

На правах рукописи



Альмяшева Оксана Владимировна

**ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ,
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 02.00.21 – Химия твердого тела
автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ)) и на кафедре физической химии ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»)

Научный консультант: член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор
Гусаров Виктор Владимирович
ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН» (ФТИ им. А.Ф. Иоффе)

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор
Алымов Михаил Иванович
ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН» (ИСМАН)

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор
Бамбуров Виталий Григорьевич
ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН» (ИХТТ УрО РАН)

доктор химических наук, профессор
Чурагулов Булат Рахметович
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет (МГУ)

Ведущая организация: ФГБУН «Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН» (ИХТТМ СО РАН)

Защита состоится «5» апреля 2018 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова по адресу: 119991, Москва, Ленинский просп., 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН и на сайте www.igic.ras.ru

Автореферат разослан «1» февраля 2018 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
к.х.н.

М.А. Рюмин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень ее разработанности

Интерес к наноматериалам и нанотехнологиям, не снижающийся уже на протяжении практически 30 лет во многом обусловлен возможностью изменения структуры и свойств веществ с уменьшением размера частиц, предсказанной классическими научными концепциями, сформировавшимися еще в 19 – начале 20 вв. Практически все теоретические прогнозы в этом плане получили экспериментальные подтверждения, что, в частности, привело к необходимости добавления в трёхчленную формулу физико-химического анализа: «состав – строение – свойство» компонентов, характеризующих форму и размеры частиц составляющих материал.

В настоящее время активно развивающимся и достаточно перспективными направлениями получения оксидных наноматериалов представляются направления, базирующиеся на использовании так называемых методов «мягкой химии», основанные на синтезе преимущественно в водных средах при относительно невысоких температурах. Одним из наиболее перспективных представителей группы методов «мягкой химии» является метод гидротермального синтеза, позволяющий получать слабоагломерированные наноразмерные частицы, со структурой зачастую отличной от структуры макроразмерных частиц. Следует отметить, что, несмотря на большое число работ по изучению влияния различных параметров на процессы образования, строение и свойства наночастиц простых оксидов, в том числе, наночастиц оксидов алюминия, кремния, титана, железа, хрома, циркония, сложных оксидов, имеющих различное строение и морфологию, например, соединений с перовскитоподобной или шпинельной структурой, соединений имеющих тубулярное строение, не существует единого физико-химического подхода, на основании которого было бы возможно вести направленный синтез наночастиц оксидов с определенными размерами, морфологией, структурой и свойствами. Вместе с тем, решение данной задачи позволило бы значительно расширить круг получаемых из этих оксидов материалов или повысить уровень характеристик известных материалов, например таких, как сорбенты, катализаторы и носители катализаторов, ферриты и др. Еще меньше определенности в описании механизмов поведения неорганических наночастиц при образовании нанокомпозитов, в том числе и композиционных наночастиц, имеющих, например, строение типа «ядро-оболочка».

В связи с этим, большое значение приобретает комплексное исследование закономерностей образования, роста, структурных трансформаций наночастиц простых и сложных оксидов металлов с привлечением современных физико-химических методов. Важными этапами таких фундаментальных исследований являются накопление, систематизация, обобщение экспериментальных данных и теоретическое описание полученных знаний.

Одними из наиболее широко распространенных в природе и активно используемых для производства материалов классами неорганических соединений являются оксиды и оксигидроксиды, в связи с чем, в качестве основных объектов исследования в настоящей работе были выбраны нанокристаллические простые оксиды M_nO_m ($M = Zr, Ti, Al, Cr, Fe$), твердые растворы на основе системы $ZrO_2-A_2O_3$ ($A=Y, In, Gd$), соединения со шпинельной и перовскитоподобной структурой, а так же гетерогенные системы на основе указанных выше оксидов. Материалы в рассматриваемых системах представляют особый интерес вследствие наличия комплекса важных для практического применения свойств, включающего высокую химическую и термическую стабильность, каталитическую активность и пр.

Таким образом, можно утверждать, что рассматриваемые в работе объекты исследования перспективны для получения наноматериалов, включая нанокомпозиты, с новыми и улучшенными функциональными характеристиками. Вместе с тем, недостаточная разработанность физико-химических представлений о формировании наноструктур в условиях «мягкой химии» делает актуальным данное исследование,

ключевым моментом которого является разработка физико-химических представлений о формировании оксидных наноструктур, включая наноконпозиты, в гидротермальных условиях и их экспериментальное обоснование.

В связи с этим **целью** работы является разработка физико-химических основ формирования оксидных наночастиц и наноконпозитов в условиях «мягкой химии».

Для достижения данной цели были решены следующие **основные задачи**:

- определение особенностей формирования нанокристаллов простых оксидов при дегидратации гидроксидов в гидротермальных условиях;
- определение механизмов формирования нанокристаллов на основе оксидных твердых растворов в ходе гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов, в том числе механизма самоорганизации наночастиц переменного состава в виде структур «кристаллическое ядро – аморфная оболочка»;
- определение механизмов формирования нанокристаллов двойных оксидов со шпинеле- и перовскиподобной структурами при их синтезе методами «мягкой химии»;
- определение влияния состояния исходных веществ на формирование наносвитков со структурой хризотила;
- выявление особенностей процессов фазообразования в системах с наноразмерными пространственными ограничениями и определение условий формирования и свойств оксидных наноконпозитов со структурой «аморфная матрица - нанокристаллические включения»;
- определение особенностей формирования, строения и свойств наноконпозитов типа «полимерная матрица – наноразмерные оксидные включения»;
- определение влияние наноразмерного характера оксидных частиц реагентов на особенности протекания и механизмы твердофазных химических реакции с участием указанных частиц.
- определение свойств полученных наноструктур и анализ перспективы их применения.

Научная новизна может быть сформулирована в виде следующих положений:

1. Установлена решающая роль строения предзародышевых кластеров и соотношение размеров критических зародышей различного строения на механизм формирования нанокристаллов в условиях «мягкой химии», их структуру и характер распределения частиц по размерам. Предложены механизмы формирования наночастиц простых оксидов в условиях гидротермального синтеза

2. Установлен механизм формирования наночастиц переменного состава типа «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» в гидротермальных условиях.

3. Предложен механизм формирования сложных оксидов с перовскито- и шпинелеподобной структурой в гидротермальных условиях. Показана решающая роль структурной преемственности между исходным состоянием реакционной системы и конечным продуктом, а также пространственного сопряжения компонентов системы на формирование сложных оксидов в условиях «мягкой химии».

4. Показано определяющее влияние пространственного и химического сопряжения реагентов на скорость формирования наносвитков со структурой хризотила

5. Предложена физико-химическая модель процесса образования новой фазы в условиях пространственных ограничений, позволяющая прогнозировать структуру формирующихся фаз.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется тем, что в ходе ее выполнения разработаны физико-химические основы формирования в гидротермальных условиях нанокристаллов ряда простых и сложных оксидов, что позволит получать материалы с заданными структурой, морфологией и свойствами. Предложена физико-химическая модель, позволяющая прогнозировать строение фаз, образующихся в условиях пространственных ограничений. Показана перспективность использования наночастиц и наноконпозитов на основе изученных систем в качестве катализаторов

окисления, в медицине, оптике, в качестве порошков для применения в теплотехнике, для конструкционной и функциональной керамики. В частности, разработана методика получения катализаторов окисления на основе композиционного материала «нанокристаллы ZrO_2 – аморфный Al_2O_3 » по ряду характеристик превосходящих применяемые в настоящее время Pt-Pd-катализаторы. Предложен эффективный метод получения нанокристаллов сложных оксидов, в частности $CoFe_2O_4$, с использованием микрореакторной технологии. На основании результатов проведенных исследований получено 3 патента РФ.

Методология и методы исследования

Методология исследования строения и свойств наноразмерных объектов базировалась на принципе использования комплексного подхода к выбору методов, которые взаимно дополняют и корректируют данные, получаемые каждым из этих методов, а также на формировании выводов о поведении вещества на основании изучения не отдельно взятого объекта, а на основе исследовании совокупности объектов с направленно варьируемым составом, строением, размерными параметрами, предысторией. Процессы формирования наноматериалов и их физико-химические свойства исследовали с использованием следующих методов: методы рентгеновской дифракции (рентгенофазовый анализ, высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия, малоугловое рентгеновское рассеяние); растровая и просвечивающая электронная микроскопия; рентгеноспектральный микроанализ; динамическое светорассеяние; ядерный магнитный резонанс; ИК-Фурье спектроскопия; мёссбауэровская спектроскопия; комплексный термический анализ (в т.ч. совмещенный с масс-спектрометрическим определением состава газообразных продуктов), калориметрия теплового потока при повышенном давлении; низкотемпературная адсорбция азота; анализ каталитической активности; анализ биологической активности.

Основные результаты и положения, выносимые на защиту

1. Решающая роль строения предзародышевых кластеров и размера критических зародышей различного строения на механизм формирования нанокристаллов, их структуру и характер распределения частиц по размерам в условиях «мягкой химии». Механизмы формирования наночастиц простых оксидов в условиях гидротермального синтеза

2. Формирование оксидных наночастиц переменного состава в виде структур «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» при дегидратации соосажденных гидроксидов в гидротермальных условиях, как следствие самоорганизации системы, состоящей из квазидвумерных слоев переменного состава, с образованием трехмерной наночастицы.

3. Механизм формирования двойных оксидов с перовскито- и шпинелеподобной структурой в гидротермальных условиях. Решающая роль структурной преемственности между исходным состоянием реакционной системы и конечным продуктом, а также пространственного сопряжения компонентов системы

4. Результаты анализа влияния пространственного и химического сопряжения реагентов на скорость формирования наноситков со структурой хризотила

5. Физико-химическая модель процесса образования новой фазы в условиях пространственных ограничений, позволяющая прогнозировать структуру формирующихся фаз.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или под его непосредственным руководством в СПбГТИ(ТУ) и СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Личный вклад автора в настоящую работу заключается в постановке цели и задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Вклад автора в постановку задач исследований и интерпретацию результатов исследований, выполненных в

соавторстве, является определяющим. Часть экспериментов выполнена в рамках работы над диссертациями на соискание ученой степени кандидата химических наук А.Н.Бугрова (2013 г. ИВС РАН, Диссертационный совет Д 002.229.01) и В.И.Попкова (2016 г. МГУ им. М.В. Ломоносова, Диссертационный совет Д 501.002.05), научным руководителем которых являлся автор.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2008, 2012, 2016); VII, VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 2012, 2014, 2016); Нанозифика и наноматериалы. Международный семинар-симпозиум (Санкт-Петербург, 2015); 10-ый Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015); 9 семинар СО - УрО РАН «Термодинамика и Материаловедение» (Новосибирск, 2014); 4th Russian-Mexican workshop on Nanoparticles, Nanomaterials and Nanoprocessing, (Ensenada, 2014); 18th International Symposium on the reactivity of solids (Saint-Petersburg, 2014); 7-th , 8-th International Symposium «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems» (Saint-Petersburg, 2011, 2014); International conference on the application of the Mossbauer effect (. Opatija. Croatia, 2013); VIII Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар. 2013); International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (Санкт-Петербург, 2013); Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2012); IV Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 2012); VII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 2012); V Всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология» (Хилово-Санкт-Петербург, 2012); «Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра» (Киев, Украина, 2012); IV Международной конференции «Физикохимия растительных полимеров» (Архангельск, 2011); VIII международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2008).

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы (ГК № 16.516.11.6073), Российского научного фонда (проект № 16-13-10252), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 16-03-00532-а, 15-08-03238-а, 13-08-01207-а, 13-03-12470-а, 13-03-00888-а), Российской академии наук (в рамках программ Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»)

Публикации

По результатам проведенных исследования опубликовано 147 работ, включая 67 статей (в том числе 61 статья в рецензируемых отечественных и международных научных журналах рекомендованных перечнем ВАК, из них 49 – опубликованы после защиты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук), 77 тезисов докладов на научных конференциях и 3 патента РФ.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 362 страницах машинописного текста, иллюстрирована 207 рисунками и 39 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 989 ссылок. Работа состоит из введения, четырех основных глав, заключения и основных выводов и списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена краткому обзору методов получения и особенностям формирования оксидных наноструктур. Предложена классификация методов получения наночастиц. В качестве основных, классифицирующих факторов в работе рассматриваются термодинамические факторы, прежде всего, удаленность исходной системы от состояния равновесия (величины и виды обобщенных термодинамических сил), а также наличие и интенсивность потоков вещества и энергии, в которых формируются наночастицы в условиях стремления системы к стационарному состоянию. Кроме этого, в качестве классифицирующих использованы и кинетические факторы, учитывающие агрегатное и структурное состояние исходной реакционной системы, фиксирующее роль катализаторов и граничных поверхностей, на которых могут формироваться наноструктуры. Особое внимание уделено особенностям формирования наноструктур дегидратацией гидроксидов.

Во **второй главе** рассматриваются процессы формирования нанокристаллов простых и сложных оксидных соединений в системах MeO_n - $Me'O_m$ - H_2O ($Me, Me' - Zr, Ti, Al, Fe, Cr, Y, In, Gd, Co, Mg, Si$).

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ

Теоретический анализ процесса фазообразования в гидротермальных средах позволил заключить, что состав, структура, форма и размеры метастабильных кластеров в исходной среде в значительной степени определяют характер процесса зародышеобразования.

На рис. 1 проиллюстрирована схема агрегационного механизма образования зародышей новой фазы из квазидвумерных кластеров. При агрегационном механизме зародышеобразования в качестве основных строительных блоков выступают кластеры, которые при агрегировании формируют критический зародыш новой фазы. Такой механизм, благодаря большим размерам строительных блоков, приводит к потенциально более высокой скорости зародышеобразования, чем в случае образования критического зародыша за счет переноса к зародышу атомов, ионов, молекул. Приведенная схема процесса формирования новой фазы использована в качестве модельной основы при анализе экспериментально изученных механизмов формирования нанокристаллических частиц при использовании методов «мфгкой химии».

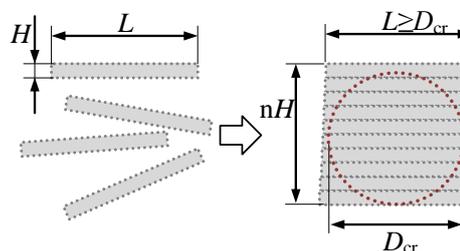


Рис. 1. Схематическая иллюстрация одного из вариантов агрегационного механизма зародышеобразования.

С левой стороны изображены квазидвумерные предзародышевые структуры; с правой – частицы новой фазы, образованные их агрегацией. Размеры критических зародышей новой фазы обозначены пунктирными линиями

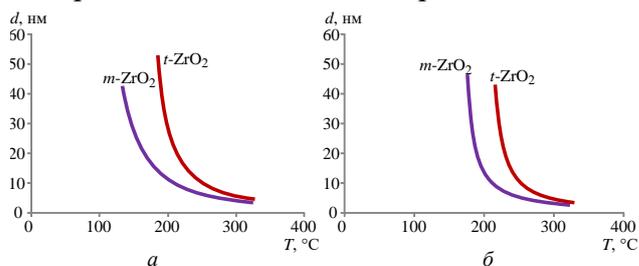


Рис. 2. Зависимость размеров критических зародышей диоксида циркония при дегидратации $Zr(OH)_4$ в условиях насыщенного пара (в гидротермальных условиях) а – аморфный $Zr(OH)_4$; б – кристаллический $Zr(OH)_4$

образования m - ZrO_2 и t - ZrO_2 настолько близки, что делать уверенное заключение о

Формирование нанокристаллов ZrO_2

По результатам термодинамических расчетов построена диаграмма превращений в системе $ZrO_2 - H_2O$ в P - T -координатах для полей термодинамически возможного образования соответствующих модификаций диоксида циркония. Анализ результатов термодинамических расчетов, свидетельствует, что области термодинамически возможного

термодинамическом предпочтении образования той или иной модификации при дегидратации $Zr(OH)_4$ невозможно.

Расчет зависимости изменения энергии Гиббса реакции разложения гидроксида циркония от размера частиц показывает, что размер критического зародыша в зависимости от температуры варьируется в достаточно широких пределах (рис. 2).

Причем строение исходного гидроксида циркония оказывает заметное влияние на размер критических зародышей (рис. 2).

Термодинамический анализ зависимости предпочтения существования различных модификаций диоксида циркония от размера кристаллов показал, что размер частиц ZrO_2 не является фактором, стабилизирующим тетрагональную модификацию диоксида циркония при низких температурах, т.е. существование $m-ZrO_2$ термодинамически всегда более выгодно (рис. 3).

Таким образом, термодинамический анализ свидетельствует о возможности образования при дегидратации аморфного и кристаллического $Zr(OH)_4$ наночастиц $m-ZrO_2$ и $t-ZrO_2$. Температурный диапазон образования этих модификаций диоксида циркония зависит от строения исходного гидроксида и структуры образующихся оксидов, но варьируется в достаточно узком температурном интервале – от 110 до 200 °С. Максимальный размер термодинамически устойчивых кристаллов ZrO_2 по данным термодинамического расчета может варьироваться в диапазоне ~ 10-20 нм.

Гидротермальный синтез нанокристаллов диоксида циркония в диапазоне значений температуры и давления, установленном на основании результатов описанных выше расчетов, проводили путем дегидратации аморфного оксигидроксида циркония. Исследовано влияние химической предыстории на фазовый состав и морфологию наночастиц (рис. 4), в связи с чем, проведено исследование влияния способа получения исходного оксигидроксида циркония и условий его последующей гидротермальной обработки на размер, строение и форму получаемых наноструктур.

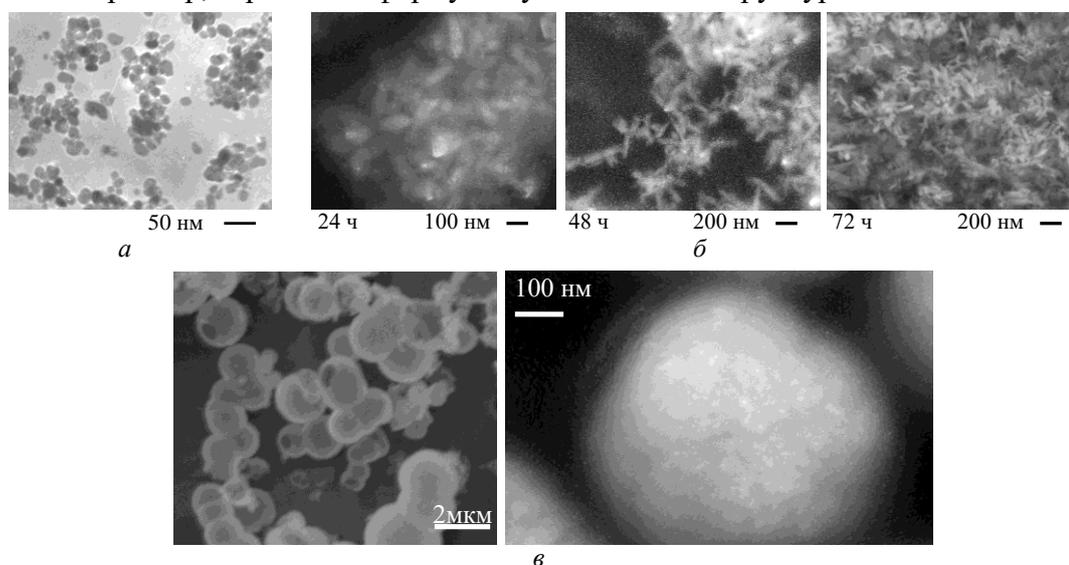


Рис. 4. Микрофотографии наночастиц на основе ZrO_2 , формирующихся в результате гидротермальной обработки исходных композиций, полученных разными методами
 а – рентгеноаморфного $ZrO(OH)_2$ (осаждение из раствора $ZrOCl_2$ раствором NH_4OH);
 б – обратное осаждение $ZrOCl_2$ в 0.5 М растворе $NaOH$ (осадок не отмывался, подвергся ультразвуковому воздействию ($\nu=3.5$ кГц));
 в – растворение $ZrOCl_2$ в кислотно-спиртовой смеси ($C_2H_5OH:HCl_{конц.}=3:2$) с добавлением CH_4NO_2

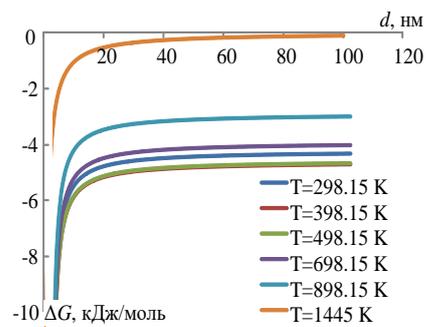


Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса при фазовых превращениях наночастиц ZrO_2 от их размера

Полученные данные показывают, что основным фактором, влияющим на процесс формирования наноструктур на основе диоксида циркония с определенной морфологией в гидротермальных условиях является предыстория исходных веществ. Следует отметить, что варьируя параметры гидротермального синтеза можно получать не только нанопорошки ZrO_2 с определенной структурой, но и материалы на основе пористых шарообразных гранул (см. рис. 4 в) с высокими значениями пористости и площади удельной поверхности.

