

Синтез нанорозмірних оксидних порошків



Є. В. Солодкий¹, Г. Ю. Бородянська^{2,3}, П. І. Лобода¹,
О. О. Васильків^{2,3}

¹Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

³National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan

Проаналізовано три різні методи синтезу оксидних нанопорошків $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$. Встановлено, що застосування гідротермальної обробки до попередньо синтезованих оксидних порошків дає змогу отримати задовільну морфологію частинок. Композити оксидів церію та гадолінію з розміром частинок 15–40 нм було синтезовано зародженням та наступною кристалізацією оксиду церію на поверхні попередньо синтезованих, оптимізованих гідротермальною обробкою неагломерованих агрегатів гадолінію. Як вихідні реагенти використовували $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та NH_2CONH_2 в якості осаджувача. Отриманий порошок пройшов кальцинацію до 450 °, після чого були отримані агрегати розміром 12–65 нм. Оптимізація режимів іскроплазмового спікання дозволила одержати кераміку густиною 98% та з середнім розміром зерна 135 нм. Такі характеристики роблять цю кераміку перспективною для використання в якості твердого електроліту для паливних комірок.

Вступ

Оксиди рідкоземельних металів широко використовуються в розробці новітніх технологій. На відміну від грубих порошків, нанопорошки дозволяють суттєво підвищити якісні характеристики виробу. Одержати порошки нанорозмірів не так вже й просто. Під час синтезу частинок відбувається їх зчеплення між собою і тому найчастіше продуктами синтезу являються агломерати. Від розміру проміжного агрегату залежить розмір частинок порошку, що буде отриманий після додаткової обробки, яка є необхідною для одержання нанорозмірних частинок. Тому отриманню нанопорошків приділяють велику увагу.

Існує безліч методів та способів синтезу порошків оксидів металів. В основному синтез відбувається з водних розчинів. Процес синтезу містить цілу низку різних факторів, які безпосередньо впливають на розмір частинок порошку, їх форму, хімічний склад та багато інших характеристик.

В останні десять років матеріали на основі CeO_2 були досліджені як катализатори, структурні й електронні прискорювачі різнорідних каталітичних реакцій і як тверді електроліти провідного кисневого іона в електрохімічному тілі оксидної паливної комірки [1–4]. Саме при виготовленні твердого електроліту в електрохімічних паливних комірках із хорошими експлуатаційними характеристиками потрібна кераміка з високою іонною провідністю [1–3].

Тверді електроліти з діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію, як правило, працюють у температурному інтервалі 800—1000 °С. Саме за цих температур іонна провідність оксиду цирконію сягає потрібного високого рівню. Однак використання таких досить високих робочих температур призводить до швидкої термічної деградації пристроїв та до взаємодії частин пристрою між собою. У наш час інтенсивні дослідження сфокусовано на зниженні робочої температури твердооксидних паливних комірок до температурного інтервалу 500—700 °С.

Після чисельних досліджень встановлено, що матеріал, який складається з 80% оксиду церію і 20% (в атомному співвідношенні) оксиду гадолінію, досягає потрібної іонної провідності вже при 500 °С [5—8]. Тому на даний момент багато уваги приділяють як отриманню гомогенного порошку з потрібною морфологією, так і його формуванню і спіканню [9—12].

Експериментальна частина

Для хімічного синтезу оксидів $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ співосадженням з водних розчинів використовували $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (обоє чистотою 99,9%) та NH_2CONH_2 , що виготовлені компанією “Wako Pure Chemicals” (Японія). Усі вихідні речовини додатково не очищували.

Досліджували три різні методи синтезу оксиду $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$.

Метод 1 — співосадження з водних розчинів. Вихідні компоненти були зважені і розчинені у дистильованій воді з концентрацією 0,1 моль. Осаджувач $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ було взято як 200% від розрахункового для кожного компонента окремо 1-хМ для $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і хМ для $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Дві мензурки із сумарним об’ємом водного розчину NH_2CONH_2 300 мл (200 мл для хлориду церію і 100 мл для розчину хлориду гадолінію) були готові [9].

