

Сучасні методи синтезу нанокристалічних порошків алюмокобальтової шпінелі

В. В. Цукренко

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: tsukrenko@ipms.kiev.ua

Проаналізовано сучасні методи синтезу нанокристалічного порошку алюмокобальтової шпінелі $CoAl_2O_4$ з метою подальшого використання її для забарвлення композитів у системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$. Встановлено вплив вихідних речовин та режимів термічної обробки на колір та властивості порошків $CoAl_2O_4$. Сучасні методи синтезу дозволяють отримати нанокристалічний порошок алюмокобальтової шпінелі з зеленим чи синім забарвленням з широким розподілом первинних частинок за розміром при різних температурах. Остаточний вибір методу синтезу $CoAl_2O_4$ визначається конкретними умовами застосування необхідних матеріалів.

Ключові слова: алюмокобальтова шпінель, нанокристалічний порошок, синтез.

Для створення біоінертних імплантатів з регулярною мікроструктурою необхідні стабільні керамічні матеріали з високими показниками міцності при вигині $\sigma_{виг}$ та критичного коефіцієнта в'язкості руйнування K_{1c} . Сьогодні основним використанням кераміки на основі T-ZrO₂ (тетрагонального твердого розчину на основі ZrO₂) у медицині є ендопротези кульшового суглобу (головки шийки стегна) [1, 2] та стоматологічні імплантати [3, 4].

Розвиток досліджень направлено на створення не тільки білих, але і забарвлених біоінертних імплантатів для підвищення контрастності імплантатів на фоні операційного поля. Для забарвлення використовують сполуки перехідних (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Fe) та рідкоземельних елементів (Ce, Nd, Pr). При утворенні твердих розчинів та сполук оксиду кобальту з оксидами вказаних металів отримують вироби синього, зеленого, рожевого та інших кольорів. Забарвлення досягають диспергуванням частинок барвника в матриці композита [5].

При виробництві кераміки для забарвлення матеріалів у синій колір широко застосовують $CoAl_2O_4$ ("тенарову синь") [6]. Наші дослідження показали перспективність створення біоінертних імплантатів на основі композитів у системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-CoO-Al_2O_3$. Загальні закономірності зміни фізико-хімічних властивостей нанокристалічних порошків різного складу в зазначеній системі відкривають шлях до створення дрібнозернистих матеріалів з необхідним комплексом властивостей при досить низькій (1300 °C) температурі спікання. При постійному хімічному складі матеріалів варіювання умов синтезу вихідних порошків, методів їх формування та термічної обробки приводить до отримання композитів з різною мікроструктурою і, отже, властивостями [7, 8].

Введення невеликої кількості оксиду кобальту до матриці складу $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ дозволяє не тільки отримати забарвлення

композитів у блакитний колір, який зберігається при високих температурах, але й знизити температуру спікання матеріалів у вказаній системі [9]. Теоретично можна припустити, що додавання CoO не буде впливати на біоінертність імплантатів у системі $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, оскільки металевий кобальт є складовою частиною сплаву CoCrMo , який використовують для створення імплантатів [10—12].

Традиційним методом одержання алюмокобальтової шпінелі є твердофазний синтез при високих ($T \geq 1300$ °C) температурах. Високі температури твердофазного синтезу сприяють отриманню грубозернистого порошку алюмокобальтової шпінелі з низькою площею питомої поверхні та неоднорідним розподілом частинок за розмірами [13]. Крім того, за рахунок хімічних перетворень в процесі синтезу при високих температурах досить складно отримати алюмокобальтову шпінель з наперед заданою стехіометрією.

Припускають, що зі зменшенням розміру частинок прискорюється швидкість розчинення пігменту у керамічній матриці та, відповідно, збільшується ефективність забарвлення [6]. Нанокристалічні керамічні пігменти завдяки високій площі питомої поверхні мають більш високу поверхню покриття, більшу кількість точок відбиття і, відповідно, краще розсіювання. В композиційних фарбах, наприклад, зменшення розміру частинок барвника забезпечує рівномірне диспергування шляхом гомогенного змішування зі сполучною речовиною, що підвищує механічну міцність фарби після сушки.

З розвитком нових ефективних методів синтезу нанокристалічних порошоків стає можливим синтез алюмокобальтової шпінелі з покращеними та наперед заданими фізико-хімічними властивостями. В літературних джерелах за останні десять років все частіше з'являються роботи, в яких, застосовуючи сучасні методи, отримують нанокристалічний порошок алюмокобальтової шпінелі при температурах нижчих температури твердофазного синтезу.

Мета цієї роботи — проаналізувати літературні дані по методам синтезу нанокристалічного порошку алюмокобальтової шпінелі для подальшого використання CoAl_2O_4 для забарвлення композитів у системі $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CoO}$.

Найбільша кількість робіт присвячена властивостям нанокристалічних порошоків CoAl_2O_4 , отриманих методами розплаву солей [14, 15], горіння [16—21], золь-гель технологією [22—29] та гідротермальним синтезом [30—32]. Вказані методи дозволяють одержувати алюмокобальтову шпінель при температурах значно нижчих у порівнянні з процесом твердофазного синтезу.