На основании термохимического исследования формирования наночастиц ZrO_2 при дегидратации оксигидроксида циркония в гидротермальных условиях можно заключить, что при достижении температуры 170-180°C начинается процесс кристаллизации диоксида циркония, который сопряжен с дегидратацией $ZrO_2 \cdot nH_2O$, сопровождающейся заметным эндотермическим эффектом, что приводит к значительному уменьшению интенсивности суммарного теплового эффекта, накладываясь на экзотермический эффект кристаллизации ZrO_2 . Кинетический анализ процесса образования нанокристаллов диоксида циркония показал лавинообразный характер кристаллизации ZrO_2 в гидротермальных условиях, приводящий к формированию нанокристаллов с узким распределением частиц по размеру.

Сопоставление термохимических данных и результатов рентгенодифракционного анализа показало, что кристаллизуется как $t-ZrO_2$, так и $m-ZrO_2$. Причем, кристаллизация $t-ZrO_2$ стартует при более высокой температуре (210°C), т. е. в первую очередь формируются наночастицы моноклинной модификации диоксида цирконии. Анализ формы пиков, соответствующих экзотермическим эффектам (рис. 5) свидетельствует о том, что скорость кристаллизации $m-ZrO_2$ меньше, чем $t-ZrO_2$, что объясняется близостью структуры зародышеобразующих центров в рентгеноаморфном $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и тетрагональной модификации диоксида циркония.

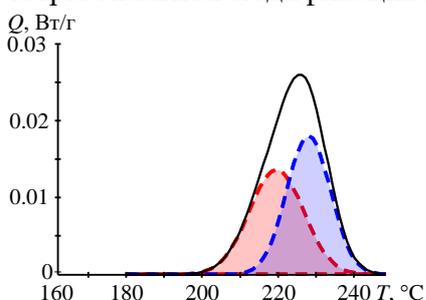


Рис. 5. Термограмма образца с математическим разложением теплового эффекта на составляющие.

Q – величина удельного теплового эффекта, отнесенного к массе образовавшегося ZrO_2 , Вт/г;

T – температура, °С.

Красным цветом выделен тепловой эффект, соответствующий образованию наночастиц $m-ZrO_2$; синим – $t-ZrO_2$

Таким образом, несмотря на то, что по результатам термодинамического расчета и результатам обработки данных калориметрического исследования температура кристаллизации $m-ZrO_2$ ниже, чем $t-ZrO_2$, решающее влияние на соотношение долей образующихся наночастиц $m-ZrO_2$ и $t-ZrO_2$ имеет кинетический фактор. Следовательно, на процессе образования нанокристаллического диоксида циркония в гидротермальных условиях путем дегидратации рентгеноаморфного оксигидроксида циркония решающим образом сказывается строение предзародышевых кластеров. Близость структуры этих кластеров к структуре $t-ZrO_2$ приводит к лавинообразному формированию наноразмерных кристаллитов $t-ZrO_2$, размер которых превышает размер критического зародыша $t-ZrO_2$, что обеспечивает их устойчивое существование. Высокая скорость формирования зародышей $t-ZrO_2$ может быть объяснена механизмом их образования путем ориентированного

срастания квазидвумерных метастабильных кластеров, как проиллюстрировано на рис. 1. Вместе с тем, одновременное существование модификаций $t-ZrO_2$ и $m-ZrO_2$ требует рассмотрения причин существования двух полиморфных модификаций в одном диапазоне P - T -условий.

Сопоставлением данных ПМР-спектроскопии, комплексного термического анализа и рентгеновской дифракции показано, что вода локализована в нанокристаллическом ZrO_2 , полученном дегидратацией гидроксида циркония в гидротермальных условиях, в виде молекул H_2O , адсорбированных на поверхности наночастиц, в виде кристаллизационной

воды и, в очень незначительных количествах – конституционной воды. Последние два типа воды расположены главным образом в нанокристаллах $t\text{-ZrO}_2$. В пользу преимущественной локализации их в $t\text{-ZrO}_2$ свидетельствует тот факт, что процессы дегидратации при температурах выше 200°C сопровождаются экзотермическими эффектами, которые могут быть связаны только со структурными изменениями в нанокристаллах, а последние наблюдаются только для $t\text{-ZrO}_2$.

Полученные данные хорошо согласуются с предложенным механизмом образования нанокристаллов $t\text{-ZrO}_2$, который базируется на том факте, что рентгеноаморфный гидроксид циркония представляет собой, совокупность кластеров – плоскостей с упорядоченным расположением в них атомов циркония и разориентированных друг относительно друга. В качестве таких фрагментов выступают плоскости типа $(1\ 0\ 1)$ $t\text{-ZrO}_2$. При таком строении аморфного гидроксида циркония, состоящего практически из плоскостных фрагментов, являющихся зародышеобразующими кластерами для нанокристаллов $t\text{-ZrO}_2$, один из этапов процесса образования критических зародышей $t\text{-ZrO}_2$ может быть представлен как взаимная переориентация указанных плоскостных фрагментов с упорядочением в их расположении, приводящем к кристаллизации $t\text{-ZrO}_2$. При этом, упорядоченное расположение плоскостей, содержащих атомы циркония, не означает такого же упорядоченного расположения анионов в $t\text{-ZrO}_2$. Разупорядоченное положение анионов в данном случае может стимулироваться тем, что по сравнению со стехиометрическим ZrO_2 в межслоевом пространстве между плоскостями занимаемыми ионами циркония в $(1\ 0\ 1)$ для $t\text{-ZrO}_2$ вместе с ионами O^{2-} , располагающимися в регулярных позициях, находится кристаллизационная и конституционная (небольшое количество) вода, приводящая к нерегулярному расположению анионов между рассматриваемыми слоями ионов циркония. Отметим, что, несмотря на эндотермический по своей сути процесс дегидратации диоксида циркония вследствие значительного экзотермического эффекта упорядочения цирконийсодержащих плоскостных фрагментов суммарный тепловой эффект образования $t\text{-ZrO}_2$ в гидротермальных условиях является экзотермическим.

Таким образом, структурные превращения $t\text{-ZrO}_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} t'\text{-ZrO}_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} m\text{-ZrO}_2$, протекающие в области температур $200\text{-}700^\circ\text{C}$ без увеличения размеров критических зародышей могут рассматриваться как химические реакции дегидратации. Это подтверждает роль воды в нанокристаллах, как стабилизатора неравновесной при низких температурах тетрагональной полиморфной модификации диоксида циркония. Увеличение количества $m\text{-ZrO}_2$ в области температур $800\text{-}1100^\circ\text{C}$ связано, по-видимому, с процессом массопереноса от неравновесных структурных форм диоксида циркония к равновесной в данной температурной области $m\text{-ZrO}_2$. Подтверждением подобного механизма трансформации $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ в этой температурной области ($800\text{-}1100^\circ\text{C}$) является активный рост кристаллов в данном температурном диапазоне, приводящий к увеличению их размеров от ~ 20 нм до $50\text{-}80$ нм.

Формирование нанокристаллов TiO_2

Термодинамический анализ возможности образования диоксида титана показал что образование как анатазной, так и рутильной модификаций TiO_2 при дегидратации $\text{Ti}(\text{OH})_4$ возможно во всем расчетном диапазоне температур (от комнатной температуры и выше) и давлений ($1\text{-}1000$ атм). Причем, этот вывод не зависит от того, рассматривался ли в качестве исходного аморфный или кристаллический $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Таким образом, гидратированная форма диоксида титана ($\text{Ti}(\text{OH})_4$) в рассмотренном диапазоне $P\text{-}T$ -условий является неустойчивой и может переходить как в рутил, так и в анатаз. Т. е. определяющим в процессе дегидратации являются не термодинамические, а кинетические факторы. Кроме температуры и давления, влияющих на возможность формирования и устойчивость той или иной кристаллической модификации TiO_2 при дегидратации $\text{Ti}(\text{OH})_4$, при образовании наночастиц TiO_2 необходимо учитывать и влияние размерного фактора.

Термодинамический анализ фазового перехода $\text{TiO}_2(\text{анатаз}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{рутил})$ показал, что для всех вариантов использованных термодинамических данных во всем диапазоне существования твердофазного диоксида титана термодинамически устойчивой является объемная фаза со структурой рутила. Вместе с тем, так как поверхностная энергия анатаза меньше поверхностной энергии рутила, можно ожидать, что при определенном размере частиц анатаза эта фаза будет термодинамически более устойчивой, чем фаза со структурой рутила. Анализ результатов расчета предельных значений размеров кристаллитов анатаза, до которых эта полиморфная модификация остается термодинамически устойчивой, показал, что в зависимости от возможных значений $\Delta G_{\text{анатаз} \rightarrow \text{рутил}}^m(T, P, d_{\text{анатаз}})$, $\sigma_{\text{рутил}}(T)$, $\sigma_{\text{анатаз}}(T)$, t , а так же от учета сжатия частиц силами поверхностного натяжения, предельные значения $d_{\text{анатаз}}$ могут варьироваться в широких пределах – от ~ 5 до ~ 37 нм.

Несмотря на широкий интервал варьирования потенциально возможных предельных значений $d_{\text{анатаз}}$, связанный с выбором тех или иных термодинамических параметров, учет результатов анализа надежности данных по $\sigma_{\text{рутил(анатаз)}}$ и $\Delta G_{\text{об.ф.}(анатаз \rightarrow \text{рутил})}^m$, позволяет сузить диапазон возможных расчетных предельных значений $d_{\text{анатаз}}$ до интервала $\sim 16 \text{ нм} \lesssim d_{\text{анатаз}} \lesssim 37 \text{ нм}$.

Кроме рассмотренного механизма структурной трансформации без увеличения числа частиц при переходе анатаз \rightarrow рутил, возможен переход частиц анатаза в частицы со структурой рутила с изменением общего числа частиц в системе. Такой механизм возможен, например, при слиянии нескольких частиц анатаза в один кристаллит со структурой рутила, или, наоборот, в случае дробления кристаллита анатаза на несколько кристаллитов рутила. Обозначив $v = N_{\text{анатаз}} / N_{\text{рутил}}$, в приближении шарообразной формы частиц проведены расчеты ΔG превращения структуры анатаза в структуру рутила в диоксиде титана для различных значений v : 1 (нет изменений числа частиц в системе); 2, 3, 4 (слияние 2-х, 3-х и 4-х частиц анатаза в один кристаллит рутила); 1/2, 1/3, 1/4 (дробление частиц рутила в процессе фазового перехода).

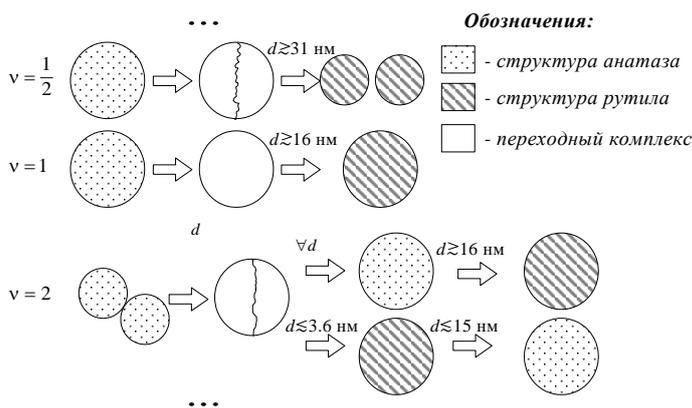


Рис. 6. Цепочки возможных структурных превращений в диоксиде титана

Результаты расчетов в виде схемы возможных структурных превращений в зависимости от размеров частиц диоксида титана и различных вариантов дробления или объединения частиц в ходе структурных трансформаций представлены на рис. 6. Результаты расчетов показали, что дробление частиц анатаза с образованием нескольких частиц рутила возможно только при $d_{\text{анатаз}}$, существенно превышающих предельные значения размеров частиц анатаза, при которых эта модификация TiO_2 устойчива. Тогда как объединение нескольких частиц анатаза с образованием одной частицы рутила за исключением случая $v=2$ возможно практически при любых значениях $d_{\text{анатаз}}$. При этом образующиеся частицы рутила могут оказаться неустойчивыми и в свою очередь претерпевать переход в структуру анатаза (рис. 6). В реальной ситуации на наличие или отсутствие структурного перехода может сказываться кинетическая облегченность или затрудненность как структурного перехода, так и роста частиц, обеспечивающего их переход в потенциально устойчивое с термодинамической точки зрения состояние рутильной модификации, начиная с определенных значений размеров частиц.

Для экспериментального изучения процессов формирования нанокристаллов диоксида титана в качестве исходного материала использовали рентгеноаморфный гидратированный диоксид титана. Гидротермальную обработку проводили при температурах 200-250°C, давлении ~70 МПа и продолжительности изотермической выдержки в диапазоне 10-240 минут.

Согласно данным рентгеновской дифракции во всем диапазоне параметров гидротермальной обработки фиксируется образование анатазной модификации кристаллического оксида титана, причем размер образующихся кристаллитов не превышает 16 нм (рис. 7), что согласуется с выводами, полученными на основе термодинамического анализа, о возможности устойчивого существования метастабильной анатазной модификации.

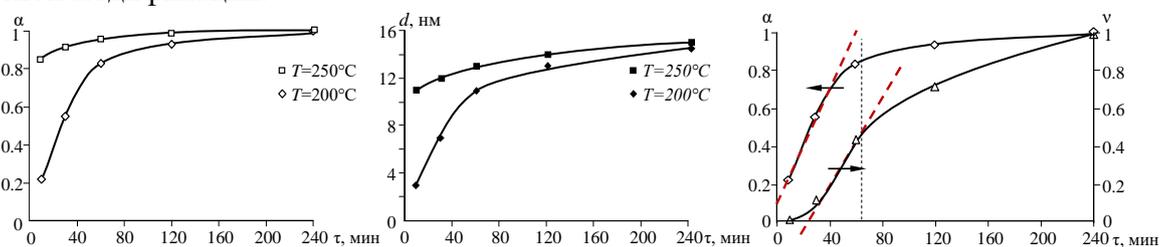


Рис. 7. Зависимость степени превращения (α), размера кристаллитов (d) и изменения относительных значений среднего объема кристаллитов (v) от продолжительности гидротермальной обработки гидратированного диоксида титана при $T=200^\circ\text{C}$ и $T=250^\circ\text{C}$, $P=70$ МПа

Сопоставление хода кривой изменения степени превращения и кривой, отвечающей изменению относительных значений среднего объема кристаллитов (v) (рис. 7) позволяет заключить, что при температуре 200°C образование нанокристаллов TiO_2 в форме анатаза из аморфного гидратированного диоксида титана, на начальном этапе гидротермальной обработки происходит преимущественно за счет образования новых кристаллитов анатаза из аморфной фазы. При увеличении продолжительности изотермической выдержки количество аморфной фазы уменьшается, что приводит к смене преобладающего механизма роста кристаллитов. По достижении степени превращения более 0.8 увеличение размера кристаллитов TiO_2 происходит преимущественно за счет увеличения их объема в ходе процесса перекристаллизации. Смена преобладающего процесса сопровождается уменьшением скорости роста кристаллитов TiO_2 (рис. 7). При температуре гидротермальной обработки 250°C процесс образования нанокристаллов диоксида титана происходит настолько быстро, что уже через 10 мин. изотермической выдержки степень превращения составляет более 0.8, в связи с чем, дальнейшее увеличение размера кристаллитов происходит за счет процесса перекристаллизации.

Следует отметить, что в случае гидротермальной обработки аморфного гидратированного TiO_2 и при температуре 200°C, и при 250°C при достижении степени превращения около 0.85 размер кристаллитов составляет приблизительно 11 нм (рис. 7), причем скорость их роста и увеличение значений размеров при дальнейшей изотермической выдержке очень невысоки. Незначительная скорость роста кристаллитов и, следовательно, небольшое изменение их размеров, по-видимому, связаны с тем, что в условиях практически лавинообразной кристаллизации наночастиц TiO_2 они, аналогично образованию наночастиц ZrO_2 , характеризуются достаточно узким распределением частиц по размерам.

Сопоставление значений размеров кристаллитов и размеров частиц диоксида титана со структурой анатаза показало, что значения кристаллитов, систематически ниже, чем значения размера частиц TiO_2 , полученных по данным об удельной поверхности. Это может быть связано, например, с тем, что полученные частицы состоят из кристаллического ядра, размер которого фиксируется по данным об уширении линий рентгеновской дифракции, и рентгеноаморфной оболочки, наличие которой учитывается при определении удельной поверхности. Такой вариант объяснения разницы в размерах частиц и кристаллитов возможен в случаях, когда доля аморфных состояний в системе велика, т.е. при небольших

температурах и временах фазообразования. В случае, когда температура и время гидротермальной обработки соответствует $T=250^{\circ}\text{C}$, $\tau \geq 60$ мин, как следует из анализа данных, представленных на рис. 7, доля аморфной фазы в системе невелика. В этом случае различие между размерами частиц и кристаллитов определяется скорее всего тем, что кристаллиты TiO_2 со структурой анатаза образовали плотные поликристаллические агрегаты, состоящие, как следует из анализа отношения $d^3_{\text{част}} / d^3_{\text{крист}}$, из 3-4 кристаллитов.

Результаты комплексного дифференциально-термического анализа наночастиц TiO_2 , полученных в ходе гидротермальной обработки гидратированного оксида титана свидетельствуют, что экзотермические тепловые эффекты наблюдаемые в диапазоне $200-510^{\circ}\text{C}$ не сопровождаются заметным изменением структурного состояния наночастиц TiO_2 . Вплоть до 600°C на рентгеновских дифрактограмах фиксируются пики, отвечающие оксиду титана в структурной модификации анатаза. И только после термообработки до температур в области 1000°C наблюдается переход анатаз→рутил.

