Наука та інновації.2005.Т 1.№ 3.С. 76–87.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ. ОТ НОВАЦИИ К ИННОВАЦИИ

Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий, В. А. Глазунова
Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Донецк

Надійшла до редакції 13.05.05

Резюме: Исследовано влияние сверхвысокочастотного излучения, импульсного магнитного поля (ИМП) и их комбинаций с ультразвуковой обработкой на процесс химического синтеза нанопорошков легированного диоксида циркония. Исследования проводились при непосредственном контроле на различных этапах получения порошка его структуры, свойств и фазового состава. Показано, что существенное влияние на дисперсность порошка диоксида циркония оказывает структура и размер агломератов гидроксида циркония. Образующаяся при обработке СВЧ-полем и сушке в ИМП более рыхлая структура агломерата легче разрушается под действием ультразвуковых колебаний. Получаемые нанопоршки диоксида циркония с заданным размером частиц в диапазоне 5–20 нм и удельной поверхностью 40–140 м^2/г могут использоваться для получения конструкционной, инструментальной и функциональной биокерамики, сорбентов и катализаторов.
Ключевые слова: нанотехнология, пилотное производство оксидных нанопорошков, СВЧ, ИМП, ультразвук, нанодиагностика, керамика.

Т. Є. Константінова, І. А. Даніленко, В. В. Токій, В. О. Глазунова. ОТРИМАННЯ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ ДВООКСИДУ ЦИРКОНІЮ. ВІД НОВАЦІЇ ДО ІННОВАЦІЇ.

Резюме: Досліджено вплив надвисокочастотного випромінювання, імпульсного магнітного поля (ІМП) та їх комбінацій з ультразвуковою обробкою на процес хімічного синтезу нанопорошків легованого двооксиду цирконію. Дослідження проводилися при безпосередньому контролі на різних етапах отримання порошку його структури, властивостей і фазового складу. Показано, що істотний вплив на дисперсність порошку двооксиду цирконію має структура і розмір агломератів гідроксиду цирконію. Більш рихла структура агломерату, що утворюється під час обробки НВЧ-полем та сушіння в ІМП, легше руйнується під дією на неї ультразвукових коливань. Отримані нанопоршки двооксиду цирконію із заданим розміром часток у діапазоні 5–20 нм та питомою поверхнею 40–140 м^2/г можуть використовуватись для отримання конструкційної, інструментальної та функціональної біокераміки, сорбентів та каталізаторів.
Ключові слова: нанотехнологія, пілотне виробництво оксидних нанопорошків, НВЧ, ІМП, ультразвук, нанодіагностика, кераміка.

T. Ye. Konstantinova, I. A. Danilenko, V. V. Tokiy, V. A. Glazunova. OBTAINING OF NANODISPERSED POWDERS OF ZIRKONIA. FROM NOVATION TO INNOVATION.

Abstract: Influence of MW radiation, pulse magnetic field and their combinations with ultrasonic processing on process of chemical synthesis zirconia nanopowder with the direct control of their structure, properties and influence of phase structure at various stages of reception of a powder is investigated. It is shown, that essential influence on dispersiveness of a zirconia powder is rendered by structure and the size of agglomerates zirconium hydroxide. Formed at processing by the MICROWAVE field and drying in PMF more friable structure of agglomerate collapses at action on it of ultrasonic fluctuations more easy. Received zirconia nanopowder with the set size of particles in a range 5–20 nanometers and a specific surface 40–140 m^2/g, can be used for reception constructional, tool, functional and bioceramics, sorbents and catalysts.
Keywords: nanotechnology, pilot production of oxide nanopowders, MW, PMF, ultrasound, nanodiagnostics, ceramics.

© НАУКА ТА ІННОВАЦІЇ. 2005

1. ВВЕДЕНИЕ

Достижения в получении наноматериалов различного назначения в наибольшей степени определяются уровнем развития технологий, которые позволяют получать наноструктуры необходимых конфигураций и размеров, а также совершенством методов диагностики свойств наноматериалов, включая контроль в процессе изготовления и управление на его основе технологическими процессами. По многим прогнозам именно развитие нанотехнологий определит облик XXI века, подобно тому, как открытие атомной энергии, изобретение лазера, транзистора и компьютера определили облик XX столетия. В настоящее время наноматериаловедение – это весьма обширная область, включающая в себя целый ряд направлений физики, химии, биологии, электроники, медицины и других наук.

В настоящее время многие страны стремятся занять лидирующее положение в области нанотехнологий. Примерно треть мировых инвестиций в эту область согласно отчета Bisness Communications [1] приходится на долю США. Большую долю финансов тратят в этом направлении Япония, Германия и другие ведущие страны мира.