В роботі [14] порівняно два методи отримання CoAl_2O_4 — твердофазний синтез (Solid-state reactions) та метод розплаву солей (Molten salts method). Встановлено, що в процесі твердофазного синтезу при температурах 800, 1000 та 1200 °C чиста алюмокобальтова шпінель не утворилась, а була присутня лише як другорядна фаза. Крім того, одержана CoAl_2O_4 характеризувалась суттєвою неоднорідністю хімічного складу: при використанні у якості вихідних речовин суміші оксидів (Co_3O_4 та Al_2O_3) молярне співвідношення $\text{Al} : \text{Co}$ змінювалось від 1,1 до 4,3, а суміші хлоридів ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — від 0,8 до 4,0.

При застосуванні розплавленого середовища $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$ з суміші хлоридів кобальту та алюмінію при температурі $450\text{ }^\circ\text{C}$ за 2 год утворилась високореакційноздатна суміш кристалічного оксиду кобальту (Co_3O_4) і аморфного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Початок формування CoAl_2O_4 спостерігали після термічної обробки при температурі $800\text{ }^\circ\text{C}$. Після термічної обробки при температурі $1200\text{ }^\circ\text{C}$ алюмокобальтова шпінель була присутня вже як основна фаза з молярним співвідношенням $\text{Al} : \text{Co} = 1,99$. Розмір первинних частинок CoAl_2O_4 змінювався від 20 до 40 нм [14].

Нанокристалічні порошки CoAl_2O_4 з однорідним хімічним складом отримано за реакцією розкладу суміші твердої солі LiAlO_2 та розплаву солі KCoCl_3 при температурі $500\text{ }^\circ\text{C}$ (витримка 12 год). У цьому випадку мольне співвідношення $\text{Al} : \text{Co}$ також наближалось до 2 ($1,99 \pm 2$). Після термічної обробки при температурах 1000 та $1200\text{ }^\circ\text{C}$ одержано агломерований порошок CoAl_2O_4 : первинні частинки розміром 20—50 нм зібрані у агломерати розміром 10—100 мкм [15].

Таким чином, при використанні методу розплаву солей однофазну алюмокобальтову шпінель отримують при температурі $1200\text{ }^\circ\text{C}$, що на $100\text{ }^\circ\text{C}$ нижче температури утворення CoAl_2O_4 при твердофазному синтезі.

Фізико-хімічні властивості нанокристалічних порошків CoAl_2O_4 , синтезованих горінням, залежать від молярного вмісту кобальту у вихідних речовинах [16] та виду пального: гліцину [16, 17], яєчного білку (овальбуміну) [18], лимонної кислоти [19], маленової кислоти [20], глюконату [21].

Термічним розкладом комплексних сполук, отриманих з солей нітратів металів та гліцину, синтезували нанокристалічні порошки шпінелі $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0,5; 0,8; 1; 1,5; 2$) наступних складів: $\text{Co}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_4$, $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_{0,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_4$, $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}\text{AlO}_4$, $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_{1,18}\text{Al}_{0,82}\text{O}_4$ і $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$. Встановлено, що при збільшенні вмісту Co у вихідних речовинах піролітичний процес інтенсифікується, а ступінь кристалічності порошку підвищується. Шпінель CoAl_2O_4 яскраво-синього кольору отримано лише після термічної обробки зразку із співвідношенням $\text{Co} : \text{Al} = 0,5$ при температурах $\geq 800\text{ }^\circ\text{C}$. Розмір кристалітів після відпалу при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (витримка 2 год) складав 31 нм. При синтезі шпінелі з вихідних речовин з іншим співвідношенням $\text{Co} : \text{Al}$ зміни кольору порошків не спостерігали. У порівнянні з шпінелями $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ чорного кольору у шпінелі $\text{Co}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ яскраво-синього кольору автори роботи [16] відзначають унікальні результати рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектронетрії, що суттєво залежать від температури термічної обробки та співвідношення $\text{Co} : \text{Al}$ у вихідних речовинах. Дані дослідження показали можливість суттєвого зниження температури обробки, необхідної для формування шпінелі $\text{Co}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$ яскраво-синього кольору, у порівнянні з методом твердофазного синтезу [16].

Шпінель з молярним співвідношенням $\text{Co} : \text{Al} = 0,50$ синтезовано горінням з нітратів кобальту та алюмінію при використанні у якості пального гліцину. Колір алюмокобальтової шпінелі суттєво залежав від температури термічної обробки. При температурі $600\text{ }^\circ\text{C}$ утворилася так звана "обернена" шпінель зеленого кольору. Шпінель синього кольору утворилася лише після термічної обробки при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Найкращим забарвленням характеризувався порошок після відпалу при $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Розмір первинних частинок одержаного порошку CoAl_2O_4 становив 50—70 нм, а вміст аморфної фази не перевищував 2% [17].

Якщо у якості пального використовувати яєчний білок (овальбумін), то однофазна нанокристалічна шпінель CoAl_2O_4 утворюється вже при температурі $900\text{ }^\circ\text{C}$. Середній розмір первинних частинок знаходиться у діапазоні $10,45\text{--}26,58\text{ нм}$, а площа питомої поверхні нанокристалічного порошку CoAl_2O_4 досягає $188,55\text{ м}^2/\text{г}$ [18].