Таким образом, по-видимому, в температурном диапазоне $200-510^{\circ}\text{C}$ протекают два процесса: дегидратация, оставшегося аморфного гидратированного диоксида титана и его кристаллизация в виде анатазной модификации, что приводит к появлению соответствующих тепловых эффектов на термограмме. На основании данных о потере массы в диапазоне температур $200-510^{\circ}\text{C}$, можно предположить, что оставшаяся после дегидратации при $25-200^{\circ}\text{C}$ аморфная составляющая гидратированного оксида титана имеет формулу $\text{TiO}_2 \cdot 0.18 \text{H}_2\text{O}$.

Экзотермический эффект в высокотемпературной области практически не сопровождается изменением массы образца, и связан с фазовой трансформацией TiO_2 -анатаз→ TiO_2 -рутил. Следует отметить, что размер кристаллитов диоксида титана при переходе из анатазной в рутильную модификацию резко увеличивается и составляет около 50 нм.

В связи с некоторой неопределенностью выводов о структурных превращениях при нагревании гидратированного диоксида титана после описанных выше экспериментов исследование процессов фазообразования в системе $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в условиях термообработки на воздухе проводили также в режиме *in situ* в высокотемпературной камере НТК-1200N (Anton Paar). Температурная обработка рентгеноаморфного гидратированного диоксида титана, полученного осаждением из раствора тетрахлорида титана, осуществлялась в диапазоне от 200 до 1100°C с шагом 100°C и скоростью нагрева $30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Продолжительность изотермической выдержки составляла 15 мин, после чего осуществлялась съемка рентгеновской дифрактограммы на данной изотермической ступени. На основании анализа данных высокотемпературной рентгеновской дифракции определено количественное изменение соотношения фаз (рис. 8). Оценивая антибатный характер кривых 1 и 2 (рис. 8), можно заключить, что диоксид титана кристаллизуется из аморфной фазы в виде анатаза и при 700°C образец является полностью кристаллическим и состоит только из фазы анатаза. Характер изменения соотношения мольных долей анатаза и рутила свидетельствует о процессе фазового перехода, который имеет место в диапазоне температур $800 - 1000^{\circ}\text{C}$. Вместе с тем, связать переход TiO_2 из анатазной полиморфной модификации в рутильную только с повышением температуры было бы неправильно в связи с тем, что, как показано ранее на основании термодинамического анализа, фазовое превращение $\text{TiO}_2(\text{анатаз}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{рутил})$ термодинамически возможно во всем диапазоне температур.

Следует отметить, что структурный переход анатаз→рутил сопровождается резким изменением размера кристаллитов. Анализ значений среднего объема кристаллитов анатаза и рутила (рис. 8) свидетельствует, что объем кристаллитов рутила превышает объем кристаллитов анатаза приблизительно в четыре раза. Сопоставляя данные о значительной разнице среднего размера кристаллитов TiO_2 со структурой рутила и анатаза с соотношением их объемов можно предположить, что структурное превращение $\text{TiO}_2(\text{анатаз}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{рутил})$ сопровождается трансформацией агломерата, состоящего из

четырёх кристаллитов анатаза изометрической формы со средним размером ~ 50 нм (по-видимому, тетраэдрического агломерата).

При температуре $700-800^\circ\text{C}$, соответствующей температуре плавления двумерной неавтономной фазы, активируются поверхностный массоперенос, приводящий к интенсификации процессов перекристаллизации, роста частиц и фазового перехода.

Полученные результаты показывают, что в системе $\text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в условиях термообработки на воздухе диоксид титана кристаллизуется из аморфного состояния в виде метастабильной модификации анатаза и структурный переход анатаза в рутил осуществляется при формировании агломерата из трех-четырёх частиц анатаза со средним размером около 50 нм.

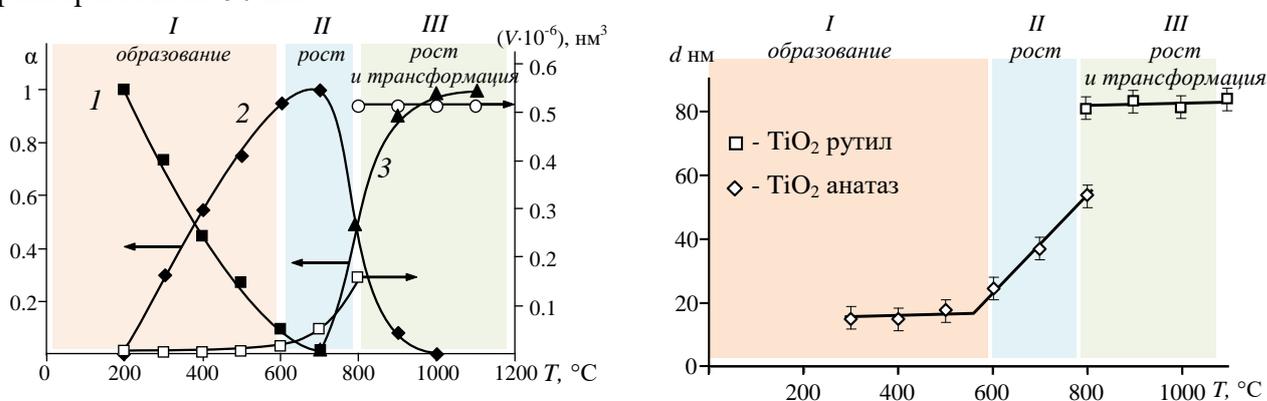


Рис.8. Зависимость фазового состава и размера кристаллитов TiO_2 от температуры обработки.

Мольные доли 1- аморфной фазы, 2 – анатаза,

3 – рутила и средних объемов кристаллитов анатаза и рутила от температуры обработки

Таким образом, полученные результаты показывают, что в отличие от образования нанокристаллов диоксида циркония, в данном случае формирование той или иной структурной модификации нанокристаллического диоксида титана определяется термодинамической предпочтительностью данной модификации, зависящей от размеров кристаллической частицы. При этом для частиц малых размеров характерно образование анатазной модификации, которая превращается в структуру рутила при увеличении размера частиц выше определенного значения.

Формирование нанокристаллов Al_2O_3

Термодинамический анализ химических и фазовых превращений в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ показал, что в гидротермальных условиях при температуре выше 120°C равновесными являются фазы на основе $\alpha\text{-AlOOH}$ (структура диаспора) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (структура корунда). Определенные термодинамическим расчетом границы фазовых равновесий находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Вместе с тем, многие фазы обнаруживаемые в экспериментальных исследованиях можно рассматривать только как метастабильные.

Экспериментальное изучение формирования нанокристаллического оксида алюминия позволило определить механизм формирования нанокристаллов Al_2O_3 при гидротермальной обработке аморфного и кристаллического $\text{Al}(\text{OH})_3$ (структура гидраргилита). Использование в качестве исходного материала для гидротермальной обработки кристаллического гидроксида алюминия ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) не приводит к каким-либо значительным изменениям в характере превращений гидроксида алюминия по сравнению с дегидратацией аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$. Однако, скорость этих процессов значительно выше.

В ходе гидротермальной обработки аморфного гидроксида алюминия при температуре $250-300^\circ\text{C}$ и давлении $P = 10-70$ МПа в дистиллированной воде и растворах NaOH и NaF даже при длительной (144 ч.) изотермической выдержке наблюдается образование бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$). Этот результат подтверждает выводы, сделанные на основе сопоставления литературных и расчетных диаграмм превращений в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Т.е., несмотря на то, что в данном температурном диапазоне равновесным является $\alpha\text{-AlOOH}$ (диаспор),

по-видимому, по кинетическим причинам, в связи с близостью структуры зародышеобразующих центров в аморфном $\text{Al}(\text{OH})_3$ (также как и структуры $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) со структурой $\gamma\text{-AlOOH}$, в процессе гидротермальной обработки аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ формируется $\gamma\text{-AlOOH}$. Повышение температуры гидротермальной обработки до 450°C приводит к образованию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а не структурно близкого бемиту $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующегося при термообработке $\gamma\text{-AlOOH}$ на воздухе. Это объясняется тем, что при данной температуре повышается подвижность ионов на поверхности частиц $\gamma\text{-AlOOH}$, а, следовательно, повышается скорость процессов растворения-кристаллизации, перестройки кристаллической структуры и образования зародышей равновесной фазы.

Отсутствие структурной близости гидроксида предшественника ($\gamma\text{-AlOOH}$) и образующегося $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ определяет механизм формирования нанокристаллов оксида алюминия, приводящий к широкому распределению нанокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ по размерам.

Формирование нанокристаллов Fe_2O_3

В связи с ограниченностью данных о диаграммах фазовых превращений в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ проведен термодинамический анализ возможности образования оксида железа различных полиморфных модификаций при разложении гидратированного оксида железа в координатах «давление-температура».

Результаты проведенного термодинамического расчета свидетельствуют, что $\text{Fe}(\text{OH})_3$ является термодинамически неустойчивым во всем температурном диапазоне от комнатной температуры и выше и переходит в $\gamma\text{-FeOOH}$. Результаты термодинамического анализа устойчивого состояния оксида железа в гидротермальных условиях представлены на рис. 9.

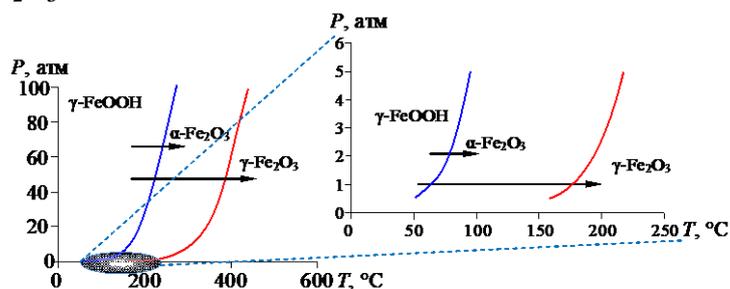


Рис. 9. Диаграмма превращений в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

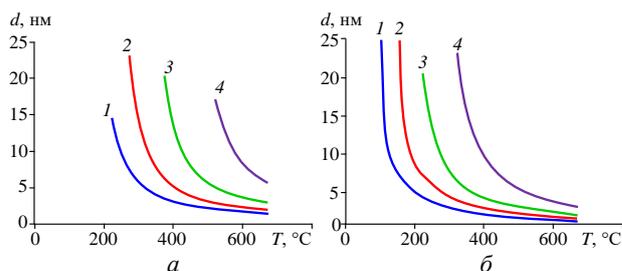


Рис. 10. Зависимость размера критического зародыша от температуры и давления.

a - $2\text{FeOOH} = \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$; *б* - $2\text{FeOOH} = \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 1 - $P=1$ атм; 2 - $P=10$ атм; 3 - $P=100$ атм;
 4 - $P=1000$ атм.

Fe_2O_3 при температуре 200°C и давлении 1 атм составляет около 10 нм, тогда как для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в тех же самых условиях – 15-20 нм (рис. 10).

Термодинамический анализ фазового перехода $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показал, что во всем диапазоне существования твердофазного Fe_2O_3 термодинамически устойчивой является объемная фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Вместе с тем, так как поверхностная энергия $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ меньше поверхностной энергии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, то, как и в случае диоксида титана со структурой анатаза, можно ожидать, что при определенном размере частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ будет термодинамически более устойчивой, чем $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Термодинамический анализ показал, что в случае фазовых трансформаций оксида железа, может быть выделен диапазон значений размера частиц – $d_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \lesssim 14$ нм, при котором $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ термодинамически более устойчив. Предельное значение размера кристаллита устойчивого $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ достаточно слабо зависит от температуры,

При гидротермальной обработке $\gamma\text{-FeOOH}$ термодинамически более выгодным является образование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематита), который в зависимости от давления должен образовываться в диапазоне от 75°C (при $P=1$ атм.) до 275°C (при $P=1000$ атм).

Анализ зависимости размера критического зародыша от параметров гидротермальной обработки показывает, что размер критического зародыша $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 200°C и давлении 1 атм составляет около 10 нм, тогда как для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в тех же самых условиях – 15-20 нм (рис. 10).

Анализ зависимости размера критического зародыша от параметров гидротермальной обработки показывает, что размер критического зародыша $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температуре 200°C и давлении 1 атм составляет около 10 нм, тогда как для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в тех же самых условиях – 15-20 нм (рис. 10).

поверхностное сжатие приводит к смещению предельного значения $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ в область больших значений (рис. 11).

Результаты расчета предельных значений размеров частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, до которых эта полиморфная модификация остается термодинамически устойчивой, показали, что предельные $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ могут принимать значения от ~ 12 до ~ 30 нм (рис. 11) (зависимость $\sigma(d)$ не учитывалась).

Анализ чувствительности величины $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ к изменению термодинамических параметров расчета показал заметное влияние на предельные значения $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ учета сжатия частиц силами поверхностного натяжения (рис. 11) и слабую чувствительность к температурной зависимости величины $\Delta G_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}(T)$.

В связи с тем, что, как и для TiO_2 , для оксида железа (III) существует диапазон значений размеров кристаллитов $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в котором его существование будет термодинамически устойчиво, проведен расчет термодинамически возможного превращения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для различных значений $v = N_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} / N_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ (рис. 12)

Результаты расчетов показали, что дробление частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с образованием нескольких частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ возможно только при значениях $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ превышающих предельные значения размеров частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при которых эта модификация устойчива, т.е. возможность реализации такого механизма перехода $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ маловероятна. Объединение нескольких частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с образованием одной частицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ возможно, но ограничено минимальными возможными значениями $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$, при этом образующиеся частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могут оказаться неустойчивыми и в свою очередь претерпевать переход в структуру $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

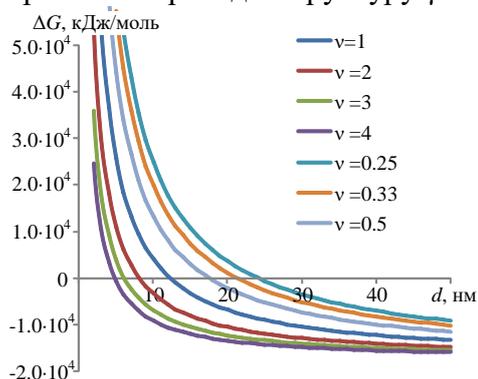


Рис. 12. Результаты расчета изменения энергии Гиббса при структурных трансформациях в оксиде железа сопряженных с дроблением или объединением частиц

будет формироваться $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Анализ устойчивого состояния $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ модификаций от размера частиц свидетельствует о том, что, как и в случае с диоксидом титана, при образовании частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с размером менее $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3(\text{предел})}$ (при одном из вариантов расчета – менее ~ 12 нм), становится термодинамически возможным переход $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Формирования нанокристаллического оксида железа проводили путем гидротермальной обработки аморфного гидроксида железа при температуре 160°C и

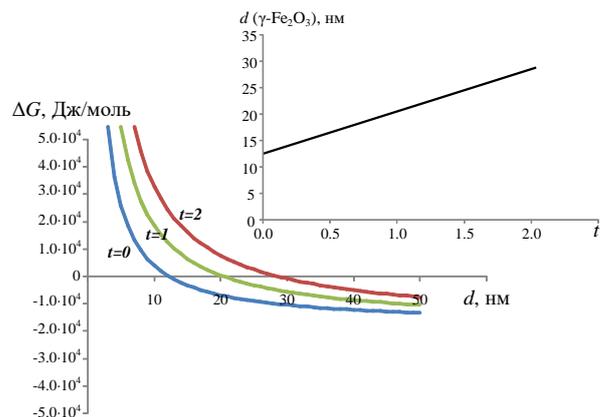


Рис. 11. Зависимость энергии Гиббса превращений $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от размера частиц с учетом параметра поверхностного сжатия (t) при $T=250^\circ\text{C}$

Таким образом, согласно проведенному термодинамическому расчету при протекании процесса дегидратации FeOOH существует некоторое термодинамическое предпочтение к образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, причем и анализ размеров критического зародыша $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образующегося в ходе дегидратации, свидетельствует хоть и о незначительном, но предпочтении образования $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Однако, возможна ситуация, когда в связи со структурным подобием с веществом-предшественником, либо на поверхности структурно-подобного вещества

давление 15 МПа. Продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 30 мин. до 6 часов. Результаты количественного рентгенофазового анализа и данные о размерах кристаллитов приведены на рис. 13.

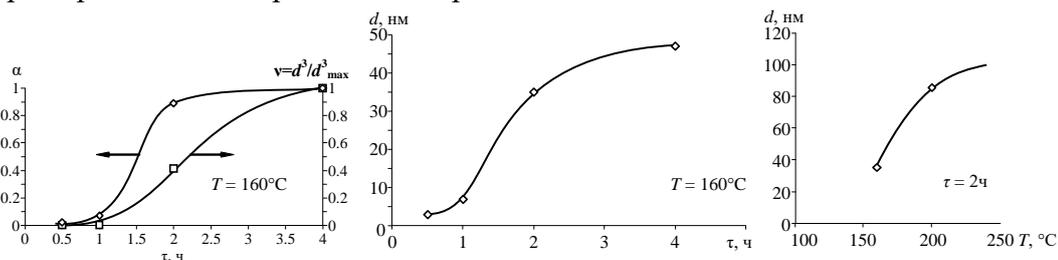


Рис. 13. Зависимость степени превращения, относительного среднего объема кристаллитов (v) и размера кристаллитов (d) α - Fe_2O_3 от продолжительности и температуры гидротермальной обработки

Сравнение данных по изменению степени превращения (α) и относительного среднего объема кристаллитов α - Fe_2O_3 (v) в зависимости от продолжительности гидротермальной обработки (рис. 13) показывает, что если до 2 часовой выдержки рост кристаллитов оксида железа можно связать с процессом массопереноса от аморфной фазы к кристаллам α - Fe_2O_3 , то при большей продолжительности гидротермальной выдержки рост кристаллитов α - Fe_2O_3 уже может происходить только вследствие перекристаллизации оксида железа.

Таким образом, несмотря на потенциальную возможность формирования наночастиц оксида железа (III) в различных структурных модификациях, в гидротермальных условиях при дегидратации аморфного гидроксида железа образуются нанокристаллы α - Fe_2O_3 . Увеличение доли кристаллического оксида железа (III) при гидротермальной обработке аморфного гидроксида железа (III) определяется, в основном, процессом массопереноса вещества от аморфной фазы к кристаллическим частицам α - Fe_2O_3 .

Формирование нанокристаллов Cr_2O_3

Несмотря на то, что оксид хрома (III) представляет значительный интерес для различных областей использования, в связи с чем, довольно активно продолжают исследования механизма его образования и разработка новых методов синтеза Cr_2O_3 , информация о характере фазовых превращений в системе Cr_2O_3 - H_2O в виде диаграммы превращений в P - T -координатах представлена лишь в работе 1965 года. В связи с неопределенностью в данных о стабильности тех или иных фаз в системе Cr_2O_3 - H_2O при различных давлениях и температурах проведён термодинамический анализ возможности устойчивого существования гидратных форм и, собственно, Cr_2O_3 в широкой P - T -области.

Сравнение результатов термодинамического расчета трансформации 2γ - $\text{CrOOH} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ и экспериментальных данных (рис. 14) показали хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных.

Анализ зависимости размера критического зародыша оксида хрома (III) от температуры и давления (рис. 15) свидетельствует, что при дегидратации 2γ - $\text{CrOOH} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ повышение давления приводит к значительному смещению кривых $d(T)$ в область высоких температур, т.е. получение наночастиц Cr_2O_3 с размером 25 нм при давлении $P=1$ атм возможно при температуре около 480°C , а при давлении $P=10$ атм при 625°C .