Оксидные нанопорошки уже широко используются в производстве за рубежом. Проведенный нами маркетинговый анализ сегмента рынка керамических нанопорошков на основе диоксидов циркония и титана [2] показал, что потенциальные потребители на региональном и мировом рынках это: производства топливных элементов с керамическим оксидным электролитом (SOFC); технической, огнеупорной, конструкционной и биокерамики; абразивных материалов и лакокрасочной продукции; пластмасс и пленочных материалов; медицинской продукции и косметики; ювелирных изделий и т. п.

Наличие большого числа операторов (как производителей, так и дистрибьюторов) на рынке объясняется тем, что продукт востребован потребителем в различных формах и с различными характеристиками. Сегментацию продукта на данном рынке необходимо проводить соответственно его техническим характеристикам, значения которых непосредственно влияют на формирование цен. Выделим наиболее важные характеристики продукции из нанопорошков: а) размер частиц; б) удельная поверхность; в) чистота продукта (имеется в виду наличие в химическом составе оксидных порошков попутных оксидов – алюминия, железа, кальция, кремния; для оксида циркония важно также присутствие гафния); г) фазовый состав; д) стабилизация. (Порошки диоксида циркония классифицируются по степени их стабилизации иттрием, скандием и некоторыми другими металлами).

Согласно данному сегментированию уровень ценообразования для описываемого продукта устанавливается по следующему принципу: чем меньше размер частиц, больше удельная поверхность и меньше сопутствующих химических элементов (либо их соединений), тем выше цена.

В результате анализа выявлен ряд предприятий, являющихся операторами в исследуемом сегменте рынка: в США – MTI Corporation (шт. Калифорния); Nanostructured & Amorphouse Materials, Inc. (шт. Нью-Мексико); NGimat Co., NanoEngineered Materials (шт. Джорджия); Fuel Cell Materials (шт. Огайо); TAL Materials, Ltd., Inframat Advanced Materials, Nanotechnologies, Inc. (шт. Мичиган); в Германии – Kerafol GmbH, PlasmaChem; в Австралии – ANT Corporation; в Японии – Tosoh Corporation.

По сравнению с прошлым годом число организаций, предлагающих на мировом рынке нанопорошки диоксидов циркония и титана, заметно увеличилось. Данные организации стали более активно проводить поиск потенциальных потребителей и осуществлять рекламную деятельность.

Среди материалов, привлекающих в настоящее время внимание ученых и практиков, особое место занимают оксидные нанопорошки на основе диоксида циркония [1]. Этот давно известный огнеупорный материал после освоения метода выращивания крупных монокристаллов – фианитов – стал интересовать также и ювелиров как заменитель алмаза. А исследование свойств наномасштабных частиц этого материала выявили новые привлекательные качества и заставили засверкать его новыми гранями.

Диоксид циркония обладает уникальным сочетанием разнородных свойств: высокой прочностью; трещиностойкостью и износостойкостью; термостойкостью; химической устойчивостью и стабильностью к излучениям, в том числе и к нейтронному потоку; ионной проводимостью; биологической совместимостью и т. д. Это определяет его широкое применение в различных отраслях промышленности и позволяет ожидать необычных эффектов в свойствах материалов на его основе при переходе к наноструктурному состоянию. Однако от красивой идеи до ее реального воплощения, как правило, проходит длительный период, необходимый для решения многих проблем: разработки технологий получения новых материалов, их аттестации, финансирования необходимых исследований и производственного освоения.

Слово “новация” (лат. *novatio*) означает обновление, возникновение нового. А *novatio* с приставкой *in* (в) – это термин, означающий развитие путем вложения в новацию (инвестирование новации), вложение новых знаний в производство новых продуктов.

Это достаточно тривиальное пояснение мы решили привести здесь потому, что именно на такой основе был осуществлен проект, финансируемый НАН Украины "Разработка технологии и организация пилотного производства керамических нанопорошков из украинского сырья для технического и медицинского применения" и выполнявшийся коллективом авторов ДонФТИ НАН Украины.

2. ПРОБЛЕМЫ

Вопросы получения, изучения свойств и использования наноразмерных материалов в последнее время широко обсуждаются в мировой литературе, поскольку перспективы их применения обещают существенный прогресс в материаловедении и в физике твердого тела вообще [4]. Так, в области оксидной керамики снижение размеров частиц исходного порошка от микро- до нанометров позволяет не только повысить плотность и улучшить механические характеристики керамических материалов, но и существенно изменить их физические свойства. Последнее обусловлено тем, что при переходе от макро- и микро- к нанометровому диапазону размеров частиц твердых тел (менее 100 нм или 0,1 мкм) свойства веществ существенно изменяются. При этом изменения затрагивают основные характеристики твердого тела – параметр решетки, электронную структуру, температуры плавления и фазовых превращений, температуры Дебая и Кюри, скорость диффузии и химических реакций.