Мокрий синтез проводили в два етапи.

- Розчин хлориду церію нагрівали до температури 60 °С при перемішуванні зі швидкістю 80 об/хв. Попередньо нагрітий до 60 °С водяний розчин сечовини вприскували в розчин хлориду церію. При цьому інтенсивно перемішували (800 об/хв). В такому режимі синтез триває 10 год.

- Розчин хлориду гадолінію додавали до загальної суміші. При цьому перемішування проводиться на максимальних обертах магнітної мішалки. Всю суміш охолоджували до температури 3 °С, використовуючи льодяну баню. Після 30 хв перемішування 100 мл водяного розчину сечовини його додавали в склянку з розчином хлориду гадолінію. Отриману суспензію нагрівали до 80 °С і змішували протягом 5 год [9].

Отриманий порошок промивали декілька разів дистильованою водою. Після сушки порошок промивали в етанолі ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,5%, хімічно чистий, “Kanto Chemicals” Co, Японія). Для видалення етанолу промитий порошок повільно випарювали в сушильній шафі при 70 °С.

Проводили неізотермічний синтез твердого розчину оксиду гадолінію в оксиді церію. Кальцинацію до 450 °С було застосовано для отримання бажаних кінцевого складу та морфології порошку.

Метод 2 — термічний розклад. Вихідні реагенти ($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NH_2CONH_2) змішували в стехіометричному відношенні. В піч, нагріту до 500 °С, завантажили суміш. Час витримки становив 45 хв. Після цього порошок виймали з печі і охолоджували на повітрі.

Метод 3 складається з чотирьох основних кроків [9]. 1. Розклад нітрату або хлориду гадолінію з подальшим зародженням гадолінієвих комплексів. Цей розклад відбувається у водному розчині під час вприскування туди водного розчину гексаметилентетраміну та при інтенсивному перемішуванні (1000—1600 об/хв).

2. Суспензію гадолінієвого комплексу вміщують у сталевий реактор із тефлоновим стаканом та піддають гідротермальній обробці при температурі 110 °С із різотривалою витримкою від 2 до 48 год. У результаті гідротермального синтезу отримано гомогенний осад кристалітів оксиду гадолінію.

3. Промивка оксиду гадолінію дистильованою деіонізованою водою. Після достатньої промивки водну суспензію оксиду гадолінію змішували з водним розчином гексагідрату нітрату церію при температурі 2 °С й інтенсивному перемішуванні (1000—1600 об/хв). Для утримання постійної зниженої температури застосовували водяну баню.

4. Для синтезу оксиду церію в суспензію вливали розчин гексаметилентетраміну й нагрівали на магнітній мішалці (1000—1600 об/хв) до 80—90 °С. Після синтезу композитний порошок відокремлювали від водного розчину побічних продуктів синтезу (15—20 хв при 10 000 об/хв). Після кількаразової промивки композитних порошоків дистильованою деіонізованою водою та наступної промивки абсолютним спиртом (C₂H₅OH, 99,5%, хімічно чистий, “Kanto Chemicals” Co, Японія) кожного разу рідину видаляли центрифугуванням, редиспергуванням у воді (або етанолі) і повільним випарюванням етанолу в сушильній печі при 70 °С.

Морфологію та склад синтезованих порошоків аналізували на трансмісійному електронному мікроскопі TEM (JEM-2000-FX, JEOL, Японія) з робочою напругою 200 кВ.

Спікання проводили іскроплазмовим методом на устаткуванні Sumitomo Coal Mining SPS system, Dr. Sinter Model 1050 (Японія). Порошкові пресовки діаметром 10 мм та масою 0,3—0,5 г попередньо ущільнювали холодним ізостатичним пресуванням при зусиллі 400 МПа. Зразки вміщували в графітову матрицю та встановлювали в робочу частину камери. Тиск у робочій камері становив 4,5 МПа. Спочатку порошоків пресовки нагрівали до температури 600 °С із зусиллям на графітових пуансонах 25 МПа. Швидкість нагрівання становила 200 °С/хв. Потім зі швидкістю 400 °С/хв і зусиллям 150 МПа пресовку нагрівали до 1000 °С і витримували при постійній температурі впродовж 1 хв. Охолоджували зі швидкістю 10—100 °С/хв до кімнатної температури [10].