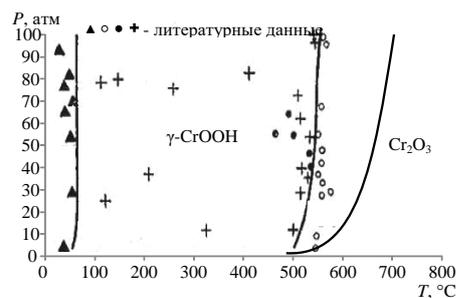


Рис. 14. Диаграмма превращений в системе Cr_2O_3 - H_2O

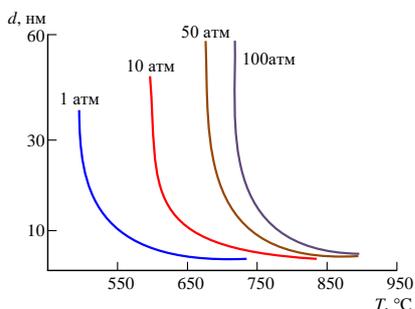


Рис. 15. Зависимость размера критического зародыша Cr_2O_3 от температуры и давления гидротермальной обработки

Сопоставление размеров частиц $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ по данным электронной микроскопии (рис. 16) и размеров кристаллитов по данным рентгеновской дифракции (~ 30 нм) показывает, что образующиеся наночастицы являются монокристаллическими.

Проведенные исследования показали, что независимо от условий гидротермальной обработки гидроксида хрома формируются нанокристаллы $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с узким распределением частиц по размерам, являющиеся монокристаллическими, т.е. не образующими при синтезе в гидротермальных условиях прочных агломератов.

Сравнение описанных выше результатов по изучению процессов формирования нанокристаллических частиц ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 при дегидратации гидроксидов в гидротермальных условиях позволяет заключить, что основным условием, определяющим быстрое формирование оксидных наночастиц с узким распределением по размерам, является наличие генетической преемственности структуры вещества в предзародышевом состоянии и структуры образующихся нанокристаллов.

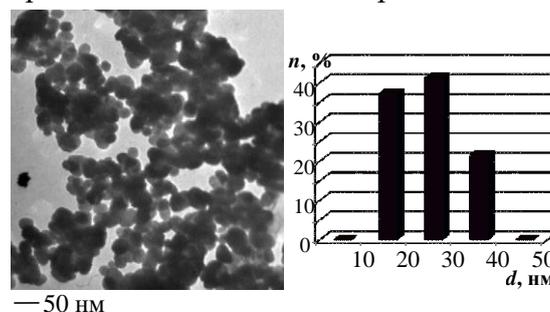
Сравнение полученных в работе экспериментальных данных о возможности относительно устойчивого существования оксидных наночастиц ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 в метастабильной структурной форме с данными о термодинамических характеристиках процессов их формирования с учётом зависимости отношения средних значений поверхностной энергии от отношения мольных объёмов фаз и данных о мольных объёмах этих фаз показало, что параметром, позволяющим прогнозировать возможность влияния размерного фактора на термодинамическую стабилизацию метастабильной структурной модификации, является величина отношения мольных объёмов метастабильной и равновесной модификаций фаз. Относительно стабильное существование наночастиц диоксида циркония в неравновесной структурной модификации наблюдается вследствие локализации воды в структуре наночастиц, стабилизирующей тетрагональную модификацию нанокристаллического диоксида циркония.

НАНОКРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ

Наночастицы с флюоритоподобной структурой на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне соотношения компонентов получали дегидратацией совместно осажденных гидроксидов в гидротермальных условиях.

Данные рентгеновской дифрактометрии образцов показали, что для всех исследуемых соотношений $\text{Zr}:\text{Gd}$ присутствует кристаллическая фаза только на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой (рис. 17), в отличие от макроразмерных фаз в этой области составов при температуре 400°C : ($m\text{-ZrO}_2 + \text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7$) или ($\text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7 + \text{Gd}_2\text{O}_3$). По данным

По данным рентгеновской дифракции образцов, полученных гидротермальной обработкой гидроксида хрома при температуре $450\text{-}500^\circ\text{C}$, давлении $30\text{-}50$ МПа и продолжительности изотермической выдержки от 0.5 до 4 часов, процесс образования нанокристаллов оксида хрома протекает в две стадии. При температуре 450°C и изотермической выдержки от 1 до 3 час фиксируются образование оксигидроксида хрома, через 3.5 часа появляются следовые количества оксида хрома, а выдержка в течение 4 часов приводит к формированию только нанокристаллов оксида хрома.



— 50 нм

Рис. 16. Микрофотографии Cr_2O_3 после гидротермальной обработки при температуре 500°C в течение 3 часов

рентгеновской дифракции определены параметры элементарной ячейки и размеры кристаллитов наночастиц $c\text{-ZrO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ (рис. 18).

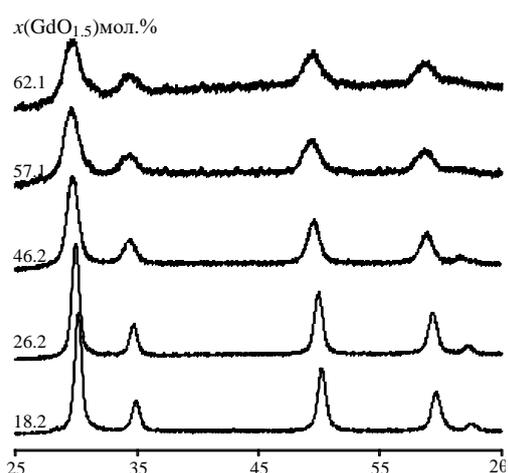


Рис. 17. Рентгеновские дифрактограммы образцов в системе $\text{ZrO}_2 - \text{GdO}_{1.5}$, полученных дегидратацией в гидротермальных условиях при $T=400^\circ\text{C}$, $P=70\text{МПа}$, $\tau=4$ часа

коррелируют друг с другом, так же как и данные для толщины рентгеноаморфной оболочки вокруг наночастиц на основе диоксида циркония, полученные с использованием этих методов (рис. 18).

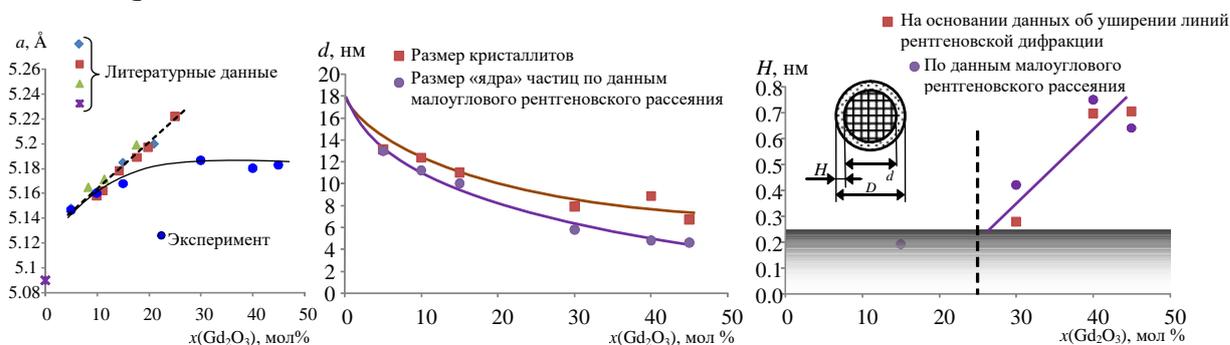


Рис. 18. Зависимость параметров элементарной ячейки фазы на основе $c\text{-ZrO}_2$, размеров кристаллитов («ядра») и «оболочки» от содержания Gd_2O_3 в системе

Таким образом, на основании полученных данных с большой степенью уверенности можно утверждать, что при формировании наночастиц переменного состава в системе $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях образуются наночастицы со структурой типа «ядро-оболочка». Причем, увеличение толщины оболочки у наночастиц переменного состава, как следует из сравнения данных, приведенных на рис. 18, коррелирует с уменьшением размера кристаллита («ядра» наночастицы).

Аналогичное исследование процесса образования наночастиц переменного состава было проведено в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$. В этих системах также было обнаружено формирование наночастиц со строением типа «кристаллическое ядро на основе $c\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3 или In_2O_3) – аморфная оболочка, обогащенная оксидом иттрия, индия».

Исследование процессов формирования нанокристаллов в системах $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ ($M - \text{Y, In, Gd}$) позволило обнаружить ряд эффектов. Прежде всего, следует отметить, что при дегидратации соосажденных гидроксидов в системах $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях формируются нанокристаллы твердых растворов $c\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ и $c\text{-ZrO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ или в случае системы $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ смесь нанокристаллов $c\text{-ZrO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$ и $m\text{-ZrO}_2$, хотя в рассматриваемом диапазоне в соответствии с диаграммами состояния данных систем устойчивой структурной модификацией диоксида циркония является m -

На основании сопоставления данных о зависимости параметров для макро- и наночастиц в системе $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и данных о размерах кристаллитов, а также на основе результатов малоуглового рентгеновского рассеяния показано, что полученные в гидротермальных условиях в системе $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ наночастицы представляют собой наноструктуры типа «кристаллическое ядро (кристаллы на основе $c\text{-ZrO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$) – аморфная оболочка, обогащенная Gd_2O_3 ». Зависимости размеров «ядра» и «оболочки» наночастиц от состава системы, полученные указанными методами приведены на рис. 18.

Результаты по определению размеров «ядра» (кристаллита) наночастиц, полученных в системе $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, рассчитанных из данных по уширению линий рентгеновской дифракции и по данным малоуглового рентгеновского рассеяния хорошо

ZrO₂. Аналогичная ситуация наблюдалась и при формировании нанокристаллов диоксида циркония в системе ZrO₂-H₂O в гидротермальных условиях, что определялось структурной близостью гидроксидного предшественника к *t*-ZrO₂ и *c*-ZrO₂ и стабилизирующим влиянием воды на устойчивость нанокристаллов *t*-,*c*-ZrO₂. В данном случае дополнительное стабилизирующее действие на флюоритоподобную модификацию наночастиц на основе диоксида циркония оказывает изоморфное замещение ионов Zr⁴⁺ на ионы M³⁺ (M – Y, In, Gd), приводящее к генерации дефектов в анионной подрешетке, стабилизирующих структуру *c*-ZrO₂. Следует отметить, что для относительно небольших концентраций оксидов M₂O₃ в системе зависимость параметра элементарной ячейки твёрдых растворов *c*-ZrO₂(M₂O₃) с достаточно большой точностью описывается линейной зависимостью $a = \alpha \cdot x + \beta$, где a – параметр элементарной ячейки твёрдого раствора *c*-ZrO₂(M₂O₃); x – концентрация M₂O₃ (мол%) в системе; α и β – параметры, зависящие от вида иона M³⁺. Параметр β по своему смыслу слабо зависит от изоморфного катиона M³⁺, так как отражает экстраполяционный характер этой величины: $a = \beta$ при $x = 0$, т.е. можно рассматривать значение β , как равное параметру элементарной ячейки чистого диоксида циркония со структурой флюорита. Этот вывод подтверждается данными приведенными в табл. 1, показывающими, что $\beta_{\text{ср}} = 5.116 \pm 0.008$. В отличие от параметра β , параметр α должен зависеть от вида иона M³⁺, заменяющего ионы Zr⁴⁺, точнее от соотношения ионных радиусов этих элементов.

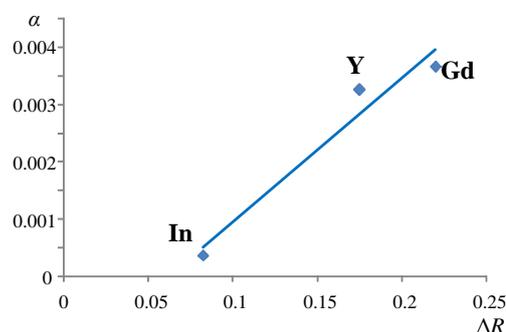
Таблица 1

Ион	Значения параметров зависимости $a = \alpha \cdot x + \beta$		Фактор корреляции
	α , Å/мол. % M ₂ O ₃	β , Å	
Y ³⁺	$(3.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	5.112 ± 0.005	0.939
In ³⁺	$(1.2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	5.111 ± 0.006	0.563
Gd ³⁺	$(3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	5.127 ± 0.008	0.953

Как следует из анализа зависимости α от $\Delta R = R_{M^{3+}}(\text{VIII}) - R_{Zr^{4+}}(\text{VIII})$, т.е. от разницы в ионных радиусах M³⁺ и Zr⁴⁺, имеющих координационное число VIII, характерное для структуры флюорита, изображенной на рис. 18, в первом приближении можно записать следующее выражение $\alpha = \alpha_0 + \xi \Delta R$. Базируясь на значениях ионных радиусов по Шеннону (Å) и величинах α , рассчитаны значения $\alpha_0 = -0.002 \pm 0.0005$ (Å/мол. % M₂O₃) и $\xi = 0.026 \pm 0.001$ (1/мол. % M₂O₃) (см. рис. 19).

Предложенное выражение достаточно хорошо описывает зависимость $\alpha(\Delta R)$, что позволяет рассчитывать на возможность его использования для анализа зависимости параметров элементарной ячейки твёрдых растворов *c*-ZrO₂(M₂O₃) при более широком варьировании видов изоморфных ионов M³⁺, чем были рассмотрены в данной работе.

Полученные результаты показали, что, если при относительно небольших значениях концентраций компонентов M₂O₃ в системах ZrO₂-M₂O₃ предложенное выражение $a(x)$ достаточно хорошо описывает зависимость параметров элементарной ячейки твёрдых растворов *c*-ZrO₂(M₂O₃) от состава, причем не наблюдается никаких заметных различий в этих зависимостях для макро- и нанокристаллов, то при повышении содержания M₂O₃ в системе сверх определенного уровня значений появляется заметное отклонение от линейной зависимости (см. рис. 18). Следует отметить, что отклонение зависимости параметров элементарной ячейки *c*-ZrO₂(M₂O₃) от состава систем ZrO₂-M₂O₃ от линейного вида не может быть связано с выделением второй фазы,

Рис. 19. Зависимость коэффициента α от ΔR

которая обнаруживается при существенно более высоких значениях концентраций M_2O_3 , чем отклонение от линейности (см. рис. 20).

Вместе с тем, наблюдается корреляция, как между последовательностями значений концентрационных интервалов, в которых происходит заметное отклонение зависимости $a(x_{M_2O_3})$ от линейной, и концентрационных интервалов появления второй фазы в наносистемах $ZrO_2-M_2O_3$, так и с последовательностью значений предельной концентрации растворимости M_2O_3 в $c-ZrO_2(M_2O_3)$ при минимальной температуре существования твердых растворов $c-ZrO_2(M_2O_3)$ (рис. 20).

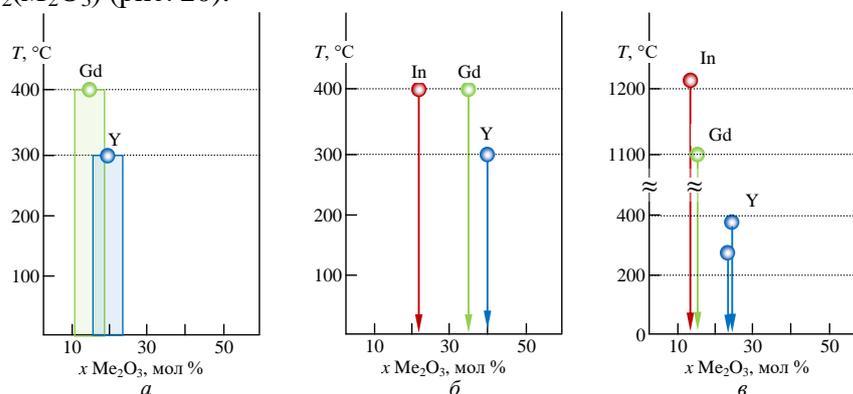


Рис. 20. Области, в которых наблюдается отклонение зависимости параметра элементарной ячейки твердого раствора $c-ZrO_2(M_2O_3)$ от концентрации M_2O_3 от линейного закона (а); появление второй фазы в наноразмерных системах (б); предел смешивости при минимальной температуре существования равновесного твердого раствора (в)

Таким образом, по мере увеличения содержания M_2O_3 в системах $ZrO_2-M_2O_3$ этот компонент локализуется не только в нанокристаллическом твердом растворе $c-ZrO_2(M_2O_3)$, но и в виде рентгеноаморфной оболочки, покрывающей нанокристаллы твердого раствора $c-ZrO_2(M_2O_3)$ (рис. 18), доля которой резко увеличивается, начиная с определенной концентрации M_2O_3 (рис. 20). Наблюдаемое систематическое уменьшение размеров кристаллического «ядра» с увеличением содержания M_2O_3 ($M - Y, In, Gd$) в системе $ZrO_2-M_2O_3$ (см. рис. 18) может быть связано как с уменьшением размеров кристаллического зародыша вследствие уменьшения поверхностной энергии наночастиц $c-ZrO_2(M_2O_3)$ и уменьшением (увеличением по модулю) энергия Гиббса образования новой фазы с увеличением концентрации M_2O_3 в твердом растворе, так и с затруднением процесса роста нанокристаллов $c-ZrO_2(M_2O_3)$ в гидротермальной среде из-за ограничения массопереноса между наночастицами вследствие блокирующего действия оболочки у наночастиц со строением «кристаллическое ядро на основе твердого $c-ZrO_2(M_2O_3)$ – аморфная оболочка на основе M_2O_3 ».

Обнаруженное явление формирования в гидротермальных условиях наночастиц типа «кристаллическое ядро - аморфная оболочка» при дегидратации соосажденных гидроксидов циркония и $M(OH)_3$, позволяет объяснить ряд особенностей поведения наночастиц в системах $ZrO_2-M_2O_3$. Вместе с тем, само явление образования таких оксидных наноструктур из соосажденных гидроксидов требует трактовки. Для объяснения формирования таких наночастиц предложена модель эволюции состава квазидвумерных оксидных слоёв переменного состава, при их агрегативном срастании с образованием трехмерных структур – оксидных наночастиц, так как в этом случае резко уменьшается растворимость компонентов в структуре. Это в свою очередь приводит к термодинамической предпочтительности концентрирования примесного компонента на поверхности наночастиц $c-ZrO_2(M_2O_3)$. Если толщина формирующегося при этом слоя M_2O_3 будет меньше размера критического зародыша на основе кристаллической фазы M_2O_3 , то он образует рентгеноаморфную оболочку на поверхности наночастиц $c-ZrO_2(M_2O_3)$.

Таким образом, рассмотренное формирование наночастиц со строением «кристаллическое ядро - аморфная оболочка» является следствием агрегативного механизма формирования наночастиц при дегидратации гидроксидов в гидротермальных условиях,

резкого изменения пределов растворимости компонентов при переходе от квазидвумерного состояния к трехмерным структурам и сегрегации выделяющегося при этом компонента в виде рентгеноаморфной оболочки.

НАНОКРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ

Соединения со структурой шпинели (CoFe_2O_4)

Феррит кобальта получали гидротермальной обработкой соосажденных гидроксидов кобальта и железа. Гидротермальная среда нагревалась двумя различными способами: микроволновым нагревом непосредственно гидротермального раствора и косвенным нагревом через стенки автоклава.

Данные рентгенодифракционного исследования степени превращения и размеров кристаллитов CoFe_2O_4 , полученных дегидратацией гидроксидов при их гидротермальной обработке показывают, что в рассмотренных условиях предварительная ультразвуковая обработка соосажденных гидроксидов практически не влияет на ход формирования нанокристаллов феррита кобальта.