Однофазний нанокристалічний порошок CoAl_2O_4 з високими значеннями площі питомої поверхні отримано при температурі $900\text{ }^\circ\text{C}$ методом горіння гелю, що самозаймається (auto ignited gel combustion process). Як відновник (паливо) використано лимонну кислоту, а як окисники — нітрати металів. Властивості одержаних порошків залежали від виду горіння (тлінням чи на полум'ї). Горіння тлінням сприяло синтезу порошків з високими значеннями площі питомої поверхні ($77\text{ м}^2/\text{г}$), в той час як горіння на полум'ї з більшим виходом тепла за рахунок окисно-відновних реакцій сприяло утворенню нанокристалічного порошку з меншою площею питомої поверхні (53 та $45\text{ м}^2/\text{г}$) для різних співвідношень ацетат та нітрат-іонів $\text{CA} : \text{NO}_3$ ($0,28$ та $0,22$ відповідно). Розмір частинок порошку CoAl_2O_4 збільшувався з підвищенням температури термічної обробки. Різке зростання первинних частинок CoAl_2O_4 (з 30 до 110 нм) встановлено при відпалі в інтервалі температур $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$. Порошки шпінелі CoAl_2O_4 , витримані при температурі $1100\text{ }^\circ\text{C}$, характеризувались відтінками синього кольору, а порошки, відпалені при температурі $900\text{ }^\circ\text{C}$, більше проявляли небесно-блакитний відтінок [19].

При використанні технології горіння досить легко приготувати розчини прекурсорів, але сам процес горіння протікає досить бурхливо і може бути небезпечним. Для пом'якшення умов синтезу оксидних порошків горінням можна застосовувати малонову кислоту. Порошок, отриманий горінням з використанням лимонної кислоти, утворюється при термічному розкладі золю, в той час як порошок при використанні у якості пального малонової кислоти формується за допомогою затверділого прекурсору, одержаного з випаровуванням води. Утворення затверділого прекурсору може призводити до неоднорідності в розподілі іонів металів через різну розчинність вихідних солей, тому кількість малонової кислоти впливає на розподіл іонів металів в затверділому прекурсорі. Встановлено, що оптимальне молярне співвідношення малонової кислоти до нітратів або/і карбонатів кобальту в вихідному розчині має бути в межах $0,30\text{--}0,35$, оскільки збільшення кількості малонової кислоти призводить до утворення солей кобальту, а її зменшення — до неповного горіння. В роботі [20] дослідили вплив додавання малонової кислоти у різній кількості до нітратів чи карбонатів кобальту в процесі синтезу CoAl_2O_4 . Однофазна алюмокобальтова шпінель формується лише після витримки при температурі вище $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Середній розмір отриманих агломерованих частинок після витримки 12 та 4 год при температурах 1000 та $1200\text{ }^\circ\text{C}$ складав 60 та 220 нм відповідно.

При додаванні глюконової кислоти у вигляді δ -глюколактону до нітратів алюмінію та кобальту температура синтезу шпінелі CoAl_2O_4 є значно нижчою, ніж при додаванні винної кислоти. Вірогідно, це пояснюється тим, що розклад комплексу глюконату $(\text{NH}_4)_2[\text{CoAl}_2(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ можна розглядати як саморозповсюджуюче згоряння. Після термічного розкладу комплексів на основі

глюконової та винної кислот $(\text{NH}_4)_2[\text{CoAl}_2(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_{11})_5(\text{OH})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$ з витримкою 2 год утворилась однофазна шпінель CoAl_2O_4 з кристалітами розміром 26—35 нм. Колір зразків після витримки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ змінювався від вишнево-синього до світло-синього (королівський синій). УФ-спектр підтвердив тетраедричну координацію іонів Co^{2+} (d7), яка відповідає за яскраво-синій колір шпінелі [21].

Таким чином, властивості нанокристалічних порошоків CoAl_2O_4 , отриманих за методом горіння, залежать не лише від виду чи кількості пального, але й від характеру горіння (через тління чи на полум'ї). Нанокристалічний порошок алюмокобальтової шпінелі синього кольору можна одержати при використанні у якості пального гліцину, глюконової або винної кислот та після термічної обробки при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Нанокристалічний порошок CoAl_2O_4 , отриманий із застосуванням у якості пального овалбуміну чи лимонної кислоти, характеризується високою питомою поверхнею. Температура синтезу CoAl_2O_4 у цьому випадку становить $900\text{ }^\circ\text{C}$, що є нижче на $100\text{ }^\circ\text{C}$ у порівнянні з процесом, де використовується гліцин, але для більш насиченого кольору автори робіт [18, 19] рекомендують проводити додаткову термічну обробку при температурі $1100\text{ }^\circ\text{C}$. При використанні малонової кислоти температура синтезу алюмокобальтової шпінелі збільшується до $1250\text{ }^\circ\text{C}$.

Золь-гель технологія є також поширеним останнім часом методом для синтезу нанокристалічного порошку алюмокобальтової шпінелі. Температура утворення та властивості CoAl_2O_4 (структура, колір, розмір частинок) при використанні цього методу залежать від виду хелатоутворюючого агенту: лимонної кислоти [22, 23], етилацетоацетату [24, 25] чи поліакриламіді [26].