Среди множества создаваемых наноструктурных материалов особо выделяются системы слабосвязанных частиц, которые могут иметь самостоятельное применение в виде порошков или использоваться в производстве пленок и монолитных материалов. Необычные свойства нанопорошков обусловлены как особенностями строения отдельных частиц, включая большую долю поверхности, так и коллективным их поведением, свойственным лишь таким малым объектам.

Анализ научно-технической информации по проблеме получения оксидных нанопорошков [3] показывает, что эта проблема в мировой практике решается самыми разнообразными технологическими методами

(раздельно и в комбинациях). Наиболее распространенными из них являются: метод осаждения (соосаждения) из растворов солей; гидротермальный метод; распылительный пиролиз; золь–гель процесс с использованием алкоксидов и промышленно выпускаемых прекурсоров; аэрозольный метод; метод получения порошков при обработке исходных материалов в факеле пламени; плазмохимический метод; лазерный синтез; химические газофазные методы конденсации; механические методы и др.

Особенно эффективен метод химического осаждения. Основные его преимущества перед другими – низкая себестоимость продукции и возможность получения порошков заданного состава в промышленных масштабах. Однако наряду с преимуществами этот метод имеет и существенный недостаток – порошки, получаемые таким способом, имеют высокую степень агрегации и агломерации продуктов осаждения и прокаливания осадков, а также широкий спектр размеров как первичных частиц, так и агломерированных. Другими словами, этот метод, в его классическом варианте, не позволяет получать неагломерированные порошки с наноразмерными частицами. Причина заключается в высокой степени межчастичного взаимодействия, характерной для гидрогелей, связанной с явлением, называемым синерезисом [5], и приводящей к сжатию (гр. *synairesis* – сжатие) отдельных участков с формированием крупных стеклообразоагломератов во всем объеме осадка (рис. 1, слева).

Явление синерезиса часто встречается как в природных, так и в техногенных процессах. Все многообразие минеральных образований, возникающих из коллоидных растворов, проходит стадию синерезиса, свидетельством чему являются характерный внешний вид и микроструктура этих образований, как показано на рис. 1 (слева). Самопроизвольное сжатие студней, сопровождающееся отделением жидкости, лежит в основе технологии получения резины, пластмасс, сыров, творога, хлеба и др. Однако если в перечисленных процессах синерезис – благо, то в химической технологии получения нанодисперсных материалов – препятствие, преодоление которого является одной из трудных задач нанотехнологии. Традиционное решение этой проблемы для химической технологии – использование на заключительных стадиях высокоэнергетического размола шарами или в планетарных мельницах (как и любой другой способ получения мелких порошков из систем более крупных частиц).

3. НОВАЦИЯ

Особенностью экспериментальных исследований, проводившихся в ДонФТИ НАН Украины в последнее десятилетие, было то, что к решению любой из поставленных задач привлекался широкий спектр методик, методов и приемов [6–8]. Так, для выявления общих закономерностей фазообразования, формирования структур и становления свойств материалов оксидных систем в процессе синтеза изучалось поведение системы

Рис. 1. Порошки гидроксида циркония, полученные по традиционной технологии (слева) и по разработанной в ДонФТИ НАНУ (справа)

Рис. 2. Участок физических воздействий линии пилотного производства нанопорошков

не только на конечных, но и на промежуточных стадиях, причем как под влиянием традиционных термодинамических параметров: температуры и высокого гидростатического давления (ВГД), так и при таких воздействиях, как ультразвук (УЗ), СВЧ-нагрев, импульсное магнитное поле (ИМП), и ряд других.

Используемый нами технологический процесс получения порошка диоксида циркония, основанный на методе химического осаждения, включает три основные стадии:

– получение гелеобразного осадка гидроксида циркония $Zr(OH)_4{*}nH_2O$ в результате взаимодействия азотно-кислых солей циркония с водным раствором аммиака;
– обезвоживание осадка и дегидроксилизация (удаление ОН-групп) гидроксида циркония нагревом до температур 120–350 °С с превращением гидроксида в аморфный ZrO_2;
– кристаллизация частиц ZrO_2 при температуре 400–800 °С.

