрации примесной фазы (1-10 ppm) в оптической керамике в 100-1000 раз.

Предварительный отжиг нанопорошка не приводит к необратимому удалению углерода с поверхности нанопорошков, поэтому, при изготовлении керамики необходимы дополнительные меры по предотвращению попадания воздуха к отожженному порошку или компактам.

ИК-спектроскопия нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 

Инфракрасная Фурье-спектроскопия	
Полоса поглощения, $\text{см}^{-1}$	Интерпретация
3500-3000	ОН <sup>-</sup> , валентные колебания
1635	Н–О–Н, деформационные колебания ( $\nu_2$ )
1384	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , симметричные валентные колебания
1515	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ассиметричные валентные колебания ( $\nu_3$ )
1398	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , симметричные валентные колебания ( $\nu_3$ )
1077	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , симметричные валентные колебания ( $\nu_1$ )
841	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , неплоские деформационные колебания ( $\nu_2$ )
800-650	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , неплоские деформационные колебания ( $\nu_4$ )
567	Y–O

Таблица 3.3.

## Содержание углерода в нанопорошках, прокаленных при разной температуре

Нанопорошок	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Масса навески порошка, мг	Концентрация углерода (*), масс. %	Концентрация углерода, $\text{мг}/\text{м}^2$
$\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (1200°C /3ч+3ч)	13	60.6	0.1365	0.108
$\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (900°C /3ч+3ч)	26	31.6	0.2489	0.096
$\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (750°C/3 ч+3ч)	35	30.8	0.2392	0.069
$\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$	66	31.3	0.7637	0.115
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2n}$	97	30.6	0.2117	0.022

(\*) –измерено методом инфракрасной абсорбции с помощью анализатора ELTRA Carbon/Sulphur Determinator CS800.

### 3.2. Нанопорошок оксида алюминия.

#### *Электронная микроскопия*

На рис. 3.9. представлены микрофотография (А) и численное распределение частиц по размерам нанопорошка  $Al_2O_3$ -п. Анализ представленных данных показал, что нанопорошок  $Al_2O_3$ -п представляет собой неагломерированные сферические частицы, размер которых не превышает 65 нм.

Характеристики нанопорошка  $Al_2O_3$ -п представлены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4.

#### Характеристики нанопорошков $Al_2O_3$ -п

Нанопорошок	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{БЭТ}$ , нм	$d_{ПЭМ}$ , нм	* $\sigma$ , нм
$Al_2O_3$ -п	3.99	97	16	20	8

\*  $\sigma$  – среднеквадратическое отклонение диаметра частиц

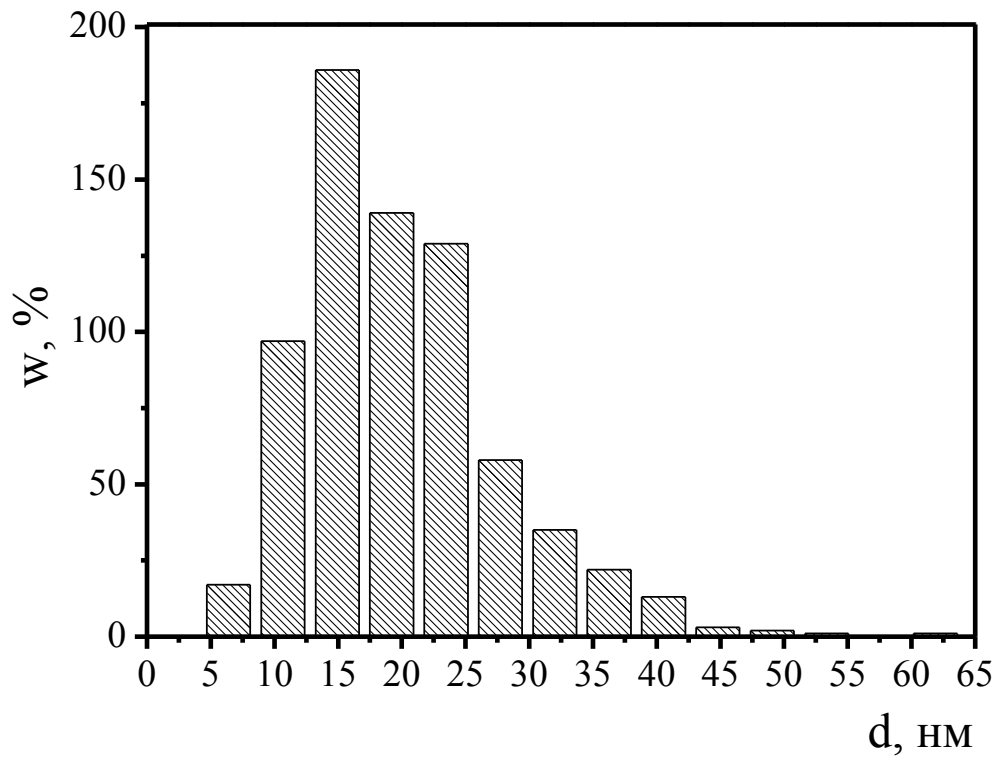
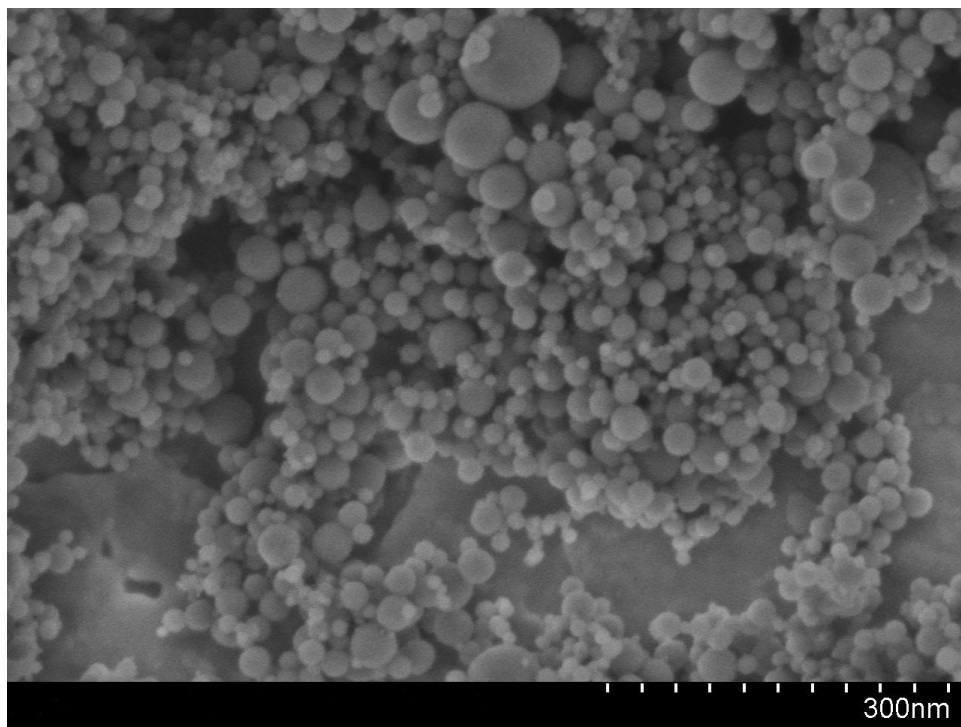


Рис. 3.9. Микрофотография (А) и численное распределение (Б) частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по размерам.

### Рентгенофазовый анализ

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -п состоит из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеющего структуру шпинели с разупорядоченным расположением атомов металла с параметром ячейки  $a=7.90\pm 0.06\text{\AA}$ , область когерентного рассеяния (ОКР) составляет  $9,1\pm 0,3$  нм.

### Комплексный термический анализ с масс-спектрометрией

На рис. 3.10, А представлена термограмма с данными масс-спектропии для нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -п, из которой следует, что при нагревании порошка также, как и в случае оксидов иттрия выделяются  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и следы  $\text{NO}_2$ . Как следует из данных термограммы, амфотерный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сорбирует меньшее количество углекислого газа, чем оксиды иттрия. Общая потеря массы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при нагревании происходит в диапазоне  $\sim 200\text{-}500$  °С и составляет 3 %. Согласно результатам термоанализа, экзотермическая реакция фазового перехода для нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -п происходит в диапазоне температур  $1200\div 1300$  °С и соответствует  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

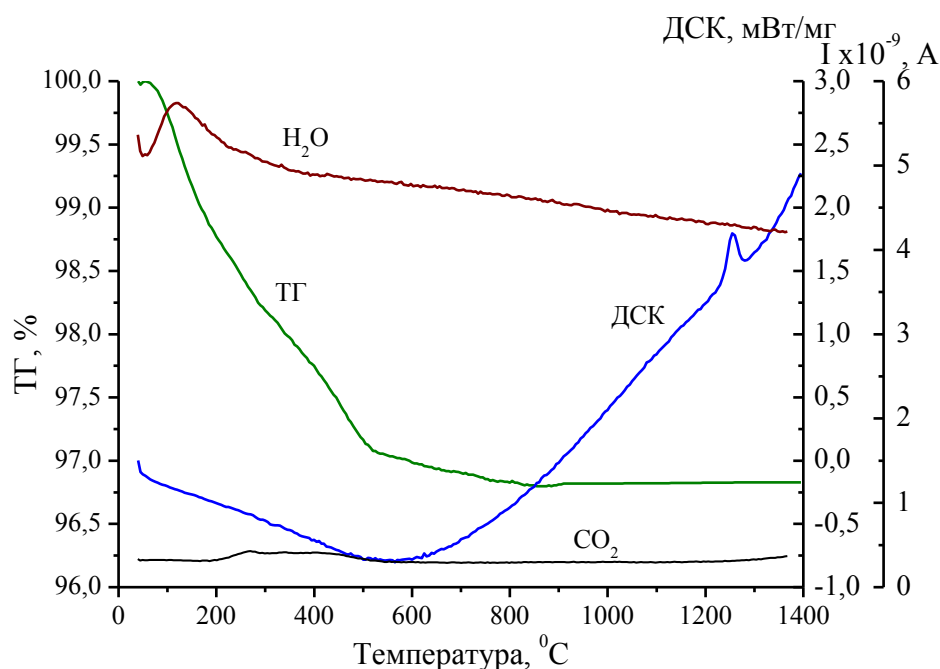


Рис. 3.10. Термограмма нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -п с масс-спектрометрической идентификацией продуктов.

*Инфракрасная (ИК)- Фурье спектроскопия*

В ИК-спектре нанопорошка оксида алюминия (рис. 3.11, Табл. 3.5) 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.

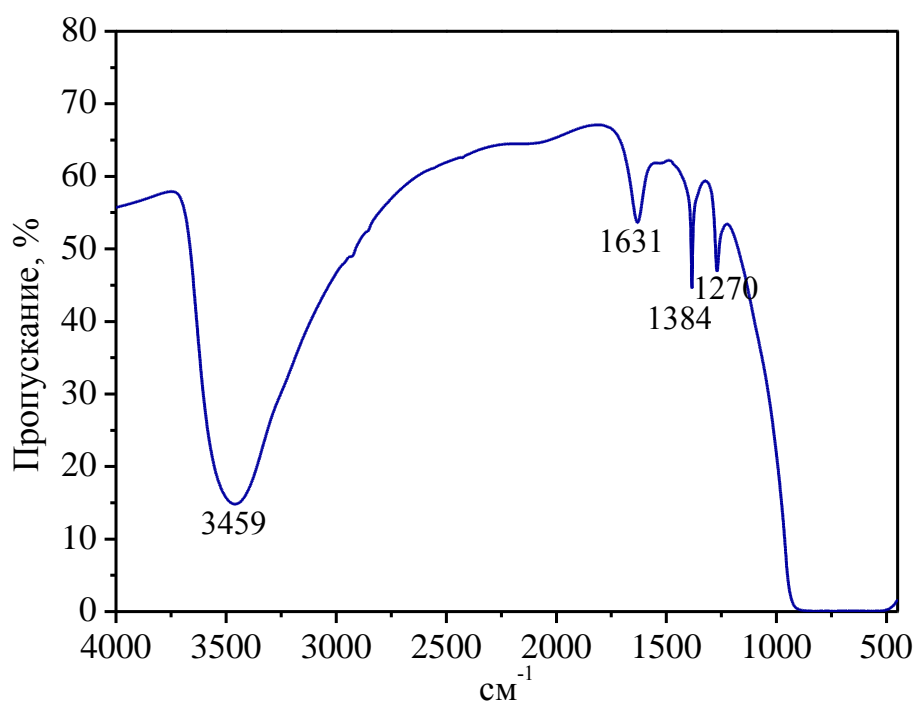


Рис. 3.11. Характерный ИК-спектр нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -n.

Дополнительно, в ИК-спектре  $\text{Al}_2\text{O}_3$  появляется узкая полоса при 1275  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая  $\text{NO}_2^-$ . В результате реакции взаимодействия  $\text{NO}$  с поверхностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуются нитриты алюминия. Образование нитрита алюминия в нанопорошке, полученном методом лазерного синтеза, связано с неравновесными условиями в факеле эрозионной плазмы, перемешивающейся с воздухом, где происходит образование наночастиц [137]. В условия дефицита кислорода в лазерном факеле происходит образование  $\text{NO}$ , который взаимодействуя с



оксидами металлов, образует нитрит. В порошках  $Y_2O_3$ , как было отмечено выше, нитритов не наблюдается.

В равновесных условиях нитрит алюминия на поверхности нанопорошка не наблюдается. Для проверки данного предположения был проведен эксперимент, в котором нанопорошок  $Al_2O_3$  прокаленный в течение 3 часов при температуре  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (что обеспечило полное удаление нитратов и нитритов) после охлаждения до комнатной температуры был помещен в атмосферу, содержащую  $NO_2$ . В результате, в ИК-спектре появилась полоса при  $1384\text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $NO_3^-$ , но не появилась полоса при  $1275\text{ см}^{-1}$ , соответствующая  $NO_2^-$ .

Следует отметить, что в ИК-спектре нанопорошка  $Al_2O_3$  отсутствуют полосы поглощения групп  $CO_3^{2-}$  (рис. 3.11). Вероятно, это свидетельствует о том, что в случае оксида алюминия происходит только физическая адсорбция углекислого газа. Амфотерный оксид алюминия не образует карбонатов при сорбции  $CO_2$  с водой из воздуха.

Отсутствие карбонатов на поверхности приводит к существенному снижению содержания углерода в нанопорошке оксида алюминия по сравнению с оксидом иттрия. Измеренное содержание углерода в нанопорошке  $Al_2O_3$ , прокаленном при температурах от  $750$  до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , составило примерно  $0.02\text{ мг/м}^2$  (Табл. 3.3), что в 5 раз меньше, чем в нанопорошке  $Y_2O_3$  при тех же условиях.

Таблица 3.5.

ИК-спектроскопия нанопорошка  $Al_2O_3$ 

Инфракрасная Фурье-спектроскопия	
Полоса поглощения, $\text{см}^{-1}$	Интерпретация
3500-3000	$OH^-$ , валентные колебания
1631	$H-O-H$ , деформационные колебания ( $\nu_2$ )
1384	$NO_3^-$ , симметричные валентные колебания
1275	$NO_2^-$ , симметричные валентные колебания

### 3.3. Выводы к Главе 3.

1. Выполненная электронная микроскопия нанопорошков оксидов иттрия и алюминия, полученных методом лазерного испарения показала, что:

- нанопорошки  $Y_2O_3$ , допированного редкоземельными элементами ( $Eu^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) слабо агломерированы и состоят из сферических частиц. Среднеарифметический диаметр частиц для  $NDY$  составляет 29 нм ( $\sigma = 8$  нм), для  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  – 17 нм ( $\sigma = 5$  нм).

- нанопорошок  $Al_2O_3$  представляет собой неагломерированные сферические частицы со средним диаметром - 20 нм ( $\sigma = 8$  нм).

2. На поверхности нанопорошка оксида иттрия, допированного редкоземельными элементами ( $Eu^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ), полученного методом лазерного испарения, помимо адсорбированной воды и углекислого газа присутствуют  $CO_3^{2-}$  и  $NO_3^-$  группы, а на поверхности нанопорошка оксида алюминия -  $NO_3^-$  и  $NO_2^-$  группы, образованные в результате хемосорбции газов  $CO_2$ ,  $NO_2$  и  $NO$ . Прокаливание нанопорошков при  $T > 750$  °C на воздухе приводит к полному удалению этих групп. После охлаждения до комнатной температуры нанопорошки повторно сорбируют  $H_2O$ ,  $CO_2$ .

3. При взаимодействии оксида иттрия с  $CO_2$  образуется карбонат иттрия.  $Al_2O_3$  не образует карбонатов при сорбции  $CO_2$  с водой из воздуха. Для нанопорошков оксидов иттрия и алюминия было измерено содержание углерода, адсорбированного с  $CO_2$ . Эта величина линейно зависит от удельной поверхности нанопорошка, и составляет порядка  $0.1$  мг/м<sup>2</sup> – в случае оксида иттрия,  $0.02$  мг/м<sup>2</sup> – в случае оксида алюминия.

## ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ УСТОЙЧИВЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ИСПАРЕНИЯ.

Возможность получения хорошо диспергированных, устойчивых, низковязких дисперсий напрямую зависит от  $\zeta$ -потенциала дисперсии, представляющего собой потенциал слоя Штерна [45].  $\zeta$ -потенциал, в свою очередь, зависит от pH дисперсии. Увеличение значения  $\zeta$ -потенциала приводит к повышению отталкивания между частицами, следовательно, уменьшению флокуляции и снижению вязкости дисперсий. По абсолютной величине  $\zeta$ -потенциала дисперсии принято делить на агломерирующие (флокулирующие)  $0 \div 7$  мВ, нестабильные  $7 \div 20$  мВ, стабильные  $20 \div 50$  мВ, высокостабильные  $50 \div 80$  мВ, дисперсии с превосходной стабильностью  $80 \div 100$  [3].

В настоящей главе работы 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, проведены измерения вязкости концентрированных водных дисперсий наноразмерных  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

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

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

На рис. 4.1 представлена зависимость  $\zeta$ -потенциала и размера агрегатов частиц, измеренные методом электрофоретического и динамического рассеяния света, соответственно, от pH для 0.1 масс. %-ной водной дисперсии нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ .

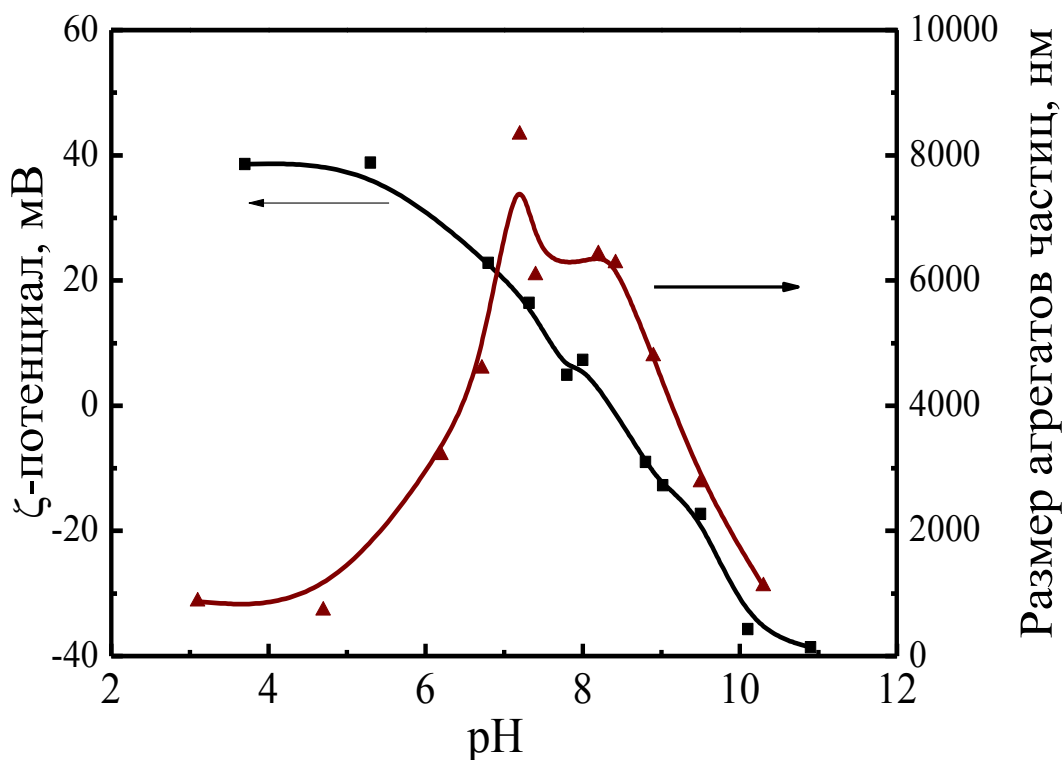


Рис. 4.1. Зависимость  $\zeta$ -потенциала и размера агрегатов частиц от рН для 0.1 масс. %-ной водной дисперсии нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Исходная водная дисперсия  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  имеет рН  $\sim 9.5$  и отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала. Это можно объяснить основным характером гидроксида иттрия. В работе [138] показано, что молекулы воды сильно взаимодействуют с поверхностью оксида иттрия. При комнатной температуре происходит постепенная гидратация оксида иттрия и образование  $\text{Y}(\text{OH})_3$ . Тем не менее, вследствие низкого абсолютного значения  $\zeta$ -потенциала  $\sim 20$  мВ дисперсия не обладает устойчивостью. На значения  $\zeta$ -потенциала оказывает влияние количество ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , адсорбированных на поверхности частиц. В изоэлектрической точке (ИЭТ), при рН  $\approx 8.4$ , адсорбция ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  на поверхности частиц эквивалентна, что обуславливает нулевое значение электрокинетического потенциала. В ИЭТ степень агрегации дисперсии принимает максимальное значение (рис. 4.1.). Данное значение рН для ИЭТ близко к значению 8.7, приведенному в литературе [15] для субмикронного  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Возможно, небольшое смещение ИЭТ для наноразмерного  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  связано с наличием карбонатов, нитратов и нитритов иттрия на поверхности нанопорошка, полученного методом лазерного испарения.

Дальнейшее повышение pH среды ведет к значительной адсорбции гидроксид-ионов на поверхности частиц и, как следствие, снижению  $\zeta$ -потенциала. В области pH 10÷11 количество гидроксидов, адсорбированных на поверхности наночастиц достигает максимума и наблюдается минимум значения  $\zeta$ -потенциала дисперсии (- 40) мВ. С увеличением pH размер агрегатов постепенно уменьшается и становится минимальным.

В присутствии дисперсанта - *цитрата натрия* поведение частиц  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  в дисперсии меняется. Добавление цитрата натрия в водную дисперсию приводит к смещению ИЭТ (pH $\approx$  6.3) в сторону увеличения кислотности по сравнению с дисперсией без добавок. На рис. 4.2 приведены результаты измерений  $\zeta$ -потенциала и размера агрегатов частиц в зависимости от pH для 0.1% водной дисперсии нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  с добавлением цитрат натрия с концентрацией 1 мг/м<sup>2</sup>. Как можно видеть из рис. 4.2., дисперсия с добавкой данного стабилизатора является агрегативно устойчивой уже в области pH>7, где значения  $\zeta$ -потенциала  $\sim$  (-40) ÷ (-60) мВ. Отрицательные значения  $\zeta$ -потенциала обусловлены адсорбцией цитрат-ионов.

Таким образом, цитрат натрия является анионным дисперсантом, малое количество которого способствует электростатической стабилизации  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ . Однако если речь идет о применении водных дисперсий для изготовления оптической керамики, присутствие катионов натрия не допустимо, в силу того, что натрий не может быть удален из керамического прекурсора путем прокаливания. Присутствие натрия в керамическом материале может приводить к формированию примесной фазы, что негативно сказывается на оптических свойствах материала.

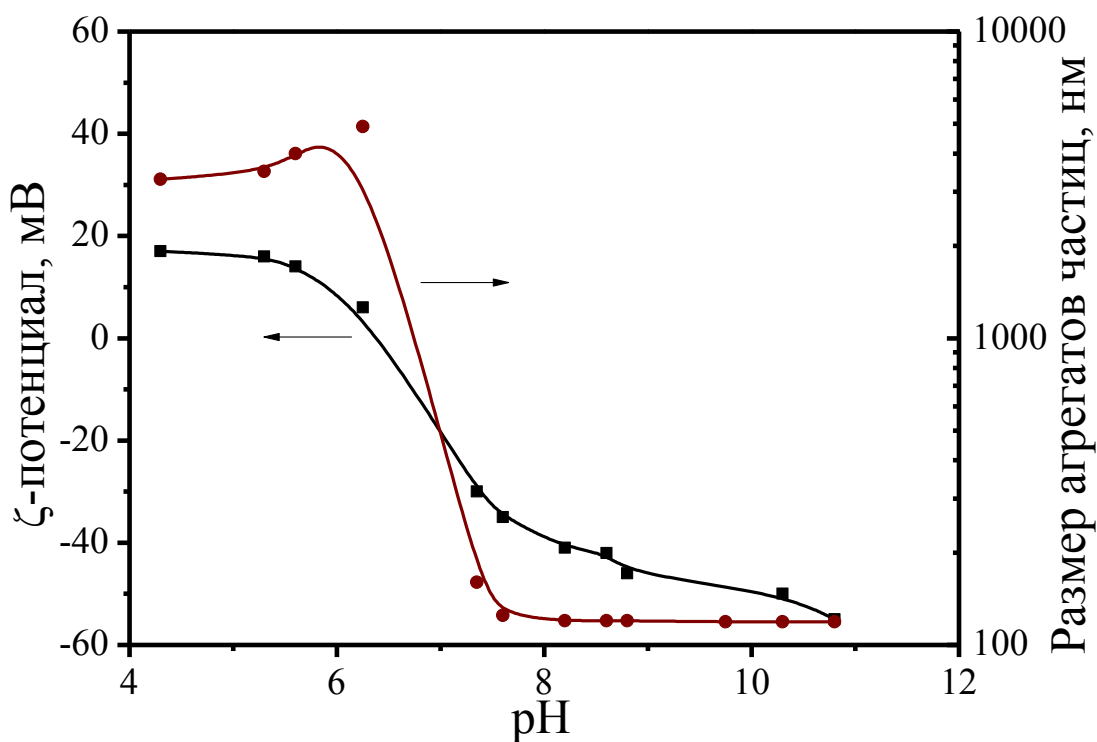


Рис. 4.2. Зависимость  $\zeta$ -потенциала и размера агрегатов частиц от pH для 0.1 масс. % -ной водной дисперсии нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  с добавлением цитрат натрия (концентрация -  $1 \text{ мг/м}^2$ ).

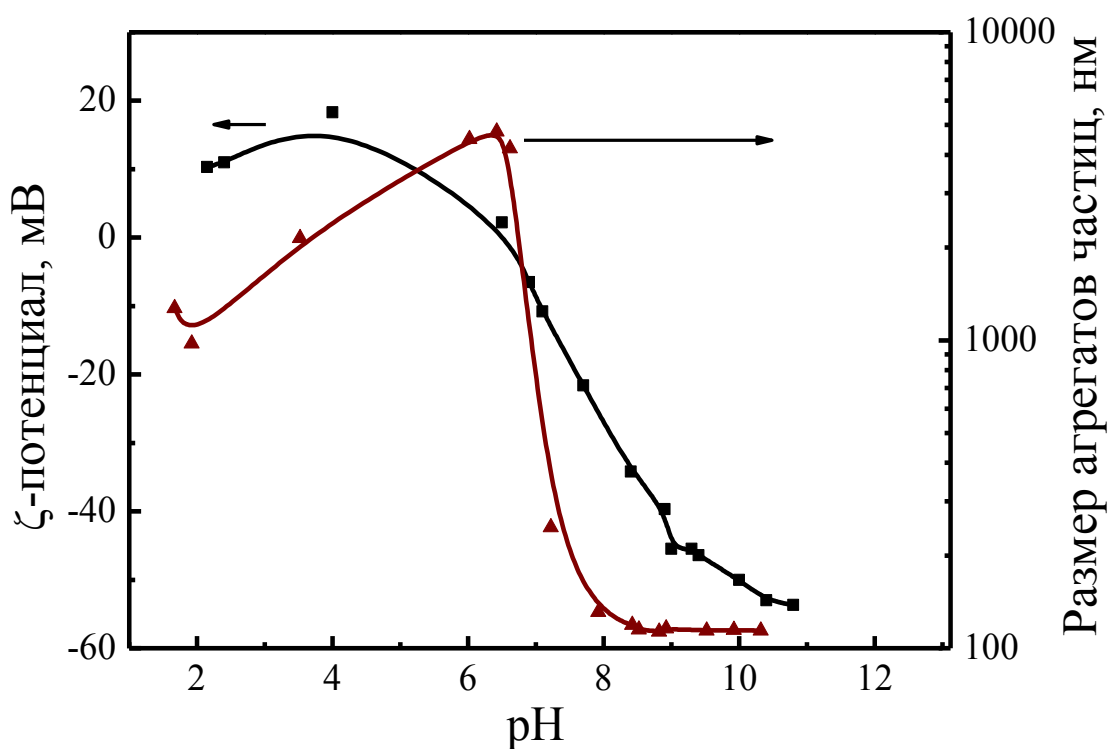
Учитывая эффективность лимонной кислоты как стабилизатора водных дисперсий, был проведен поиск дисперсанта для водных дисперсий наноразмерных оксида иттрия, содержащий в своем составе схожие с ней по эффективности компоненты. Одним из таких дисперсантов является коммерческий дисперсант «Dolarix SE64».

«Dolarix SE64» представляет собой смесь поверхностного трис((2-гидроксиэтил) аммоний) цитрат, лимонной кислоты, этиленгликоля и пропиленкарбоната. Две последние компоненты играют важную роль в качестве связующих добавок в процессе изготовления керамических материалов.

В присутствии «Dolarix SE64» поведение частиц в дисперсии резко меняется (рис. 4.3). Добавление дисперсанта (в количестве  $1 \text{ мг/м}^2$  в расчете на удельную поверхность нанопорошка) снижает  $\zeta$ -потенциал дисперсии, а положение ИЭТ

смещается к значению 6.5 (рис. 4.3, А). 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 уже при  $\text{pH} > 8.5$ . Минимально достигнутое значение  $\zeta$ -потенциала (-55) мВ.

А



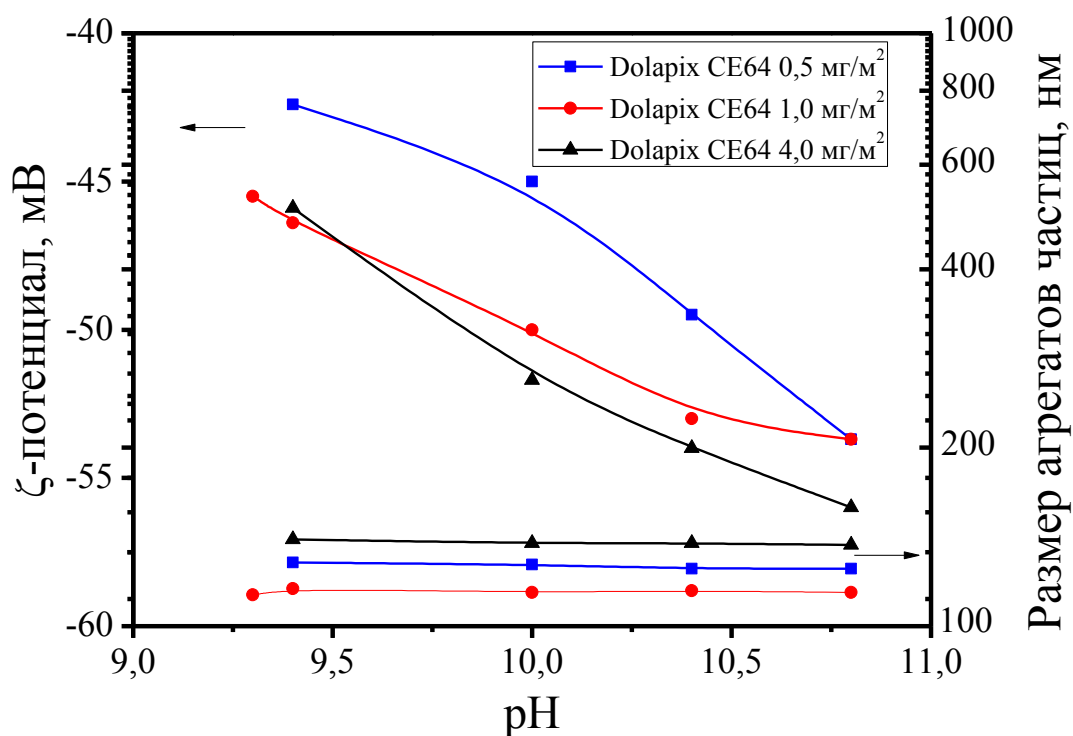


Рис. 4.3. Зависимость  $\zeta$ -потенциала и размера агрегатов частиц от pH для 0.1%-ной водной дисперсии нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  в присутствии дисперсанта: А) «Dolapix SE64», 1 мг/м<sup>2</sup>, Б) «Dolapix SE64» с различной концентрацией.

Следует обратить особое внимание на ход кривой зависимости размеров агрегатов наночастиц  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  от pH в присутствии «Dolapix SE64». Кривая, соответствующая зависимости распределения агрегатов частиц по размерам резко отличающийся от аналогичной кривой без дисперсанта, а также кривой  $\zeta$ -потенциала. Наибольшая агрегация наночастиц в изоэлектрической точке. Снижение агрегации частиц наблюдается при любых значениях  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ . Агрегаты мгновенно распадаются на отдельные наночастицы при любых отрицательных значениях  $\zeta$ -потенциала и дисперсия стабильна уже при  $\text{pH} > 7$ . Вероятно, такое поведение наночастиц оксида иттрия в присутствии «Dolapix SE64» обусловлено синергетическим эффектом основных компонентов дисперсанта. Так, лимонная кислота вследствие хелатирования образует прочные связи с поверхностью наночастиц, а карбоксильные группы обуславливают электростатическую стабилизацию. Этанолламин, широко используемый в



качестве компонента поверхностно-активных веществ, способствует снижению поверхностной энергии наночастиц в дисперсии.

При исследовании влияния «Dolarix SE64» различной концентрации на размер агрегатов наночастиц оксида иттрия было выявлено, что минимум агрегации наблюдался при концентрации  $1 \text{ мг/м}^2$ , при концентрации  $0.5 \text{ мг/м}^2$ , а также выше  $1 \text{ мг/м}^2$  размер агрегатов возрастал (рис. 4.3, Б). Повышение концентрации «Dolarix SE64» от  $0,5 \text{ мг/м}^2$  до  $1 \text{ мг/м}^2$  приводит к небольшому увеличению  $\zeta$ -потенциала, при этом размер частиц становится наименьшим. Кроме того, увеличение концентрации до  $4 \text{ мг/м}^2$  не изменяет  $\zeta$ -потенциал, но частицы начинают агрегировать. Это означает, что концентрация  $1 \text{ мг/м}^2$ -оптимальная концентрация дисперсанта, необходимая для однослойной адсорбции дисперсанта на поверхности наночастиц. Добавление дисперсанта в количестве, большем, чем может адсорбироваться на поверхности частиц, может привести к его избытку в дисперсии. Избыточное количество дисперсанта приводит к многослойному покрытию частицы, либо покрывает несколько частиц сразу, образуя устойчивый агломерат. Подобное поведение дисперсантов может негативно повлиять на стабильность дисперсии.

Поскольку лимонная кислота является кислотой средней силы ( $pK_{a1} = 3.09$ ,  $pK_{a2} = 4.75$ ,  $pK_{a3} = 5.41$ ) и при этом обладает хелатирующими свойствами, она способна растворять основной оксид иттрия. В работах [89,140] упоминается о том, что оксид иттрия растворяется в кислой среде ( $pH \leq 5$ ). Это можно наблюдать по исчезновению мутности  $0.1\%$  водной суспензии  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и образованию прозрачного раствора в присутствии избытка «Dolarix SE64» без образования осадка, а также из проведенных спектрофотометрических измерений (рис. 4.4).

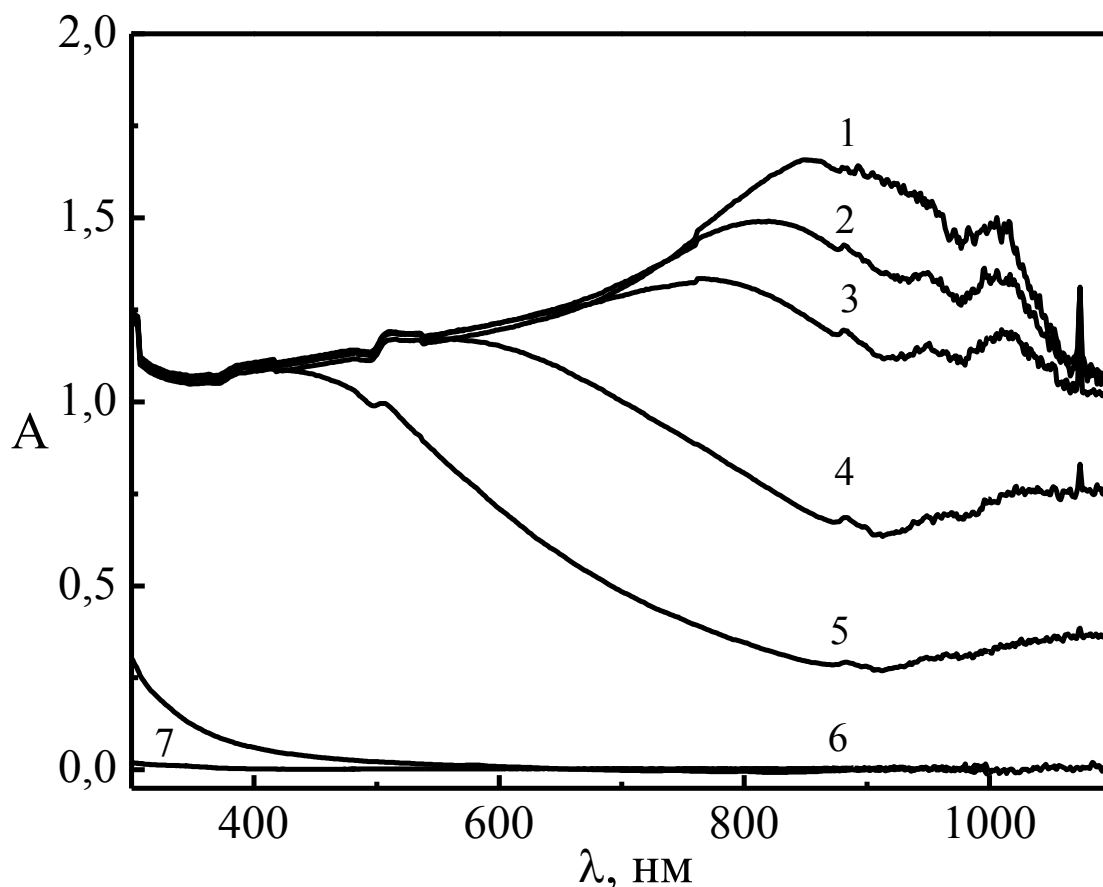


Рис. 4.4. Спектры оптического поглощения 0.1%-ной водной дисперсией нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  с течением времени в присутствии избытка Dolapix CE64: 1 – без Dolapix; 2 –Dolapix, 1 мин; 3 –Dolapix, 13 мин; 4 –Dolapix, 30 мин; 5 – Dolapix, 50 мин; 6 –Dolapix, 24 ч; 7 – Dolapix.