У роботі [22] наведено результати досліджень синтезу шпінелі оберненого типу з нітратів алюмінію та кобальту із застосуванням лимонної кислоти як хелатоутворюючого агенту. Обернена шпінель характеризується присутністю в тетраедричних пустотах катіонів Al^{3+} замість Co^{2+} , а октаедричні пустоти займають в рівних долях Al^{3+} та Co^{2+} . В нормальній структурі типу шпінелі ($a = 0,809\text{ нм}$, $z = 8$, просторова група $Fd3m$) атоми кобальту Co^{2+} знаходяться в тетраедричній, а атоми алюмінію Al^{3+} в октаедричній позиції. Подальша термічна обробка в інтервалі температур $500\text{—}1000\text{ }^\circ\text{C}$ зменшує ступінь оберненості шпінелі, але зелений колір свідчить про те, що нормальна структура шпінелі, для якої характерний синій колір, після витримки 5 год при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$ не утворилась.

Вплив додавання лимонної кислоти на властивості отриманої шпінелі показано також в роботі [23]. Авторам вдалося синтезувати шпінель CoAl_2O_4 синього кольору з молярним співвідношенням $\text{Co} : \text{Al} \sim 1 : 2,08$ за допомогою золь-гель технології при температурі $400\text{ }^\circ\text{C}$ за 2 год. При додаванні лимонної кислоти суттєво знизилась температура синтезу шпінелі, а розмір первинних частинок CoAl_2O_4 зменшився з 28 до 14 нм.

У роботі [24] показано, що при використанні етилацетоацетату ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$) як хелатоутворюючого агенту при синтезі шпінелі спочатку (після термічної обробки в температурному інтервалі $500\text{—}600\text{ }^\circ\text{C}$) утворилась кристалічна фаза типу шпінелі Co_2AlO_4 зеленого кольору, яка перетворилась на обернену алюмокобальтову шпінель синього кольору після термічної обробки в інтервалі температур $700\text{—}900\text{ }^\circ\text{C}$. А автори

роботи [25] стверджують, що із застосуванням етилацетоацетату нормальної кристалічної фази шпінелі CoAl_2O_4 синтезували вже при температурі $650\text{ }^\circ\text{C}$. Відзначено, що зменшене мольне співвідношення $\text{Co} : \text{Al}$ (0,3) в розчині прекурсору у порівнянні з шпінеллю CoAl_2O_4 (0,5) призводить до утворення додаткової фази глинозему. Для отримання зразків синього кольору при температурах нижче $750\text{ }^\circ\text{C}$ відношення $\text{Co} : \text{Al}$ не повинне перевищувати 0,3.

При використанні поліакриламідну золь-гель методом одержано кристалічну CoAl_2O_4 вже після термічної обробки при температурі $600\text{ }^\circ\text{C}$. Синій колір шпінелі CoAl_2O_4 утворився лише після термічної обробки при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Результати показали, що температура синтезу дозволяє варіювати колір і розмір частинок CoAl_2O_4 [26].

У роботі [27] методом золь-гель технології без додавання будь-яких хелатоутворюючих агентів отримано наночастинки CoAl_2O_4 при температурі $700\text{ }^\circ\text{C}$, яка є значно нижчою, ніж при приготуванні CoAl_2O_4 твердофазним синтезом. Але слід зазначити, що в якості вихідних речовин автори використовували органічні вихідні речовини, а саме ізопропоксид алюмінію і ацетилацетонат кобальту.

Метод полімерних прекурсорів — різновид золь-гель технології, хоча і потребує значних затрат часу, але забезпечує гомогенний розподіл легуючих добавок у одержаній сполуці [28]. Застосовуючи поліол метод (ще один різновид золь-гель технології), можна отримати суспензію червоно-синього кольору, який зберігається і у твердій фазі матеріалу. Глибокий синій колір порошку CoAl_2O_4 досягається додатковим коротким нагріванням (15 хв) при $600\text{ }^\circ\text{C}$. За цих умов утворилась однофазна алюмокобальтова шпінель CoAl_2O_4 , розмір первинних частинок якої складав $70\text{--}90\text{ нм}$. Варіюванням концентрацій вихідних компонентів можна змінювати розмір первинних частинок CoAl_2O_4 від 50 до 200 нм [29].

Таким чином, при використанні золь-гель технології для одержання нанокристалічних порошоків CoAl_2O_4 за умов однакових вихідних речовин та хелатоутворюючих агентів різними дослідниками отримано абсолютно протилежні результати. Одні автори стверджують [22], що при використанні лимонної кислоти не вдалось синтезувати CoAl_2O_4 синього кольору, оскільки навіть після термічної обробки впродовж 5 год при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$ утворився нанокристалічний порошок CoAl_2O_4 зеленого кольору. А інші автори повідомляють [23], що із застосуванням лимонної кислоти синтезували шпінель CoAl_2O_4 синього кольору вже після витримки лише 2 год при температурі $400\text{ }^\circ\text{C}$. Подібна ситуація виникає і при використанні у якості хелатоутворюючого агента етилацетоацетату. В роботі [24] вказано, що після термічної обробки при температурі $900\text{ }^\circ\text{C}$ вдалось синтезувати лише обернену шпінель, а в роботі [25] нормальної шпінелі CoAl_2O_4 синього кольору синтезували вже при $650\text{ }^\circ\text{C}$. При використанні різновидів золь-гель методу (поліол методу та методу полімерних прекурсорів) температура синтезу кристалічної фази шпінелі CoAl_2O_4 знижується до $600\text{ }^\circ\text{C}$, але якщо застосовується метод полімерного прекурсору, то необхідно проводити додаткову термічну обробку при температурі $900\text{ }^\circ\text{C}$ для досягнення синього кольору матеріалу.

