

## **Нанопорошки ферритов и алюминатов лантаноидов для получения керамики на их основе**

**А. О. Меркушкин, Зо Е Мо У**

---

Методом “мокрого сжигания” получены нанопорошки алюминатов и ферритов лантаноидов. С помощью сканирующей электронной микроскопии и измерения удельной поверхности показано, что морфология и размер частиц порошков зависит от соотношения глицина и нитратов в исходной смеси. Получаемые порошки представлены агрегатами частиц с размерами в десятки нанометров. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных порошков после прокалики не выявил в них наличия фаз индивидуальных оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), алюминия и железа, что говорит о полноте протекания твердофазных реакций.

**Ключевые слова:** ферриты, алюминаты, лантаноиды, нанопорошки, мокрое сжигание.

---

Nanopowders of lanthanide aluminates and ferrites were obtained by aqueous combustion synthesis. Scanning electron microscopy and specific surface area measurement make clear that morphology and particles size of powders depends on glycine:nitrates ratio in the initial mixture. Obtained powders consist of aggregates of nanoscale particles. XRD analysis of powders after calcinations shows that there are no phases of individual oxides of REE, aluminum and iron. This result indicates the completeness of solid state reactions.

**Key words:** ferrites, aluminates, lanthanides, nanopowders, aqueous combustion.

---

### **Введение**

Алюминаты и ферриты лантаноидов со структурой минерала перовскита привлекают внимание исследователей как перспективные керамические матричные материалы для иммобилизации актиноидов — наиболее опасных компонентов высокоактивных отходов, образующихся при деятельности предприятий ядерно-топливного цикла [1, 2]. Традиционным способом получения таких матриц является холодное прессование с последующим спеканием. Известно, что на поведение порошков при спекании большое влияние оказывает ряд факторов: размер частиц, их агрегированность, наличие дефектов в кристаллической структуре. Слабоагрегированные порошки, состоящие из мелких (десятки-сотни нанометров) частиц с высокой концентрацией дефектов, как правило, легче спекаются до плотного состояния по сравнению с грубозернистыми порошками.

Распространённым способом получения тонкодисперсных оксидных порошков является меха-

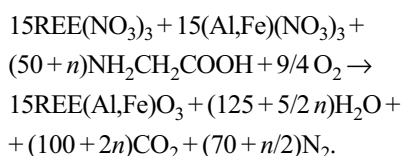
ническое измельчение исходной смеси оксидов в шаровых или планетарных мельницах. К недостаткам такого способа можно отнести периодичность процесса, агрегацию частиц в процессе измельчения, а также загрязнение измельчаемого порошка материалом барабанов и рабочих тел.

Цель исследования — отработка альтернативного способа получения тонкодисперсных оксидных порошков. Среди относительно несложных, описанных в литературе способов получения тонкодисперсных порошков (в том числе нанопорошков) можно назвать метод Печини и его модификации [3], азеотропную отгонку растворителя [4], контролируемый гидролиз в неводных средах [5], термодеструкцию металлосодержащего геля полиакриламида [6, 7], метод “мокрого сжигания” [8, 9]. В случае, когда есть возможность использовать нитраты металлов в качестве исходных соединений, последний из перечисленных методов представляется наиболее удобным и универсальным благодаря своей простоте, воспроизводимости, отсутствию каких-либо особых требований к исходным соединениям или процедуре синтеза.

“Мокрое сжигание” заключается в нагревании смеси растворов нитратов металлов с восстановителем, в качестве которого могут быть использованы, например, лимонная, аминоексусная (глицин) кислоты, β-аланин, нитрат гидразина и др. [8, 10]. Упаривание раствора завершается экзотермической окислительно-восстановительной реакцией, сопровождающейся интенсивным газовыделением, в результате которой получаются порошки оксидов металлов с развитой удельной поверхностью.

### Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали реактивы квалификации не ниже “х.ч.”. Методика получения порошков заключалась в следующем. Растворы нитратов лантана, гадолиния, железа и алюминия смешивали в кварцевом стакане в требуемом соотношении. К смешанному раствору добавляли рассчитанную навеску восстановителя — глицина. Полученный прозрачный раствор упаривали в трубчатой печи при температуре 280 – 300°C. Вскоре после достижения раствором сиропообразной консистенции начиналась экзотермическая окислительно-восстановительная реакция нитратов с глицином, в результате которой получаем порошки оксидов металлов. При стехиометрическом соотношении компонентов реакцию можно описать следующим уравнением:



При недостатке глицина наряду с азотом наблюдалось выделение NO<sub>2</sub>; при его избытке получаемые порошки содержали некоторое количество аморфного углерода.

Реакция сопровождалась сильным разогревом реакционной смеси (до 800 – 1000°C) и выделением большого количества газообразных продуктов. Начавшись в некоторой произвольной точке смеси, процесс синтеза в течение нескольких секунд распространялся на весь её объём. Полученный лёгкий объёмный порошок выдерживали в муфельной печи при 750°C в течение 1 часа для завершения синтеза и удаления непрореагировавшего глицина и продуктов его разложения. Порошки взвешивали до и после прокаливании для того, чтобы оценить потери массы (Δm).

Полученные порошки исследовали методами ИК-Фурье спектроскопии, РФА, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Удельную по-

верхность (S<sub>уд</sub>) порошков вычисляли по изотермам низкотемпературной адсорбции азота. Удельную поверхность использовали при оценке среднего размера частиц (d<sub>ср</sub>).

### Результаты и обсуждение

Таблица иллюстрирует влияние мольного соотношения глицина и нитратов (Gly:NO<sub>3</sub>) на характеристики порошков. В случае алюмината лантана увеличение количества глицина в смеси от Gly:NO<sub>3</sub> = 0,4 до 0,7 не приводит к существенному изменению удельной поверхности (8 – 10 м<sup>2</sup>/г) и среднего размера частиц (80 – 110 нм). Потери массы при прокаливании составляют около 3%. При Gly:NO<sub>3</sub> = 0,7 получаемый порошок имеет тёмно-серую окраску, что говорит о присутствии заметного количества углерода.

Дальнейшее увеличение соотношения Gly:NO<sub>3</sub> до 0,8 и далее до 1,0 приводит к получению чёрных порошков, содержащих большое количество углерода. Об этом также свидетельствует увеличение потерь массы при прокаливании. Удельная поверхность порошков, полученных при Gly:NO<sub>3</sub> = 0,9, максимальна и достигает 40 м<sup>2</sup>/г, что соответствует среднему размеру частиц 23 нм. При дальнейшем увеличении Gly:NO<sub>3</sub> средний размер частиц существенно не изменяется и лежит в диапазоне 20 – 30 нм.

Таблица

Влияние соотношения Gly:NO<sub>3</sub> на свойства порошков

Состав порошка	Gly:NO <sub>3</sub>	Δm, %	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	d <sub>ср</sub> , мкм	Цвет порошка
LaAlO <sub>3</sub>	0,3	12,1	19,39	47	Белый
	0,4	3,9	10,68	86	—»—
	0,5	2,7	8,38	110	—»—
	0,6	3,1	8,10	113	Светло-серый
	0,7	3,2	8,24	112	Тёмно-серый
	0,8	4,9	20,81	44	Чёрный
	0,9	8,9	40,39	23	—»—
	1,0	12,0	30,77	30	—»—
	1,1	23,5	32,07	29	—»—
	1,2	29,1	24,08	38	—»—
	1,4	66,9	38,91	24	—»—
LaFeO <sub>3</sub>	0,3	12,4	16,52	55	Коричнево-рыжий
	0,4	6,5	15,76	57	—»—
	0,5	1,7	2,10	431	—»—
	0,6	1,3	2,92	310	—»—
	0,7	1,6	4,83	187	—»—
	0,8	1,4	4,95	183	—»—
	1,0	0,3	5,60	161	—»—
	1,2	1,4	19,21	47	—»—
	1,4	22,1	28,40	32	Тёмно-коричневый
	1,6	—	28,10	32	—»—
1,8	27,3	36,83	25	—»—	
2,0	32,3	31,58	29	—»—	

Аналогичным образом увеличение содержания глицина в смеси влияет и на свойства ферритных порошков. Увеличение Gly:NO<sub>3</sub> до 1,0 приводит к росту удельной поверхности и уменьшению среднего размера частиц. При дальнейшем повышении Gly:NO<sub>3</sub> до 1,2 удельная поверхность порошка скачкообразно увеличивается с 5,6 до 19 м<sup>2</sup>/г, а средний размер частиц уменьшается до 47 нм. Увеличение Gly:NO<sub>3</sub> до 1,4 – 1,6 позволяет ещё несколько снизить средний размер частиц — до 32 нм. При увеличении Gly:NO<sub>3</sub> до 2,0 средний размер частиц существенно не изменяется и лежит в диапазоне 20 – 30 нм.