Известно, что ни один из компонентов «Dolapix CE64» не обладает характеристическим поглощением в исследуемой области длин волн (300-1100 нм), следовательно, наблюдаемое поглощение является результатом рассеяния света частицами дисперсной системы. Поскольку уменьшение размера частиц при сохранении весовой концентрации ведет к уменьшению светорассеяния, в процессе диспергирования и растворения оксида иттрия происходит уменьшение оптической плотности и происходит сдвиг максимума поглощения в область меньших длин волн. Через 24 часа поглощение света дисперсией оксида иттрия отсутствует, что, вероятно, свидетельствует о молекулярных размерах частиц в дисперсии.

Как уже было отмечено, рН свежеприготовленной водной дисперсии оксида иттрия ~ 9.5. В процессе растворения нанопорошка в дисперсанте рН повышается до 11. Это можно объяснить следующим:

При растворении (гидр)оксида иттрия, которому способствуют хелатирующие свойства цитрат-ионов, выделяется 2-этаноламин. Концентрации оксида иттрия в дисперсии 0.1% соответствует  $8.857 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> ионов Y<sup>3+</sup>. При данной концентрации и вытеснении соответствующего количества этаноламина, его концентрация в суспензии составит:  $C(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2) = 2.657 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>. С учетом константы основности этаноламина  $K_b = 1.78 \cdot 10^{-5}$  и уравнения, связывающего концентрацию однокислотного основания средней силы с равновесной концентрацией гидроксид-ионов [OH<sup>-</sup>]:

$$K_b = [\text{OH}^-]^2 / (C(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2) - [\text{OH}^-]), \quad (4.1)$$

получим равновесную концентрацию гидроксид-ионов  $[\text{OH}^-] = 6.79 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>. В стандартных условиях это соответствует значению рН раствора ~ 10.8.

Как было отмечено выше, присутствие солей на поверхности наночастиц (карбонатов, нитратов и нитритов), наряду с основным характером самого оксида иттрия, смещают уровень рН водной дисперсии наночастиц в щелочную область. Таким образом, для стабилизации водной дисперсии нанопорошков оксида иттрия разумно использовать дисперсант, который эффективен в основной среде. Помимо «Dolarix SE64», было исследовано влияние анионного дисперсанта - полиакриловой кислоты (ПАК) с  $\text{MM} = 24 \cdot 10^4$ .

На рис. 4.5 приведена зависимость ζ-потенциала от рН в 0.1 масс. %-ной водной дисперсии нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , с добавлением ПАК ( $\text{MM} = 24 \cdot 10^4$ ) с концентрацией 1 мг/м<sup>2</sup>. Из рис. 4.5 видно, что добавление ПАК смещает ИЭТ в кислую сторону, рН ~ 6.5. Снижение агрегации наночастиц наблюдается при значениях  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ .

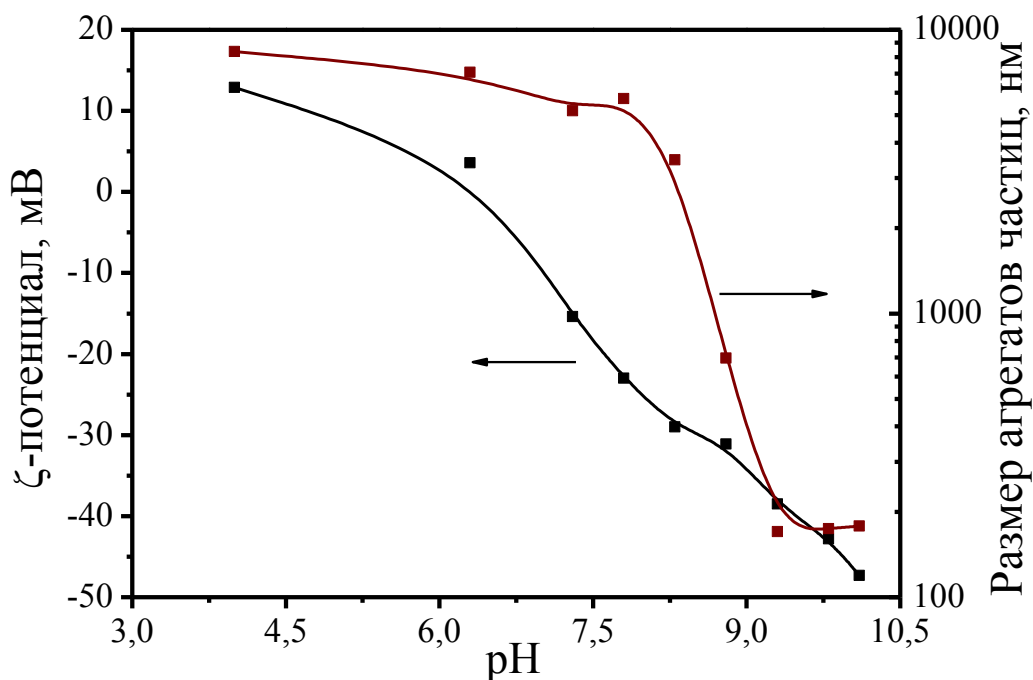


Рис. 4.5. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от pH в 0.1 %-ной водной дисперсии нанопорошка  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  с добавлением ПАК ( $\text{MM}=24 \cdot 10^4$ ).

По сравнению с «Dolarix SE64» водная дисперсия  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  в присутствии ПАК стабилизируется в области  $\text{pH} > 9$ , где  $\zeta$ -потенциал принимает значения  $\sim (-45) \div (-50)$  мВ.

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

Низковязкие водные дисперсии  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  в присутствии «Dolarix SE64» с концентрацией  $1 \text{ мг/м}^2$  были получены для 30 масс. % и 60 масс. % (23 об. %) водных дисперсий. Для данных дисперсий были построены кривые вязкости в зависимости от скорости сдвига (рис. 4.6).

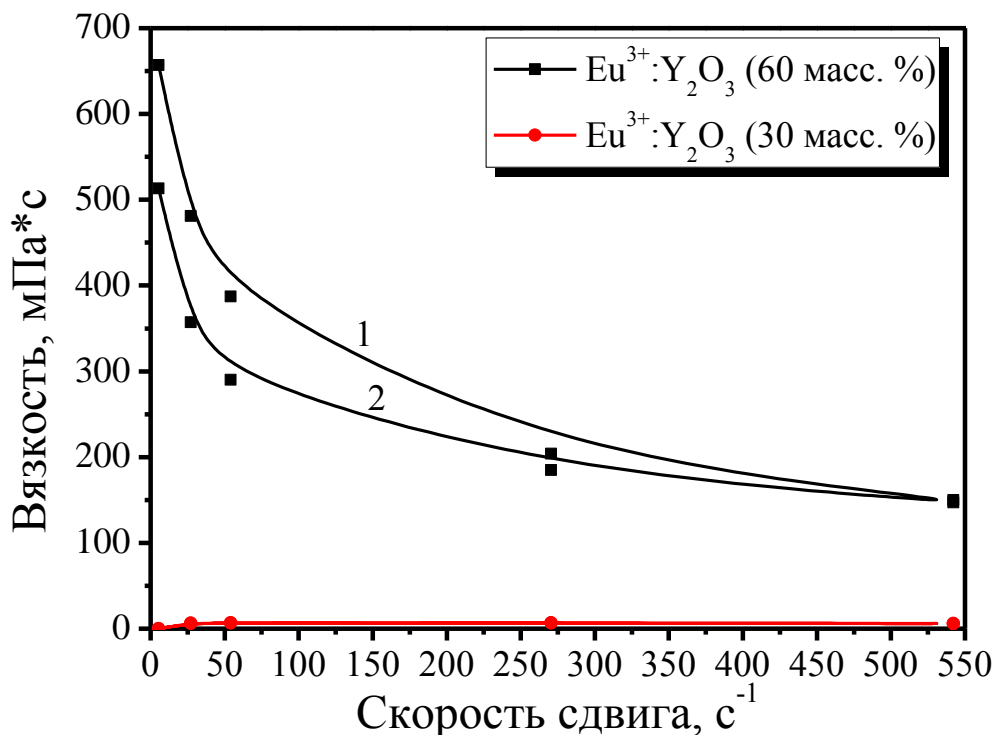


Рис. 4.6. Зависимость вязкости 60 масс. % (23 об. %) и 30 масс. % водных дисперсий нанопорошка  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  с добавлением «Dolarix CE64» ( $1 \text{ мг/м}^2$ ) от скорости сдвига, pH 10, 25 °С.

Как видно из рис. 4.6., дисперсия с содержанием 30 масс. % сухого вещества имеет характер 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. 4.6), вязкость повышается. Полученные результаты не демонстрируют ньютоновского поведения в дисперсии. Кривая вязкости, полученная в режиме равномерного возрастания скорости сдвига, или *кривая 1*, выглядит одинаково с *кривой 2*, построенной в режиме снижения скорости сдвига. При этом *кривая 2* располагается ниже *кривой 1*. Для водных дисперсий  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  имеет место явление тиксотропии, характерное тем, что дисперсия имеет возможность восстанавливать свою структуру всякий раз, когда она остается в покое в течение достаточно продолжительного периода времени [141,142]. Тем не менее, минимальное значение вязкости водной дисперсии  $Eu^{3+}:Y_2O_3$  достигает  $\sim 0,2 \text{ Па}\cdot\text{с}$  при скорости

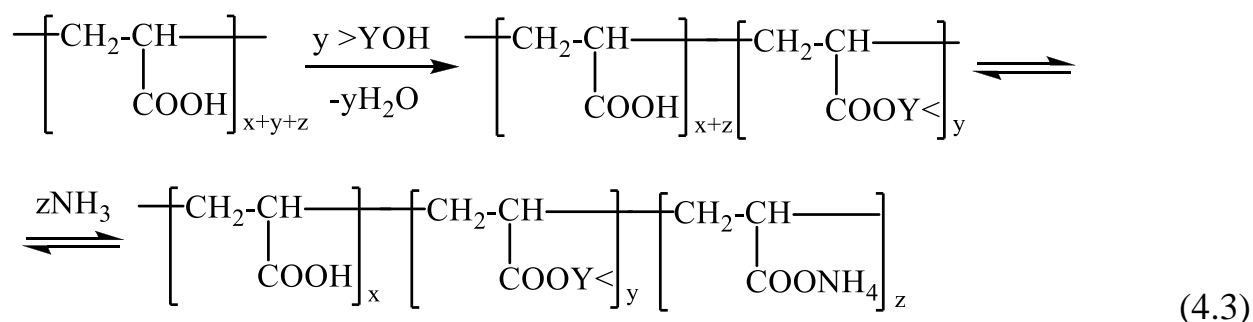
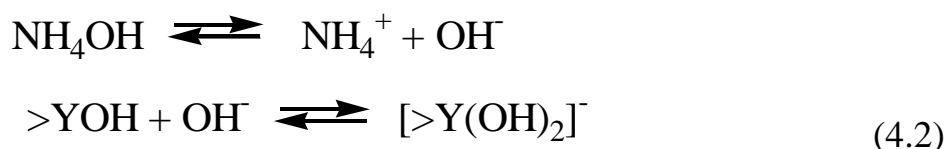
сдвига  $250 \div 550 \text{ с}^{-1}$ , что достаточно для использования дисперсии в шликерном литье. Сорбируясь на частицах оксидов иттрия, цитрат этаноламония, содержащийся в «Dolarix SE64», вызывает электростатическое отталкивание и соответственно устойчивость к агломерации, что приводит к снижению вязкости. Эффективность применения стабилизатора «Dolarix SE64» в целях получения низковязких дисперсий была также продемонстрирована в работе [126].

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

*Электрокинетические свойства водных дисперсий нанопорошка  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$*

В вопросе исследования стабилизации водных дисперсий нанопорошка  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  был учтен тот факт, что водные дисперсии оксидов иттрия имеют основной характер и потому, были применены дисперсанты, эффективно стабилизирующие дисперсии в щелочной среде.

В присутствии солей ПАК первоначально имеет место его взаимодействие с гидроксильными группами поверхности, затем добавление  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  при титровании приводит к сорбции ионов гидроксила на поверхности наночастиц с образованием комплексного отрицательно заряженного аниона, в результате заряд частиц меняется на противоположный знак:



На рис. 4.7 приведены зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH для водных дисперсий нанопорошка NDY при различной концентрации – полиакрилата аммония («Dispex A40»).

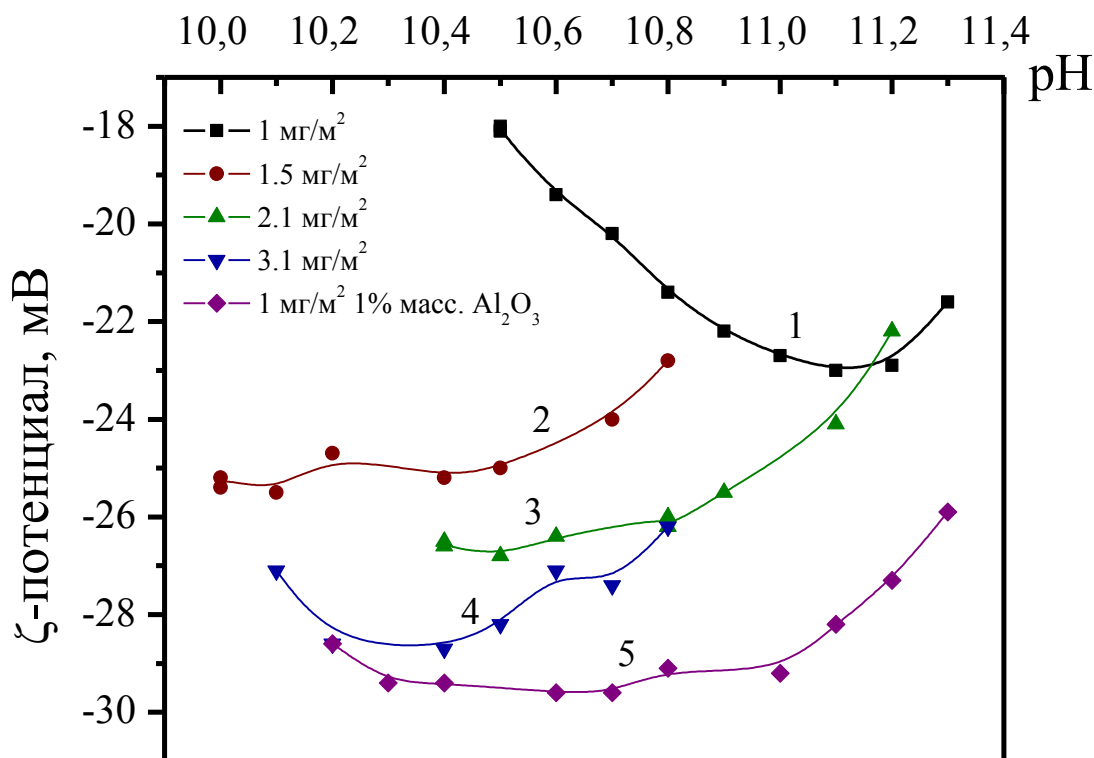
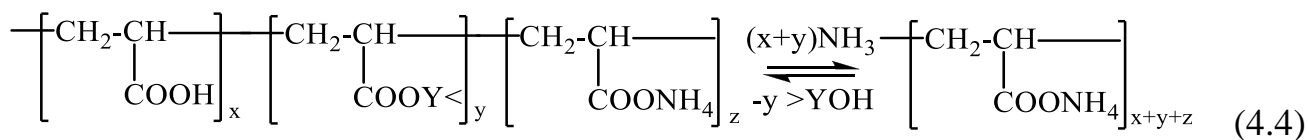


Рис. 4.7. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от pH для водных суспензий нанопорошка NDY при различной концентрации – полиакрилата аммония («Dispex A40»).

Отрицательные значения  $\zeta$ -потенциала водной дисперсии указывают на то, что на поверхности наночастиц NDY сорбируются карбоксильные группы дисперсанта и как следствие, увеличивается отталкивание частиц. При этом реализуется электростерический тип стабилизации.

Как видно из кривой 1, при минимальном количестве дисперсанта 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. Возможно, изменение абсолютного значения  $\zeta$ -потенциала обусловлено тем, что в избытке гидроксида аммония часть ПАК смывается с поверхности ввиду конкурентного образования аммонийной соли:



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 «Dispex A40» равному 1,5 мг/м<sup>2</sup> в расчете на удельную поверхность порошка (или 3 масс. % от NDY). Добавка наноразмерного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в концентрации 1 масс. % от массы NDY существенно меняет величину  $\zeta$ -потенциала в сторону его увеличения (*кривая 5*), при этом сохраняется общая тенденция зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH.

Таким образом, оптимальная концентрация дисперсанта «Dispex A40» приходится на интервал 1÷1,5 мг/м<sup>2</sup>, когда молекулы полиакрилата аммония покрывают всю поверхность наночастиц. Дальнейшее увеличение содержания дисперсанта нецелесообразно.

На рис. 4.8 показано влияние различных оксидов (Таблица 4.1), взятых в том же количестве (1 масс. % от NDY), что и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на характер зависимости  $\zeta$ -потенциала водной дисперсии NDY от изменения pH среды. Концентрация дисперсанта составляла 1 мг/м<sup>2</sup>.