У роботах [30, 31] представлено властивості нанокристалічного порошку CoAl_2O_4 , синтезованого гідротермальним методом при різних

інтервалах значень рН та при різних температурах (25, 90, 150, 215 та 245 °С), а також детально описано всі фазові перетворення, що протікають в матеріалі в процесі синтезу алюмокобальтової шпінелі. Суміш вихідних речовин (хлоридів алюмінію та кобальту) осаджували їдким натром (NaOH) або гідроксидом амонію (NH₃·Н₂O). Якщо для гідротермального синтезу застосовували вихідні гідроксидні комплекси Со та Al, осаджені розчином NaOH, утворення СоAl₂O₄ спостерігали у широкому діапазоні значень рН розчину. При збільшенні величини рН вихідного розчину від 8,5 до 14 температура синтезу СоAl₂O₄ зменшилась від 270 до 230 °С, а розмір первинних частинок збільшився від 60 до 110 нм. При використанні для гідротермального синтезу комплексів гідроксидів Со та Al, осаджених розчином NH₃·Н₂O, чисті порошки СоAl₂O₄ можна отримати лише при рН вихідного розчину менше 9,0. При підвищенні рН в розчині збільшується термічна стійкість подвійного гідроксиду Со—Al—LDH (Со—Al—layered double hydroxide), що ускладнює синтез СоAl₂O₄. Отримані результати демонструють, що одержання СоAl₂O₄ гідротермальним методом залежить не лише від виду вихідних речовин, але й від величини їх рН. Чистий порошок СоAl₂O₄ отримано лише при температурі 245 °С та рН ≤ 9.

У роботі [32] гідротермальний метод синтезу нанокристалічного порошку СоAl₂O₄ порівняно з методом золь-гель технології. Встановлено, що оптимальним є комбінований метод — золь-гель технологія—гідротермальний синтез, який забезпечує найнижчу температуру синтезу (≈250 °С) СоAl₂O₄ блакитного кольору. Вказана температура є значно нижчою, ніж необхідно для отримання СоAl₂O₄ блакитного кольору за допомогою золь-гель технології або твердофазного синтезу. Середній розмір первинних частинок нанокристалічного порошку СоAl₂O₄, синтезованого комбінованим методом (золь-гель технологія—гідротермальний синтез), складав 50—60 нм. Раніше відзначено, що середній розмір первинних частинок в агломерованому нанокристалічному порошок СоAl₂O₄, одержаному за методом золь-гель технології, складав 100—200 нм. Таким чином, при використанні комбінованого методу розмір первинних частинок СоAl₂O₄ суттєво знижується.

Метод сумісного осадження дозволяє отримати нанокристалічні порошки СоAl₂O₄ із заданим розміром частинок та визначеним фазовим складом. У роботі [33] дослідили процес осадження гідроксидів алюмінію та кобальту з розчинів сульфатів алюмінію та кобальту їдким натром. Встановлено, що практично повне осадження Со²⁺ і Al³⁺ відбувається в інтервалі рН = 7,5—8.

Використання цетилтриметиламонію броміду (ЦТАБ) та полівінілпіролідону (ПВП) при сумісному осадженні нітратів алюмінію та кобальту дозволило досягти синього забарвлення нанокристалічного порошку СоAl₂O₄ після витримки при температурі 1100 °С впродовж однієї години лише в тому випадку, коли ЦТАБ та ПВП додавали разом у співвідношенні (% (мас.)) ЦТАБ : ПВП = 0,43 : 2. Розмір первинних частинок СоAl₂O₄ в цьому випадку складав 46 нм. При інших співвідношеннях синтезовані нанокристалічні пігменти з розміром первинних частинок 40—45 нм мали колір близький до чорного. Додавання лише одного ЦТАБ чи ПВП призводило до утворення нанокристалічного порошку СоAl₂O₄ зеленого кольору з середнім розміром частинок близько 50 нм [34].

Таким чином, методом сумісного осадження за оптимальних значень рН середовища, кількості та виду осаджуючих агентів синтезують реакційно-активну нанокристалічну суміш, яка перетворюється на алюмокобальтову шпінель CoAl_2O_4 синього кольору при температурі $1100\text{ }^\circ\text{C}$ за одну годину.

Методом сушки виморожуванням з ацетату кобальту $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та сульфату алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ отримано нанокристалічний порошок алюмокобальтової шпінелі з співвідношеннями $\text{Co} : \text{Al} = 1 : 2$ та $1 : 2,4$ синього кольору [35]. Як криогенне середовище використано рідкий азот. Після термічної обробки аморфних прекурсорів при температурі $750\text{ }^\circ\text{C}$ спочатку утворилась шпінель Co_2AlO_4 , яка після подальшого підвищення температури до $900\text{ }^\circ\text{C}$ перетворилась в CoAl_2O_4 , розмір первинних частинок якої складав ~ 25 нм. Більш насичений синій колір нанокристалічного порошку алюмінату кобальту спостерігався при співвідношенні $\text{Co} : \text{Al} = 1 : 2$ порівняно із співвідношенням $\text{Co} : \text{Al} = 1 : 2,4$. Автори роботи [35] дійшли висновку, що оптична експлуатаційна якість пігменту суттєво залежить від термічної обробки нанокристалічного порошку CoAl_2O_4 і покращується з підвищенням температури та збільшенням часу витримки термічної обробки.