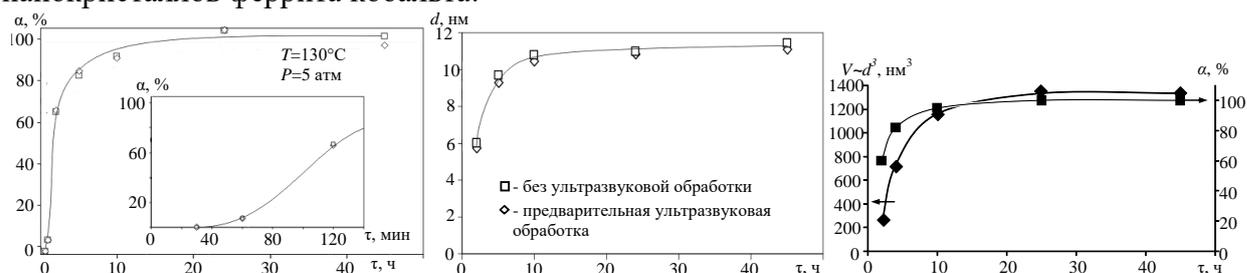


Рис. 21. Зависимость степени превращения (α), среднего размера и объема кристаллитов CoFe_2O_4 от продолжительности изотермической выдержки (нагрев автоклава в печи)

Сопоставление хода кривой изменения степени превращения и кривой, отвечающей изменению среднего объема кристаллитов (рис. 21) показывает, что образование нанокристаллов феррита кобальта из аморфного смешанного гидроксида, по крайней мере, после двух-пятичасовой гидротермальной обработки происходит в основном за счет роста кристаллитов (увеличения их объема). При этом формирования новых зародышей кристаллического феррита кобальта после пятичасовой обработки в гидротермальных условиях, по-видимому, не происходит. А в промежутке от 2 до 5 час. гидротермальной обработки наблюдается уменьшение числа кристаллитов. Данный факт свидетельствует о том, что на этом этапе фазообразования в гидротермальной системе не только происходит значительное увеличение доли кристаллического CoFe_2O_4 за счет роста нанокристаллов вследствие массопереноса вещества от аморфной фазы к кристаллической, но происходит и укрупнение размеров кристаллитов за счет уменьшения числа кристаллитов.

Этот процесс может протекать, как следствие перекристаллизации через гидротермальную среду с переносом вещества от кристаллитов меньших размеров к кристаллитам больших размеров, так и вследствие ориентированного срастания нанокристаллов. Возможен и более сложный процесс уменьшения числа кристаллитов - агломерация нанокристаллов с образованием поликристаллических частиц и их перекристаллизация внутри этого агломерата с образованием единого кристаллита. Несмотря на некоторую неопределенность в механизме, доминирующем в процессе уменьшения числа кристаллитов, полученные данные позволяют утверждать о следующих особенностях фазообразования в рассматриваемых гидротермальных условиях: 1) на начальной стадии процесса массово формируются зародыши нанокристаллов феррита кобальта, что, по-видимому, является следствием наличия зародышеобразующих центров для формирования CoFe_2O_4 в исходном соосажденном гидроксиде кобальта и железа; 2) на средней стадии зародышеобразования (от 2 до 5 ч гидротермальной обработки при 130°C) происходит увеличения размеров кристаллитов CoFe_2O_4 , как за счет переноса вещества от аморфной фазы к нанокристаллам, так и за счет «слияния» кристаллитов по тому или иному механизму; 3) завершающая стадия образования феррита кобальта

практически не сопровождается дальнейшим уменьшением числа кристаллитов, рост которых происходит, главным образом, вследствие переноса вещества от аморфной фазы к кристаллитам.

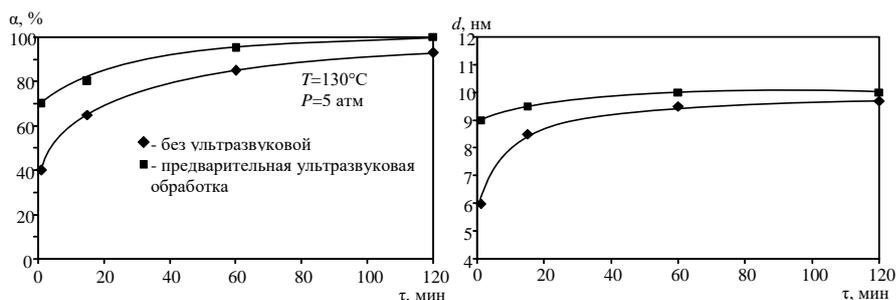


Рис. 22. Зависимость степени превращения при образовании нанокристаллического CoFe_2O_4 (а) и средних размеров кристаллитов от продолжительности изотермической выдержки (микроволновой нагрев)

При микроволновом нагреве гидротермальной среды образование нанокристаллов феррита кобальта и рост кристаллитов происходят значительно быстрее, чем при косвенном нагреве (рис. 22).

Следует отметить, что при микроволновом способе нагрева реакционного пространства заметное влияние на скорость процесса образования нанокристаллов феррита кобальта оказывает предварительная ультразвуковая обработка, что наиболее выражено проявляется при малой продолжительности изотермической выдержки.

Полученные данные рис. 22 показывают, что формирование нанокристаллов феррита кобальта из аморфного гидроксида после быстро протекающей стадии образования кристаллических зародышей CoFe_2O_4 размером 6-9 нм происходит за счет роста кристаллитов феррита кобальта.

В отличие от случая косвенного (медленного) нагрева гидротермальной среды, при микроволновом нагреве число кристаллитов, образовавшихся на первом этапе фазообразования (гидротермальная обработка в течение 1 мин), при более длительной гидротермальной обработке (от 1 до 120 мин) меняется слабо, а после предварительной ультразвуковой обработки соосажденных гидроксидов кобальта и железа число кристаллитов при более длительной гидротермальной обработке гидроксидов (1-120 мин) в пределах погрешности результатов рентгеновских исследований вообще не меняется: изменение доли образующейся кристаллической фазы со временем в последнем случае в пределах погрешности совпадает с увеличением объема кристаллитов. После предварительной ультразвуковой обработки гидроксидов рост доли фазы феррита кобальта в случае гидротермальной обработки при длительности от 1 до 120 мин составляет около 30%, так же как и увеличение объема кристаллитов. Без предварительной ультразвуковой обработки гидроксидов скорость увеличения объема кристаллитов, особенно в первые 15 мин, существенно превышает скорость образования CoFe_2O_4 . Объяснением такого различия может быть тот факт, что при отсутствии предварительной ультразвуковой обработки образующиеся нанокристаллы феррита кобальта более подвержены агломерации и «слиянию» в единый кристаллит по одному из ранее описанных механизмов. Подверженность в этом случае нанокристаллов CoFe_2O_4 агломерации, по-видимому, связана с тем, что агломераты-предшественники существовали уже на стадии образования осадка гидроксидов кобальта и железа, что и привело к быстрому (в промежутке 1-15 мин гидротермальной обработки) агрегационному росту частиц и дальнейшему «слиянию» кристаллитов в агломератах в единые кристаллиты. Дальнейшее увеличение объема кристаллитов в этом случае уже полностью коррелирует с увеличением доли кристаллической фазы феррита кобальта, т.е. дальнейший рост нанокристаллов происходит вследствие осаждения на них вещества переносимого через гидротермальный раствор от аморфной фазы. В случае гидротермальной обработки осадка гидроксидов, подвергнутого предварительно

ультразвуковой обработке, процесса агломерационного роста кристаллитов не наблюдается, а увеличение объема кристаллитов происходит исключительно вследствие переноса вещества от аморфной фазы к нанокристаллам CoFe_2O_4 . Этот результат является подтверждением заключения, сделанного ранее о том, что активировать агрегацию образующихся при гидротермальной обработки нанокристаллов может наличие агломератов в осадке-предшественнике, так как в случае ультразвуковой обработки происходит процесс дезагрегации частиц гидроксидов, что и приводит к отсутствию при дальнейшей гидротермальной обработке смешанного гидроксида агрегационного процесса «слияния» кристаллитов CoFe_2O_4 .

Таким образом, в данном случае последовательность превращений при формировании нанокристаллов феррита кобальта можно подразделить на две стадии: 1) образование зародышей кристаллического CoFe_2O_4 ; 2) рост зародышей за счет переноса вещества через гидротермальную среду от аморфной фазы к нанокристаллам феррита кобальта. Процесс «слияния» нанокристаллов CoFe_2O_4 в случае подвергнутого предварительной ультразвуковой обработки осадка гидроксидов практически не наблюдается.

Причиной образования зародышеобразующих центров в системе гидроксидов кобальта и железа в процессе ультразвуковой обработки может быть их частичная дегидратация, приводящая, в частности, к образованию оксигидроксида железа, структура которого генетически связана со шпинелеподобной структурой, т.е. потенциально является зародышеобразующим центром для формирования кристаллов со структурой шпинели. Ослабление влияния предварительной ультразвуковой обработки на формирование нанокристаллов феррита кобальта в гидротермальных условиях по мере старения суспензии гидроксидов объясняется гидратацией оксигидроксилов.

Явно выраженной особенностью фазообразования при синтезе нанокристаллического CoFe_2O_4 является существенно более высокая скорость процесса в случае использования микроволнового нагрева по сравнению со случаем косвенного нагрева автоклава в печи. Интересно заметить, что окончательный размер кристаллитов CoFe_2O_4 не зависимо от способа и продолжительности гидротермальной обработки в рассмотренных случаях остается приблизительно на одном уровне и составляет около 10-11 нм. Объяснением этого факта является то, что, не зависимо от способа синтеза, при фазообразовании CoFe_2O_4 разложением смешанных гидроксидов в гидротермальных условиях на начальном этапе образуются зародыши CoFe_2O_4 размером около 6-8 нм и при этом расходуется около половины всего исходного вещества, а вторая часть реагента идет на увеличение размеров образовавшихся на начальной стадии нанокристаллов вследствие массопереноса через гидротермальный раствор от исходного вещества к продукту реакции. Тем самым объём кристаллитов увеличивается приблизительно в два раза. Некоторое различие в размерах образующихся кристаллитов при разных способах и режимах гидротермального синтеза связано, по-видимому, с различной степенью влияния на процесс роста кристаллитов их «слияния» в один кристаллит в предварительно образовавшихся агломератах нанокристаллов.

Уменьшить размер кристаллитов CoFe_2O_4 до предельных значений, близких к размеру критического зародыша, можно создав максимально гомогенное распределение компонентов в реакционной среде и увеличив число зародышеобразующих центров в ней. В этом случае можно ожидать и максимально быстрого протекания реакции образования CoFe_2O_4 , как это наблюдалось, например, при синтезе ZrO_2 в гидротермальных условиях.

Таким образом, удовлетворение условий формирования продукта в результате преимущественно процесса зародышеобразования позволяет рассчитывать, как на увеличение скорости его образования, так и на уменьшение размеров нанокристаллов до предельных значений, близких к размеру критического зародыша, а также на получение нанопорошков с узким распределением частиц по размерам, в пределе - практически, моноразмерым. Такой процесс был реализован в условиях микрореакторного синтеза нанокристаллического феррита кобальта.

Соединения со структурой перовскита ($YFeO_3$)

Формирование наночастиц ортоферрита иттрия осуществляли термообработкой соосажденных гидроксидов иттрия и железа на воздухе и в гидротермальных условиях. При этом варьировались и условия соосаждения компонентов.

Показано, что различия в способе соосаждения гидроксидов железа (III) и иттрия сказываются и на фазовом составе, и на скорости образования $YFeO_3$, и на морфологии образующихся продуктов.

Сравнительный анализ результатов электронно-микроскопического исследования показал, что наночастицы ортоферрита иттрия, синтезированные методом, базирующимся на осаждении при комнатной температуре в присутствии поверхностно-активного вещества, и методом, использующим способ осаждения компонентов, подвергнутых предварительному кипячению в водном растворе при 100°C , имеют похожую морфологию. Это частицы изометрической формы, с близким характером распределения частиц по размерам. При этом размер частиц лежит в диапазоне 10-30 нм. По данным электронной микроскопии размеры агломератов, состоящих из этих частиц, варьируются, в основном, в диапазоне 100-200 нм. Вместе с тем, в случае использования метода соосаждения при 0°C формируются частицы, значительно отличающиеся от описанных выше по форме и размерам. Эти частицы, как правило, имеют форму вытянутых параллелепипедов, длина которых может достигать 500 нм и более, а толщина составляет около 100 нм.

Гидротермальную обработку $YFeO_3$ проводили в диапазоне температур $200-400^\circ\text{C}$, при давлении 50 МПа, и продолжительности изотермической выдержки 3ч.

Анализ полученных экспериментальных результатов позволил предложить схему фазообразования в рассматриваемой системе, представленную на рис. 23.

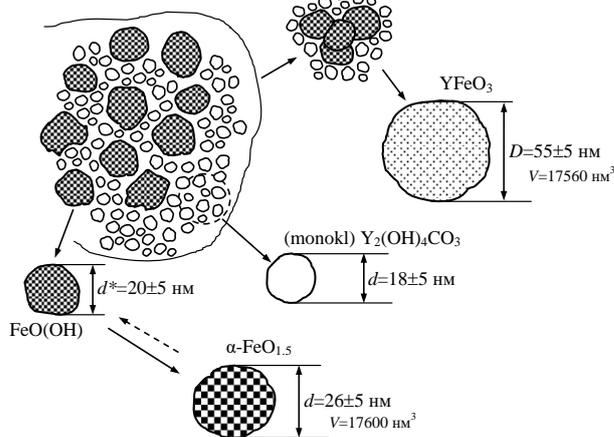


Рис. 23. Схема механизма образования наночастиц $YFeO_3$

Сравнение размеров кристаллитов $YFeO_3$ с размерами кристаллитов фаз на основе железосодержащего компонента позволяет сделать вывод, что во взаимодействии участвует четыре кластера $FeO(OH)$ образуя, по-видимому, тетраэдрический комплекс, окруженный аморфными кластерами иттрийсодержащего компонента.

Описанный механизм формирования $YFeO_3$ при гидротермальной обработке соосажденных железосодержащих и иттрийсодержащих компонентов позволяет заключить, что основной способ увеличения степени превращения

реакции образования ортоферрита иттрия – это избежать сегрегационных процессов при образовании исходного осадка. Если формируются железосодержащие кластеры аморфного гидроксида железа, пространственно изолированные от второго компонента, то избежать образования кристаллитов $\alpha-FeO_{1.5}$ не удастся, а количество этих кластеров определит количество компонентов, не вступивших в реакцию образования $YFeO_3$, по крайней мере, в рассматриваемом диапазоне параметров гидротермальной обработки. В отсутствие таких кластеров образование $YFeO_3$ из аморфного осадка может произойти при относительно невысоких температурах гидротермальной обработки – $300-400^\circ\text{C}$. Причем, при 400°C для этого достаточно трех часов изотермической выдержки.

Гидросиликатные наносвитки ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)

Так как характер и степень пространственного сопряжения реагентов для ряда химических реакций оказывает решающее влияние на скорость превращений, в работе

рассмотрено влияние характера пространственного сопряжения исходных реагентов и состава гидротермальной среды на процесс формирования гидросиликатных наносвитков. В качестве исходных для гидротермального синтеза нанотубулярного $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в системе $MgO-SiO_2-H_2O(NaOH)$ использовали две композиции с различным характером пространственного сопряжения реагентов. Одна композиция (1) была получена осаждением гидроксида магния в водной суспензии наночастиц SiO_2 (аэросил), другая (2) была приготовлена гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) в суспензии $Mg(OH)_2$.

Композиции (1) и (2) обрабатывали в гидротермальных условиях при температурах 300-400°C, давлении около 50 МПа, продолжительности изотермической выдержки 9 ч. В качестве гидротермального флюида использовали дистиллированную воду и водный раствор NaOH (0.5 мас. %).

По данным рентгеновской дифракции можно сказать, что исходная композиция (1) до гидротермальной обработки представляет собой $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с пластинчатым строением. Композиция (2) до гидротермальной обработки состоит из кристаллической фазы $Mg(OH)_2$ и рентгеноаморфного вещества, по-видимому, гидросиликатного геля – продукта щелочного гидролиза ТЭОС.

Сравнение данных ИК-спектроскопии композиции (2) и смеси $Mg(OH)_2$ с $SiO_2 \cdot nH_2O$ свидетельствует об их сходстве между собой, тогда как композиция (1) имеет существенные отличия. Главной особенностью является значительный сдвиг валентных колебаний Si-O-связей в область меньших волновых чисел на позицию, характерную для пластинчатого гидросиликата магния. Кроме того, в спектре композиции (1) наблюдается плечо в области деформационных колебаний Si-O-Mg ($650-500\text{ см}^{-1}$), отсутствующее у композиции (2).

Таким образом, можно заключить, что при осаждении $Mg(OH)_2$ в водной суспензии наночастиц SiO_2 компоненты химически взаимодействуют друг с другом, что приводит к образованию структуры, близкой $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. При гидролизе ТЭОС в суспензии $Mg(OH)_2$ такого взаимодействия не обнаруживается, т.е. исходная композиция (2) по строению подобна смеси гидроксида магния и продукта щелочного гидролиза ТЭОС.

На основании данных рентгенофазового анализа образцов полученных гидротермальной обработкой композиции (1) можно сказать, что после обработки при $T=300^\circ\text{C}$ и $P=50$ МПа наблюдается образование нанотубулярного $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. В случае с продуктами гидротермальной обработки композиции (2) при $T=350^\circ\text{C}$ и $P=50$ МПа помимо нанотубулярного $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ присутствует кристаллический $Mg(OH)_2$, что свидетельствует о неполном протекания процесса. Как при гидротермальной обработке в воде, так и в растворе 0.5 мас. % NaOH, взаимодействие между гидроксидом магния и продуктом гидролиза ТЭОС протекает до конца только при повышении температуры синтеза до 400°C.

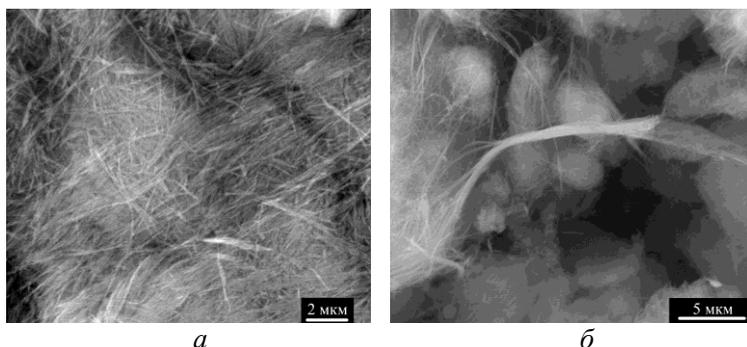


Рис. 24. Микрофотографии продуктов гидротермальной обработки:

а – (1), $T=400^\circ\text{C}$, $P=50$ МПа, $\omega(NaOH)=0.5$ мас. %;
б – (2), $T=400^\circ\text{C}$, $P=50$ МПа $\omega(NaOH)=0.5$ мас. %

Микрофотография продукта гидротермальной обработки реакционной композиции (1) при $T=400^\circ\text{C}$ и $P=50$ МПа в щелочной среде приведена на рис. 24. Образовавшиеся нанотрубки имеют примерно одинаковый наружный диаметр около 50 нм (рис. 24). Распределение трубок по длине зависит от типа исходной композиции. Для образцов, полученных гидротермальной обработкой композиции (1), характерно

достаточно однородное распределение трубок по длине, варьирующейся, в основном, в диапазоне 1-5 мкм. Нанотрубки собираются в агрегаты с характерным размером около 5 мкм

В образцах, полученных гидротермальной обработкой композиции (2) наблюдаются как агрегаты размером, в основном, от 3 до 5 мкм, состоящие из нанотрубок длиной, варьирующейся в диапазоне 1-5 мкм, так и отдельные или соединившиеся в пучки нанотрубки длиной до 20-30 мкм.