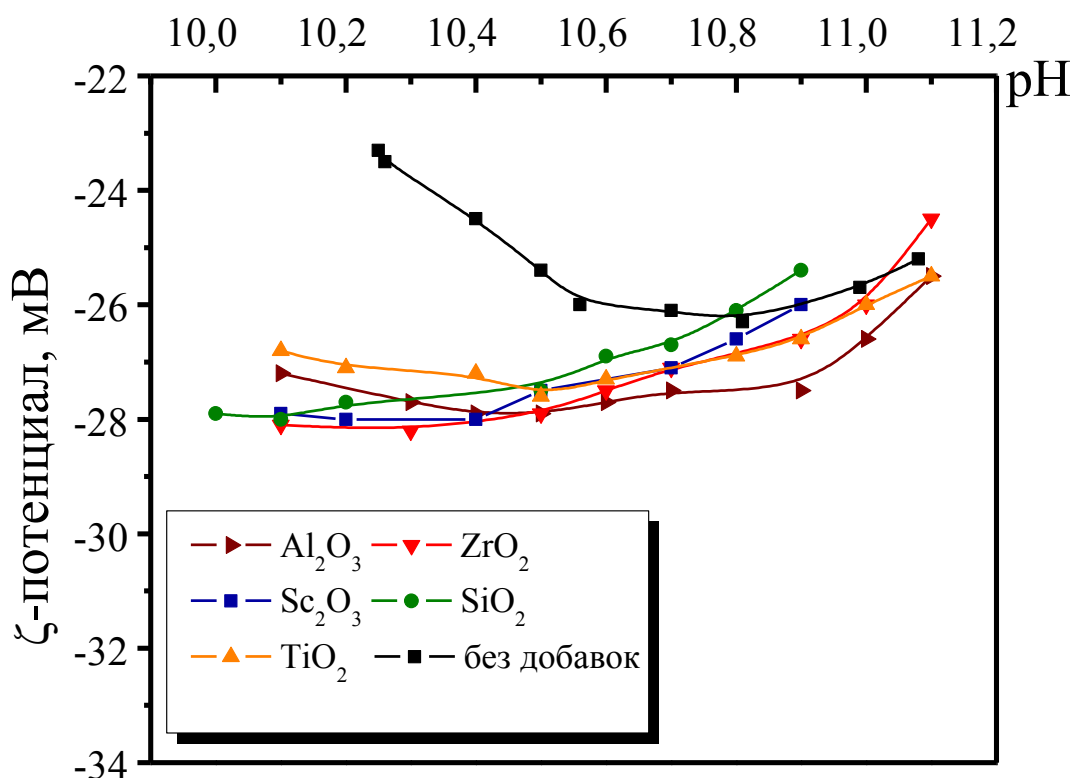


Рис. 4.8. Зависимость  $\zeta$ -потенциала от pH среды водной дисперсии NDY с содержанием различных оксидов (1% масс. от NDY).

Концентрация «Dispex A40» – 1 мг/м<sup>2</sup>.

Из графика видно, что характер зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH для при добавлении данных оксидов примерно одинаков и не оказывает какого-либо принципиально различного влияния на устойчивость водных дисперсий NDY, в тоже время, наименьшая величина  $\zeta$ -потенциала достигается при добавлении оксида циркония при pH 10,3.

Характеристики нанопорошков оксидов металлов

Нанопорошок	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Содержание летучих веществ, %	Фазовый состав
SiO <sub>2</sub>	218	1.67	рентгеноаморфный
ZrO <sub>2</sub>	55	1.81	тетрагональная решетка
TiO <sub>2</sub>	65	3.19	две фазы с тетрагональной структурой: рутил: a = 4.580(5)Å, c = 2.950(5)Å анатаз: a = 3.785(2)Å, c = 9.498(5)Å
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	-	-

Учитывая то, что добавка наноразмерного 1 масс. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышает величину ζ-потенциала, а следовательно, положительно влияет на устойчивость водных дисперсий, а также, необходима при синтезировании иттрий-алюминиевых керамических материалов, дальнейшее исследование стабилизации водных дисперсий NDY было проведено с добавкой оксида алюминия.

На рис. 4.9 приведены зависимости, полученные при титровании водной дисперсии NDY с добавками дисперсантов «Dispex A40» и «Darvan C-N», взятых в одинаковом количестве 1 мг/м<sup>2</sup> из расчета на поверхность порошка.

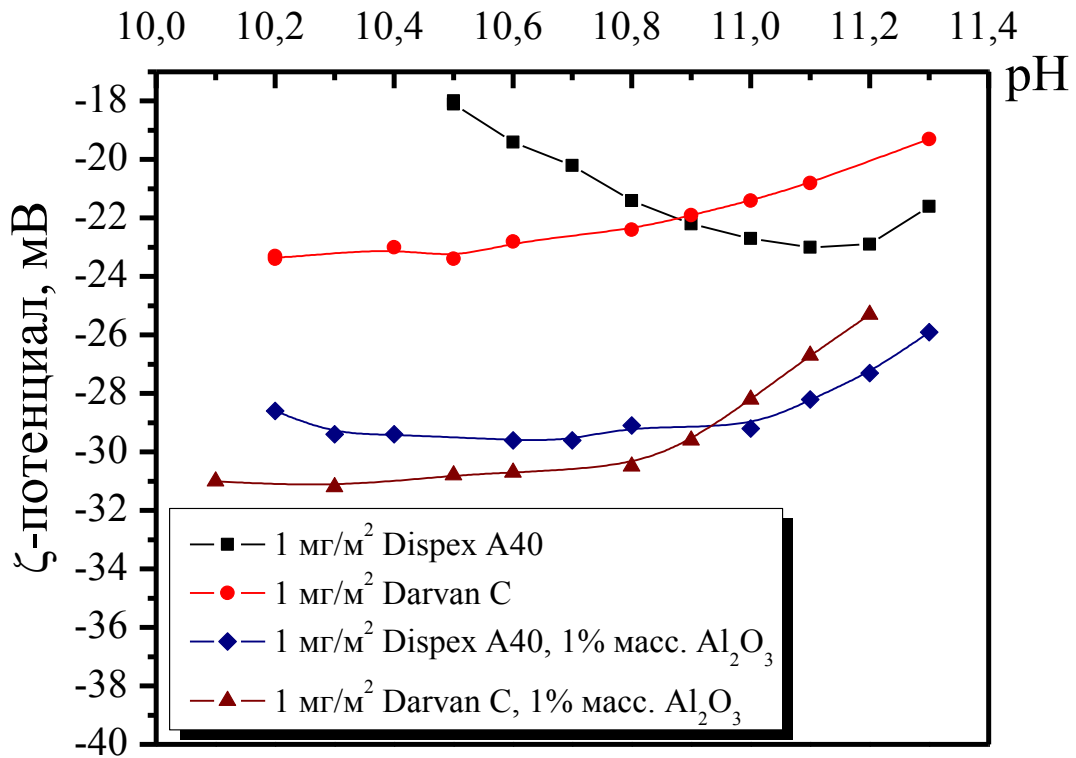


Рис. 4.9. Зависимость ζ-потенциала от pH среды водной дисперсии NDY, содержащей дисперсанты «Dispex A40» и «Darvan C-N».

В случае применения «Dispex A40», с ростом pH абсолютное значение ζ-потенциала достигает своего минимума при pH 11.15. Видимо, это результат образования избыточного количества аммонийной соли, смывающего с поверхности NDY часть ПАК («Dispex A40») (схема 4.5). В случае применения «Darvan C-N» с увеличением pH минимальное абсолютное значение ζ-потенциала (~ (-24) мВ) достигается при pH 10.5. Дальнейшее увеличение pH не целесообразно, поскольку приводит к уменьшению абсолютного значения ζ-потенциала.

Добавка дисперсанта «Dolarix SE64» к водной дисперсии  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  способствовала агрегативной устойчивости данных дисперсий. В связи с этим, для водных дисперсий  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  было также изучено влияние данного дисперсанта на ζ-потенциал. На рис. 4.10 представлена зависимость ζ-потенциала

от pH в водной дисперсии нанопорошка  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , содержащей «Dolarix CE64» с концентрацией 1 мг/м<sup>2</sup>.

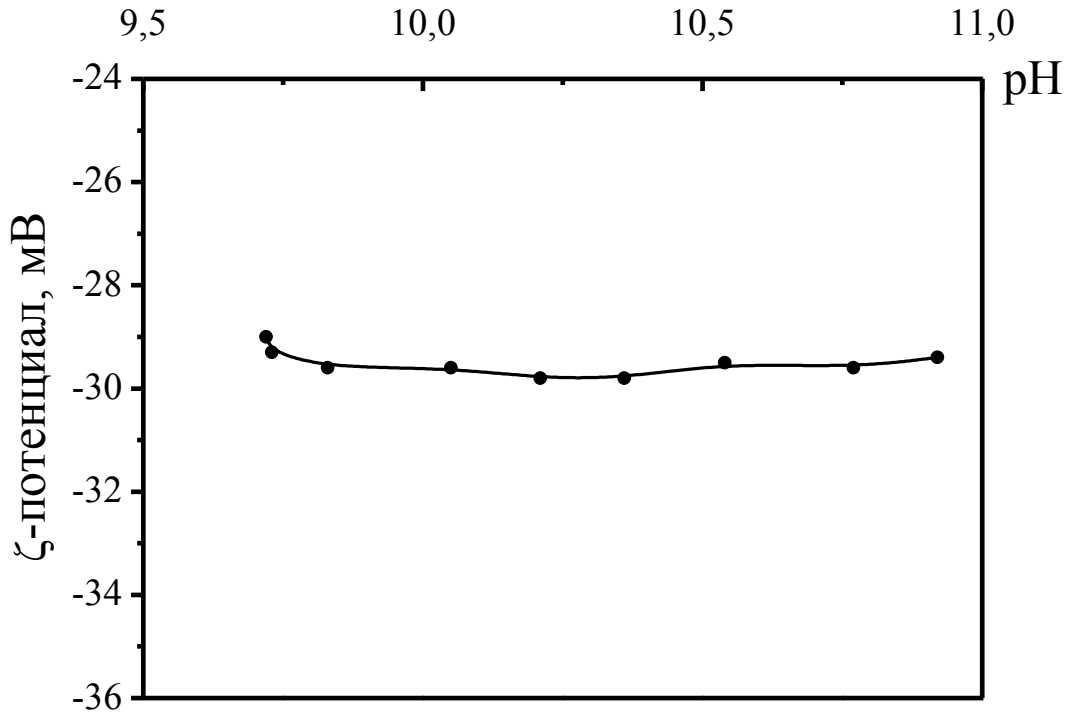


Рис. 4.10. Зависимость ζ-потенциала от pH в водной дисперсии нанопорошка  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , содержащей «Dolarix CE64» с концентрацией 1 мг/м<sup>2</sup>.

Как видно из рис. 4.10, абсолютное значение ζ-потенциала находится в области (-28)÷(-30) мВ и при изменении кислотности среды в исследуемой области практически не изменяется. Наблюдается визуальная агрегативная устойчивость водных дисперсий NDY в присутствии «Dolarix CE64».

На характер действия дисперсантов оказывает влияние также и выбор титранта при изменении pH среды. На рис. 4.11 представлены сравнительные данные по использованию гидроксида аммония (основание средней силы,  $\text{pK}_b = 4.20$ , [156]) и сильного основания - гидроксида тетрабутиламмония.

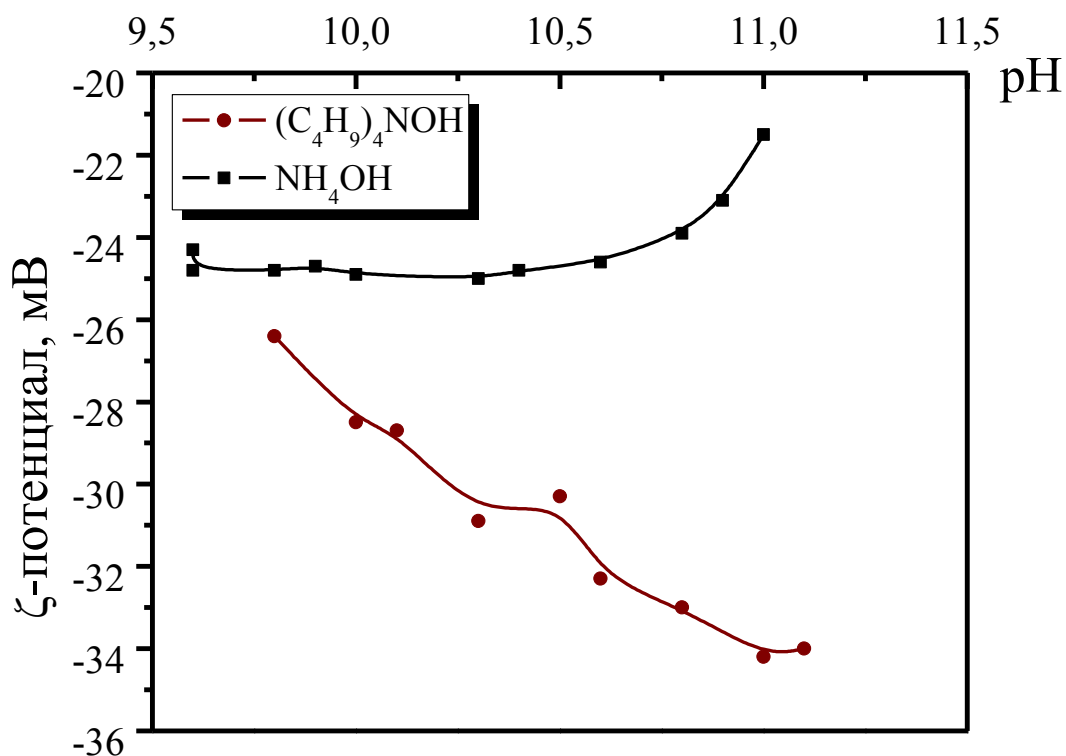


Рис. 4.11. Зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH среды водной дисперсии NDY с применением различных титрантов (1.5M NH<sub>4</sub>OH , 0.15M (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NOH).

Концентрация «Dispex A40» равна 1 мг/м<sup>2</sup>.

Из рис. 4.11 видно, что в случае применения (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NOH, абсолютная величина  $\zeta$ -потенциала увеличивается с ростом pH достигает значения  $\sim$  (-35) мВ, в отличие от экстремальной зависимости при использовании гидроксида аммония. Вероятно, большая сила основания и липофильный характер катиона (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> обеспечивают наибольшую долю диссоциации тетрабутиламмонийных солей ПАК, не смывая при этом дисперсант с наночастицы.

Таким образом, использование в качестве гидроксида более сильного основания существенно влияет на абсолютную величину  $\zeta$ -потенциала.

*Реологические свойства водных дисперсий нанопорошка Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

На рис. 4.12 приведена зависимость вязкости от pH среды для низкоконцентрированной водной дисперсии NDY с содержанием оксида 15 масс. % при концентрации ПАК ( $MM=1 \cdot 10^4$  Да) равном  $1 \text{ мг/м}^2$ .

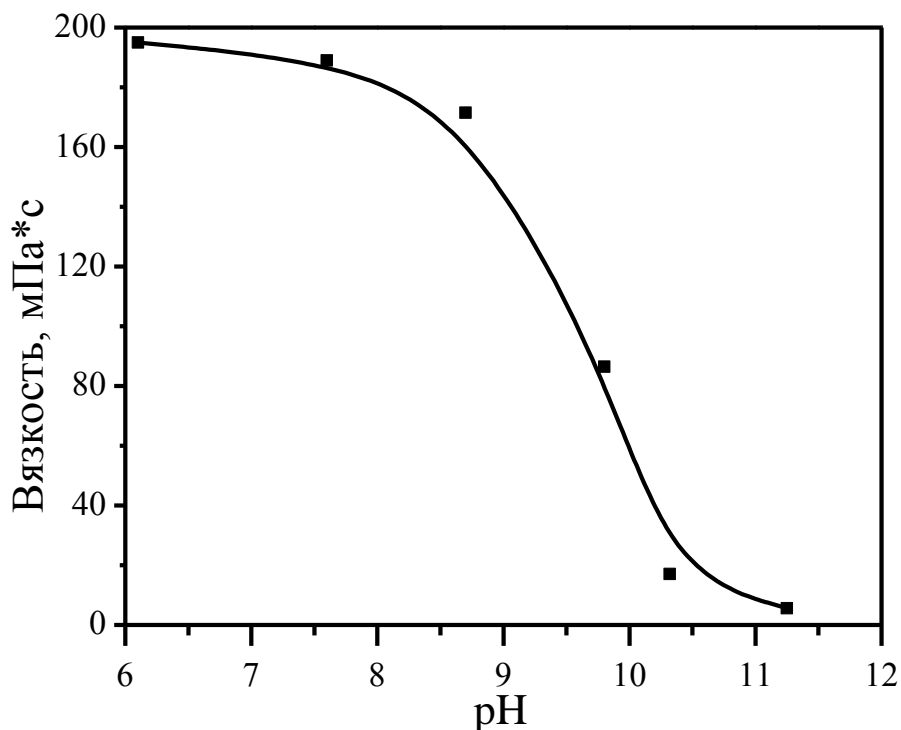


Рис. 4.12. Зависимость вязкости 15%-ной дисперсии NDY от pH.  
Концентрация ПАК ( $MM = 1 \cdot 10^4$  Да) равна  $1 \text{ мг/м}^2$ .  
Скорость сдвига  $7.61 \text{ с}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Из рис. 4.12 видно, что оптимальные значения pH для получения низковязкой водной дисперсии оксида иттрия находятся в интервале  $10.5 \div 11.5$ , это объясняется основным характером оксида иттрия и хорошо согласуется с результатами измерений  $\zeta$ -потенциала.

Отрицательно заряженная поверхность наночастиц в водной дисперсии способствует снижению вязкости дисперсий благодаря уменьшению сил межчастичного трения в результате действия кулоновских сил взаимного отталкивания между частицами.

На рис.4.13. приведена кривая зависимости вязкости для 55 масс. % (19,5 об. %) водной суспензии NDY с добавлением наноразмерного  $\text{ZrO}_2$  в количестве 1

масс. % от содержания NDY, в качестве дисперсанта – «Darvan C-N» с концентрацией  $1 \text{ мг/м}^2$  в расчете на поверхность порошка. Показатель кислотности среды составил 11, доведенный титрованием дисперсии  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ .

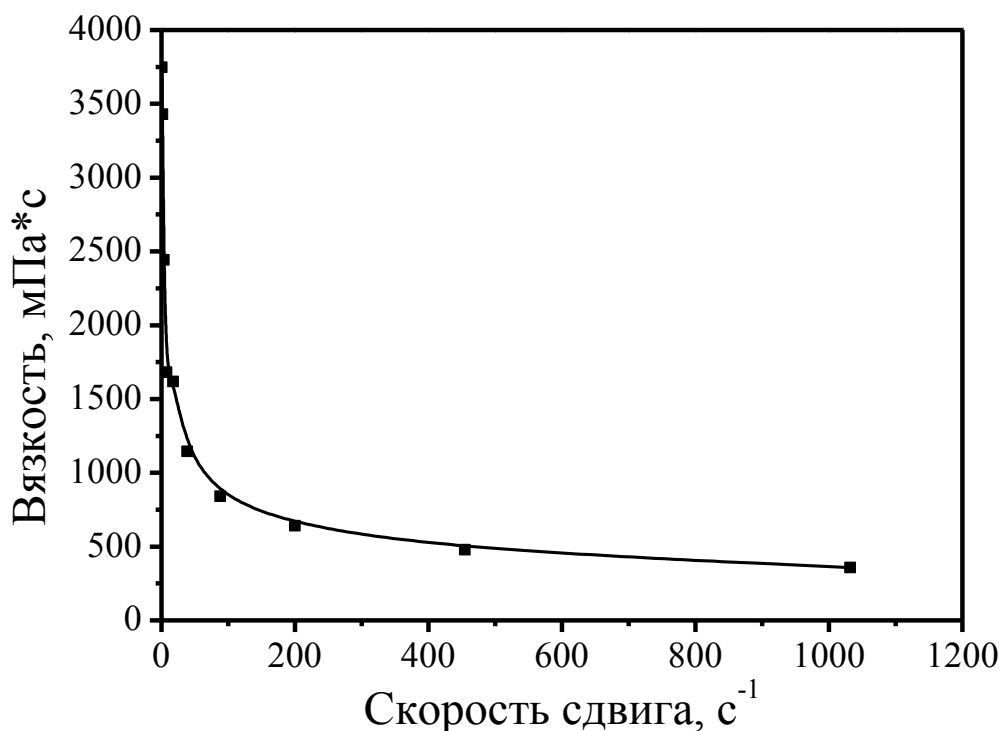


Рис. 4.13. Зависимость вязкости 55 масс. % водной дисперсии NDY с добавкой  $\text{ZrO}_2$  (1 масс. % от NDY) от скорости сдвига, дисперсанта – «Darvan C-N» ( $1 \text{ мг/м}^2$ ), pH 11,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Согласно полученной кривой вязкости при средних скоростях сдвига 55 масс. %-ая водная дисперсия NDY является псевдопластической жидкостью, при больших скоростях сдвига ( $\geq 450 \text{ с}^{-1}$ ) вязкость снижается, характер течения дисперсии приближен к ньютоновской жидкости. Снижение вязкости при увеличении скорости сдвига говорит о разрушении агрегатов частиц при сдвиговом напряжении.

Низковязкие водные дисперсии NDY в присутствии «Dolarix SE64» были получены при максимальном содержании сухого вещества – 60 масс.%. Для 60 масс. % (23 об. %) водных дисперсий нанопорошков NDY с добавлением

стабилизатора «Dolarix SE64» с концентрацией  $1 \text{ мг/м}^2$  была построена кривая вязкости в зависимости от скорости сдвига (рис. 4.14).

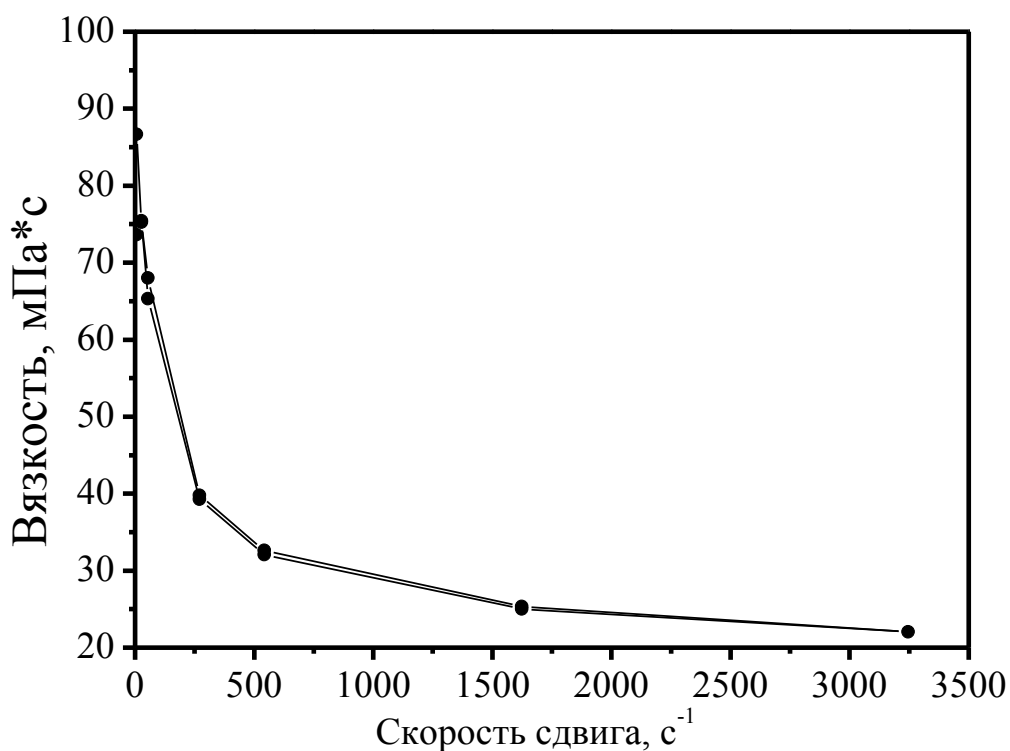


Рис. 4.14. Зависимость вязкости 60 масс. % водной дисперсии NDY с добавкой от скорости сдвига, дисперсант – «Dolarix SE64» ( $1 \text{ мг/м}^2$ ), pH 11,  $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH})$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Как видно из рис. 4.14, в присутствии «DolarixSE64» с концентрацией  $1 \text{ мг/м}^2$  концентрированная водная дисперсия NDY является псевдопластичной и обладает свойством тиксотропии. При этом наименьшее значение вязкости достигается при больших скоростях сдвига ( $\geq 1500 \text{ с}^{-1}$ ) и не превышает  $25 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ . Полученные значения вязкости в случае стабилизации дисперсий с помощью «Dolarix SE64» ( $\text{MM}=320 \text{ Да}$ ) ниже по сравнению с водной дисперсией, стабилизированной «Darvan C-N» ( $\text{MM}=1.6 \cdot 10^4 \text{ Да}$ ).

### 4.3. Стабилизация водных дисперсий нанопорошка $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Электрокинетические свойства водных дисперсий нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$*



Исследованию факторов стабилизации водных дисперсий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в литературе уделено достаточное внимание [16,18,106,110-111,119,131], можно сказать, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  относится к числу наиболее изученных оксидов металлов. Тем не менее, поскольку в задачи данной диссертационной работы входит решение вопросов стабилизации водных дисперсий с целью возможного применения полученных результатов в технологии шликерного литья керамических материалов как из  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , так и в структуре ИАГ, была исследована возможность стабилизации водных дисперсий нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Далее будет рассмотрено влияние дисперсанта «Dolapix SE64», как наилучшего стабилизатора среди рассмотренных для дисперсий оксидов иттрия, на  $\zeta$ -потенциала водных дисперсий нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Для водных дисперсий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается аналогичное поведению агрегатов в водной дисперсии  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 4.15) в присутствии «Dolapix SE64» с концентрацией 1 мг/м<sup>2</sup>. Как видно из рис. 4.15, при pH ниже 3 и выше  $\text{pH}_{\text{ИЭТ}} \approx 6$  агрегация наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  существенно снизилась. Максимальная агрегация – в ИЭТ. Отрицательные значения  $\zeta$ -потенциала связаны с адсорбцией цитрат-ионов [25] на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при этом максимальное абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала достигает (-60) мВ области pH 10÷11.

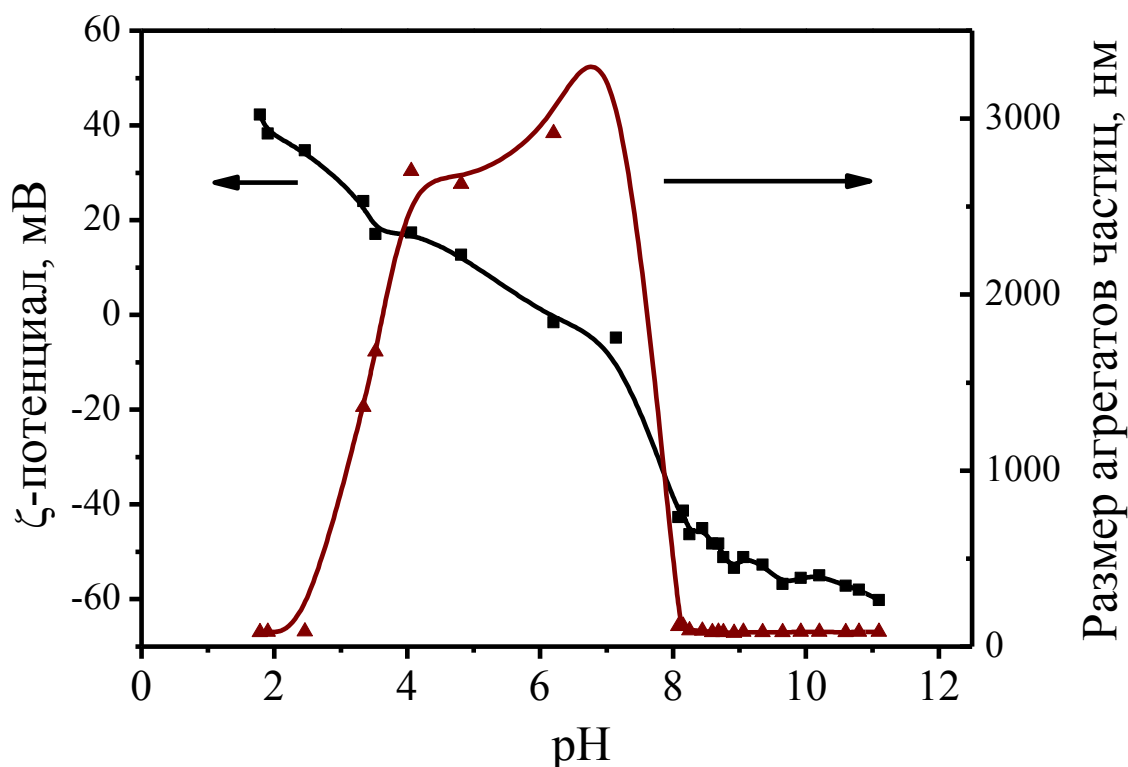


Рис. 4.15. Зависимость размера агрегатов частиц и  $\zeta$ -потенциала от pH для 0.1% водной дисперсии нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии «Dolapix SE64» ( $1 \text{ мг/м}^2$ ).

Следует также отметить, что нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в водных дисперсиях в присутствии «Dolapix SE64» не растворяется, что подтверждается данными спектрофотометрического анализа.

На рис. 4.16. приведены спектры оптического поглощения 0.1% водной дисперсией нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , зарегистрированные в разные промежутки времени относительно исходной водной дисперсии в присутствии избытка «Dolapix SE64».

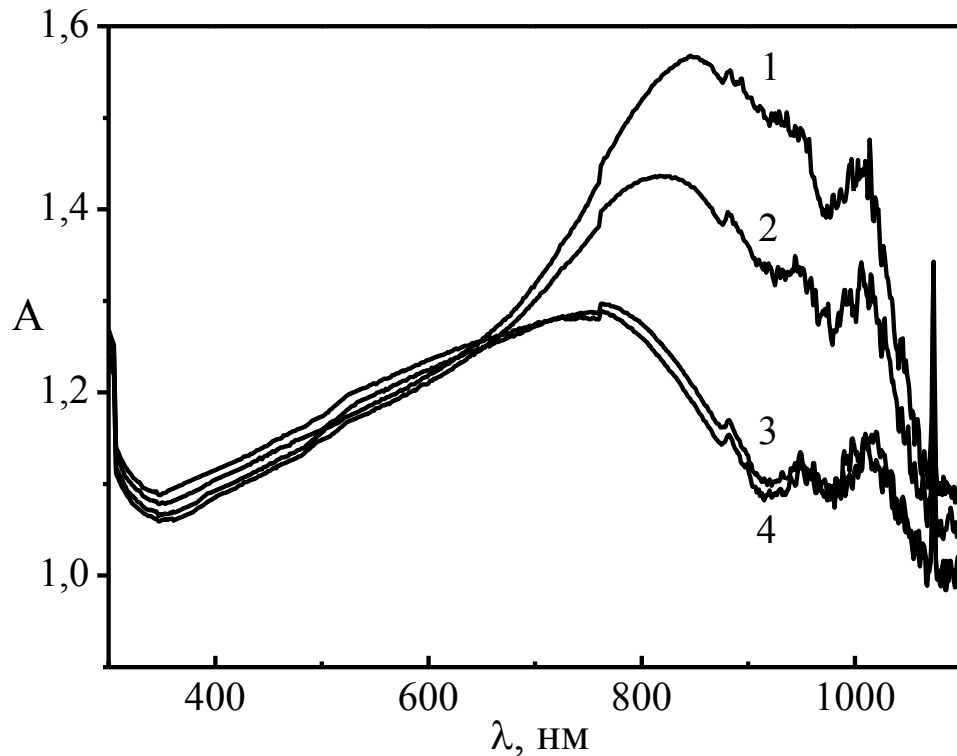


Рис. 4.16. Спектры оптического поглощения 0.1%-ной водной дисперсией нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии избытка «Dolapix CE64».

1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + Dolapix 0 мин; 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + Dolapix 25 мин; 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + Dolapix 70 мин; 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + Dolapix 24 ч.

Исходя из полученных данных (рис. 4.16), наблюдаемый сдвиг максимума поглощения и уменьшение интенсивности полосы поглощения возможно свидетельствует о дезагрегировании наночастиц. Наличие оптического поглощения через 24 часа и более, а также мутность раствора свидетельствуют о том, что дисперсия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в избытке «Dolapix CE64» остается коллоидным раствором.

Таким образом, нанопорошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , аналогично  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и NDY, эффективно стабилизируется с помощью этаноламиновой соли лимонной кислоты. При оптимальном количестве «Dolapix CE64» -  $1 \text{ мг/м}^2$  величина электрокинетического потенциала принимает высокие абсолютные значения  $>60$  мВ, что говорит о высокой агрегативной устойчивости дисперсий. Кроме того, согласно данным термогравиметрического анализа, цитрат этаноламмония, входящий в состав «Dolapix CE64» при нагреве полностью разлагается (рис.2.2),

следовательно, его применение возможно для получения стабильных дисперсий оксидов иттрия и алюминия.

*Реологические свойства водных дисперсий оксидов алюминия.*

На рис. 4.17 представлена кривая зависимости динамической вязкости от скорости сдвига для 50 масс. % (16,6 об. %) водной дисперсии  $Al_2O_3$ -н, стабилизированной «Dolarix CE64».

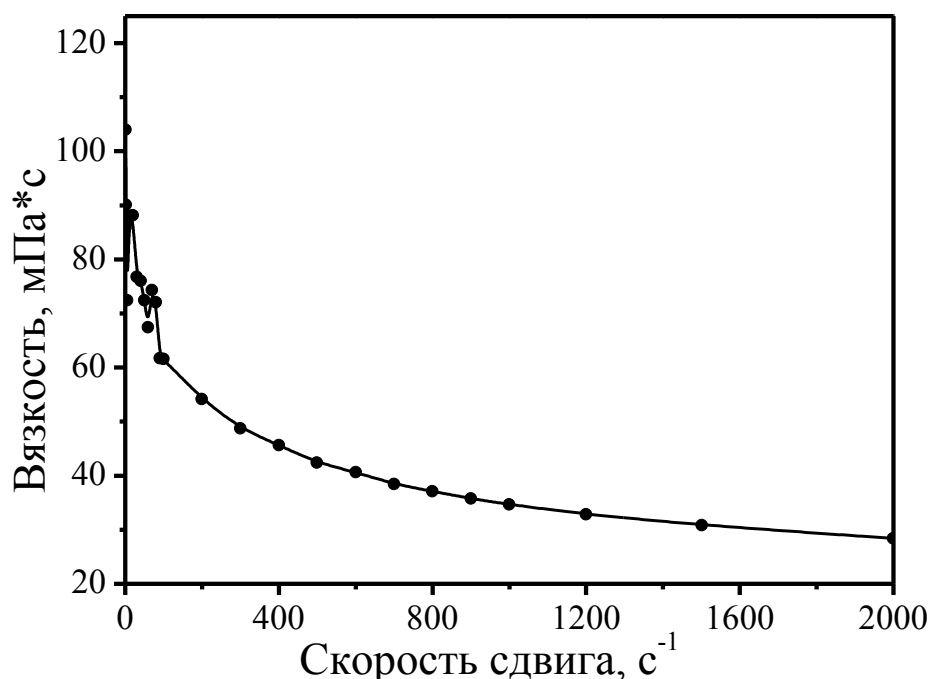


Рис.4.17. Зависимость вязкости 50 масс. %-ой (16,6 об. %-ой) водной дисперсии нанопорошка  $Al_2O_3$  от скорости сдвига, дисперсант - «Dolarix CE64» ( $1 \text{ мг/м}^2$ ),  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Как видно из рис. 4.17, для водной дисперсии наноразмерного  $Al_2O_3$  также характерна псевдопластичность, как и для дисперсий NDY. Характер течения дисперсий аналогичен течению дисперсий NDY. Агрегаты частиц  $Al_2O_3$  при сдвиговом напряжении разрушаются, что способствует увеличению скорости течения дисперсии. Значение вязкости не превышает  $80 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ .

Поскольку предыдущие исследования показали, что наименьшая вязкость водных дисперсий оксидов иттрия и алюминия достигается с применением

стабилизатора «Dolarix SE64», то при исследовании водных дисперсий смеси нанопорошков  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната также были проведены измерения вязкости водной дисперсии для данной смеси.

На рис. 4.18 представлена кривая зависимости динамической вязкости от скорости сдвига для 55 масс. % (21,6 об. %) водной дисперсии смеси нанопорошков  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), стабилизированной «Dolarix SE64».