Установлено, что размер будущих кристаллических частиц ZrO_2 закладывается уже в гелеобразном осадке гидроксида в результате полимеризации, а также в процессе сушки осадка и дегидроксилизации гидроксида циркония, когда вследствие синерезиса возникают наиболее жесткие агломераты, превращающиеся впоследствии в крупные кристаллические частицы. Поэтому предотвращение или хотя бы минимизация указанных явлений – это важнейшее звено в химической технологии получения наноразмерных порошков вообще и диоксида циркония в частности.

Этот вывод не новый. С целью предупреждения или снижения степени агрегирования и агломерирования частиц в осадке издавна применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также электролиты. Эти вещества, добавленные в раствор реагирующих солей, способны адсорбироваться на поверхности выпадающих в осадок частиц и снижать их взаимодействие: в одном случае за счет снижения поверхностной энергии частиц, а в другом за счет создания на их поверхности одноименных зарядов. Однако результат применения этих методов не всегда прогнозируем, особенно в тех случаях, когда осадки подвергаются термообработке. Более радикальным способом предупреждения агрегации частиц и возникновения жестких агломератов является, по нашим данным, применение импульсно-волновых воздействий: СВЧ-нагрева и ИМП в процессе сушки и прокалки осадков гидроксида, а также их ультразвуковой обработки (рис. 2).

В результате систематических многоплановых и в определенной мере нетрадиционных исследований удалось выявить ряд зависимостей, позволивших наметить пути управления процессом синтеза, которые обеспечили бы возможность получения материалов с наперед заданными характеристиками, в частности нанокристаллических материалов на основе циркония и титана. Проведенные научно-исследовательские работы позволили установить кинетику кристаллизации гидроксида циркония, вероятные меха-

низмы роста наночастиц в различных температурных интервалах, а также найти возможность управления характеристиками порошков с помощью импульсно-волновых воздействий на определенных стадиях технологического процесса. С применением методов ИК-спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) были изучены процессы дегидрогенизации гидроксида циркония. Выявлены закономерности следующих процессов: влияния размера и пористости агрегата гидроксида циркония на размер кристаллизующейся частицы оксида циркония; изменения формы и уменьшения размера частиц оксида циркония при прокаливании; уменьшения размера частиц при повышении концентрации оксида иттрия. Установлено, что вероятным механизмом образования и роста частиц оксида циркония на ранних стадиях кристаллизации является коллективная кристаллизация группы аморфных частиц.

Одной из основных задач при разработке данной технологии являлось управление характеристиками выпускаемого продукта с помощью импульсно-волновых воздействий. Подавляющее большинство физических явлений на наномасштабном уровне обусловлено волновой природой частиц (электронов и т. д.), поведение которых подчиняется законам квантовой механики. Нами было проведено компьютерное моделирование электронной структуры наночастиц [9, 10] и оценена энергия активации процессов дегидратации и дегидрогенизации [11]. Описана кинетика кристаллизации гидроксида циркония в зависимости от вида воздействий. Детально изучено влияние воздействий СВЧ, ИМП и УЗ на процесс синтеза порошков диоксида циркония с непосредственным контролем на различных технологических этапах получения их структуры, фазового состава и механических свойств. Отработаны режимы термической обработки. Изучены механизмы дегидратации обводненного гидроксида циркония при конвекционной и СВЧ-сушке (рис. 3). Определены оптимальные режимы импульсно-волновых воздействий на выпускаемые порошки для достижения свойств, максимально удовлетворяющих потребителя.

Эти результаты и стали той новацией, которая легла в основу научно-технического инновационного проекта НАН Украины на 2004 г. "Разработка технологии и организации пилотного производства керамических нанопорошков из украинского сырья для технического и медицинского применения".

4. ИННОВАЦИОННЫЙ ПРОЕКТ

Успех работы определился, фактически, решением двух основных проблем: разработкой новых надежных способов создания нанопорошковых материалов с требуемыми свойствами и развитием существующих методов нанодиагностики с атомным разрешением. Однако успешное выполнение работы было бы невозможным без выделения НАН Украины финансирования на отработку технологических процессов, которое академия осуществила для победителей конкурса инновационных проектов, среди которых оказался и наш.