Обговорення результатів

Методом співосадження (метод 1) з водних розчинів можна отримати порошки різної морфології. Одержання композита з гомогенною структурою і бажаним хімічним складом викликає певні складності, оскільки оксид гадолінію синтезується за лічені секунди і його потрібно осаджувати на вже синтезовані частинки оксиду церію. Без кальцинації і гідротермальної обробки порошки мають розміри агломератів 37—630 нм (таблиця, рис. 1, *a*). Тому в подальшому слід використовувати додаткові процеси, які дають змогу одержати порошки з розміром зерна 5—15 нм, при цьому розмір агломератів складає 20—66 нм [9]. Кальцинація до

450 °C і витримка 30 хв сприяють отриманню більш гомогенного складу порошку і суттєво знижують ступінь його агломерації (рис. 1, б). Також під час проходження даного етапу вдається видалити небажані домішки, які залишилися після синтезу та промивки етиловим спиртом.

Порошок композита оксидів гадолінію та церію, синтезованого за методом 1, досить агломерований і розмір його агломератів складає 37—630 нм. Такий широкий діапазон розмірів агломератів підтверджує фактичну відсутність співосаду — кожен компонент синтезується окремо в лише йому притаманних умовах. Подальша неізотермічна кальцинація до температур 450 °C дала зменшення розмірів агрегатів (агломератів) до 15—220 нм.

Термічний розклад (метод 3) дозволяє отримати порошки більш широкого діапазону розмірів (таблиця). Порошки мають більші розміри, але меншу ступінь агломерації на відміну від порошоків, що одержані методом 1 (рис. 1, в).

Застосування додаткових операцій для отримання порошку з більш кращою морфологією буває більш доцільним. Синтез нановибухом проводять з вже попередньо синтезованими порошками. Як вихідний продукт можна використовувати грубі порошки (230—360 нм). В основі методу є просочування агломератів речовиною $C_3H_6N_6O_6$, яка за певних температурних умов різко збільшує свій об'єм — відбувається вибух. Це приводить до деагломерації агрегатів. Кінцевий продукт має розміри 18—67 нм [9].

Розмір частинок порошоків, синтезованих трьома різними методами, до і після кальцинації до 450 °C

Метод отримання порошоків	Діапазон розмірів (нм) агломератів	
	до кальцинації	після кальцинації до 450 °C
1	37—630	15—220
2	12—280	—
3	15—40	12—65

Гідротермальна обробка при температурі 110 °C з часом витримки від 2 до 48 год дозволяє отримати розміри частинок композита в діапазоні 15—40 нм [9].

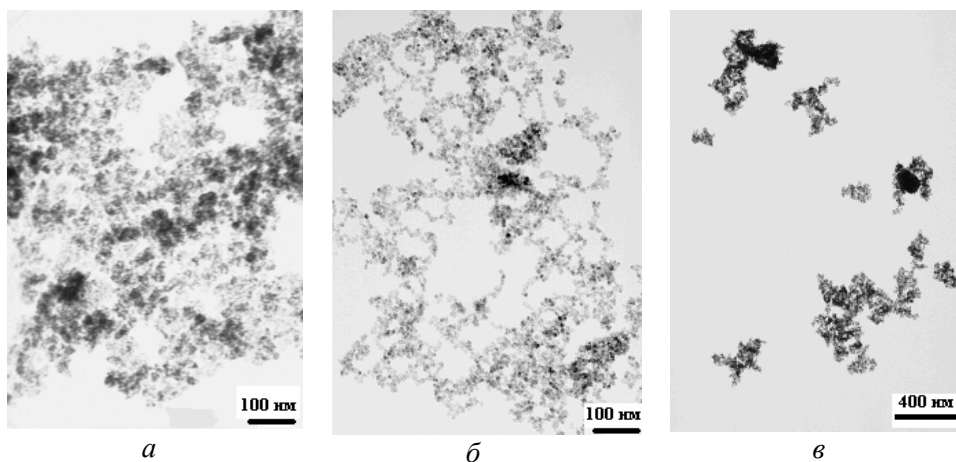


Рис. 1. TEM мікрограма порошку оксиду церію-гадолінію, отриманого співосадженням з водних розчинів до (а) та після кальцинації до 450 °C (б), а також термічним розкладом при температурі 500 °C (в).