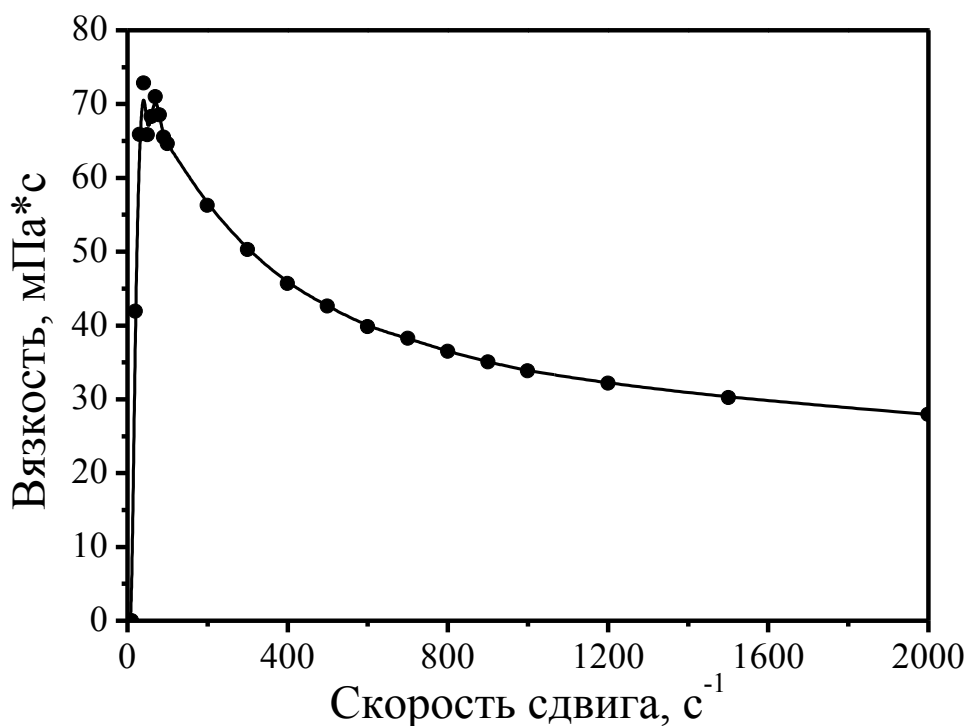


Рис.4.18. Зависимость вязкости 55 масс. %-ой (21,6 об. %-ой) водной дисперсии смеси нанопорошков  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в стехиометрии граната ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) от скорости сдвига, дисперсант «Dolarix SE64» ( $1 \text{ мг/м}^2$ ),  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Согласно полученной кривой зависимости вязкости от скорости сдвига, наибольшее значение вязкости для смеси порошков  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в стехиометрии граната не превышает  $80 \text{ мПа}\cdot\text{с}$  при любых скоростях сдвига. При скоростях сдвига  $>600 \text{ с}^{-1}$  значение вязкости не превышает  $40 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ . Общий характер течения водной дисперсии смеси аналогичен течению водных дисперсий каждого из компонентов в отдельности.

#### 4.4. Выводы к Главе 4.

1. При исследовании электрокинетических свойств водных дисперсий нанопорошков  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и NDY показано, что оксид иттрия растворяется в кислой среде и хорошо стабилизируются в щелочной среде.

2. Водные дисперсии нанопорошков NDY эффективно стабилизируются с помощью полиметакрилата аммония («Darvan CN»). Оптимальным количеством «Darvan CN» является диапазон концентраций  $1 \div 1,5$  мг/м<sup>2</sup>. При этом максимальное абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала  $\sim 24$  мВ при  $\text{pH} \sim 10.5$ .

3. Водные дисперсии нанопорошков  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  эффективно стабилизируются с помощью дисперсанта «Dolapix CE64». Стабилизация дисперсий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достигается при  $\text{pH} < 3.5$  и  $\text{pH} > 8$ , водных дисперсий  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  – при  $\text{pH} > 7.5$ . При этом максимальное абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала для дисперсий  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  достигает 55 мВ и для  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 60$  мВ.

4. Высокая эффективность дисперсанта «Dolapix CE64» при оптимальной концентрации  $1 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$  проявляется в заметном разрушении агломератов наночастиц при значениях  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$ , когда происходит перезарядка поверхности частиц и начинается адсорбция цитрат-ионов.

5. Выбор титранта при изменении  $\text{pH}$  среды оказывает влияние на эффективность стабилизирующего действия дисперсанта. Оптимальным основанием для стабилизации водных дисперсий оксидов иттрия является  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ .

6. Добавка наноразмерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в водную дисперсию NDY с концентрацией 1 масс. % от NDY увеличивает абсолютное значение  $\zeta$ -потенциала, сохраняя общую тенденцию зависимости  $\zeta$ -потенциала от  $\text{pH}$ .

7. 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 60 масс. %-ной водной дисперсии  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  значение вязкости  $< 700$  мПа·с, при этом минимальное значение достигает  $\sim 0,2$  Па·с при скорости сдвига  $250\div 550$  с<sup>-1</sup>;

- для 50 масс. %-ой дисперсии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  величина измеренной вязкости не превышает 90 мПа·с;

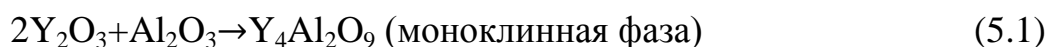
- для смеси нанопорошков  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната наибольшее значение вязкости не превышает 80 мПа·с при любых скоростях сдвига.

## ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА.

Иттрий–алюминиевый гранат (ИАГ)  $Y_3Al_5O_{12}$  широко используется в качестве активных элементов твердотельных лазеров [1,2,3]; является перспективной матрицей для сцинтилляторов и люминофоров, а также для волоконно-оптических телекоммуникационных систем [143]. Одним из наиболее значимых достижений последних десятилетий - создание прозрачной керамики на основе ИАГ, не уступающей по своим характеристикам монокристаллам, а во многих случаях успешно их заменяющей [1,144].

Существует достаточно большое разнообразие методов получения иттрий-алюминиевого граната: газофазные реакции на горячей стенке [145]; окислительным обжигом гомогенной смеси органических солей [150]; осаждение из водных растворов [147,148]; золь-гель метод [149]; пиролиз концентрированных растворов [150]; гидротермальный метод [151]; сольво-термальный метод [155]; гидролиз металлоорганических соединений [153].

Одним из распространенных способов получения алюминатов иттрия со структурой граната ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) является твердофазное взаимодействие  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$ . Смесь оксидов иттрия и алюминия в стехиометрии гранта ( $Y_2O_3:Al_2O_3=3:5$ ) прокалывают в интервале температур  $1000\div 1800$  °С [154]. За счет диффузии ионов алюминия в оксид иттрия происходит последовательное образование ИАГ:



При этом твердофазный синтез ИАГ требует высоких температур и продолжительного времени на осуществление синтеза. В работе [154] прокаленные порошки оксида иттрия и алюминия подвергали совместному истиранию в стержневой мельнице с добавлением этилового спирта. Иттрий-алюминиевый гранат синтезировали из стехиометрической смеси при  $1600$  °С за  $20$  ч. Аналогичные результаты приведены в работе [148], но однофазный гранат



был получен при 1800 °С. Несмотря на определенные трудности проведения твердофазного синтеза одновременно с вакуумным спеканием керамики (реактивное спекание), данная технология позволила синтезировать лазерную керамику Nd<sup>3+</sup>:ИАГ и получить в ней генерацию излучения с удельными характеристиками выше, чем в монокристалле Nd<sup>3+</sup>:ИАГ [2]. В настоящее время технология реактивного спекания используется большинством научных групп, занимающихся созданием лазерной керамики. Однако наличие в исходной смеси отдельных наночастиц оксидов иттрия и алюминия накладывает ограничение на методы компактирования. На данный момент отсутствуют публикации, в которых смесь оксидов для спекания ИАГ компактировалась бы методом шликерного литья. Формирование однородного по элементному составу компакта из смеси нанопорошков Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> затруднительно вследствие различия плотности и размеров наночастиц, что в процессе литья может приводить к расслоению шликера.

С целью предотвращения расслоения дисперсных фаз нами был предложен способ предварительного синтеза наноразмерного прекурсора ИАГ. В настоящей главе приведены результаты начальных 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 (степени агломерации наночастиц) 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 ИАГ.

### 5.1. Объекты исследования

Объектами исследования были образцы прекурсоров, изготовленных в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната (Y :Al = 3 : 5). Для получения

прекурсоров были использованы нанопорошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}^{3+}$ (1 моль. %): $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ , допированный  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), полученные методом испарения-конденсации материала под действием излучения волоконного иттербиевого лазера. Исходным материалом при получения нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  являлся коммерческий микрокристаллический порошок оксида алюминия, при получении  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  – механическая смесь коммерческих микрокристаллических порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  с чистотой 99.99 %.

Прекурсор в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната готовился несколькими способами, при этом, один из компонентов исходного материала представлял собой нанопорошок оксида, а другой – органическое производное металла или его золь.

## 5.2. Методика эксперимента

### 1. Получение ацетилацетоната иттрия:

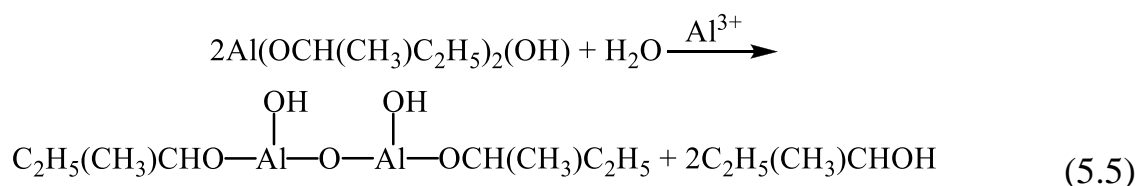
Нанопорошок  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (NDY) массой навески 0.0877 г помещался в избыток ацетилацетоната. Полученную смесь нагревали до полного растворения нанопорошка. После охлаждения смеси, осадок порошка отделяли от раствора фильтрованием смеси и сушили на воздухе. Состав полученного ацетилацетоната иттрия приведен в Таблице 1.

Таблица 5.1.  
Химический состав ацетилацетоната иттрия

	Содержание, масс. %		
	С	Н	Y
Найдено, %	45,50	4,92	23,29
Вычислено, %	46,65	5,48	23,02

### 2. Получение алюмозолей:

Синтез алюмозоля *Al* осуществлялся с использованием втор-бутилата алюминия в две стадии: гидролиз (схема 5.4) и последующая полимеризация в присутствии неорганической соли алюминия (схема 5.5).



Алюмозоль *A1*. К объему воды 17,5 мл при  $t=80\text{ }^\circ\text{C}$  и постоянном перемешивании прибавляли 2,46 мл  $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (97 %), после чего к полученному раствору добавляли 0,25 г  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Перемешивание смеси при данной температуре длилось в течение 2 часов. Мольное соотношение элементов алюмозоля составляло  $\text{Al}:\text{NO}_3 = 1:0.2$ .

Алюмозоль *A2*. В делительную воронку помещали  $30.0\text{ см}^3$  водный раствор 0.5 М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , 9.0 мл  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$  в 60 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Затем, данную смесь встряхивали в течение 5 мин. и отделяли нижний слой. Мольное соотношение элементов алюмозоля составляло  $\text{Al}:\text{NO}_3 = 1:0.5$ .

### 3. Приготовление прекурсоров:

Применение нитрата алюминия в получении алюмозолей несколько затруднено, поскольку экстракция нитрогрупп из водной фазы в органическую среду с помощью трибутиламина до молярного соотношения компонентов  $\text{Al}:\text{NO}_3$  ниже, чем 1:0.5 соответственно, приводит к выпадению гидроксида алюминия. В тоже время, содержание нитрогрупп в алюмозоле выше соотношения  $\text{NO}_3:\text{Al} = 0.2 : 1$  при смешивании с водной дисперсией  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  приводит к гелеобразованию. Для решения данной проблемы, алюмозоль смешивался с дисперсией  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , содержащей аммиак либо карбамид в количестве, необходимом для связывания нитрат-анионов до требуемого соотношения (прекурсоры *III-III3*).

Прекурсор *III*. К 4.0 мл алюмозоля *A1*, содержащего Al в количестве 482.58 ммоль/л, при постоянном перемешивании добавляли 2,67 г 5,17 %-ной суспензии  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , обработанной ультразвуком для гомогенизации.

Прекурсор *П2*. К 4.0 мл алюмозоля *А2* добавляли 2,77 г 5,17%-ной суспензии  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и требуемое количество раствора аммиака до достижения молярного соотношения элементов  $\text{Al} : \text{NO}_3 = 1 : 0.2$ .

Прекурсор *П3*. К 4,0 мл алюмозоля *А2* добавляли 2,77 г 5,17%-ной суспензии  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и требуемое количество раствора карбамида до достижения соотношения  $\text{Al} : \text{NO}_3 = 1 : 0.2$ .

Прекурсоры *П1-П3* упаривали на ротационном испарителе и прокаливали при 700 °С в течение 3 ч.

Прекурсор *П4*. Смешивали 0.10 г (0.42 ммоль) наноразмерного  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и 0.35 г (1.40 ммоль)  $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Прекурсор *П5*. Смешивали 0.13 г (0.55 ммоль) наноразмерного  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и 0.59 г (1.83 ммоль)  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ .

Прекурсор *П6*. Смешивали 0.13 г (0.55 ммоль) наноразмерного  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  и 0.68 г (1.82 ммоль)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Прекурсор *П7*. Смешивали 0,432 г (1.11 ммоль)  $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$  и 0.086 г (0.84 ммоль) наноразмерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Прекурсор *П8*. Смешивали 0.432 г (1,11 ммоль)  $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$  и 0.086 г (1.68 ммоль)  $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ .

Все прекурсоры *П1-П8* были прокалены при 700 °С в течение 3 ч.

Результаты измерения удельных поверхностей представлены в Таблице 5.2.

Используемые нанопорошки  $\text{NDY}$  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  $\text{NDY}$  составляло 5,5 %, в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4,8 %.

### 5.3. Результаты и их обсуждение

Полученные вышеуказанными способами прекурсоры ИАГ имеют удельные площади поверхности, приведенные в Таблице 5.2.

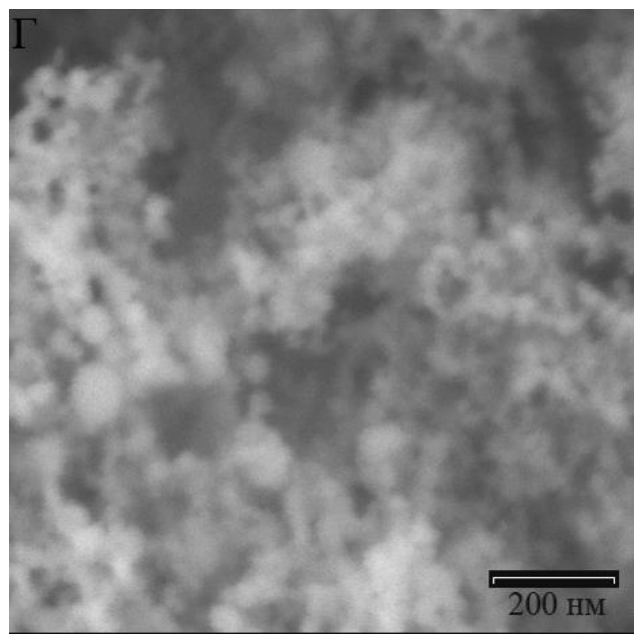
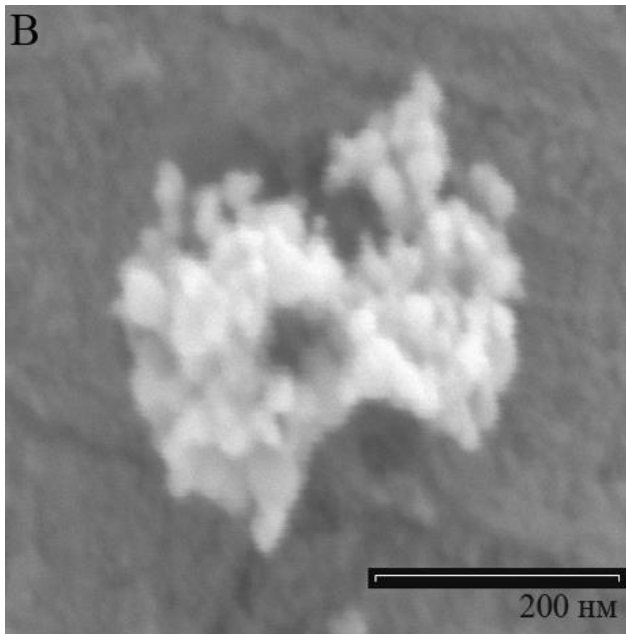
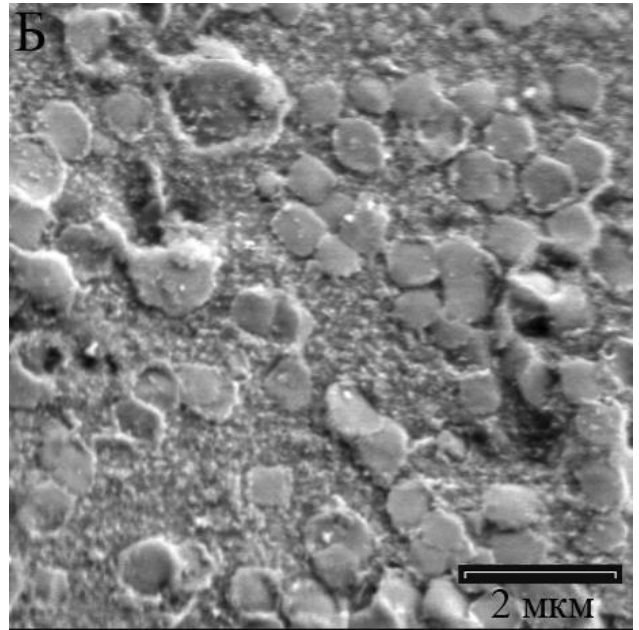
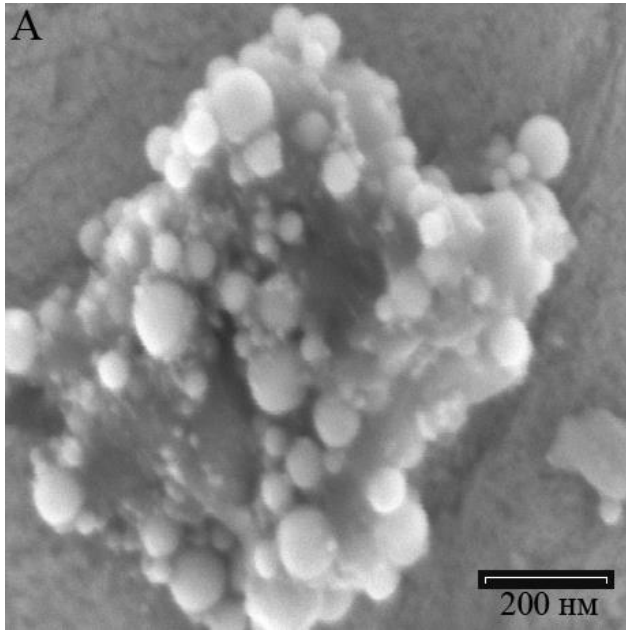
## Удельные площади поверхности прекурсоров ИАГ

№ п./п.	Шифр	Исходные реагенты	S, м <sup>2</sup> /г
1	П1	Суспензия NDY + золь A1	69.0
2	П2	Суспензия NDY + золь A2 + NH <sub>3</sub>	38.9
3	П3	Суспензия NDY + золь A2 + (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	107.9
4	П4	NDY + Al(OCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	69.0
5	П5	NDY + Al(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	44.6
6	П6	NDY + Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	72.2
7	П7	Y(CH <sub>3</sub> COCHCOCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.9
8	П8	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 5.2*, большинство прекурсоров имеют достаточно высокие удельные площади поверхности, за исключением прекурсора *П8*. Анализ микрофотографий (рис. 5.1) показал, что образец *П8* достаточно сильно агрегирован. Это связано с тем, что обжиг индивидуальных органических производных металлов ведет к снижению удельной площади поверхности, а, следовательно, к увеличению размеров частиц вследствие спекания.

