



Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 5 – Proszki Synteza II

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

*Soft chemistry*

Me1, Me2, ...  
An1, An2, ...  
H<sub>2</sub>O

PROCES  
reakcja chemiczna

Me1, Me2, O<sub>x</sub>

Jak prowadzić proces?

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 5 – Proszki Synteza II

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

*Soft chemistry – zol-żel*

**Zol** – układ koloidalny cząstek ciała stałego w cieczy lub w gazie (rzadko);  
**Żel** – efekt koagulacji zolu;  
**Zol-Żel** – synteza żelu drogą kontrolowanej hydrolizy lub kondensacji;

**DYFUZJA**

**AGREGACJA**

hydroliza  
 $M-O-R + H_2O \rightarrow M-OH + R-OH$   
 kondensacja wodna  
 $M-OH + HO-M \rightarrow M-O-M + H_2O$   
 kondensacja alkoholowa  
 $M-O-R + HO-M \rightarrow M-O-M + R-OH$

**ŻELOWANIE**

**SUSZENIE**

M-O-R – alkoholany lub kompleksy chelatywne;

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 5 – Proszki Synteza II

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

*Soft chemistry – zol-żel*

**HYDROLIZA**

- Alkoholany lub sól;
- Rozpuszczalnik = alkohol, woda
- [alkoholan] << [water]

**KONDENSACJA ALKOHOLOWA**

- Alkoholany;
- Rozpuszczalnik = alkohol;
- [water]/[alkoholan] = 1-4

- o Kolooid w ośrodku wodnym;
- o Aglomeracja powodowana stanem powierzchni (DLVO, etc.);
- o Żel jako wynik oddziaływań elektrostatycznych;
- o Tworzenie kryształitów poprzez obróbkę cieplną;
- o Tworzenie się nieorganicznego polimeru;
- o Aglomeracja powodowana wielkością cząstek;
- o Żel jako wynik postępującej polimeryzacji;
- o Amorficzny produkt;

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 5 – Proszki Synteza II

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

*Soft chemistry – zol-żel*

**Sol-Gel Technologies and Their Products**

Materiały Ceramiczne WMN – Wykład 5 – Proszki Synteza II

### Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

*Soft chemistry – zol-żel*

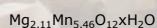
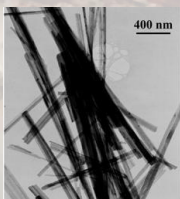
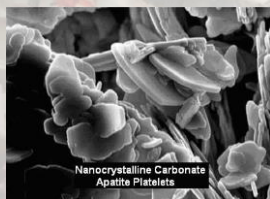
SiO<sub>2</sub> z TEOSu

TiO<sub>2</sub> z siarcznanu tytanu i mocznika

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

## Soft chemistry – zol-żel

Czy zol-żel to tylko sferyczne cząstki?



## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

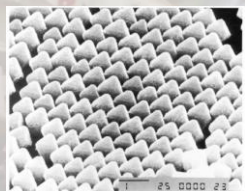
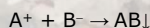
## Soft chemistry – zol-żel

## Zalety i Wady

- Kontrola morfologii proszku;
- Niskie temperatury;
- Wysoki stopień jednorodności;
- Możliwość otrzymywania nanoproszków (2-20 nm);
- **Metoda stosunkowo złożona;**
- **Niska wydajność.**

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

## Soft chemistry – współstrącanie, wytrącanie

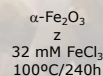
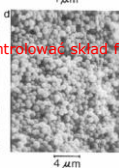
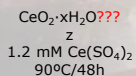
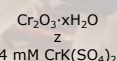
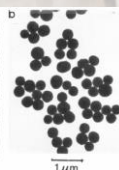
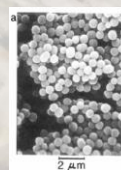
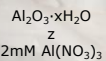


AgBr

Czy można w ten sposób otrzymać proszki tlenkowe?

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

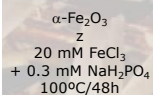
## Soft chemistry – współstrącanie, wytrącanie



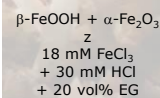
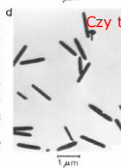
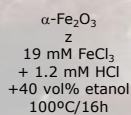
Czy można kontrolować skład fazowy i morfologię?

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

## Soft chemistry – współstrącanie, wytrącanie



Czy to aby nie jest zol-żel?



## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

## Soft chemistry – metoda hydrotermalna

**Geologia** .. procesy (głównie syntezy) w warunkach podwyższonej temperatury, podwyższonego ciśnienia w obecności fazy ciekłej (roztworów).