Большее количество глицина в реакционной смеси приводит к более интенсивному газовой-делению, что может способствовать разрыхлению агрегатов и их распаду на мелкие частицы. Кроме того, образующийся при термическом разложении глицина аморфный углерод может изолировать первичные частицы оксидов друг от друга, препятствуя их спеканию. Остаточный углерод полностью удаляется при нагревании порошков в течение часа при 700 – 750°C в воздушной атмосфере и не мешает дальнейшему получению из них керамики.

Таким образом, оптимальным соотношением глицина и нитратов в реакционной смеси с точки зрения получения тонкодисперсных порошков

(нанопорошков) можно считать Gly:NO<sub>3</sub> = 0,9 для алюминатного и Gly:NO<sub>3</sub> = 1,4 – 1,6 для ферритного составов.

Исследование полученных порошков на СЭМ (рис. 1, 2) показало, что их морфология в зависимости от относительного количества глицина и, возможно, использованного металла (железо или алюминий) заметно отличается. Алюминатный порошок, полученный при Gly:NO<sub>3</sub> = 0,6, состоит из довольно плотных пористых агрегатов частиц, тогда как ферритный (Gly:NO<sub>3</sub> = 1,2) представлен рыхлыми агрегатами, сложенными из частиц с размером около 50 нм.

На рис. 3 приведены ИК-спектры порошка LaFeO<sub>3</sub>, полученного методом “мокрого сжигания” (соотношение Gly:NO<sub>3</sub> = 1,2), после его выдержки при разных температурах в течение 1 ч.

Полосы поглощения в диапазоне 2300 – 2400 см<sup>-1</sup> соответствуют углекислому газу воздуха (наблюдаемое в ряде случаев отрицательное поглощение является результатом вычитания фона). Поглощение в диапазоне 1400 – 1600 см<sup>-1</sup> совпадает с полосами поглощения карбонат- и нитрат-ионов. Поглощение в данном диапазоне волновых чисел не фиксируется для порошков, прокаленных при температурах 600°C и выше, что свидетельствует о разложении этих соединений с получением оксидов лантана и железа.

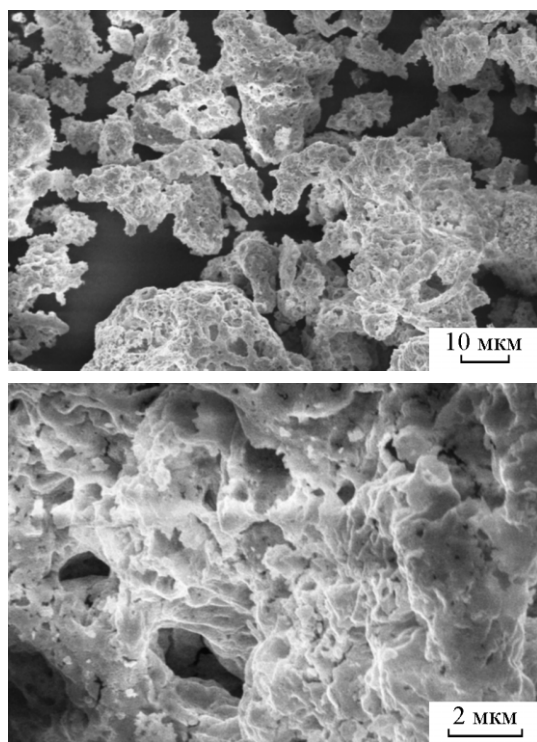


Рис. 1. СЭМ изображения порошка LaAlO<sub>3</sub>.