Различия в распределении нанотрубок, полученных гидротермальной обработкой композиций (1) и (2), по длине объясняется различной скоростью их формирования. Для получения наночастиц, близких по размеру, необходимо, чтобы процесс зародышеобразования проходил более активно, чем рост зародышей, а это наиболее вероятно в случае наличия большого числа центров зародышеобразования. В композиции (1), в отличие от композиции (2), как показали исследований методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии, при осаждении $Mg(OH)_2$ на поверхности SiO_2 наблюдается образование Mg-O-Si-связей и формирование кластеров, близких по строению к пластинчатому $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, которые могут выступать в качестве зародышеобразующих центров для нанотубулярного гидросиликата магния. В случае композиции (2) образование Mg-O-Si-связей не наблюдается, что, приводит к тому, что при гидротермальном синтезе процесс зародышеобразования замедляется. В этом случае в образовании нанотрубок повышается роль процесса их роста, что, как известно, приводит к более широкому распределению частиц по размерам.

Таким образом, характер пространственного сопряжения реагентов оказывает существенное влияние на процесс образования нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в гидротермальных условиях. В композиции, в которой исходные компоненты на границе контакта образуют химическую связь с формированием структуры, подобной пластинчатому $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, синтез нанотубулярного гидросиликата магния происходит при более низких температурах и распределение нанотрубок по длине имеет более однородный характер вследствие более интенсивного протекания процесса зародышеобразования. Это результат показывает возможность обобщить выводы о влиянии пространственного сопряжения компонентов, сделанные относительно механизма и скорости образования нанокристаллов бинарных оксидов и на формирование наносвитков со структурой хризотила.

На основании сравнительного анализа результатов по изучению процессов фазообразования в системах $MgO-Fe_2O_3-H_2O$, $CoO-Fe_2O_3-H_2O$, $Y_2O_3-Fe_2O_3-H_2O$, $MgO-SiO_2-H_2O$ можно заключить, что решающее влияние на скорость формирования сложных оксидов, в том числе гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила, в условиях «мягкой химии» оказывает структурная преемственность между исходным состоянием реакционной системы и конечным продуктом, а также наличие пространственного сопряжения реагентов в реакционной системе.

Третья глава посвящена анализу процессов формирования оксидных нанокомпозитов.

ОКСИД-ОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Фазообразование в системе ZrO_2-TiO_2

В качестве исходной использовалась композиция полученная соосаждением гидроксидов из растворов хлорида циркония и хлорида титана (композиция 1). Соосажденные гидроксиды двух составов: $ZrO_2:TiO_2 = (54.6 \pm 0.6):(45.4 \pm 0.6)$ – 1а, и $ZrO_2:TiO_2 = (77.4 \pm 0.8):(22.6 \pm 0.6)$ – 1б (оба исходных образца рентгеноаморфны) подвергались гидротермальной обработке при температуре 240°C в течение 4 ч.

Анализ рентгеновских дифрактограмм образцов обоих составов показал, что в случае соотношения оксидов близкого к эквимольному кристаллизуется только TiO_2 в виде структурной модификации анатаза, а ZrO_2 остается в рентгеноаморфном состоянии (рис. 25), в случае же соотношения оксидов $ZrO_2:TiO_2 = 3.5:1$ на рентгеновской дифрактограмме вообще не фиксируются пики кристаллических модификаций, т.е. образец остается полностью рентгеноаморфным (рис. 25), тогда как гидротермальная

обработка индивидуальных гидроксидов титана и циркония в указанных условиях приводит к полной дегидратации и кристаллизации соответствующих оксидов. Такое поведение системы может быть связано с тем, что в данном случае процессом, определяющим формирование продуктов химических реакций, является зародышеобразование, которое, по-видимому, сдерживается отсутствием зародышеобразующих комплексов.

Формирование твердого раствора на основе $t\text{-ZrO}_2$, или, как указывалось литературе, соединения переменного состава $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$ с упорядоченной структурой флюорита происходит как раз на стадии формирования гидроксокомплекса. Причем, следует отметить, что предел изоморфного замещения ионов циркония на ионы титана в структуре $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}(\text{OH})_8^-$, по-видимому, несколько выше 23 мол.%, но значительно ниже 45 мол.%. Это объясняет появление при гидротермальной обработке композиции с содержанием TiO_2 45 мол.% наряду с аморфным гало в области существования 100 % пиков $t,c\text{-ZrO}_2$ и $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$ рентгеновских максимумов анатазной модификации TiO_2 (рис. 25), кристаллизующейся при обычных для процесса формирования анатаза параметрах гидротермальной обработки. При увеличении продолжительности изотермической выдержки до 24 ч. в случае гидротермальной обработки образца 1а помимо рефлексов, относящихся к оксиду титана в виде анатаза, появляются рентгеновские максимумы характерные как для $t,c\text{-ZrO}_2$, так и для $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$.

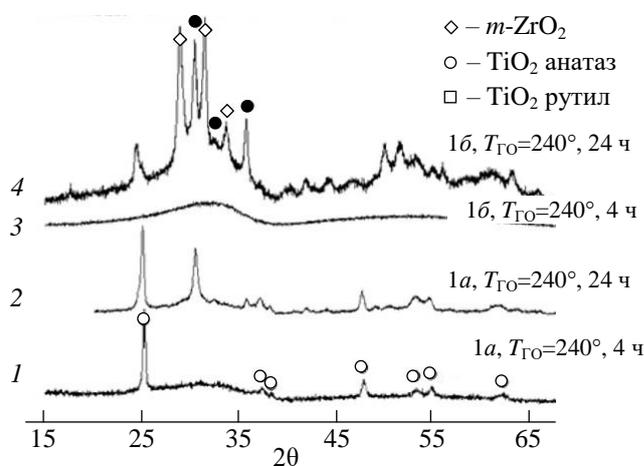


Рис. 25. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных соосаждением гидроксидов после гидротермальной и термообработки.

1, 2 - образцы получены гидротермальной обработкой композиции $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 \approx 1:1$ (1а) при температуре 240°C в течение 4 и 24 ч.;

3, 4 - образцы получены гидротермальной обработкой композиции $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 \approx 3.5:1$ (1б) при температуре 240°C в течение 4 и 24 ч.

быстрее, нежели в случае твердофазного синтеза.

Помимо анализа взаимного влияния компонентов на процессы фазообразования в системе $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ в условиях гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов, проведено исследование влияния пространственных ограничений на процессы кристаллизации оксидов исследуемой системы. В качестве пространственных ограничений использовали предварительно полученные наночастицы ZrO_2 (преимущественно $t\text{-ZrO}_2$) или TiO_2 (со структурой анатаза), т.е. в суспензии наночастиц ZrO_2 осуществлялось осаждение $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ из водного раствора TiCl_4 (композиция 2), либо осаждение оксигидроксида циркония осуществлялось в суспензии предварительно синтезированных частиц TiO_2 (композиция 3). На основании анализа полученных данных показано, что в системе $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (композиция 2) пространственные ограничения в

В случае содержания в системе 23 мол.% диоксида титана, по-видимому, он весь входит в структуру гидроксокомплекса, о чем свидетельствует присутствие на рентгеновской дифрактограмме образца прошедшего гидротермальную обработку при температуре 240°C в течение 4 ч. лишь аморфного гало в области 100% пиков $t,c\text{-ZrO}_2$ и $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$. Увеличение продолжительности изотермической выдержки приводит к фиксации на рентгеновских дифрактограммах пиков отвечающих титанату циркония $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$ и кристаллизация $m\text{-ZrO}_2$, что согласуется с диаграммой фазовых равновесий в системе $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ и свидетельствует о том, что в случае использования процесса соосаждения с последующей гидротермальной обработкой состояние равновесия достигается значительно

виде наночастиц диоксида циркония не влияют на кристаллизацию диоксида титана в виде структуры анатаза, что по-видимому, обусловлено тем, что размер критического зародыша диоксида титана меньше, чем величина свободного пространства между наночастицами ZrO_2 .

В системе $TiO_2-ZrO(OH)_2$ (композиция 3) наличие наночастиц диоксида титана свыше 50 мол.% резко затрудняет кристаллизацию диоксида циркония, однако с увеличением температуры и продолжительности изотермической выдержки данный эффект становится менее выраженным. Увеличение температуры ускоряет процесс массопереноса в гидротермальном флюиде, что снижает влияние пространственных ограничений, создаваемых наночастицами другой фазы, на процесс формирования наночастиц новой фазы даже в тех случаях, когда размер критического зародыша сопоставим с размерами области, в которой он формируется.

Фазообразование в системе $ZrO_2-Al_2O_3$

Исходные для гидротермальной обработки композиции были получены осаждением гидроксида алюминия $Al(OH)_3$ в суспензии наночастиц диоксида циркония и наночастиц диоксида циркония частично стабилизированного оксидом иттрия. По данным элементного анализа соотношение элементов $Al:Zr$ в пересчете на оксиды $Al_2O_3:ZrO_2$ составляло 53 мол. % : 47 мол.%. Температура гидротермальной обработки при этом варьировалась в диапазоне 350 - 475°C.

Гидротермальная обработка при $T = 475^\circ C$ приводит к полному исчезновению с рентгеновских дифрактограмм рефлексов соответствующих какой-либо кристаллической алюминийсодержащей фазе. Данный факт, впервые связан с тем, что размер образующихся при дегидратации бемита частиц оксида алюминия меньше размера критического зародыша кристаллических фаз Al_2O_3 , а увеличению размеров частиц аморфного Al_2O_3 , по-видимому, препятствуют нанокристаллы диоксида циркония, между которыми и локализуется основная часть оксида алюминия, образующегося при разложении $\gamma-AlOOH$. Факт локализации рентгеноаморфного Al_2O_3 на поверхности наночастиц ZrO_2 и между ними подтверждается отсутствием роста нанокристаллов диоксида циркония даже при достаточно высоких температурах.

В рамках данной работы проведено детальное исследование влияния термообработки на поведение композиции наночастицы ZrO_2 -аморфный Al_2O_3 , в том числе изменения морфологии, фазового состава и строения данного нанокompозита.

По данным синхронного термического анализа образцов полученных после гидротермальной обработки при температуре 400 и 475°C показано, что в ходе нагревания образца на дифрактограмме, которого присутствовали дифракционные максимумы бемита ($T=400^\circ C$), в диапазоне 450-550 °C фиксируется достаточно интенсивный эндотермический эффект, сопровождающийся значительной потерей массы, что, по-видимому, обусловлено процессом дегидратации $\gamma-AOOH$. Тогда как процесс нагревания образца после гидротермальной обработки при $T = 475^\circ C$ не сопровождается ни каким-либо заметным тепловым эффектом в диапазоне температур отвечающих дегидратации бемита, ни заметной потерей массы на термогравиметрической кривой.

Результаты анализа кристаллической структуры и размера кристаллитов наночастиц ZrO_2 , анализа удельной площади поверхности системы и размера пор свидетельствуют о том, что при термообработке образцов на воздухе в диапазоне температур от 100 до 500°C заметных изменений указанных параметров системы не наблюдается. При температуре обработки 600°C наблюдается незначительное уменьшение размера кристаллитов как $t-ZrO_2$, так и $m-ZrO_2$. Это может быть связано с тем, что при данной температуре для наночастиц диоксида циркония начинается процесс огранки, что может приводить к уменьшению эффективного размера кристаллитов. Наблюдаемое при этом уменьшение размеров пор в системе также может быть вызвано как появлением огранки и, как следствие, изменением поровой структуры, проявляющемся в незначительном уменьшении эффективного диаметра пор, так и формированием более плотной упаковки

наночастиц. При этом величина удельной площади поверхности остается на том же уровне. Следует обратить внимание, на то, что, несмотря на изменения, происходящие в рассматриваемом температурном диапазоне ($T=600-800^{\circ}\text{C}$) изменения фазового состава образцов не происходит.

Повышение температуры обработки до 900°C приводит к изменению соотношения $t(c)\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-ZrO}_2$, довольно заметному увеличению размеров кристаллитов наночастиц диоксида циркония, размеров пор и соответственно уменьшению удельной площади поверхности. Такое изменение параметров, может быть связано с тем, что при данной температуре, во-первых, начинается фазовый переход $t(c)\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, а во-вторых, по-видимому, начинают активироваться процессы поверхностной диффузии, приводящие к росу зерен ZrO_2 , входящих в состав агломератов присутствующих в исследуемом нанокompозите.

Дальнейшее увеличение температуры обработки ($T=1000-1300^{\circ}\text{C}$) приводит к уменьшению удельной площади поверхности, значение которой при температуре 1300°C приближается к $5 \text{ м}^2/\text{г}$. Начавшееся при $T=900^{\circ}\text{C}$ увеличение размеров пор, размеров кристаллитов ZrO_2 , а также изменение соотношения модификаций ZrO_2 происходит более активно, что, по-видимому, вызвано значительной активацией массопереноса в нанокompозите, инициированного плавлением неавтономной фазы ($T_{\text{пл. неавт. фазы}}(\text{ZrO}_2)=1000-1200^{\circ}\text{C}$).

При температуре 1200°C на дифрактограмме появляются слабые рефлекссы, отвечающие $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что свидетельствует о начале процесса кристаллизации оксида алюминия, коррелирующего с увеличением расстояния между наночастицами ZrO_2 , связанным с их ростом. Следует отметить, что данный факт находится в полном соответствии с механизмом стабилизации аморфного состояния вещества в нанокompозитах.

Фазообразование в системе $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Исходная для гидротермальной обработки композиция «наночастицы $\text{ZrO}_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$ » была получена осаждением гидроксида хрома из раствора CrCl_3 в суспензии наночастиц ZrO_2 . Для более равномерного распределения наночастиц в матрице $\text{Cr}(\text{OH})_3$ суспензию ZrO_2 подвергали ультразвуковому воздействию. В дальнейшем оксидные образцы, полученные из таких исходных композиций, обозначаются как $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (1).

Синтез оксидных наночастиц из смеси соосажденных гидроксидов $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$ проводили аналогично описанному выше для системы $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$. В дальнейшем, оксидные образцы полученные дегидратацией соосажденных гидроксидов циркония и хрома обозначаются как $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (2).

Гидротермальную обработку исходных композиций $\text{ZrO}_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$ проводили в диапазоне температур $400-500^{\circ}\text{C}$, при давлении 100 атм. и времени изотермической выдержки от 0.5 до 4 ч. В композициях (1) и (2) соотношение $\text{ZrO}_2:\text{Cr}_2\text{O}_3 \approx 40:60$.

Данные рентгеновской дифракции образцов показывают, что исходные для гидротермальной обработки композиции $\text{ZrO}_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$ содержат аморфный гидроксид хрома и кристаллический диоксид циркония, преимущественно тетрагональной полиморфной модификации со средним размером кристаллитов 18 нм, а также незначительное количество моноклинной модификации ZrO_2 . При этом ультразвуковая обработка исходной дисперсии наночастиц диоксида циркония практически не сказывается на структурном состоянии полученных составов. В случае совместного осаждения смеси гидроксидов $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$ образец рентгеноаморфен.

Данные рентгенодифракционного исследования показали что, введение наночастиц диоксида циркония в систему $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ приводит к значительной интенсификации процессов дегидратации $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в гидротермальных условиях и уменьшению времени кристаллизации Cr_2O_3 с 4 часов до 1 часа, минуя образование оксигидроксида хрома. В этом плане поведение системы $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ отличается от системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Ультразвуковая обработка дисперсии наночастиц ZrO_2 перед осаждением на них $Cr(OH)_3$ приводит к заметному уменьшению размеров кристаллитов Cr_2O_3 , а также к появлению фазы α - $CrOOH$, что, по-видимому, обусловлено тем, что часть частиц Cr_2O_3 малого размера гидратируется в процессе охлаждения автоклавов, как наблюдалось, например, при автоклавной обработке системы $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$.

В случае гидротермальной обработки композиции $ZrO(OH)_2-Cr(OH)_3$ при температуре $400^\circ C$ и $450^\circ C$ в течение 3 и 1 ч, соответственно, образцы остаются рентгеноаморфными. Увеличение времени изотермической выдержки до 2 часов при $450^\circ C$ приводит к появлению на рентгеновской дифрактограмме широких рефлексов отвечающих α - Cr_2O_3 . При последующем повышении времени изотермической выдержки, также как и температуры гидротермальной обработки, наблюдается заметное сужение пиков Cr_2O_3 и появление рефлексов характерных для тетрагональной и моноклинной полиморфных модификаций ZrO_2 . Следует отметить, что температура образования индивидуального нанокристаллического ZrO_2 в гидротермальных условиях заметно ниже фиксируемой при его кристаллизации из смеси соосажденных гидроксидов $ZrO(OH)_2-Cr(OH)_3$. Образование фазы α - Cr_2O_3 в случае гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов цирконила и хрома, также наблюдается при более длительных временах изотермической выдержки, по сравнению с чистым $Cr(OH)_3$.

По данным просвечивающей электронной микроскопии наноккомпозит $ZrO_2/Cr_2O_3(1)$, представляет собой смесь наночастиц оксида хрома (III) в виде пластин и ZrO_2 , имеющих округлую форму (рис. 26 а). Для наноккомпозита $ZrO_2/Cr_2O_3(2)$ на микрофотографиях просвечивающей электронной микроскопии наблюдаются сростки нанокристаллов нерегулярной формы (рис. 26 б).

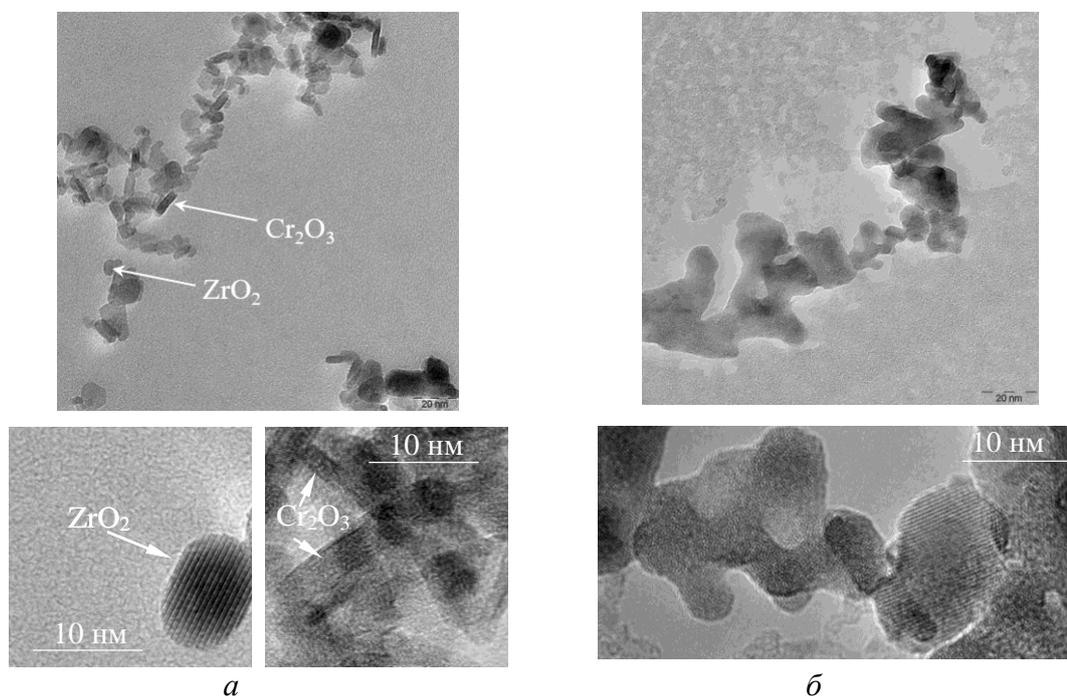


Рис. 26. Микрофотографии наночастиц $ZrO_2/Cr_2O_3(1)$ (а) и $ZrO_2/Cr_2O_3(2)$ (б), полученных в ходе гидротермальной обработки при $T=450^\circ C$, $\tau=3$ ч.