Jeżeli ciecz nie jest czystą wodą to ... **metoda solvotermalna**.  
 $\text{NH}_3$ , HF, HBr,  $\text{Cl}_2$ , HCl,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , HCOOH.

Metoda znana od 1845 r. – synteza mikrokryształów kwarcu w autoklawie Papina przez Schafhäutla.

Trzy sposoby wykorzystania metody hydrotermalnej:  
i. otrzymywanie monokryształów;  
ii. preparatyka proszków;  
iii. roztwarzanie substancji.

Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

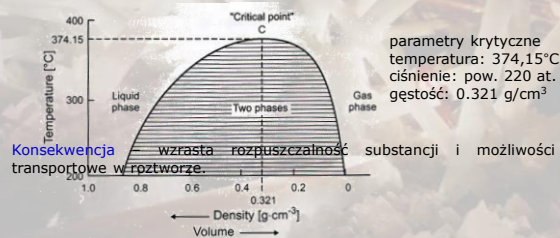


Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Jak zmieniają się właściwości wody wraz z temperaturą:

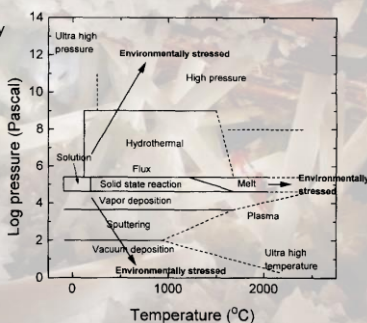
- wzrasta stopień dysocjacji i siła jonowa;
- maleje lepkość i gęstość;
- stała dielektryczna maleje z temperaturą ale wzrasta z ciśnieniem.



Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Zakres termodynamiczny metody hydrotermalnej

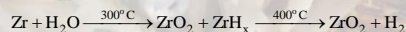


Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Sposoby prowadzenia procesu:

- Hydrotermalne utlenianie metali:



Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Sposoby prowadzenia procesu:

- Hydrotermalna hydroliza (wytrącanie):



Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Sposoby prowadzenia procesu:

- Hydrotermalna reakcja:



## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Jak się to robi?



## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Co można otrzymać metodą hydrotermalną?

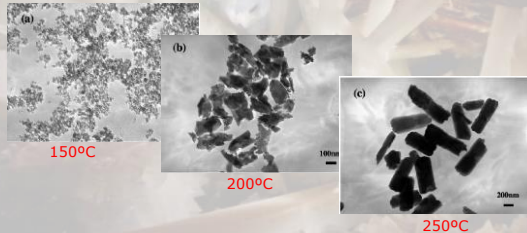
- Pierwiastki - Si, Ge, Te, Ni, diament, nanorurki węglowe;
- Tlenki proste -  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Co_3O_4$  ...
- Tlenki złożone -  $BaTiO_3$ , PZT,  $PbTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $KTaO_3$ ,  $LiNbO_3$ , ferryty, apatyty, wolframiany, wanadany, molibdeniany, cyrkoniany, zeolity ...
- Selenki -  $CdSe$ ,  $HgSe$ ,  $CoSe_2$ ,  $NiSe_2$ ,  $CsCuSe_4$ ,
- Telurki -  $CdTe$ ,  $Bi_2Te_3$ ,  $Cu_2Te$ ,  $Ag_2Te$ ,
- Siarczki -  $CuS$ ,  $ZnS$ ,  $CdS$ ,  $PbS$ ,  $PbSnS_3$ ,
- Azotki - BN;

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Od czego zależy wielkość i kształt ziaren?

- Od temperatury (i ciśnienia);

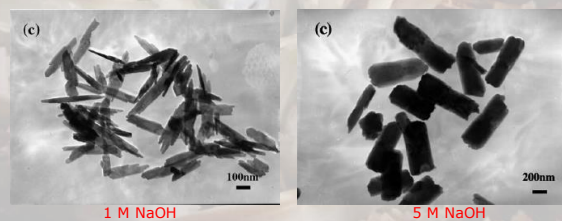
 $ZrO_2$ , 24 h, 5 M NaOH

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Od czego zależy wielkość i kształt ziaren?

- Od pH;

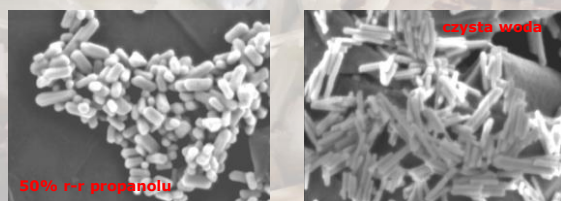
 $ZrO_2$ , 24 h, 250°C

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Od czego zależy wielkość i kształt ziaren?