Серед фізичних методів синтезу можна відзначити опромінення [36] та ультразвукову обробку [37]. За допомогою опромінення прискореними електронами (поглинаюча доза опромінення — 120 кГр) суміші розчинів ацетату кобальту, хлориду алюмінію та формиату калію синтезовано тверду аморфну фазу чорного кольору. Після її термічної обробки при температурах 600 та $1200\text{ }^\circ\text{C}$ за результатами рентгенофазового аналізу зроблено припущення про утворення твердого розчину Co_3O_4 та CoAl_2O_4 , оскільки дифракційні піки, характерні для CoAl_2O_4 і Co_3O_4 , практично неможливо відрізнити. Рентгенофлюоресцентний аналіз показав, що співвідношення $\text{Co} : \text{Al}$ не відповідає стехіометрії однофазної алюмокобальтової шпінелі CoAl_2O_4 [36].

Ультразвуковим методом при різних параметрах синтезу з нітратів алюмінію і кобальту та сечовини як осаджуючого агента отримано нанокристалічний порошок CoAl_2O_4 [37]. Кристалічність порошоків алюмокобальтової шпінелі зростала із збільшенням часу дії ультразвукової обробки від 0 до 4 год. Слід відзначити, що порошки, синтезовані без використання ультразвуку, були агломеровані. Розмір первинних частинок знаходився в діапазоні $16\text{—}201$ нм. Порошки, оброблені впродовж 4 год ультразвуком, склалися з нанокристалічних частинок розміром $9\text{—}38$ нм з однорідним розподілом частинок за розміром. Кристалічність і розмір частинок збільшувались із підвищенням температури ультразвукової обробки. Шпінель CoAl_2O_4 кубічної модифікації синтезовано при температурах 400 , 700 і $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Колір порошоків CoAl_2O_4 змінювався з чорного на яскраво-блакитний після відпалу при температурі вище $700\text{ }^\circ\text{C}$. Чиста фаза шпінелі CoAl_2O_4 утворилася після ультразвукової обробки осаду впродовж 4 год при температурі $70\text{ }^\circ\text{C}$ та наступної термічної обробки 6 год при температурі $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким чином, при використанні опромінення прискореними електронами не вдалося синтезувати алюмокобальтову шпінель синього

кольору, отримано лише суміш Co_3O_4 та CoAl_2O_4 . Застосування ультразвукової обробки для синтезу алюмокобальтової шпінелі також поєднано з наступною термічною обробкою: насичений синій колір CoAl_2O_4 утворився після витримки вихідних прекурсорів впродовж 5 год при температурі 1000 °С.

Висновки

Кожна технологія отримання нанокристалічних порошків алюмокобальтової шпінелі має свої переваги і недоліки, але універсального та найбільш ефективного методу синтезу CoAl_2O_4 у наш час не виявлено. Метод горіння є відносно небезпечним за рахунок протікаючих реакцій і середня температура синтезу CoAl_2O_4 складає 1000—1250 °С. Золь-гель технологія, метод сумісного осадження, опромінення прискореними електронами, ультразвуковий метод і метод сушки виморожуванням потребують додаткової термічної обробки суміші порошків при температурах вище 900 °С. До того ж більшість авторів стверджують, що насиченість кольору алюмокобальтової шпінелі зростає із збільшенням температури та часу витримки, тому шпінель CoAl_2O_4 , утворену після додаткової термічної обробки в інтервалі температур 900—1200 °С, рекомендують ще додатково витримати при температурах, вищих температури синтезу шпінелі, характерної для кожного окремого методу. Золь-гель технологія супроводжується великою кількістю проміжних стадій підготовки прекурсорів. Сушка виморожуванням і фізичні методи, такі як опромінення та ультразвукова обробка, вимагають спеціального дорогого обладнання. При використанні гідротермального методу можна відзначити оптимальні умови синтезу. Метод є простим, безпечним, супроводжується мінімальною кількістю стадій підготовки прекурсорів, не потребує складного хімічного обладнання та дорогих реактивів і саме головне — насичений колір чистої фази алюмокобальтової шпінелі досягається при застосуванні мінімальної температури синтезу 250 °С у порівнянні з усіма іншими наведеними методами.

Таким чином, різноманітність сучасних методів синтезу дозволяє отримати нанокристалічний порошок CoAl_2O_4 з зеленим чи синім забарвленням із різним розміром первинних частинок при різній температурі, але остаточно вибір методу визначається індивідуальними умовами застосування необхідних матеріалів.

1. *Jae-Wook Byun*. Third-generation ceramic-on-ceramic total hip arthroplasty in patients younger than 30 years with osteonecrosis of femoral head / [Jae-Wook Byun, Taek-Rim Yoon, Kyung-Soon Park, Jong-Keun Seon] // *J. of Arthroplasty*. — 2012. — **27**, No. 7. — P. 1337—1343.
2. *Bahraminasaba M*. Aseptic loosening of femoral components — A review of current and future trends in materials used / [M. Bahraminasaba, B. B. Saharia, K. L. Edwards et al.] // *Mater. & Design*. — 2012. — **42**, December. — P. 459—470.
3. *Manicone P. F*. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications / P. F. Manicone, P. R. Iommetti, L. Raffaelli // *J. of Dentistry*. — 2007. — **35**. — P. 819—826.
4. *Kelly J. R*. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview / J. R. Kelly, I. Denry // *Dental Mater*. — 2008. — **24**. — P. 289—298.
5. *Соловьева Н. А*. Окрашивание керамических масс. Режим доступа к документу: // <http://masters.donntu.edu.ua/2001/feht/soloveva/diss/index.htm>.