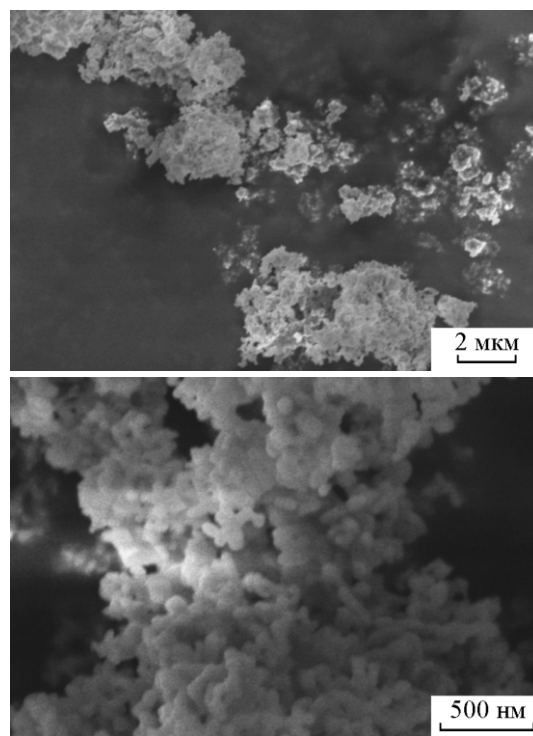


Рис. 2. СЭМ изображения порошка LaFeO<sub>3</sub>.

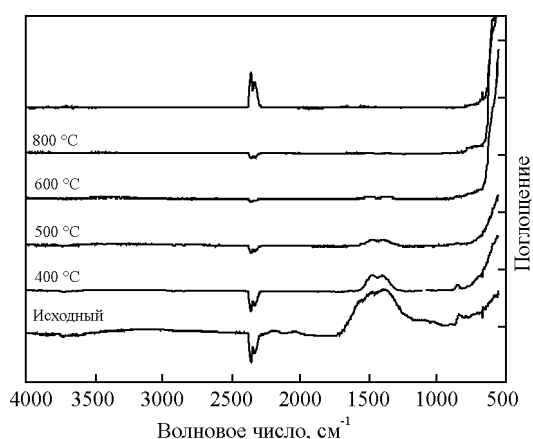


Рис. 3. ИК-спектры поглощения порошка  $\text{LaFeO}_3$ , выдержанного при разных температурах.

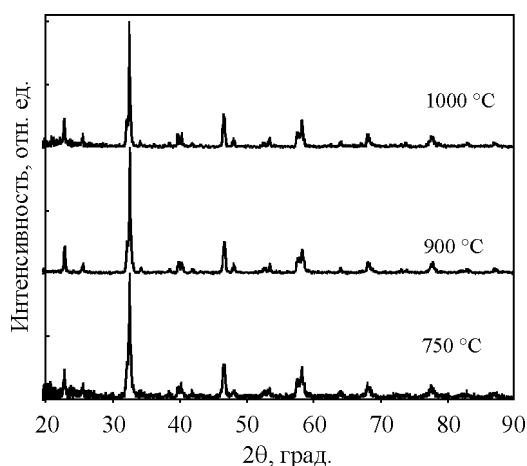


Рис. 4. Дифрактограммы порошков  $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{FeO}_3$  после термообработки при разных температурах.

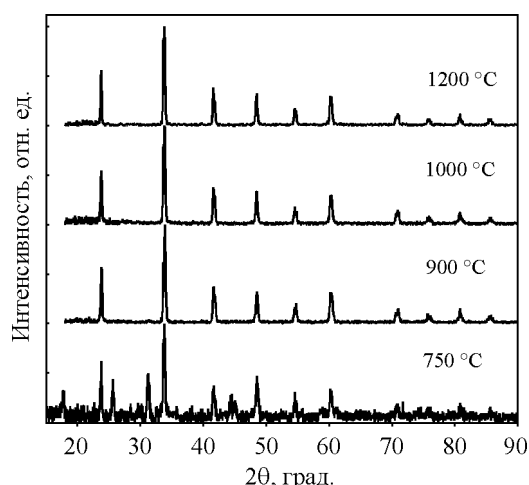


Рис. 5. Дифрактограммы порошков  $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{AlO}_3$  после термообработки при разных температурах