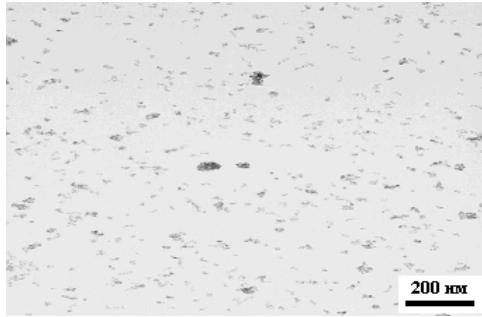


Рис. 2. ТЕМ мікрограма агрегатів оксидів церію та гадолінію, “зібраних” за методом 3 та кальцинованих до 450 °С.

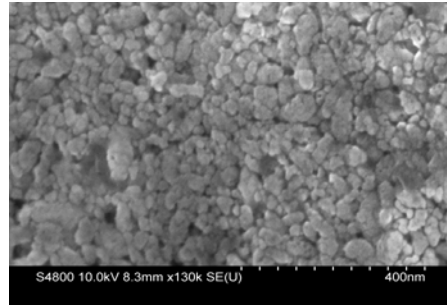


Рис. 3. СЕМ мікрограма кераміки, що отримана іскроплазмовим спіканням.

З урахуванням зазначених процесів для покращення морфології оксидних порошоків нами розроблено метод 3. Порошок з найкращою морфологією отриманий гідротермальною обробкою впродовж 7 год при 110 °С. Після ультразвукового подрібнення розмір агрегатів цього порошку склав 3—96 нм (див. таблицю).

Наноагрегати композита оксидів церію та гадолінію (15—40 нм) одержані зародженням та кристалізацією оксиду церію на поверхні агрегатів (3—17 нм) оксиду гадолінію, попередньо синтезованого в оптимальних умовах, гідролізованого та деагломерованого ультразвуком. Наноагрегати (12—65 нм) твердого розчину оксиду гадолінію в оксиді церію отримані в результаті неізотермічної кальцинації.

ТЕМ мікрограми нанорозмірного порошку твердого розчину оксиду гадолінію в оксиді церію, синтезованого за методом 3, показано на рис. 2. На мікрограмі видно, що первинні кристаліти оксиду гадолінію агреговані у вторинні агрегати розміром у діапазоні 12—65 нм.

Спікання нанорозмірних порошоків є однією з важливих стадій отримання матеріалу з потрібною дрібнозернистою структурою. Основну проблему складає температурний фактор. При температурах спікання вище 1100 °С спостерігається різке зростання розміру зерна [11]. Щоб цього уникнути, часто легують поверхні порошку, при цьому знижують швидкість росту зерна при спіканні [12].

В залежності від методу синтезу наночастинок можна контролювати їх форму і розмір. В роботі [11] описано можливість одержання наноструктурованого порошку, який мав дуже розвинену інтегральну питому поверхню 145 м²/г з середнім розміром частинок 5 нм, після спікання при температурі 900 °С, 4 год [11].

Спікання порошоків, отриманих за методами 1 та 2, в такому розмірі, як вони є, не є доцільним, оскільки висока ступінь агломерації не дозволяє їм нормально спектися. Для усунення даної проблеми необхідно ретельніше підбирати та оптимізувати температурний режим синтезу і співосадженням і термічним розкладом. Порошки, отримані за методом 3, мають чудову морфологію і добре спікаються майже до безпористого стану.