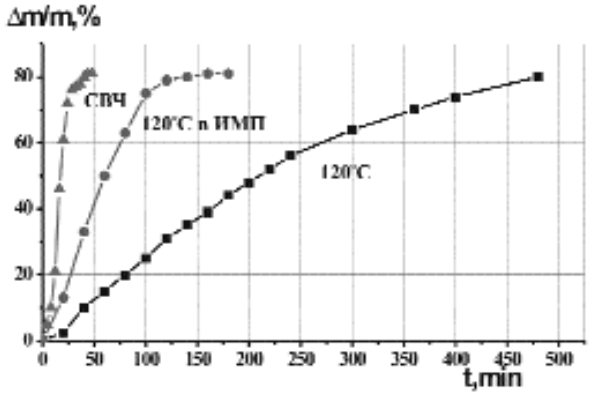

Рис. 3. Влияние импульсно-волновых воздействий на кинетику процесса сушки

Развитие всевозможных методов диагностики (в частности, диагностики, встроенной в технологию), учитывающих специфику нанообъектов и их характерные размеры, является неотъемлемой частью развития высоких технологий получения наноматериалов нового поколения и анализа их свойств.

Выполнение задания потребовало разработки новых и усовершенствования уже существующих диагностических методов (рис. 4), а также модернизации оборудования для получения наноматериалов и анализа их свойств и процессов в них.

Предотвращение агломерации ультрадисперсных порошков в процессах получения и спекания было нашей главной задачей. Много внимания уделялось способам получения наноразмерных однородных порошков с формой, близкой к дискообразной (рис. 5), и с узким интервалом распределения по размерам частиц (рис. 6).

Была организована многофункциональная линия пилотного производства керамических нанопорошков из украинского сырья (рис. 7) с размерами частиц от 5 до 50 нм, удельной поверхностью в диапазоне 50–200 м^2/г, высоким уровнем монодисперсности и мягкими агломератами. Линия может легко перестраиваться на выпуск широкого спектра химических и фазовых составов порошков и обеспечивать выпуск продукции до 10 кг в месяц. Опытные партии уже получены.

Разработана технология получения высококачественных керамических нанопорошков методом совместного осаждения с использованием СВЧ, ИМП и УЗ на определенных стадиях технологического процесса для управления характеристиками наносистем. Проведена корректировка и оптимизация технологических условий получения порошков с учетом масштабного фактора при увеличении объема синтезируемой продукции. Согласно результатам патентных иссле-

Рис. 4. Электронная микроскопия – необходимый элемент нанодиагностики

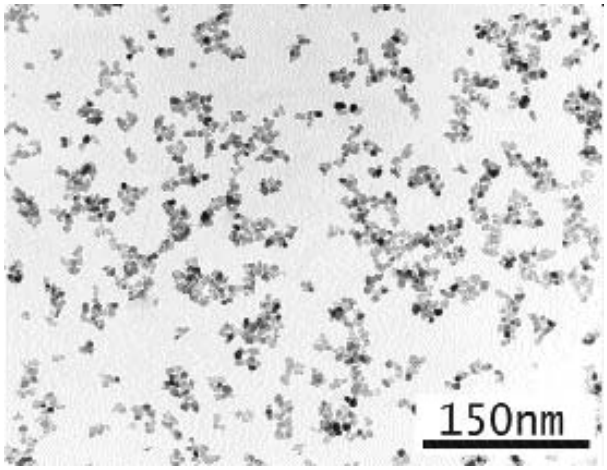

Рис. 5. Наноразмерные кристаллиты диоксида циркония (просвечивающая электронная микроскопия)

дований технология не имеет аналогов ни в Украине, ни за рубежом.

Для оптимизации производства разработана и создана модульная система, состоящая из взаимосвязанных секторов маркетинга, проектирования, химического метода (включающего участки подготовки сырья, осаждения и фильтрации), физического метода обработки гелей (включающего участки физических методов, термический, дробления и фасовки) и, наконец, аналитического сектора и сектора техники безопасности.

Подготовлены помещения в соответствии с требованиями к химической лаборатории; приобретено и модернизировано оборудование для синтеза, обработки и тестирования нанопорошков и промежуточных продуктов; осуществлены монтаж и наладка технологической линии синтеза и обработки нанопорошков.

Были усовершенствованы методики аттестации и подготовки сырья, тестирования порошковых наносистем и промежуточных продуктов технологической цепочки пилотной линии производства с помощью рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, определения удельной поверхности по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ), ИК-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии, гранулометрического и химического анализа.

Итак, сегодня наряду с исследовательскими работами нам необходимо проводить поиск и налаживать связь с потенциальными потребителями (в том числе и с дистрибьюторскими организациями) для осуществления продажи образцов и дальнейшего отслеживания ситуации на мировом рынке нанопорошков, особенно учитывая, что стоимость последних на 30–40 % выше продукции предлагаемого нами пилотного производства. Только такой подход позволит в дальнейшем полностью обеспечить керамическими нанопорошками рынок Украины и экспортировать их в страны ближнего и дальнего зарубежья.

5. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ

Для обеспечения широкого внедрения инновационных нанотехнологий, в частности нанопорошков, необходимо совершенствовать уже существующие технологии, основанные

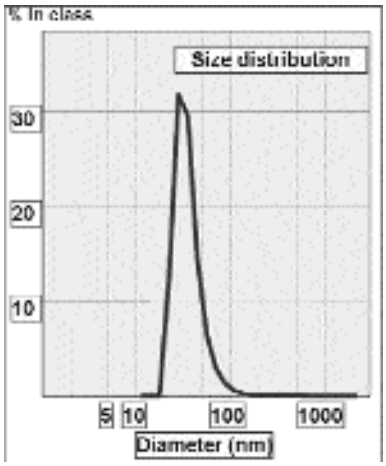

Рис. 6. Распределение частиц диоксида циркония по размерам

Рис. 7. Химический сектор линии пилотного производства нанопорошков

на использовании промышленных порошков, а также разрабатывать принципиально новые. Нами получены первые результаты по разработке новых технологий изготовления различных изделий с использованием нанопорошков (образцы представлены на рис. 8) по следующим направлениям:

а) разработка технологии ультразвукового перемешивания при изготовлении толстых пленок;
б) разработка технологии изготовления гофрированных керамических пластин для SOFC;
в) получение пористых электродов;
г) получение керамического инструмента с высокой износостойкостью (плунжеры, рассекатели, фильеры);
д) снижение температуры спекания за счет введения нанопорошков в промышленные порошки более крупных размеров или иных химических составов;
е) изготовление керамических деталей протезов и челюстных накладок.

В качестве примера рассмотрим эффект снижения температуры спекания за счет введения нанопорошков в промышленные образцы. На основе Al_2O_3 создано много высококачественных материалов. При условии удачного подбора модифицирующих добавок в каждом конкретном случае можно получить уникальное сочетание свойств, а именно: высокую механическую прочность, твердость, износостойкость, огнеупорность, химическую стойкость. Очень важно реализовать задачу – получить высокую плотность и износостойкость, снизив при этом температуру спекания.

Рис. 8. Керамические изделия из нанопорошков

При использовании компактирования нанопорошков ZrO_2 + 3 mol % Y_2O_3 в условиях высокого гидростатического давления (ВГД) удается снизить температуру спекания керамики до 1350 °С. Полученная керамика имеет плотность 5,9–6,0 г/см^3, размер зерна 0,2–0,3 мкм, прочность на изгиб 1000 МПа и коэффициент вязкости разрушения 9–11 МПа·м$^{1/2}$.

Использование нанопорошков при спекании керамики на основе обычного химически чистого Al_2O_3 позволяет снизить температуру спекания на 150 °С. Подобные материалы могут широко применяться в тех областях, где необходимы высокие показатели износостойкости, плотности, твердости, прочности при изгибе, стойкости к коррозии изделий. На данном этапе необходим еще ряд экспериментов по отработке этого метода на конкретных материалах и для конкретных изделий, а также оптимальный подбор пластификаторов, связующих, диспергаторов, форм и режимов формования и обжига для соответствующих изделий.

Использование современных конструкционных материалов обычно ограничивается тем, что увеличение прочности приводит к снижению пластичности. Уменьшение структурных элементов и более глубокое изучение физики деформационных процессов, которые определяют пластичность нанокомпозитных материалов, могут привести к созданию новых материалов, сочетающих высокие прочность и пластичность. Первые результаты на этом пути уже получены.

Нанопорошки на основе диоксида циркония, обладающие уникальным сочетанием свойств, находят широкое применение в различных отраслях производства: ядерной энергетике, металлургии, угольной и химической промышленностях, авиационно-космической технике, электронике и медицине.

Структура керамики на основе ZrO_2, полученной из нанопорошков, обеспечивает высокую стойкость изделий при работе в агрессивных средах. Так, срок работы плунжеров шахтных насосов, изготовленных из порошков, полученных по разработанной в ДонФТИ НАН Украины технологии, уже в десять раз превысил время эксплуатации плунжеров из легированной стали. Испытания этих изделий продолжаются. Положительный результат обусловлен именно применением новой технологии получения нанопорошков, поскольку она обеспечивает одинаковый размер зерен, однородность распределения легирующих элементов и высокую стабильность фазового состава в керамическом изделии, в отличие от керамики, изготовленной из более крупных и неоднородных порошков.