Наименее агломерированным 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.5.1, Г).

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что предсинтез иттрий-алюминиевого граната из органо-неорганических производных металлов с целью исключения седиментационного разделения компонентов в процессе приготовления керамических материалов путем шликерного литья дисперсий, представляется перспективным способом приготовления наноматериала для спекания оптической керамики Nd<sup>3+</sup>: ИАГ. Наилучшим способом, приводящим к получению слабо агломерированного прекурсора с высокой удельной площадью поверхности, является обжиг стехиометрической смеси нанопорошка оксида алюминия и ацетилацетоната иттрия.



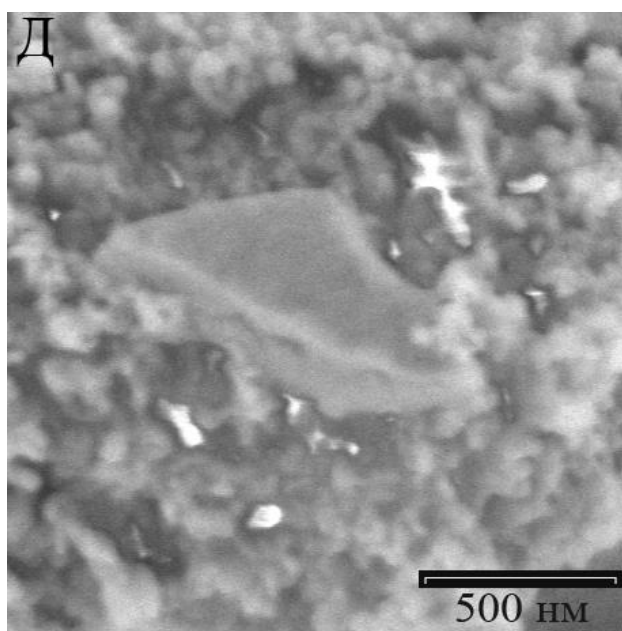


Рис. 5.1. Микрофотографии прекурсоров ИАГ:

А — П1, Б — П3, В — П5, Г — П7, Д — П8

#### 5.4. Выводы к Главе 5.

1. Разработаны способы предварительного синтеза наноразмерных прекурсоров иттрий-алюминиевого граната из органо-неорганических производных иттрия и алюминия. Показано, что большинство способов осуществления процесса приводит к образованию прекурсоров с высокой удельной площадью поверхности.

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие результаты:

1. На поверхности чистого и допированного редкоземельными элементами ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) 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  $\text{NO}$ . Прокаливание нанопорошков при  $T > 750$  °C на воздухе приводит к полному удалению этих групп. После охлаждения до комнатной температуры нанопорошки повторно сорбируют  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ .

2. При взаимодействии оксида иттрия с  $\text{CO}_2$  образуется карбонат иттрия.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не образует карбонатов при сорбции  $\text{CO}_2$  с водой из воздуха. Для нанопорошков оксидов иттрия и алюминия было измерено содержание углерода, адсорбированного с  $\text{CO}_2$ . Эта величина линейно зависит от удельной поверхности нанопорошка, и составляет порядка  $0.1 \text{ мг/м}^2$  – в случае оксида иттрия,  $0.02 \text{ мг/м}^2$  – в случае оксида алюминия.

3. 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 –  $|-60| \text{ мВ}$ .

4. 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  $\sim 24 \text{ мВ}$ .



5. Оптимальный интервал значений pH дисперсий для обеспечения наименьшей вязкости 10.5÷11.5. Наибольшее значение вязкости для стабилизированной водной 60 масс. %-ой дисперсии NDY не превышает 100 мПа·с, для 50 масс. %-ой дисперсии  $Al_2O_3$  - 90 мПа·с. Наибольшее значение вязкости для смеси порошков  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната также не превышает 80 мПа·с.

6. 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.

## ***Благодарности***

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность своему научному руководителю к.т.н. Иванову М. Г., а также д.ф.-м.н., профессору Сафронову А.П., коллегам из лаборатории импульсных процессов (ЛИП): зав. лаб. ЛИП, к.т.н. Бекетову И.В., к.ф.-м.н. Медведеву А.И. (рентгеновский анализ), к.х.н. Калининой Е.Г., с.н.с. Саматову О.М. (получение нанопорошков), м.н.с. Деминой Т.М. (проведение ТГ-ДСК анализа нанопорошков), к.ф.-м.н. Мурзакаеву А.М. и м.н.с. Тимошенконой О.Р. (электронная микроскопия) за всестороннюю помощь в работе. Автор также выражает благодарность Пузыреву И.С. (Институт органического синтеза им. И.Я. постовского УрО РАН) за помощь в проведении экспериментов, плодотворные обсуждения во время работы и конструктивные предложения.

Автор выражает свою благодарность м.н.с. Крутикову В.И. за веру и моральную поддержку в процессе подготовки диссертационной работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ( $Y_3Al_5O_{12}$ ) nanocrystalline ceramics—a new generation of solid state laser and optical materials / Lu J. [et al.]// J. All. Comp. - 2002. -V. 341., N 1-2. - P. 220-225.
2. Ikesue A. Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers / A. Ikesue // Opt. Mater. - 2002. - V. 19, N 1. - P. 183-187.
3. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers / A. Ikesue [et. al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – Vol. 78. – P. 1033 – 1040.
4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев - - М., 2005. – 416 с.
5. Characterization of nanocrystalline oxide powders prepared by CO<sub>2</sub> laser evaporation/ E. Müller [et al.] // KONA: Powd. and Part. – 1995. – N 13. – P. 79-88.
6. Production and characteristics of composite nanopowders using a fiber ytterbium laser / Yu. Kotov [et al.] // Tech. Phys. – 2011. - Vol. 56, N 5 - P. 652-655.
7. Fabrication of Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramics by pulsed compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders / A.S. Kaigorodov [et al.]// J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. -Vol.27. - P.1165-1169.
8. Добров С.В. Моделирование магнитно-импульсного прессования длинномерных изделий из порошков / С.В. Добров, В.В. Иванов // Журн. техн. физ. – Т.74, вып. 4. – 2007. – с. 35-41.
9. Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic laser / Lu J.[et al.] // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 40. – P. 1277-1279.
10. Стабилизация дисперсии нанопорошков оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, в изопропанол / И.С. Пузырев, А.С. Липилин, В.В. Иванов, Ю.Г. Ятлук // Коллоид. журн. – 2011. – Т. 73, № 1. – С. 83-89. [Stabilization of isopropanol dispersions of nanosized powders of yttrium oxide-stabilized zirconium dioxide / I.S. Puzyrev, A.S. Lipilin, V.V. Ivanov, Yu. G. Yatluk // Colloid J. – 2011. – Vol. 73, N 1. – P. 97-103].

11. Получение композиционных нанопорошков с помощью волоконного иттербиевого лазера и их характеристики/ 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)// Журн. техн. физ. – 2011. – Т. 81, № 5. – С. 65-68.

12. Krell A. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications / A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke // J. Eur. Ceram. Soc. -2009. – Vol. 29, N 2. – P. 207-221.

13. Bredol M. Preparation and characterization of nanodispersions of yttria, yttrium aluminium garnet and lutetium aluminium garnet / M. Bredol, J. Micior // J. Coll. Int. Sci. – 2013. - Vol. 402. – P. 27-33.

14. Li X. YAG ceramic processed by slip casting via aqueous slurries / X. Li, Q. Li //Ceram. Int. - 2008. – Vol. 34, N 2. – P. 397-401.

15. Jin L. Optimization of the rheological properties of yttria suspensions/ L. Jin, X. Mao, S. Wang, M. Dong // Ceram. Int. - 2009. – Vol. 35, N 2. – P. 925-927.

16. Yu X. Processing of aqueous SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspension with polyelectrolytes / X. Yu, P. Somasundaran // J. Coll. Interf. Sci. – 1996. - Vol. 177 – P. 283-287.

17. Effect of dispersants on the rheological properties and slip casting of concentrated alumina slurry / K.S. Chou, L.J. Lee // J. Am. Ceram. Soc. – 1989. – Vol.72. – P.1662–1667.

18. Sarraf H. Rheological behavior of concentrated alumina suspension: effect of electrosteric stabilization / H. Sarraf, J. Havrda // Ceram.- Sil. – 2007. – Vol. 51, N 3. – P.147-152.

19.Pat. N 5786287 United States, C03C 3/253, C03C 4/10. IR transmitting rare earth gallogermanate glassceramics / Shyam S. Bayya [et al.]. - N 751218; Filed Sept.: 15.11.96; Date of patent: 28.07.98.

20. Greskovich C. Polycrystalline ceramic lasers / C. Greskovich, Y. P. Chermoch.// J. Appl. Phys. – 1973. – Vol. 44, N 10. – P. 4599 – 4606.

21. Pat.3545987 United States, C04b 33/00. Transparent yttria-based ceramics and method for producing same / R.C. Andersson. -N 582755;Filed: 28.09.66; Date of patent: 08.12.70.

22. Лазерная керамика. 1. Методы получения / С.Г. Гаранин [и др.] // Оптический журнал. – 2010. – Т.77, № 9. – с. 52-68.
23. Passively mode-locked Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic laser with a GaAs-saturable absorber mirror / J. Kong [et al.] // Opt. Communic. - 2004. - Vol. 237, N 1-3. - P. 165 - 168.
24. Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics / R. Fedyk [et al.] // Optical Materials. - 2007. - Vol. 29, N 10. - P. 1252 – 1257.
25. Transparent polycrystalline neodymium doped' YAG: synthesis parameters, laser efficiency / Y. Rabinovitch [et al.] // Optical Materials.-2003. -Vol. 24, N 1-2. - P. 345 - 351.
26. Огнеупоры для космоса. Справочник / Пер. Я. А. Орловского – М., 1967. - 266 с.
27. Curtis C.E. Ceramic properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / C.E. Curtis // J. Am. Ceram. Soc. – 1957. -Vol. 40, N 8. - P. 274 - 278.
28. Marlowe M.O. Elasticity and internal friction of polycrystalline yttrium oxide / M.O. Marlowe, D.R. Wilder //J. Am.. Ceram. Soc. – 1965. - Vol. 48, N 5. - P. 227 - 233.
29. Furlong L. R. Sintering of yttrium oxide / L. R. Furlong, L. F. Dominguss //Amer. Ceram. Bull. – 1966. - Vol. 45, N 12. - P. 1051-1054.
30. Brisette L. A. Termomechanically deformed Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / L. A. Brisette, P. L. Burnett, R.M. Spriggs, T. Vasilos // J. Amer. Ceram. Soc. – 1966. - Vol. 49, N 3, P. 165-166.
31. Lefever R.A. Transparent yttrium oxide ceramics / R.A. Lefever, J. Matsko // Mater. Res. Bull. – 1967. - Vol. 2, N 9. - P. 865-869.
32. Jorgensen P.J. Grain-boundary segregation and final-stage sintering of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / P.J. Jorgensen, R.C. Anderson / J. Amer. Ceram. Soc. – 1967 - Vol.50, N 11. - P.553-558.
33. Pat.3640887 United States, C09k 3/00, C04b 33/00. Transparent zirconia-, hafnia-, and thoria-rare earth ceramics / R.C. Andersson; Filed: 06.04.70; Date of patent: 08.02.72.

34. Greskovich C. Improved polycrystalline ceramic lasers / C. Greskovich, J.P. Chernoch // J. Appl. Phys. - 1974. – Vol. 45, N 10. – P. 4495 – 4502.
35. G. de With. Translucent  $Y_3Al_5O_{12}$  ceramics / G. de With, H. J. A. van Dijk // Mat. Res. Bull. – 1984. – Vol. 19, N 12. – P. 1669 - 1674.
36. Induced emission cross section of Nd: $Y_3Al_5O_{12}$  ceramics / M. Sekita [et. al.] // J. Appl. Phys. -1990. – Vol. 67,N 1. – P. 453 – 458.
37. Ikesue A. Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by solid-state reaction method / A. Ikesue, A. Furusato, and K. Kamata // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. -Vol. 78, N 1. – P. 225–228.
38. Control of the thermal lensing effect with different pump light distributions / J. Song [et. al.] // Appl. Optics – 1997. – Vol.36, N 30. - P. 8051 - 8055.
39. Huisman W. Alumina of high reliability by centrifugal casting/ W. Huisman, T. Chartier, L.J. Gauckler //J. Eur. Ceram. Soc. – 1995. – Vol. 15, N 9. – P. 811 - 821.
40. Матренин С.В. Техническая керамика: учебное пособие / С. В. Матренин, А.И. Слосман– Т., 2004. -75 с.
41. Хасанов О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева. – Т., 2008. -212 с.
42. Урьев Н.Б. Высококонтрированные дисперсные системы / Н.Б. Урьев – М., 1980. – 320 с.
43. Михайлов М.Д. Современные проблемы материаловедения. Нанокompозитные материалы: учебное пособие / М.Д. Михайлов. – СПб., 2010. – 208 с.
44. Mouzon J. Synthesis of  $Yb:Y_2O_3$  nanoparticles and fabrication of transparent polycrystalline yttria ceramics / PhD Thesis. Luleå University of Technology. Department of Applied Physics and Mechanical Engineering. Division of Engineering Materials. - 2006. - 173 p. – ISSN: 1402-1757.
45. Зимон А.Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон - М., 2007. – 344 с.
46. Lange F.F. Sinterability of Agglomerated Powders / F.F. Lange // J. Am. Ceram. Soc. - 1984. - Vol. 67. -P. 83–89.

47. Barsoum M.W. Fundamentals of Ceramics / Bristol&Philadelphia: IOP Publish. Ltd. - 2003. – Vol. 13, N 2. – P. 603-605.
48. High-resolution optical spectroscopy of Nd:YAG: a test for structural and distribution models / V. Lupei [et al.] // Phys. Rev. B. - 1995. - V. 51. - P. 8–17.
49. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO<sub>2</sub> лазером / Ю.А. Котов [и др.] // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72, № 11. – С.76-82.
50. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг-М., 1984.- 306 с.
51. Трепнел Б. Хемосорбция / Б. Трепнел - М., 1958. - 327 с.
52. Киселев А.В. Инфракрасные спектры и термодинамические свойства воды, адсорбированной на гидратированной поверхности кремнеземов / А.В. Киселев, В.И. Лыгин // Колл. журн. - 1961. - Т. 23, № 2. - С. 157-162.
53. Поздняков Д.В. Исследование хемосорбции окиси и двуокиси азота на окислах металлов методом ИК-спектроскопии / Д.В. Поздняков, В.Н. Филимонов // Кинетика и катализ. – 1973. – Т. 14, вып. 3. – С. 760-766.
54. Mechanism and Kinetics of the Reactions of NO<sub>2</sub> or HNO<sub>3</sub> with Alumina as a Mineral Dust Model Compound / C. Börensén [et al.] // J. Phys. Chem. A. – 2000. -Vol. 104, N 21. –P. 5036-5045.
55. Goodman A.L. Heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> on NaCl and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles/ A.L. Goodman, T.M. Miller, V.H. Grassian // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1998. Vol. 16, N 4. – P. 2585-2590.
56. Underwood G.M. Transmission FT-IR and Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of Gaseous Nitrogen Dioxide on Mineral Oxide Particles /G.M. Underwood, T.M. Miller, V.H. Grassian // J. Phys. Chem. A. – 1999. – Vol. 103, N 31. – P. 6184-6190.
57. Goodman A.L. Spectroscopic Study of Nitric Acid and Water Adsorption on Oxide Particles: Enhanced Nitric Acid Uptake Kinetics in the Presence of Adsorbed Water /A.L. Goodman, E.T. Bernard, V.H. Grassian // J. Phys. Chem. A. – 2001. – Vol. 105, N 26. – P. 6443-6457.

58. Киселев А.В. Применение инфракрасной спектроскопии для исследования строения поверхностных химических соединений и адсорбции / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. // Успехи химии. - 1962. - Т. 31, вып. 3. - С. 351-384.
59. Третьяков Ю.Д. Химия и технология твердофазных материалов / Ю.Д. Третьяков, Х. Лепис. - М., 1985. - 256 с.
60. Шевченко В.Я. Техническая керамика / В.Я. Шевченко, С.М. Баринов. - М., 1993. - 187 с.
61. Mouzon J. Comparison between slip-casting and uniaxial pressing for the fabrication of translucent yttria ceramics / J. Mouzon, E. Glowacki, M. Oden // J. Mater. Sci. – 2008. – Vol. 43. – P. 2849-2856.
62. Ikegami T. Fabrication of transparent yttria ceramics by the low-temperature synthesis of yttrium hydroxide / T. Ikegami, J. Li, T. Mori // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. - Vol. 85, N 7. – P. 1725-1729.
63. Greskovich C. Fabrication of transparent ThO<sub>2</sub>-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / C. Greskovich, Woods K.N. // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1973. – Vol. 52. – P. 473-478.
64. Saito N. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature Using Carbonate-Derived Powder / N. Saito, S.- I. Matsuda, T. Ikegami // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 81., N 8 – P. 2023-2028.
65. Кайнарский И.С. Процессы технологии огнеупоров / И.С. Кайнарский. – М.: Металлургия, 1969. – 350 с.
66. Глазов В.М. Основы физической химии: Учеб. пособие для вузов / В.М. Глазов. – М.: Высш. школа, 1981. – 456 с.
67. Попильский Р. Я. Прессование порошковых керамических масс / Р. Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
68. Karel M. Effect of sintering schedule on grain size of oxide ceramics / M. Karel, S. Sarka. // J. Mater. Sci. – 2005. – Т. 40, № 21. – С. 5581-5589.
69. Методы формования дисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е. В. Дудник [и др.] // Порошковая металлургия. – 1993. – №8. – С. 16-23.
70. Злобин Г.П. Формирование изделий из порошков твёрдых сплавов / Г.П. Злобин – М., 1980. – 224 с.



71. Kim H.G. Near-Net-Shape Forming of Ceramic Powder Under Cold Combination Pressing and Pressureless Sintering / H.G. Kim, H.M. Lee, K.T. Kim // J. Eng. Mater. Tech. – 2001. – Vol.123. – P. 221 – 228.

72. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов: научное издание / И. М. Вассерман. - Л., 1980. - 207 с.

73. Добровольский А.Г. Шликерное литье / А.Г. Добровольский. – М., 1977. – 240 с.

74. Галахов В.А. Влияние давления формования на спекаемость субмикронных порошков тетрагонального диоксида циркония / В.А. Галахов, С.В. Куцев, В.А. Крючков // Огнеупоры. – 1993. -№ 2. -С. 5 – 11.

75. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. - 1996. - №2. - С. 9-18.

76. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М., 1964. – 574 с.

77. Пивинский Ю.Е. / Ю.Е. Пивинский// Стекло и керамика. – 1971. - №6. – С. 34-37.

78. Шищенко Р.И. Гидравлика глинистых растворов / Р.И. Шищенко. – Баку: Азнефтеиздат, 1951. – 136 с.

79. Пивинский Ю.Е. Кварцевая керамика / Ю.Е. Пивинский, А.Г. Ромашин – М., 1974. – 264 с.