Сравнение рассчитанных по данным рентгеновской дифрактометрии значений параметров элементарной ячейки для наночастиц в композите $ZrO_2/Cr_2O_3(1)$ и известных из литературы свидетельствует о том, что в процессе гидротермальной обработки $Cr(OH)_3$, осажденного на нанокристаллический диоксид циркония, твердых растворов не образуется. При дегидратации соосажденных гидроксидов в условиях гидротермального синтеза наблюдается увеличение параметров элементарной ячейки для формирующихся кристаллов на осеве α - Cr_2O_3 и некоторое уменьшение параметров элементарной ячейки m - ZrO_2 . Полученные данные позволяют заключить, что наночастицы ZrO_2 приводят к образованию сложной морфологии

при образовании наночастиц Cr_2O_3 при дегидратации $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в гидротермальных условиях. Композит $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(1)$, представляет собой смесь наночастиц оксида хрома (III) в виде тонких пластин и наночастиц диоксида циркония, имеющих округлую форму. В случае гидротермальной обработки совместно осажденных $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ образование кристаллитов ZrO_2 происходит при более высокой температуре и наблюдается только при 450°C , что значительно превышает температуру кристаллизации индивидуального диоксида циркония в данных условиях ($T=240^\circ\text{C}$). При этом образуются наночастицы неправильной формы на основе $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с размером кристаллитов около 15-25 нм и на основе $m\text{-ZrO}_2$ с размером кристаллитов около 20 нм и $t\text{-ZrO}_2$ с размером кристаллитов около 10 нм.

Следует отметить, что особенности формирования нанокompозита $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(1, 1\text{-УЗ})$ по сравнению с системой $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ объясняются существенно меньшим размером критического зародыша $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, чем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в тех же условиях, а так же с пластинчатой формой образующихся кристаллов $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, что позволяет образовать критический зародыш $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, в условиях пространственных ограничений в виде наночастиц ZrO_2 .

Образование метастабильных твердых растворов в образцах $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(2)$ связано с наличием в исходной смеси соосажденных гидроксидов устойчивых связей Zr-O-Cr , которые не позволяют сегрегировать компонентам с образованием композитов в достаточно мягких условиях гидротермальной обработки.

Фазообразование в системе $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Для изучения взаимодействия наночастиц ZrO_2 и Fe_2O_3 исходные компоненты получали методом гидротермального синтеза. Нанопорошки ZrO_2 и Fe_2O_3 смешивали в среде этилового спирта и формовали в таблетки. Образцы подвергали термической обработке в течение 30 мин. на воздухе в режиме «изотермический обжиг - закалка» при температурах 800, 900, 1000 и 1100°C .

Результаты рентгенодифракционного и мёссбауэровского исследования образцов системы $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с содержанием ~3 мол % Fe_2O_3 термообработанных на воздухе при 800, 900, 1000 и 1100°C в течение 30 мин. представлены на рис. 27.

В образцах после термообработки при 800, 900°C на дифрактограммах наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов $t\text{-ZrO}_2$, с соответствующим увеличением интенсивности пиков, отвечающих $m\text{-ZrO}_2$. Термообработка при 900°C приводит к полной трансформации $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$.

На дифрактограммах образца, термообработанного при 800 и 900°C пик, отвечающий $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с максимальной интенсивностью – рефлекс (1 0 4) исчезает. При увеличении температуры термообработки на дифрактограммах этот пик снова появляется, однако интенсивность его заметно меньше по сравнению с исходной композицией. Следует отметить, что размер кристаллитов для $m\text{-ZrO}_2$ при нагревании до 900°C изменяется незначительно. Анализ зависимости параметров элементарной ячейки $m\text{-ZrO}_2$ от температуры термообработки показал, что в пределах погрешности определений, значения параметров элементарной ячейки остаются неизменными. Отсутствие изменения параметров элементарной ячейки, по-видимому, свидетельствует о том, что твердый раствор на основе $m\text{-ZrO}_2$ не образуется при рассматриваемых параметрах термообработки даже при 1000 и 1100°C .

Мёссбауэровские спектры исходных композиций и термообработанных при 800, 900, 1000, 1100°C представлены на рис. 28 б.

Сопоставление данных рентгеновской дифрактометрии и мёссбауэровской спектроскопии позволяет заключить, что оксид железа при термообработке, начиная с температуры 800°C , трансформируется в рентгеноаморфное суперпарамагнитное состояние, характерное для тонкопленочного состояния Fe_2O_3 на поверхности диоксида циркония. При увеличении температуры термообработки нанокристаллические частицы диоксида циркония начинают расти, что приводит к уменьшению удельной поверхности ZrO_2 и вызывает агрегирование оксида железа на поверхности ZrO_2 с образованием частиц

объемной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии и мёссбауэровской спектроскопии.

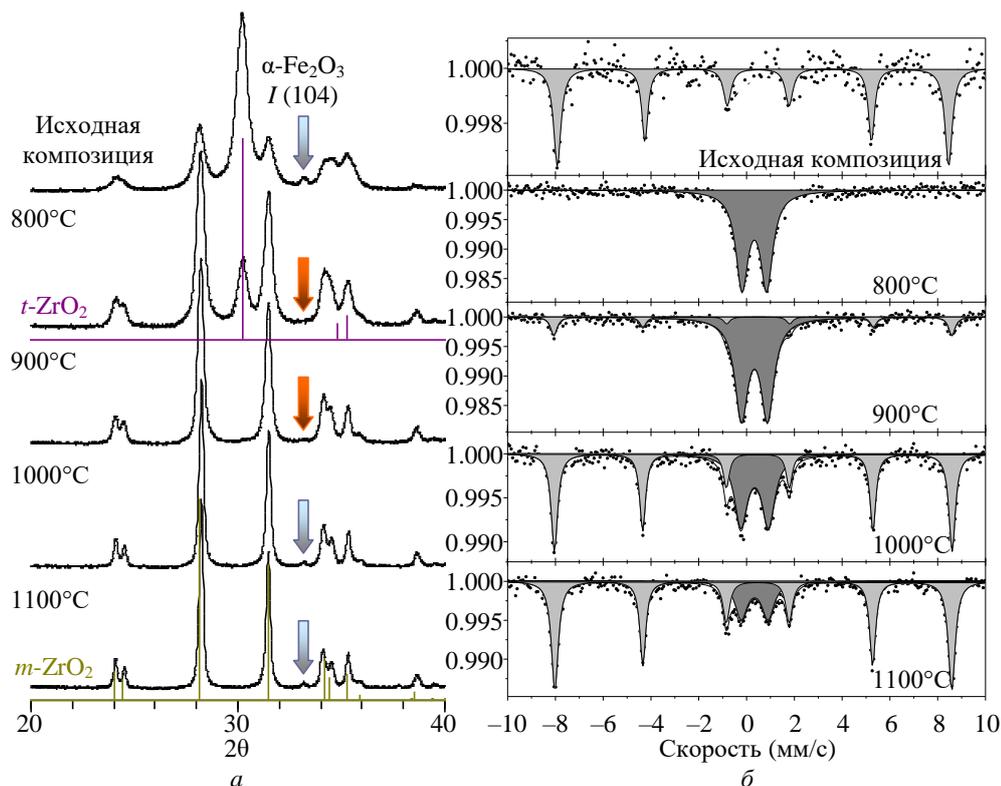


Рис. 28. Рентгеновские дифрактограммы (а) и мёссбауэровские спектры (измеренные при 25 °С) (б) образцов с содержанием 6.4+0.3 мол. % $\text{FeO}_{1.5}$ термообработанных при 800, 900, 1000, 1100°С в течение 30 мин

Следует отметить, что значение температуры 800-900°С соответствует для Fe_2O_3 температуре плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы. Переход двумерной неавтономной фазы в жидкое (жидкоподобное) состояние и инициирует, по-видимому, активный массоперенос железосодержащего компонента на поверхность наночастиц ZrO_2 . Соответствующая описанным выше превращениям схема процессов в системе $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, состоящей из наночастиц ZrO_2 с размером кристаллитов около 15нм и Fe_2O_3 – около 40-50 нм, представлена на рис. 29.

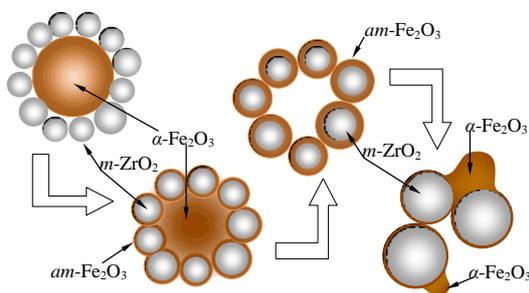


Рис. 29. Схема превращений в наноразмерной системе $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Таким образом, в отличие от случаев, когда композиции на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получают путем совместного осаждения компонентов с последующим разложением гидроксидов термообработкой на воздухе или в гидротермальных условиях, а также использованием других методов, в ходе реализации которых возможно смешение компонентов на атомарном уровне, в данном случае не происходит стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония и образования твердого раствора.

Кроме этого, ионы Fe^{3+} не входят в фазу на основе $m\text{-ZrO}_2$. Таким образом, при термообработке смеси наночастиц ZrO_2 и Fe_2O_3 по достижении определенного критического значения температуры – 800-900°С, наблюдается переход Fe_2O_3 в тонкопленочное состояние на поверхности наночастиц $m\text{-ZrO}_2$, т.е. формирования композиционных наночастиц типа «ядро (наночастицы $m\text{-ZrO}_2$) – оболочка (аморфный Fe_2O_3)».

Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах

Полученные выше результаты показывают отчетливо выраженную зависимость возможности формирования нанокристаллов второй оксидной фазы в системах: нанокристаллические оксидные частицы – гидроксид на основе второго компонента, от соотношения компонентов и размера, а возможно и формы, зародышей оксидной фазы второго компонента. Сделанные по этому поводу выводы носят качественный характер, что инициирует теоретическое рассмотрение процессов зародышеобразования в подобных наногетерогенных системах.

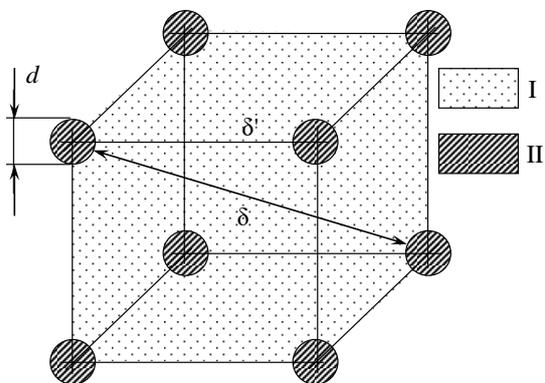


Рис. 30. Наночастицы в реакционной среде. I – вещество составляющее реакционную среду; II – вещество наночастиц – включений; d – диаметр наночастиц; δ' – минимальное расстояние между наночастицами; δ – максимальное расстояние между наночастицами

δ , выражающийся зависимостью $\delta = \delta(d, \nu)$ представленной на рис. 31. Следует учесть, что реально свободное пространство для формирования новой фазы всегда будет меньше из-за изменения состава при трансформации, наличия пор в исходном веществе и т.п.

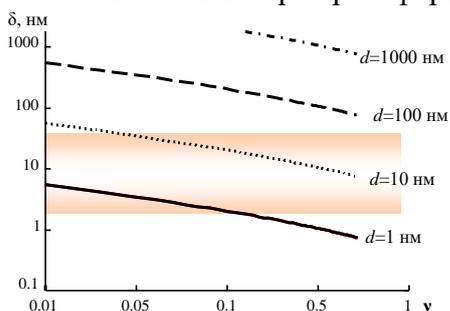


Рис. 31. Зависимость максимального расстояния между наночастицами (δ) от их размера (d) и объемной доли (ν). Выделена область характерных значений размеров критических зародышей оксидных фаз

В качестве модельного объекта рассмотрен нанокompозит, состоящий из матрицы – реакционной среды – и включений наночастиц другой фазы. В первом приближении для простоты примем, что исходное вещество, образующаяся фаза и фаза наноразмерных включений изотропны. Если принять равномерное распределение наночастиц в реакционной среде и для простоты рассматривать их как шарообразные включения, расположенные в узлах кубической решетки (рис. 30), то для нанокompозита с наночастицами диаметром d и с объемной долей ν максимальное свободное, т.е. незаполненное наночастицами пространство для формирования частиц новой фазы будет иметь характеристический размер

Область характеристических размеров, соответствующих наиболее типичным размерам критических зародышей, формирующихся в твердой фазе, составляет обычно единицы и десятки нанометров. Эта область выделена на рис. 31 цветом. Данная область является в определенной степени граничной, так как при бóльших значениях δ для формирования зародышей наночастицы другой фазы заведомо не являются преградой, а для меньших значений δ формирование критических зародышей по классической схеме становится невозможным. Как можно заключить из анализа рис. 31, критическими для формирования зародышей новой фазы в реакционной среде являются именно

нанокompозиты с частицами включений размером менее 100 нм.

Автором были рассмотрены возможности для фазообразования в случаях, когда размер изометрического критического зародыша равновесной фазы имеет значения, большие размера δ , т.е. максимального размера области в которой он формируется. Так как образованию критического зародыша равновесной фазы с оптимальным соотношением объем/поверхность в этом случае препятствуют гетерофазные наноразмерные включения (см. рис. 30), то потенциально для фазообразования в такой среде остаются следующие возможности: 1) образование критического зародыша неизометрической формы (слоеобразного или вытянутого по одному направлению) располагающегося между частицами включений; 2) образование гетерогенного

критического зародыша, т.е. такого внутри которого будут расположены частицы другой фазы; 3) формирование критического зародыша фазы, не являющейся равновесной при рассматриваемых температуре и давлении, но обладающей таким соотношением удельных величин поверхностной энергии и энергии Гиббса образования этой фазы, что размер ее критического зародыша оказывается меньше δ . Следует отметить, что на возможность реализации перечисленных вариантов образования критического зародыша могут сказываться как термодинамические, так и кинетические факторы.

В случае первого из описанных выше вариантов образования зародышей анализ соотношения удельных величин поверхностной энергии σ_i и энергии Гиббса образования равновесной фазы i $g_{Vi} < 0$ показывает, что если для критического зародыша изометрической формы (шар) величина характеристического размера составляет $d_{kpi}^{(шар)} = 4 \frac{\sigma_i}{|g_{Vi}|}$, то для критического зародыша этой фазы в форме слоя (плоского цилиндра) с максимальной толщиной, соответствующей зазору между наночастицами другой фазы (δ'), значение ширины (диаметра) выражается следующим образом:

$$h_{kpi} = \frac{\delta'}{2\delta'/d_{kpi}^{(шар)} - 1}. \quad (1)$$

Приведенное выражение получено в предположении эквидистантности расположения наночастиц второй фазы в среде. Анализ выражения (1) показывает, что образование критического зародыша фазы i в виде слоя шириной h_{kpi} и толщиной, соответствующей расстоянию (δ') между частицами второй фазы, возможно только для случаев, когда величина

$$\delta' > \frac{d_{kpi}^{(шар)}}{2}. \quad (2)$$

Так как $d_{kpi}^{(шар)}$ для различных фаз i имеет разные значения, то условие (2) вообще говоря, в некоторых случаях может выполняться при формировании кристаллизации метастабильных фаз и не выполняться при образовании равновесной фазы. Такие варианты возможны, если повышение g_{Vi} (уменьшения $|g_{Vi}|$) для метастабильных фаз компенсируется одновременным уменьшением σ_i , так что $d_{kpi}^{(шар)}$ уменьшается до выполнения условия (2).

Вообще, подобная ситуация с фазообразованием в ограниченном пространстве характерна для любых геометрических форм критических зародышей. Например, если размер критического зародыша равновесной фазы i $d_{kpi}^{(шар)} > \delta$, т.е. больше размера области, в которой он может сформироваться, то возникают альтернативные варианты образования критических зародышей. В этом случае могут формироваться не только критические зародыши неизометрической формы или зародыши с гетерогенной структурой на основе равновесной фазы i , но могут образовываться и критические зародыши метастабильной фазы j , если при этом будет выполнено условие $d_{kpi}^{(шар)} < \delta$ (образование шарообразного зародыша) или $d_{kpi}^{(шар)} < 2\delta'$ (образование слоевидного зародыша). Т.е. на стадии зародышеобразования в среде с распределенными пространственными ограничениями в ней в виде наночастиц другой фазы может происходить определенная селекция фаз по термодинамической возможности их образования.

Результаты проведенного термодинамического анализа процессов образования новой фазы в гетерогенной среде с равномерно распределенными в ней наночастицами другой фазы позволяют объяснить особенности фазообразования в системах гидроксид металла – наночастицы ZrO_2 . В частности, при дегидратации аморфного $TiO_2 \cdot nH_2O$ в композиции с наночастицами ZrO_2 формировались и устойчиво существовали нанокристаллы анатаза, а не равновесной модификации рутила. Это обеспечивалось пространственными

ограничениями, создаваемыми наночастицами ZrO_2 . Трансформации TiO_2 (анатаз) $\rightarrow TiO_2$ (рутил) препятствовал тот факт, что как было показано, равновесное существование TiO_2 со структурой рутила возможно только при условиях, когда частицы TiO_2 превысят по своим размерам определенное критическое значение. А этому как раз и мешали пространственные ограничения создаваемые наночастицами ZrO_2 .

По этой причине при дегидратации гидроксида алюминия в системе $Al(OH)_3$ – наночастицы ZrO_2 не образовывались кристаллы $\alpha-Al_2O_3$, имеющие достаточно большие значения размеров критического зародыша, т.е. размер критического зародыша для которых был больше, чем характеристические размеры пространственных ограничений, создаваемых наночастицами ZrO_2 .

Другая ситуация существует при дегидратации гидроксида хрома в системе $Cr(OH)_3$ – наночастицы ZrO_2 . Это связано с небольшим размером формирующихся кристаллов Cr_2O_3 , позволяющим относительно свободно разместиться в пространстве между наночастицами ZrO_2 . Следует отметить, что неизометричная форма образующихся наночастиц Cr_2O_3 в данном случае позволяет, по-видимому, лучше всторииться нанокристаллам Cr_2O_3 в пространство между наночастицами диоксида циркония, как можно заключить из анализа выражений (1) – (2).

Таким образом, предложенная термодинамическая модель фазообразования в системе с пространственными ограничениями позволила теоретически описать экспериментально наблюдаемые особенности фазообразования в нанокompозитах типа реакция среда – наноразмерные гетерофазные включения.

В четвертой главе рассмотрены свойства и возможные области применения оксидных наноструктур.