В последние годы резко возрос интерес к диоксиду циркония в связи с проблемами энергетической безопасности многих государств, в том числе Украины. Решение этих проблем требует поиска новых альтернативных источников энергии. Уже сейчас в ведущих странах мира создаются топливные элементы с керамическим оксидным электролитом (SOFC) из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Эти элементы позволяют непосредственно превращать химическую энергию топлива в электрическую с коэффициентом эффективности 50–60 % (рис. 9). Главные проблемы, которые предстоит решить для развития этого вида энергетики – это повышение срока службы и эффективности работы, снижение рабочей температуры и стоимости энергетических устройств на основе топливных ячеек. В ближайшие годы планируемые инвестиции США и стран НАТО в эту область науки и техники составят 3 млрд долларов в год, а рынок продуктов нанотехнологий оценивается в США в 30–50 млрд долларов в год.

Одной из последних возможностей применения нанопорошков диоксида циркония есть повышение ионной проводимости нанокерамики, обусловленной зернограничной составляющей (рис. 10) [12]. Известные в этой области фирмы США и Европы (Westinghous, Siemens, NexTech) начинают

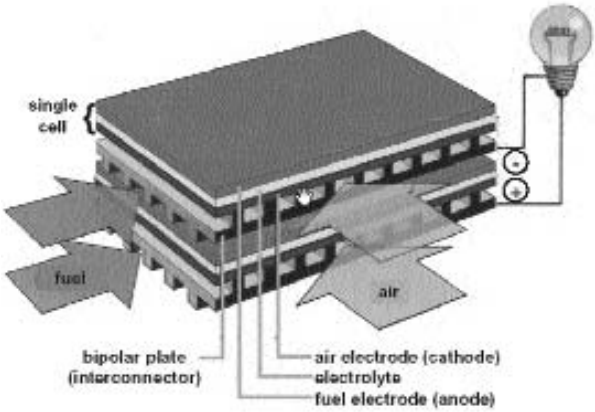

Рис. 9. Топливный элемент с керамическим оксидным электролитом (схема)

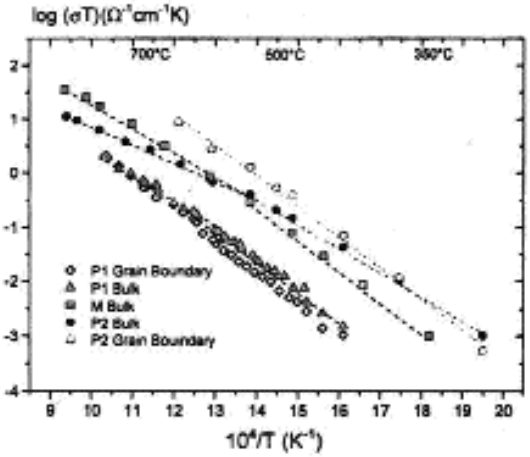

Рис. 10. Сравнение ионной проводимости монокристаллического (М), поликристаллического (Р1 – 9 мол % Y_2O_3, D = 0,9 мкм) и нанокристаллического (Р2 – 4 мол % Y_2O_3, D = 0,03 мкм) диоксида циркония

внедрять в производство нанопорошки диоксида циркония и ведут поиск новых составов.

Использование стабилизированных нанопорошков, производимых по технологии ДонФТИ НАН Украины, может дать целый ряд преимуществ для SOFC, а именно:

- повышение ионной проводимости электролита;
- увеличение каталитической способности анода и катода;
- уменьшение поляризационных потерь на интерфейсе катод-электролит;
- снижение температуры спекания;
- гомогенность распределения легирующих добавок;
- однородность распределения микронапряжений и повышение механических свойств при перепаде температур и прохождении газа через электроды;
- возможность формировать очень тонкие пленки (10–15 мкм).

Проблемы получения, исследования и применения нанопорошков и нанокомпозитов на основе диоксида циркония возникли лишь несколько лет назад и многие вопросы, связанные с получением и спеканием порошков, формированием их структуры при термическом, механическом и электромагнитном воздействиях, а также поведением их в условиях высокого гидростатического давления, еще мало изучены.

Еще одна область применения, в которой нанопорошки имеют большое преимущество, связана с получением и очисткой химических веществ. Нанопорошок диоксида циркония хорошо проявляет себя как селективный адсорбент и носитель ряда катализаторов, а также как ионообменник с регулируемыми сорбционными свойствами. Так, например, с применением ZrO_2 связан бурно развивающийся новый каталитический процесс изомеризации нормальных парафинов, позволяющий повышать октановое число бензинов без ароматических соединений. Для этой цели разработаны новые активные суперкислотные катализаторы типа SO_4^2 / ZrO_2.