Мікроструктуру спеченої кераміки з порошоків, отриманих за методом 3, показано на рис. 3. Середній розмір зерна 135 нм і густина 98% роблять цю кераміку перспективною для використання в якості твердого електроліту для паливних комірок [3].

Висновки

Отримання наноструктурних порошків з хорошою морфологією та потрібною стехіометрією є основним завданням при проведенні синтезу за різними методами. В даній роботі проаналізовано три методи одержання нанорозмірних порошків оксидів: співосадження з водних розчинів, термічний розклад та осад з водних розчинів з подальшою гідротермальною обробкою.

Результатом критичного аналізу трьох методів синтезу стала розробка оптимізованої методики отримання рівномірно агрегованого, вільного від твердих агломератів нанодисперсного порошку твердого розчину оксиду гадолінію в оксиді церію. Композити оксидів церію та гадолінію розміром 15—40 нм було синтезовано зародженням та наступною кристалізацією оксиду церію на поверхні попередньо синтезованих, оптимізованих гідротермальною обробкою неагломерованих агрегатів гадолінію. Така покомпонентна збірка біметалічної сполуки, як нанореактора для наступної кальцинації, дозволила уникнути неомогенності в розподілі компонентів і після кальцинації отримано порошок твердого розчину оксиду гадолінію в оксиді церію, що складається з нанорозмірних агрегатів 12—65 нм. Спечена кераміка мала середній розмір зерна 135 нм.

1. *Satoshi S., Ryoji T., Mika K., Hiroshi G.* Basic properties of rare earth oxides // Elsevier. — 2009. — **84**. — P. 57—63.
2. *Ivanov V. V., Khrustov V. R., Kotov Yu. A. et al.* Conductivity and structure features of $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ solid electrolytes fabricated by compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders // J. of the European Ceram. Soc. — 2007. — **27**. — P. 1041—1046.
3. *Sossina M. H.* Fuel cell materials and components // Acta Mater. — 2003. — **51**. — P. 5981—6000.
4. *Srirupa T. M., Vinila B., Patra A. et al.* Study of agglomeration behavior of combustion-synthesized nano-crystalline ceria using new fuels // J. of Alloys and Comp. — 2008. — **466**. — P. 493—497.
5. *Tianshu Z., Zhiqiang Z., Haitao H. et al.* Effect of alumina addition on the electrical and mechanical properties of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-q}$ ceramics // Mater. Lett. — 2002. — **57**. — P. 124—129.
6. *Adschiri T., Yukiya H., Arai K.* Hydrothermal synthesis of metal oxide fine particles at supercritical conditions // Industrial & Engineering Chem. Res. — 2000. — **39**. — P. 4901—4907.
7. *Zhou W., Shao Z. P., Ran R.* Functional nano-composite oxides synthesized by environmental-friendly auto-combustion within a micro-bioreactor // Mater. Res. Bull. — 2008. — **43**. — P. 2248—2259.
8. *Zhanga T. S., Maa J., Konga L. B. et al.* Preparation and mechanical properties of dense $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-q}$ ceramics // Solid State Ionics. — 2004. — **167**. — P. 191—196.
9. *Vasylykiv O., Sakka Y., Skorokhod V.* Nano-explosion synthesis of multi-component ceramic nano-composites // J. of the European Ceram. Soc. — 2007. — **24**. — P. 585—592.
10. *Borodianska H., Vasylykiv O., Sakka Y.* Nanoblast synthesis and SPS of nanostructured oxides for SOFC // J. of Electroceramics. — 2007. — **22**. — P. 47—54.
11. *Jinping L., Qingshan Z., Zhaohui X. et al.* Low-temperature sintering behaviors of nanosized $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ powder synthesized by co-precipitation combined with supercritical drying // J. of Power Sources. — 2009. — **194**. — P. 640—645.
12. *Пикалова Е. Ю., Демин А. К., Глумов М. В. и др.* Влияние спекающих добавок на физико-химические и электрические свойства твердого электролита $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$. — Ставрополь: СевКавГТУ, 2006.