80. Костин А.С. К вопросу о механизме агрегации наночастиц диоксида титана / А.С. Костин, Э.М. Кольцова // Фунд. исследования. – 2012. - №6. – С. 647 – 651.

81. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М., 1989. – 462 с.

82. Дерягин Б.В. Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект) / Б.В. Дерягин // Успехи химии. – 1979. - Т. 48, вып. 4. – С. 675 – 721.

83. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б.В. Дерягин. – М., 1986. – 206 с.
84. Зонтаг Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зонтаг, К. Штрэнге-Л., 1973. – 152 с.
85. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л., 1984. – 368 с.
86. Ottewill R. H. Stability of monodisperse polystyrene latex dispersions of various size / R. H. Ottewill, J. Shaw // *Discuss Faraday Soc.* - 1966. - Vol. 42. -P. 154 - 163.
87. Галинкер И.С. Физическая и коллоидная химия / И.С. Галинкер, П.И. Медведев. – М., 1972. – 298 с.
88. Hydration Process of Rare-Earth Sesquioxides Having Different Crystal Structures / M. Nagao [et al.] // *Langmuir*. – 2003. – Vol. 19, N 22. – P.9203-9209.
89. Агрегативная устойчивость водных дисперсий оксида иттрия / Б.В. Еременко [и др.] / *Коллоидный журнал*. – 2000. – Т. 62, №1. – С.58-64.
90. Role of particle dissolution in the stability of binary yttria-silica colloidal suspensions / M.Yasrebi [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1996. – Vol. 79, N 5. – P. 1223-1227.
91. Colloidal stability of Zirconia-doped yttria–silica binary aqueous suspensions / Yasrebi M. [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – Vol. 80, N 6. – P. 1615-1618.
92. Millan A.J. Aging behavior of alumina casting slip / A.J. Millan, C.A. Gutierrez, M.I. Nieto, R. Moreno // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 2000. – Vol. 79. – P. 64-68.
93. Lewis J. A. Colloidal processing of ceramics / J. A.Lewis // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 83, N 10. – P. 2342 - 2360 .
94. Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Неппер. – М., 1986. – 487 с.
95. Mei S. Effect of dispersant concentration on slip casting of cordierite-based glass ceramics / S. Mei, J. Yang, J. M. F. Ferreira // *J. Coll. Int. Sci.* – 2001. – Vol. 241. – P. 417-421.

96. Письменко В.Т. Дисперсные системы. Ч. 1. Молекулярно-дисперсные системы: Учебное пособие / В.Т. Письменко. – У., 2003. – 98 с.

97. Каллига Г.П. Литье циркониевых огнеупорных изделий / Г.П. Каллига – М., 1964. – 67 с.

98. Briscoe B. J. Stabilizing zirconia aqueous suspensions using commercial polyvalent electrolyte solutions / B. J. Briscoe, A. U. Khan, P.F. Luckham // J. Eur. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 18, N 14. – P. 2169 - 2173.

99. Tar G. Influence of the stabilizing mechanism and solid loading on slip casting of alumina / G. Tar, J. M. F. Ferreira, O. Lyckfeldt // J. Eur. Ceram. Soc. – 1998. – Vol. 18, N 5. – P. 479 – 486.

100. Selection of dispersants for high-alumina zero-cement refractory castables / A. R. Studart [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – Vol. 23, N 7. – P. 997 - 1004.

101. Mei S. Comparison of dispersants performance in slip casting of cordierite-based glass-ceramics / S. Mei, J. Yang, J.M.F. Ferreira // Ceramic Int. – 2003. – Vol. 29, N 7. – P. 785 - 791.

102. Jiang L. Effect of Tiron adsorption on the colloidal stability of nanosized alumina suspension/ L. Jiang, L. Gao // Mater. Chem. and Phys. – 2003. – Vol. 80, N 1. – P. 157 - 161.

103. Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions / T. Fengqiu [et al.] // Ceramic Int. – 2000. – Vol. 26, N 1. – P. 93 - 97.

104. Cesarano III J. Stability of aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions with Poly(methacrylic acid) polyelectrolyte / III J. Cesarano, I. A. Aksay, A. Bleier // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. - Vol. 71, N 4. – P. 250 - 255.

105. Gelling of alumina suspensions using alginic acid salt and hydroxyl aluminium diacetate / A. R. Studart [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 85, N 11. – P. 2711 - 2718.

106. Pettersson A. Electrosteric stabilization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and 3Y-ZrO<sub>2</sub> suspensions: effect of dissociation and type of polyelectrolyte/ A. Pettersson, G. Marino // J. Coll. Int. Sci. – 2000. Vol. 228, N 1. – P. 73 - 81.

107. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 1. / Р. Айлер. - М., 1982. - 416 с.

108. Shi J. Steric stabilization [Электронный ресурс] – URL: [http://www.matsceng.ohio-state.edu/ims/LR\\_Stericstabilization](http://www.matsceng.ohio-state.edu/ims/LR_Stericstabilization) (pdf)
109. Huisman W. Centrifugal casting of Zirconia (TZP) / W. Huisman, T. Graule, L. J. Gauckler // J. Eur. Ceram. Soc. – 1994. – Vol. 18, N 1. – P. 33 - 39.
110. Processing of aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> and SiC suspensions with polyelectrolytes/ S. Baklouti [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 1997. – Vol. 17, N 12. – P. 1387 - 1392.
111. Cesarano III J. Processing of highly concentrated aqueous  $\alpha$ -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes / III J. Cesarano, I. A. Aksay // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – Vol. 71, N 12. – P. 1062 - 1067.
112. Yasrebi M. Colloidal Stability of Zirconia-Doped Ytria–Silica Binary Aqueous Suspensions/ M. Yasrebi, Mark E. Springgate, D. G. Nikolas // J. Am. Ceram. Soc. - 1997. - Vol. 80, N 6. – P. 1615–1618.
113. Yasrebi M. The role of particles dissolution in the stability of binary yttria-silica colloidal suspensions/ M. Yasrebi, M. Ziomek-Moroz, W. Kemp, D. H. Sturgis // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. - Vol. 79, N 5. – P. 1213-1227.
114. Pat. N 5407001 United States, B22C 1/06, B22C 9/04. Ytria-zirconia slurries and mold facecoats for casting reactive metals/ M. Yasrebi [et al.]. - N 751218; Filed Sept.: 08.07.93; Date of patent: 18.04.95.
115. Aparicio M. Colloidal stability and sintering of yttria-silica and yttria-silica-alumina aqueous suspensions/ M. Aparicio, R. Moreno, A. Duran // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 19, N 9. – P. 1717 - 1724.
116. Применение мощного импульсно-периодического CO<sub>2</sub>-лазера с высоким КПД для получения наноразмерных порошков / В.В. Осипов [и др.] //Известия АН. Серия физическая. 1999. - Т. 63, № 10. – С. 1968-1971.
117. Effect of dispersant on chain formation capability of TiO<sub>2</sub> nanoparticles under low frequency electric fields for NO<sub>2</sub> gas sensing applications / J. Esmailzadeh [et al.] //J. Eur. Ceram. Soc., - 2014. – Vol. 34. -P. 1201-1208.

118. Vertical convective co assembly of refractory YSZ inverse opals from crystalline nanoparticles / R. Kubrin [et al.] // ACS Appl. Mater. Interf. -2013. – Vol.5, N 24. – P. 13146-13152.

119. Effect of polyvinyl pyrrolidone additions on the rheology of aqueous, highly loaded alumina suspensions / M. Acosta [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – Vol. 96, N 5. – P. 1372-1382.

120. Processing and spark plasma sintering of zirconia/titanium cermets / E. Fernandez-Garcia [et al.] // Ceram. Int. – 2013. – Vol. 39, N 6. – P.6931-6936.

121. Optimisation of performance of dispersants in aqueous Ti slips / Q. Xu [et al.] // Key Engineering Materials. – 2012. –Vol.520. – P.330-334.

122. A novel colloidal processing route to alumina ceramics /I. Ganesh [et al.]// Ceram. Int. – 2010. – Vol. 36, N 4. – P.1357-1364.

123. Sarraf H. Fine-crained  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  composites by optimization of the processing parameters/ H. Sarraf, R. Herbig, M. Maryška // Scripta Materialia. -2008. – Vol. 59, N 2. – P. 155-158.

124. Garrido L.B. Effect of an excess of polyelectrolyte on viscoelastic properties of suspensions of alumina and zircon mixtures / L.B. Garrido, A.N. Califano /Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – Vol. 302, N 1-3. – P. 24-30.

125. Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64 / S. P. Rao, S. S. Tripathy, A. M. Raichur // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – Vol. 302, N 1-3. – P.553-558.

126. Dakskobler A. Short-range repulsive potential developed by the addition of Mg (II) ions to aqueous alumina slurries /A. Dakskobler, K. Kočevar, T. Kosmač //J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 21, N 13. – P. 2361-2368.

127. Грег С. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. Пер. с англ. 2-е изд. / С. Грег, К. Синг. – М.:Мир, 1984. – 306 с.

128. Apostolescu N. Study on the mechanism of the reaction of  $\text{NO}_2$  with aluminium oxide / N. Apostolescu, T. Shröder, S. Kureti // Appl. Cat. B: Environmental. – 2004. – Vol. 51, N 1. – P.43-50.

129. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Оптика. Т. 4 / Д.В. Сивухин – М.: Наука, 1980. – 752 с.
130. Каминский А.А. Лазерные кристаллы / А.А. Каминский. - М.: Наука, 1975. -256 с.
131. Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом / А.П. Сафронов [и др.] // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 12. – С. 2319-2324.
132. N.D. Parkyns, in: J.E. Hightower (Ed.). - Catalysis. – 1993. - Vol. 1. - 255 p.
133. Алексеев А. В. Инфракрасные спектры окиси азота адсорбированной на синтетических цеолитах /А. В. Алексеев, В. Н. Филимонов, А. Н. Теренин // Докл. АН СССР. – 1962. - Т. 147, № 6. – С. 1392-1395.
134. Hermann Von M. Austausch von Hydroxidionen gegen Fluoridionen / Von M. Hermann, U. Kaluza, H.P. Boehm // Z. Anorg. Allg. Chem. –1970. - Vol. 372 – P. 308-313.
135. Gerlach T. An FTIR study on the mechanism of the reaction between nitrogen dioxide and propene over acidic mordenites /T. Gerlach, F.W. Schütze, M. Bärns // J. Catal. – 1999. – Vol. 185. – P. 131-137.
136. Власов В.А. Изучение процессов десорбции газов из дисперсных порошков неорганических материалов масс-спектрометрическим методом / В.А. Власов, Д.В. Савостиков //Изв. Томск. политех. универ-та. - 2003. - Т. 306. № 2. - С. 75-77.
137. Metastable states of laser synthesized oxide nanoparticles / M. G. Ivanov [et al.] // J. of All. Comp. – 2009. – Vol. 483, N 1-2. – P. 503-506.
138. Specific adsorption behavior of water on a  $Y_2O_3$  surface / Y. Kuroda [et al.] // Langmuir. – 2000. – Vol. 16. – P. 6937-6947.
139. Optimization of dispersing agents for preparing YAG transparent ceramics/B.A. Xuewei [et al] //J. Rare Earths. -2013. - Vol. 31, N 5. - P. 507-511.
140. Traina Christopher A. Surface modification of  $Y_2O_3$  nanoparticles/ Christopher A.Traina, J. Schwartz//Langmuir – 2007. - V.23. – Is. 18. – P. 9158-9161.

141. Водорастворимые связующие вещества в технологии порошковых ферритовых материалов / В.Н. Анциферов [и др.] - Пермь: ПГТУ, 1996. – 189 с.

142. Урьев Н.Б. Текучесть суспензий и порошков / Н.Б. Урьев, А.А. Потанин – М.: Химия, 1992, с.256.

143. J. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Misawa, M. Prabhu, J. Xu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, A. Kudryashov, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3586–3588.

144. Каминский А.А. Микротвердость и вязкость разрушения лазерных  $Y_2O_3$  и  $Y_3Al_5O_{12}$  нанокристаллических керамик / А.А. Каминский, М.Ш. Акчурин, Р.В. Гайнутдинов // Кристаллография. – 2005. – Т. 50, № 5. – С. 935–939.

145. Jing C. Preparation and characterization of cerium doped YAG nanoparticles / C. Jing // Thesis Master of Science. Athens, Georgia (USA). – 2002. – P. 1–49.

146. Patent WO2005100281 (A1) France. Preparation of transparent ceramics of YAG dope by lanthanides / Y. Rabinovitch, F. Karolak, C. Bogicevic. -Filed Sept.: 06.04.05; Date of patent: 27.10.05.

147. Sim S.M. Phase Formation in Yttrium Aluminum Garnet Powders Synthesized by Chemical Methods / S. M. Sim, K. A. Keller, T. I. Mah // J. Mater. Sci. – 2000. – Vol. 35. – No. 3. – P. 713–717.

148. Глушкова В.Б. Взаимодействие оксидов иттрия и алюминия / В.Б. Глушкова, О.Н. Егорова, В.А. Кржижановская // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19. – № 1. – С. 95–99.

149. Aqueous sol-gel synthesis route for the preparation of YAG: Evaluation of Sol-Gel process by mathematical regression model / A. Katelnikovas [et al.] // J. Sol-Gel Sci. Techn. – 2007. – Vol. 41. – P. 193–201.

150. Kakade M.B. Yttrium aluminum garnet powders by nitrate decomposition and nitrate — urea solution combustion reactions — a comparative study / M.B. Kakade, S. Ramanathan, P.V. Ravindran // J. Alloys Comp. – 2003. – Vol. 350. – P. 123–129.

151. Милль Б.В. Гидротермальный метод получения иттрий-алюминиевого граната / Б.В. Милль // Кристаллография. – 1967. – Т. 12. – С. 158.

152. Inoue M. Glycothermal synthesis of metal oxides / M. Inoue // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. 1291–1303.

153. Han K.R. A Simple Way to Synthesize Yttrium Aluminum Garnet by Dissolving Yttria Powder in Alumina Sol / K.R. Han, H.J. Koo, C.S. Lim // J. Amer. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82. – Issue 6. – P. 1598–1600.

154. Зиновьев С.Ю. Особенности твердофазного синтеза скандийсодержащих алюминиевых и галлиевых гранатов р.з.э. (Y) / С.Ю. Зиновьев, В.А. Кржижановская, В.Б. Глушкова // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. - 1989. - Т. 25. - С. 808-812.

155. Нейман А.Я. Условия и макромеханизм твердофазного синтеза алюминатов иттрия / А.Я. Нейман, Е.В. Ткаченко, Л.А. Квичко, Л.А. Коток // Журн. неорган. химии. – Т.25, вып. №.9 – 1980. – с.2340-2344.

156. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. - СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. - 998 с.

157. 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.



## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЯМР	- ядерно-магнитный резонанс
СЭМ	- сканирующая электронная микроскопия
ИК-Фурье спектроскопия	- Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
БЭТ	- метод математического описания физической адсорбции, предложенный Брунауэром, Эмметом и Тейлором
ИАГ	- иттрий-алюминиевый гранат
ПАК	- полиакриловая кислота
ПМАК	- полиметакриловая кислота
ЭПАК	- этерифицированная полиакриловая кислота
ПАВ	- поверхностно-активное вещество
ДЭС	- двойной электрический слой
ММ	- молекулярная масса
ТГА	- термогравиметрический анализ
ДСК	- дифференциальная сканирующая калориметрия
ДРС	- динамическое рассеяние света
$\zeta$ -потенциал	- дзета-потенциал
NDY (Nd <sup>3+</sup> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	- оксид иттрия, допированный неодимом
YSZ ( <u>yttria-stabilized zirconia</u> )	- оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия
PEI	- полиэтиленимин
$f(D)$	- функция распределения частиц по размерам
D	- диаметр частицы
D*	- средний геометрический или медианный диаметр частицы
$\sigma$	- среднеквадратическое отклонение
$n_i$	- число частиц в $i$ -ом интервале размеров
$D_i$	- диаметр частицы $i$ -ого интервала размеров
$\overline{D_i}$	- среднее арифметическое выборки значений диаметров частиц
$\cos \theta$	- смачиваемость твердого тела жидкостью
$\sigma_{1,3}$	- поверхностное натяжение на границе твердое тело–жидкость
$\sigma_{1,2}$	- поверхностное натяжение на границе жидкость–воздух
$\sigma_{2,3}$	- поверхностное натяжение на границе твердое тело–воздух
$\eta$	- динамическая вязкость
$f$	- сила внутреннего трения ламинарно движущихся слоев при градиенте скорости $\frac{dv}{dx}$
$dv$	- изменение скорости течения от слоя к слою

$dx$	- расстояние между слоями жидкости
$P_{kl}$	- статистический предел текучести дисперсии
$\tau$	- касательные напряжения, возникающие под влиянием сил тяжести на поверхности частицы в дисперсии
$d_m$	- максимальный диаметр частиц в дисперсии
$\rho_1$	- плотность частицы
$\rho_2$	- плотность дисперсии
$k$	- коэффициент формы, зависящий от кривизны обтекающих частицы струй жидкости
$\pi(h)$	- величина расклинивающего давления
$P_o$	- давление в объеме жидкости
$P$	- давление в зазоре между телами
$\pi_m(h)$	- силы межмолекулярного притяжения или силы Ван-дер-Ваальса
$\pi_\varepsilon(h)$	- силы электростатического отталкивания
$A$	- константа межмолекулярного взаимодействия, или константа Гамакера
$c$	- концентрация электролита
$\lambda$	- толщина диффузионного слоя
$n_m$	- емкость монослоя
$S_{\text{ВЕТ}}$	- удельная поверхность нанопорошка
$s_m$	- средняя площадь, занимаемая молекулой адсорбата в заполненном монослое
$N_A$	- число Авогадро
$M$	- молекулярная масса газа
$x_m$	- емкость монослоя в граммах на 1г нанопорошка
$p$	- давление азота
$p_0$	- давление насыщенных паров
$x$	- масса газа, адсорбированного при относительном давлении $p/p_0$
$x_m$	- масса адсорбированного вещества, образующего монослой
$C$	- константа БЭТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое
$G(\tau)$	- временная автокорреляционная функция
$I(t)$	- интенсивность рассеяния света в момент $t$
$I(t-\tau)$	- интенсивность рассеяния света спустя время $\tau$
$t_m$	- время накопления корреляционной функции
$c(\vec{r}, t)$	- концентрация частиц
$D$	- коэффициент диффузии частиц
$a, b$	- экспериментальные константы
$t_c$	- время корреляции
$q$	- волновой вектор флуктуаций концентрации
$\lambda$	- длина волны лазерного света

$\theta$	- угол рассеяния
$n$	- показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы
$k_B$	- константа Больцмана
$T$	- абсолютная температура
$A$	- оптическая плотность
$I_t$	- интенсивность прошедшего света
$I_0$	- интенсивность падающего света
$\varepsilon$	- коэффициент экстинкции, характеризующий поглощающую способность среды
$c$	- концентрация наночастиц в водной среде
$l$	- длина оптического пути