- Od rozpuszczalnika;



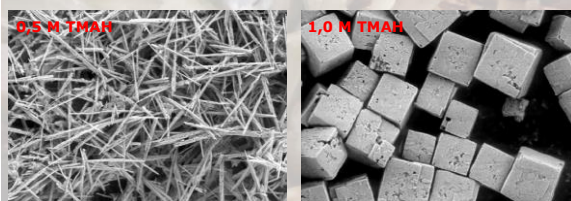
hydroksyapatyt, 200°C, 24 h,

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Od czego zależy wielkość i kształt ziaren?

- Od stężenia mineralizatora;

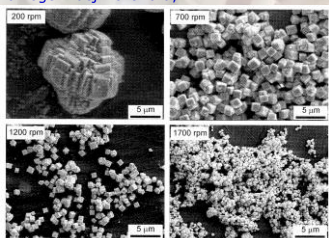
 $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ , 150°C, 24 h, TMAH ( $(CH_3)_4NOH$ ) jako mineralizator

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

## Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Od czego zależy wielkość i kształt ziaren?

- Od sposobu homogenizacji roztworu;



$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ , 150°C, 24 h, 6 M KOH, różne prędkości mieszania

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

## Soft chemistry – metoda hydrotermalna

Rozszerzenie metody hydrotermalnej o:

- **ogrzewanie mikrofalami** – wzrost szybkości reakcji o 1-2 rzędy, bardzo szybki osiągnięcie temperatury maksymalnej; te same produkty co w metodzie standardowej;
- **reakcję elektrochemiczną** – prowadzenie elektrolizy w warunkach hydrotermalnych prowadzi do powstania cienkich warstw na odpowiednich elektrodach:  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $LiNiO_2$ ,  $PbTiO_3$ ,  $CaWO_4$ ,  $BaMoO_4$ , maleje lepkość i gęstość;
- **reakcję mechanochemiczną** – polepszenie kinetyki reakcji;
- **reakcję sonochemiczną** – wzrost kinetyki reakcji po użyciu fali ultradźwiękowej (20kHz-10MHz), synteza związków o specyficznej strukturze elektronowej  $InSb$ ,  $CdS$ ,  $Li_2B_4O_7$ ,  $Ba_2TiSi_2O_8$ ;
- **reakcję fotochemiczną** – naswietlanie roztworu światłem laserowym powoduje wzrost szybkości reakcji nawet o 3 rzędy, możliwa precyzyjna kontrola wzrostu warstw;
- **prasowanie na gorąco** – stosunkowo niskie temperatury, 100-350°C, ciśnienia  $p < 25$  MPa i czas, poniżej 1 h, metoda przydatna przy utylizacji odpadów radioaktywnych;

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

## Soft chemistry – zamrażanie-sublimacja

Zalety metody hydrotermalnej:

- proszki formują się bezpośrednio z roztworu;
- zazwyczaj nie wymagają kalcynacji;
- brak jest agregatów;
- wytrzymałość aglomeratów zależy od sposobu suszenia;
- szeroki zakres kontroli kształtów i wielkości;
- możliwość kontroli składu fazowego i chemicznego;
- możliwość uzyskania związków poniżej temperatury transformacji (kwarc);
- możliwość uzyskania tlenków o niespotykanej stechiometrii ( $CrO_2$ );

## Otrzymywanie Proszków Ceramicznych

## I. Metody mechaniczne

- Mielenie
- Synteza mechano-chemiczna

## II. Rozkład termiczny

- Odparowanie
- Spray drying
- Synteza płomieniowa
- Synteza w płazmie
- CVD
- Zamrażanie – sublimacja
- Suszenie w nafcie
- Spalanie
- Synteza wiązką laserową
- Synteza wiązką elektronową
- Rozpylanie

## III. Wytrącanie – hydroliza

- Zobojętnienie i wytrącanie
- Wytrącanie homogeniczne
- Współstrącanie
- Hydroliza soli
- Hydroliza alkoholanych
- Zol-żel

## IV. Metoda hydrotermalna

- Wytrącanie (współstrącanie)
- Krystalizacja
- Rozkład
- Utlenianie
- Synteza
- Elektrochemiczna
- Mechanochemiczna
- RESA
- + Mikrofały
- + Ultradźwięki

## V. Stopienie i gwałtowne oziębienie