6. *Cavalcante P. M. T.* Colour performance of ceramic nano-pigments / [P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini et al.] // *Dyes and Pigments*. — 2009. — **80**. — P. 226—232.
7. *Дудник Е. В.* Свойства нанокристаллических порошков системы $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2—CoO—Al_2O_3$ / [Е. В. Дудник, В. В. Цукренко, А. В. Шевченко и др.] // *Неорган. материалы*. — 2011. — **47**, № 10. — С. 1217—1221.
8. *Шевченко А. В.* Микроструктурное проектирование биоинертных композитов в системе $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2—CoO—Al_2O_3$ / [А. В. Шевченко, Е. В. Дудник, В. В. Цукренко и др.] // *Порошковая металлургия*. — 2012. — № 11/12. — С. 139—151.
9. *Tsukrenko V.* Nanocrystalline zirconia based powders synthesized by hydrothermal method / V. Tsukrenko, E. Dudnik, A. Shevchenko // *Proc. and Appl. of Ceram.* — 2012. — **6** [3]. — P. 151—157.
10. *Ingrid Milošev.* The effect of biomolecules on the behaviour of CoCrMo alloy in various simulated physiological solutions // *Electrochimica Acta*. — 2012. — **78**, No. 1. — P. 259—273.
11. *Morteza Haeri.* Study of cellular dynamics on polarized CoCrMo alloy using time-lapse live-cell imaging / Morteza Haeri, Jeremy L. Gilbert // *Acta Biomaterialia*. — 2013. — **9**, No. 11. — P. 9220—9228.
12. *Connor William Myant.* The effect of transient conditions on synovial fluid protein aggregation lubrication / Connor William Myant, Philippa Cann // *J. of the Mech. Behavior of Biomedical Mater.* — 2014. — **34**. — P. 349—357.
13. *Галафов Ф. Я.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: (Справ. Вып. 5. Двойные системы. Ч. I). — Л. : Наука, 1985. — 284 с.
14. *Ouahdi N.* Investigation of the reactivity of $AlCl_3$ and $CoCl_2$ toward molten alkali-metal nitrates in order to synthesize $CoAl_2O_4$ / [N. Ouahdi, S. Guillemet, J. J. Demai et al.] // *Mater. Lett.* — 2005. — **59**. — P. 334—340.
15. *Ouahdi N.* Synthesis of $CoAl_2O_4$ by double decomposition reaction between $LiAlO_2$ and molten $KCoCl_3$ / [N. Ouahdi, S. Guillemet, B. Durand et al.] // *J. of the European Ceram. Soc.* — 2008. — **28**. — P. 1987—1994.
16. *Cuiyan Wang.* Synthesis of cobalt–aluminate spinels via glycine chelated precursors / [Cuiyan Wang, Shaomin Liu, Lihong Liu, Xuan Bai] // *Mater. Chem. and Phys.* — 2006. — No. 96. — P. 361—370.
17. *Shiva Saleem.* Effect of calcination temperature on colorant behavior of cobalt–aluminate nano-particles synthesized by combustion technique // *J. of Industrial and Engineering Chem.* — 2014. — **20**, is. 3. — P. 818—823.
18. *Ibrahim S. Ahmed.* A simple route to synthesis and characterization of $CoAl_2O_4$ nanocrystalline via combustion method using egg white (ovalbumine) as a new fuel // *Mater. Res. Bulletin*. — 2011. — **46**, is. 12. — P. 2548—2553.
19. *Weidong Li.* Synthesis and characterization of nanocrystalline $CoAl_2O_4$ spinel powder by low temperature combustion / Li Weidong, Li Jiazhi, Guo Jingkun // *J. of the European Ceramic Soc.* — 2003. — No. 23. — P. 2289—2295.
20. *Gong Yeol Lee.* The preparation of blue $CoAl_2O_4$ powders by the malonate method: The effect of the amount of malonic acid used, the formation pathway of $CoAl_2O_4$ crystallites and the characteristics of the prepared powders / [Gong Yeol Lee, Kwang Hyun Ryu, Hong Gun Kim, and Yoo Young Kim] // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2009. — **30**, No. 2. — P. 373—377.
21. *Mindru I.* Blue $CoAl_2O_4$ spinel via complexation method / [I. Mindru, G. Marinescu, D. Gingasu et al.] // *Mater. Chem. and Phys.* — 2010. — No. 122. — P. 491—497.
22. *Xiulan Duan.* Synthesis, structure and optical properties of $CoAl_2O_4$ spinel nanocrystals / [Xiulan Duan, Mei Pan, Fapeng Yu, Duorong Yuan] // *J. of Alloys and Comp.* — 2011. — **509**, No. 3. — P. 1079—1083.