Проведён РФА порошков состава  $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{AlO}_3$  и  $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{FeO}_3$  после выжигания углерода и выдерживания в печи при разных температурах в течение 1 ч. Дифрактограммы порошков представлены на рис. 4, 5. Результаты свидетельствуют о том, что целевая фаза феррита  $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{FeO}_3$  с орторомбической элементарной ячейкой (аналогичной  $\text{GdFeO}_3$ ) образуются уже в процессе пиролиза (до  $750^\circ\text{C}$ ). При дальнейшем повышении температуры кристаллическая решётка совершенствуется, что находит своё отражение в уменьшении ширины рефлексов, фазовый состав порошка при дальнейшем нагревании до  $1000^\circ\text{C}$  не изменяется.

Монофазный (по данным РФА) порошок алюмината  $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}\text{AlO}_3$  с гексагональной элементарной ячейкой (аналогичной  $\text{LaAlO}_3$ ) образуется при нагревании в диапазоне температур  $750 - 900^\circ\text{C}$ . Дальнейшее нагревание (до  $1200^\circ\text{C}$ ) не приводит к изменению фазового состава.

#### Заключение

Метод “мокрого сжигания” позволяет получить нанопорошки алюминатов и ферритов РЗЭ с размерами частиц  $20 - 30$  нм, которые могут быть использованы для получения керамики методом холодного прессования с последующим спеканием.

#### Литература

1. Меркушкин А.О., Очкин А.В., Ровный С.И., Стефановский С.В. Перовскит  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}_3$  как матрица для включения актиноидной фракции ВАО. Радиохимия, 2009, т. 51, № 2, с. 170 – 174.
2. Меркушкин А.О., Очкин А.В., Ровный С.И., Бобылев А.И., Стефановский С.В. Допирование перовскита  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{O}_3$  весовыми количествами Рu и Am. Радиохимия, 2009, т. 51, № 2, с. 175 – 177.
3. Yawen Zhang, Ang Li, Zhengguang Yan, Gang Xu, Chunsheng Liao, and Chunhua Yan.  $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{REO}_{1.5})_{0.15}$  (RE = Sc, Y) solid solutions prepared via three Pechini-type gel routes: 1 – gel formation and calcination behaviors. Journal of Solid State Chemistry, 2003, v. 171, p. 434 – 438.
4. Hosseinnia, M. Keyanpour-Rad, M. Kazemzad, M. Pazouki. A novel approach for preparation of highly crystalline anatase  $\text{TiO}_2$  nanopowder from the agglomerates. Powder Technology, 2009, v. 190, p. 390 – 392.
5. Claus Feldmann, Hans-Otto Jungk. Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, v. 40, no. 2, p. 359 – 362.
6. Agusti Sin, Philippe Odier. Gelation by acrylamide, a quasi-universal medium for the synthesis of fine oxide powders for electroceramic applications. Advanced materials, 2000, v. 12, no. 9, p. 649 – 659.

7. Аунг Т., Меркушкин А.О., Зо Е Мо У, Зин Ко Ко У, Чжо Ту Яа. Получение тонкодисперсных порошков для синтеза непористой керамики на основе цирконатов РЗЭ методом холодного прессования и спекания. Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов, 2010, т. XXIV, с. 24 – 29.
8. Deshpanda K., Mukasyan A., Varma A. Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: reaction mechanism and properties. Chem. Mater., 2004, v. 16, p. 4896 – 4904.
9. Deshpanda K., Mukasyan A., Varma A. Aqueous combustion synthesis of strontium-doped lanthanum chromite ceramics. Journal of American Ceramic Society, 2003, v. 86, no. 7, p. 1149 – 1154.
10. Ianos R., Barvinschi P. Solution combustion synthesis of calcium zirconate,  $\text{CaZrO}_3$ , powders. Journal of solid state chemistry, 2010, v. 183, p. 491 – 496.

*Меркушкин Алексей Олегович — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии. Специалист в области обращения с радиоактивными отходами. E-mail: polaz@mail.ru.*

*Зо Е Мо У — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), аспирант. Специалист в области обращения с радиоактивными отходами. E-mail: zawuetawoo@gmail.com.*