Экспериментально проверено, что основные технологические приемы, используемые для получения диоксидциркониевых порошков, могут с успехом применяться и в случае других оксидных порошков, в частности TiO_2, для фотокатализаторов и пигментов, а также для $LaMnO_3$ для катодов SOFC и сенсоров.

Развитие технологии получения нанопорошков даст возможность Украине начать широкое их использование в различных областях промышленности. В энергетике – это топливные элементы, ионные химические источники тока, мембраны для солнечных батарей, покрытия деталей турбин, пар трения; в химической промышленности – детали химического оборудования, носители катализаторов, сорбенты, краски, покрытия; в металлургии – газовые датчики кислорода, распылители; в электронике – фильеры и лезвийный инструмент для оптоволокна, сенсоры, датчики влажности, пьезоэлементы; в машиностроении – режущий инструмент, фильеры и нанокомпозитные материалы; в медицине – протезы, фильтры-ионнообменники, ингаляторы, скальпели.

Предложенная нами технология получения нанопорошков в числе других наукоемких технологий поможет Украине снизить зависимость от импорта и поднять экономический потенциал на уровень ведущих стран мира.

Все, что достигнуто в настоящее время в исследовании свойств и особенностей оксидных наносистем, лишь малая часть того, что еще предстоит сделать. Необходимо осмыслить и объяснить полученные результаты, предсказать и обнаружить новые интересные явления, создать новые технологии и использовать материалы с уникальными свойствами, для чего, безусловно, необходимо объединение усилий различных творческих групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Abraham Tomas**. A BCC, Inc. // High Tech Ceramics News.–2003.–**v. 15**.–№1.
2. Розробка технології та організація пілотного виробництва керамічних нанопорошків з української сировини для технічного та медичного застосування // Отчет НИР: 101 стр., 25 рис., 11 табл., 43 ссылки.
3. **Константинова Т. Е., Даниленко И. А., Токий В. В. и др.** Нанопорошки на основе диоксида циркония: получение, исследование, применение // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології –2004.–**т. 2**.–вип. 2.–Академперіодика (Киев).–С. 609–632.
4. **Андриевский Р. А., Рагуля А. В.** Наноструктурные материалы.–Академия, 2005, 187 с.
5. **Думанский А. В.** Учение о коллоидах.–М., 1948, 415 с.
6. **Savosta M. M., Krivoruchko V. N., Danilenko I. A., Tarenkov V. Yu., Konstantinova T. E., Borodin A. V., Varyukhin V. N.** Nuclear spin dynamics and magnetic structure of nanosized particles of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ // Phys. Rev B.–2004.–**69.**–p. 024413.
7. **Konstantinova T., Danilenko I., Dobrikov A., Volkova G., Tokiy V., Gorban S.** TEM, ESR and XRD studies of thermally induced formation of nanocrystalline zirconia // Advances in Science and Technology / ed. Vincenzini P.–Techna Srl (ISBN 88-86538-32-4).–2003.–**30**.–P. 187–194.
8. **Konstantinova T. E., Danilenko I. A., Pilipenko N. P., Volkova G.** Nanomaterials for SOFC electrolytes and anodes on the base of zirconia // Electrochem. Soc. Proc.–2003.–**v. 2003-07**.–P. 153–159.
9. **Tokiy N., Konstantinova T., Savina D., Tokiy V**. Computational modeling of electron properties of 26 d-elements in nanolayer Y-doped tetragonal zirconia // Advances in Science and Technology / ed. Vincenzini P.–Techna Srl (ISBN 88-86538-38-3). –2003.–**36.**–P. 121–128.
10. **Tokiy N. V., Konstantinova T. E., Tokiy V. V., Savina D. L.** Influence of oxigen vacancies and 26 d-impurity on electronic and transport properties of zirconia // Electrochem. Soc. Proc.–2003.–**v. 2003-07**.–P. 181–186.
11. **Tokiy N. V., Konstantinova T. Ye., Savina D. L., Tokiy V. V.** Modeling of degyhration and dehydrogenation in pure and Ba-, Ca-, Sr- or Y-modified Zirconia nanolayer // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / eds. Veziroglu T. N. et al.–Kluwer Academic Publishers, Netherlands.–2004.–P. 291–298.
12. **Cheikh A., Madani A., Touari A. at al.** Ionic Condactivity of Zirconia Based Ceramics from Single Crystals to Nanostructured Polycrystals // J. Europ. Ceram. Soc.–2001.–**v. 21**.– P. 1837–1841.