23. *Salavati-Niasari M.* Bright blue pigment CoAl_2O_4 nanocrystals prepared by modified sol-gel method / M. Salavati-Niasari, M. Farhadi-Khouzani and F. Davar // *J. of Sol-Gel Sci. and Technology.* — 2009. — **52**, is. 3. — P. 321—327.
24. *Kurajica S.* The effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sol-gel derived nanocrystalline cobalt aluminate spinel / [S. Kurajica, J. Popović, E. Tkalčec et al.] // *Mater. Chem. and Phys.* — 2012. — **135**, No. 15. — P. 587—593.
25. *Stangar U. L.* Sol-gel-derived thin ceramic CoAl_2O_4 coatings for optical applications / [U. L. Stangar, B. Orel, M. Krajnc et al.] // *Mater. in Tehnologije.* — 2002. — No. 36. — P. 387—394.
26. *Mahsa Jafari.* Preparation of CoAl_2O_4 nanoblu pigment via polyacrylamide gel method / Mahsa Jafari, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi // *Powder Technology.* — 2014. — **26**. — P. 236—239.
27. *Nisha Bayal.* Synthesis of metal aluminate nanoparticles by sol-gel method and studies on their reactivity / Nisha Bayal, P. Jeevanandam // *J. of Alloys and Comp.* — 2012. — **516**, No. 5. — P. 27—32.
28. *Іванов В. В.* Отримання порошків SnO_2 розкладом термічно нестабільних сполук / [В. В. Иванов, І. А. Сидорак, А. А. Шубін, Л. Т. Денисова] // *J. of Siberian Federal University. Engineering & Technologies.* — 2010. — No. 2. — P. 189—213.
29. *Merikhi J.* Sub-micrometer CoAl_2O_4 pigment particles — synthesis and preparation of coatings / J. Merikhi, Hans-Otto Jungk and C. Feldmann // *J. Mater. Chem.* — 2000. — No. 10. — P. 1311—1314.
30. *Zhi-Zhan Chen.* Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized CoAl_2O_4 pigment / [Zhi-Zhan Chen, Er-Wei Shi, Wen-Jun Li et al.] // *Mater. Lett.* — 2002. — No. 55. — P. 281—284.
31. *Zhi-Zhan Chen.* Preparation of nanosized cobalt aluminate powders by a hydrothermal method / [Zhi-Zhan Chen, Er-Wei Shi, Wen-Jun Li et al.] // *Mater. Sci. and Engineering.* — 2004. — **B107**. — P. 217—223.
32. *Fangli Yu.* Preparation of nanosized CoAl_2O_4 powders by sol-gel and sol-gel-hydrothermal methods / [Yu. Fangli, Jianfeng Yang, Jingyun Mab et al.] // *J. of Alloys and Comp.* — 2009. — No. 468. — P. 443—446.
33. *Фролова Л. А.* Дослідження умов синтезу вихідних речовин одержання алюмінату кобальту / Л. А. Фролова, О. А. Півоваров // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* — 2013. — **11**, № 2. — С. 303—312.
34. *Peymannia M.* Production of a stable and homogeneous colloid dispersion of nano CoAl_2O_4 pigment for ceramic ink-jet ink / [M. Peymannia, A. Soleimani—Gorgani, M. Ghahari, F. Najafi] // *J. of the European Ceram. Soc.* — 2014. — **34**, is. 12. — P. 3119—3126.
35. *Xiaoli Xi.* Synthesis and characterization of ultrafine Co_2AlO_4 pigment by freeze-drying / [Xiaoli Xi, Zuoren Nie, Liwen Ma et al.] // *Powder Technology.* — 2012. — **226**. — P. 114—116.
36. *Čuba V.* Preparation of inorganic crystalline compounds induced by ionizing, UV and laser radiations / [V. Čuba, T. Pavelková, J. Bárta et al.] // *Radiation Phys. and Chem.* — 2012. — **81**, is. 9. — P. 1411—1416.
37. *Weizhong Lv.* Sonochemical synthesis of cobalt aluminate nanoparticles under various preparation parameters / [Lv. Weizhong, Qi Qiu, Fang Wang et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry.* — 2010. — No. 17. — P. 793—801.

Современные методы синтеза нанокристаллических порошков алюмокобальтовой шпинели

В. В. Цукренко

Проанализированы современные методы синтеза нанокристаллического порошка алюмокобальтовой шпинели CoAl_2O_4 с целью дальнейшего

использования ее для окраски композитов в системе ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 — Al_2O_3 — CoO . Установлено влияние исходных веществ и режимов термической обработки на цвет и свойства порошков $CoAl_2O_4$. Современные методы синтеза позволяют получить нанокристаллический порошок алюмокобальтовой шпинели с зеленой или синей окраской с широким распределением первичных частиц по размерам при разной температуре. Окончательно выбор метода синтеза $CoAl_2O_4$ определяется конкретными условиями применения необходимых материалов.

Ключевые слова: алюмокобальтовая шпинель, нанокристаллический порошок, синтез.

The advanced methods for synthesis of the cobalt aluminate spinel nanocrystalline powder

V. V. Tsukrenko

The advanced methods for synthesis of the nanocrystalline cobalt aluminate spinel powder ($CoAl_2O_4$) was analyzed for subsequent coloration of composites in the ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 — Al_2O_3 — CoO system. It was found the effect of the precursor and heat treatment for the color and properties of synthesized $CoAl_2O_4$ powders. A variety of current synthesis steps provides the producing of nanocrystalline $CoAl_2O_4$ with a green or blue coloration with a wide range of the primary particles size distribution at different temperatures. Finally the choice of method is determined by the specific varying conditions of the composite using.

Keywords: cobalt aluminate spinel, nanocrystalline powder, synthesis.