Наножиждкости на основе водных дисперсий наночастиц ZrO_2

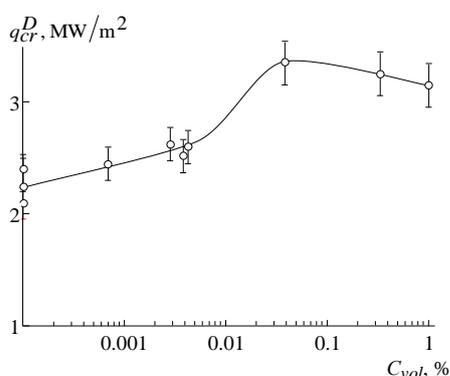


Рис. 32. Зависимость критической плотности теплового потока q_{cr}^D от содержания наночастиц ZrO_2 (3.5 mol.% Y_2O_3) в дистиллированной воде C

Эффективным методом отвода тепла от поверхностей нагрева, использующимся в различных областях техники, является кипение жидкости. Однако плотность теплового потока, отводимого кипящей жидкостью от теплообменной поверхности, ограничена значением критической плотности теплового потока (q_{cr}).

В связи с этим был исследован кризис кипения водной дисперсии наночастиц на горизонтально расположенной нихромовой проволоке (марка Х20Н80) диаметром $D = 0.2$ мм, которая нагревалась проходящим через неё переменным электрическим током. Погрешность измерения критической тепловой нагрузки не превышала 6%.

В качестве наножиждкости использовалась дисперсия

наночастиц на основе диоксида циркония в дистиллированной воде. Содержание наночастиц (C) в воде варьировалось в диапазоне 0.001-1 об. %. Исследование процесса кипения осуществлялось при давлении $p = 0.1$ МПа и температуре $T = 100 \pm 1^\circ C$. Использовали наночастицы состава ZrO_2 (3.5 мол.% Y_2O_3) размером 15 ± 5 нм, полученные гидротермальным методом. Результаты экспериментов представлены на рис. 32 в виде зависимости $q_{cr}^D = j(C)$ в диапазоне изменения объемной концентрации наночастиц от 0 до 1 об.%. При увеличении содержания наночастиц до 0.02 об.% q_{cr}^D в описанных выше условиях эксперимента возрастает, достигая увеличения критического теплового потока в 1.5 раза ($q_{cr}^D = 3.3 MW/m^2$) и при дальнейшем увеличении объемного содержания до 1 об.% q_{cr}^D лишь незначительно уменьшается. Анализ структуры слоя наночастиц, формирующегося на поверхности при кипении наножиждкости, представлен на рис. 33.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что образующийся слой обладает иерархическим пористым строением, что с учетом его высокой общей пористости и гидрофильности поверхности наночастиц обеспечивает более устойчивый приток жидкости к поверхности нагрева в пристенном слое по сравнению с пузырьковым кипением жидкости без наночастиц. Этот фактор и увеличение смачиваемости поверхности при образовании вышеописанного слоя вследствие его гидрофильности, по-видимому, и определяют увеличение в 1.5 раза q_{cr} в наножидкости.

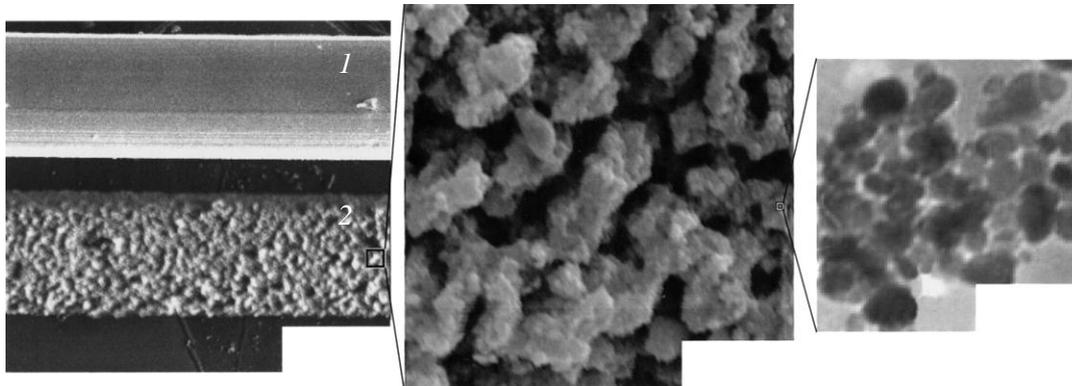


Рис. 33. Микрофотографии исходной проволоки (1) и проволоки после кипения в наножидкости (2): структура слоя наночастиц ZrO_2 (3.5 mol.% Y_2O_3) на поверхности проволоки

Некоторое уменьшение значений q_{cr} в более концентрированных суспензиях, по-видимому, объясняется осаждением из таких дисперсий более толстого (по сравнению с оптимальным) слоя наночастиц на основе диоксида циркония, который начинает играть роль термического сопротивления на теплопередающей поверхности. Таким образом, использование на кипящих поверхностях наночастиц может быть перспективно для повышения эффективности теплообмена.

Биологическое действие наночастиц ZrO_2

В работе рассмотрено биологическое действие наночастиц ZrO_2 и $ZrO_2(Eu_2O_3$ 1 мол.%). Исследовали цитотоксичность, пролиферативную активность и метаболическую активность, определяемую спектрофотометрическим анализом с помощью метода МТТ-теста.

Полученные данные показали положительное действия наночастиц ZrO_2 и $ZrO_2(1$ мол.% $Eu_2O_3)$ на клетки *in vitro*. Об этом свидетельствует отсутствие токсичности, стимуляция метаболической и пролиферативной активности. Проведённое исследование показало, что наночастицы ZrO_2 и $ZrO_2(Eu_2O_3)$ являются перспективными в качестве объектов для дальнейшего изучения их биологических свойств с последующим возможным применением в фармакологии.

Люминесценция нанокристаллов ZrO_2 (Eu_2O_3)

Спектры люминесценции измеренные для исходных нанокристаллов на основе ZrO_2 (Eu_2O_3 1 и 0.1 мол.%), полученных методом гидротермального синтеза, показали наличие в обоих случаях набора узких полос в зелено-красной области спектра (рис. 34), характерного для Eu^{3+} . Согласно имеющейся интерпретации эти полосы соответствуют переходам с возбужденного метастабильного уровня 5D_0 на уровни терма $^7F_{0,1,2}$ основного состояния.

Для ZrO_2 (Eu_2O_3 0.1 мол.%) наблюдалось практически полное расщепление термов, что свидетельствует о низкой симметрии положения иона Eu^{3+} . Так $^5D_0-^7F_1$ расщепляется на две полосы, а $^5D_0-^7F_2$ на четыре. Следует отметить отсутствие полосы $^5D_0-^7F_0$. Такое поведение полос не исключает возможность вхождения Eu^{3+} в поверхностные слои нанокристалла, что вполне вероятно в связи с результатами описанными выше для наночастиц состава $ZrO_2(Y_2O_3, Gd_2O_3)$, т.е. сходными по своей природе наночастицами $ZrO_2(Eu_2O_3)$.

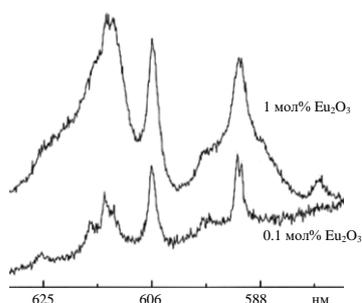


Рис. 34. Спектры люминесценции нанокристаллических порошков составов $ZrO_2-Eu_2O_3$ 1 и 0.1 мол.% Eu_2O_3

Увеличение содержания Eu^{3+} (ZrO_2 (Eu_2O_3 1 мол.%)) приводит к заметному изменению спектров люминесценции. В частности, появляется полоса ${}^5D_0-{}^7F_0$ (579 нм). Полоса ${}^5D_0-{}^7F_1$ представляет собой триплет с интенсивной центральной полосой. Тот факт, что полоса ${}^5D_0-{}^7F_2$ превращается в триплет, может свидетельствовать о повышении симметрии окружения иона европия, т.е. о вхождении его, например, во внутренние области нанокристалла или о повышении симметрии его окружения в поверхностной области наночастицы.

Сравнение спектров люминесценции макроразмерных частиц ZrO_2 (Eu_2O_3 1 мол.% и 0.1 мол.%) показывает их принципиальное отличие. Происходит перераспределение интенсивности полос основных переходов, связанное с уменьшением симметрии окружения иона Eu^{3+} , о чем свидетельствует увеличение отношения $I({}^5D_0-{}^7F_2)/I({}^5D_0-{}^7F_1)$.

На основании сопоставления спектров люминесценции наночастиц $ZrO_2(Eu_2O_3)$, полученных методом гидротермальной обработки, с приведенными в литературе можно заключить, что формируются центры свечения с низкой симметрией положения иона европия. Согласно существующим представлениям об оптимальных центрах с точки зрения создания люминофоров подобное вхождение является оптимальным, так как заметно увеличивает их излучательную способность.

Анализ спектров люминесценции Eu^{3+} в $ZrO_2(Eu_2O_3)$ показал, что Eu^{3+} при рассмотренных условиях получения наночастиц $ZrO_2(Eu_2O_3)$, даже при малых концентрациях Eu^{3+} , находится преимущественно в кристаллической структуре наночастиц. При увеличении концентрации Eu^{3+} симметрия его окружения в среднем растет, однако уширение полос в спектре может свидетельствовать об увеличении числа его неэквивалентных положений. Таким образом, потенциально, полученные наночастицы $ZrO_2(Eu_2O_3, 0.1$ мол.% и 1 мол.%) могут использоваться в качестве люминофоров в композиционных материалах или в виде дисперсий наночастиц для биомедицинского применения как благодаря своим люминесцентным свойствам, так и вследствие относительной биоинертности.

Полимер-неорганические нанокомпозиты

Нанокомпозиты на основе термостойкой полиимидной матрицы с включениями наночастиц ZrO_2 получали в виде пленок. Исследование механических характеристик образцов показало, что при введении 1 мас.% нанокристаллического ZrO_2 в матрицу приводит к повышению модуля упругости (E) и предела вынужденной эластичности (σ_n). Однако при этом наблюдается понижение разрывной прочности (σ_p) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) (табл. 2). Увеличение концентрации наночастиц ZrO_2 в нанокомпозите приводит к резкому снижению деформационно-прочностных характеристик (табл. 2). Это, объясняется активацией процессов агрегирования наночастиц. Использование в качестве наполнителя модифицированных АГМ наночастиц ZrO_2 и $ZrO_2(Y_2O_3)$ приводит к повышению эластичности композиционных материалов, по сравнению с полиимидными нанокомпозитами с включениями наночастиц немодифицированного диоксида циркония. Изменение формы наночастиц ZrO_2 , в том числе, и их осевого отношения, а, следовательно, и предела перколяции, как можно заключить на основании данных табл. 2 существенным образом не сказывается на механических характеристиках нанокомпозита. По-видимому, это связано с отсутствием сильных химических связей и превалированием слабых взаимодействий между полимером и наполнителем.

Механические свойства пленок полиимида (ПМ)
с наночастицами на основе ZrO_2

Образец	E , ГПа	$\sigma_{п}$, МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
ПМ	2.8 ± 0.1	105 ± 1	199 ± 5	98 ± 2
ПМ + 1 мас.% ZrO_2	3.0 ± 0.1	108 ± 3	126 ± 4	45 ± 6
ПМ + 3 мас.% ZrO_2	2.9 ± 0.1	101 ± 2	124 ± 5	35 ± 10
ПМ + 10 мас.% ZrO_2	2.6 ± 0.1	98 ± 1	114 ± 3	27 ± 3
ПМ + 1 мас.% ZrO_2 (АГМ)	2.6 ± 0.1	96 ± 2	125 ± 5	52 ± 6
ПМ + 1 мас.% $ZrO_2(Y_2O_3)$	2.8 ± 0.1	102 ± 2	139 ± 4	68 ± 3
ПМ + 1 мас.% ZrO_2 (стержни)	2.5 ± 0.1	99 ± 2	126 ± 3	60 ± 4
ПМ + 1 мас.% ZrO_2 (полые сферы)	2.9 ± 0.1	104 ± 3	134 ± 5	55 ± 6

Значения модуля Юнга, нанокompозитов на основе полиимида с наполнителем в виде гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила, в существенно большей степени зависят от включения в полимер-неорганический нанокompозит неорганических наночастиц. Так как значения модуля Юнга гидросиликатных нанотрубок, хотя и колеблются в очень широких пределах (в основном от ~ 100 до ~ 400 ГПа), но сопоставимы со значениями модуля Юнга материалов на основе диоксида циркония (~ 200 ГПа), то обнаруженное значительное увеличение модуля Юнга нанокompозита с включенными нанотрубками $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ по сравнению с нанокompозитом, содержащим наночастицы на основе ZrO_2 , может быть связано с существенно большей величиной осевого отношения у нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, чем у диоксидциркониевых наночастиц различной морфологии.

Таким образом, для модифицирования механических характеристик нанокompозитов более перспективным представляется использование наночастиц на основе гидросиликатных нанотрубок с бóльшим осевым отношением, чем наночастиц на основе диоксида циркония, имеющих существенно более изотропное строение.

По полученным на основании термогравиметрического исследования данным, введение в полиимидную матрицу даже 1 мас.% наночастиц на основе диоксида циркония приводит к повышению термостойкости композиционного материала (повышение температуры потери 5% массы образца вследствие термодеструкции), по сравнению с аналогичными характеристиками исходного полиимида на 20 и 35°C при введении в матрицу ZrO_2 и $ZrO_2(Y_2O_3)$, соответственно. При введении в полиимидную матрицу гидросиликатных нанотрубок на основе хризотила, так же как и при введении наночастиц на основе диоксида циркония заметно повышается термостойкость нанокompозита.

Изучение люминесцентных свойств нанокompозитов на основе полиметилметакрилата (ПММА) и наночастиц $ZrO_2(Eu_2O_3)$ проводили на образцах в виде пленок и блоков. Наночастицы $ZrO_2(Eu_2O_3)$, модифицированные γ -(триметоксисилил)пропил метакрилатом, вводились непосредственно в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата, причем винильные группы кремнийорганического соединения вступали в процесс радикальной сополимеризации с мономером, образуя ковалентные связи с полимерной матрицей ПММА.

Анализ полученных полимер-неорганических нанокompозитов, содержащих в качестве наполнителя оксидные частицы различного состава и морфологии показал, что во всех рассмотренных случаях наблюдалось увеличение термостойкости материалов при введении в полимерную матрицу оксидных наночастиц. Значительное повышение механических характеристик, в частности модуля Юнга, было связано не столько с механическими свойствами наночастиц, сколько с величиной их аспектного отношения. В работе показано также существенное увеличение устойчивости композиционного материала к воздействию коронного разряда при введении в полимерную матрицу более 3 масс. % наночастиц диоксида циркония и перспективность создания полимер-неорганических люминесцентных материалов, содержащих в качестве наполнителя наночастицы $ZrO_2(Eu_2O_3)$.

Катализаторы на основе нанокompозита «нанокристаллический ZrO_2 – аморфный Al_2O_3 »

Нанокompозит на основе системы «нанокристаллический ZrO_2 – аморфный Al_2O_3 » получали путем осаждения гидроксида алюминия в суспензии предварительно полученных наночастиц диоксида циркония. Для формирования нанокompозита дегидратацию гидратированного оксида алюминия проводили двумя способами: 1) термообработкой на воздухе и 2) гидротермальной обработкой.

Для определения каталитических свойств материалов были приготовлены образцы катализаторов различного вида:

- сферические гранулы получены окаткой на планетарном грануляторе формовочных масс из исходных порошков на основе нанокompозита «наночастицы ZrO_2 – аморфный Al_2O_3 »;
- пластины с оксидным покрытием получены нанесением на оксидированные металлические пластины из сплава X15Ю5 покрывной суспензии из порошков на основе нанокompозита «наночастицы ZrO_2 – аморфный Al_2O_3 »;
- блоки сотовой структуры с оксидным покрытием получены нанесением на оксидированные металлические первичные носители (блоки сотовой структуры) из сплава X15Ю5 покрывной суспензии того же состава.

Полученные образцы испытывались на устойчивость к термоциклированию.

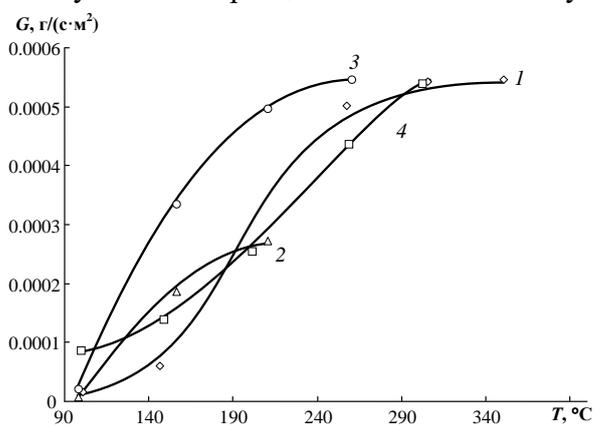


Рис. 35. Зависимость удельной производительности от температуры для гранулированного катализатора (соотношение $ZrO_2:Al_2O_3=50:50$ мол.%)

- 1 – расход водородовоздушной смеси $0.0033 \text{ дм}^3/\text{с}$, концентрация водорода 3 об.%, газ осушенный;
- 2 – расход водородовоздушной смеси $0.00165 \text{ дм}^3/\text{с}$, концентрация водорода 3 об.%, газ осушенный;
- 3 – расход водородовоздушной смеси $0.0033 \text{ дм}^3/\text{с}$, концентрация водорода 3 об.%, относительная влажность газа 40%;
- 4 – расход водородовоздушной смеси $0.0033 \text{ дм}^3/\text{с}$, концентрация водорода об. 3%, газ осушенный, катализатор термоциклирован

выхода на максимальное значение (рис. 35, кривая 2). Необходимо отметить, что термоциклирование образца (8 циклов нагрева до 1000°C и охлаждения до комнатной температуры) приводит к тому, что на начальном этапе при низких температурах удельная производительность катализатора несколько выше (рис. 35, кривая 4), чем у исходного образца (рис. 35, кривая 1), однако достигаемая в итоге удельная производительность не превышает показателей других образцов (рис. 35, кривые 1, 2, 3).

Сравнение значений удельной производительности гранулированного и блочного катализаторов показало, что производительность последнего значительно выше.

Изменение химического состава гранулированного катализатора в сторону уменьшения содержания ZrO_2 ($Al_2O_3-ZrO_2=70:30$ мол.%) не приводит к значительному изменению значений удельной производительности при температуре около 300°C , но существенно

На рис. 35. представлены зависимости удельной производительности (G) от температуры для гранулированных катализаторов состава $ZrO_2-Al_2O_3=50:50$ мол.%. На основании анализа представленных зависимостей можно заключить, что наибольшая производительность достигается при максимальном расходе газо-воздушной смеси с содержанием водорода 3 %, причем в случае использования влажной газо-воздушной смеси (относительная влажность 40 %) выход на максимальную удельную производительность (рис. 35, кривая 3) происходит с большей скоростью, чем при использовании сухой газо-воздушной смеси (рис. 35, кривая 1). Изменение расхода газо-воздушной смеси практически не сказывается на зависимости удельной производительности гранулированного катализатора от температуры и скорости

отличается в области низких температур, особенно для случаев сухого газа и термоциклированного катализатора.

Проведенные исследования показали, что температура зажигания и блочного и гранулированного катализатора, полученного при разложении гидроксида алюминия термообработкой на воздухе, составляет около 100°C . В то время как температура зажигания катализаторов, полученных при дегидратации гидроксида алюминия в гидротермальных условиях, составляет приблизительно 60°C .

На основании полученных экспериментальных данных проведен расчет степени превращения водорода, обеспечивающей производительность катализатора сопоставимую с производительностью известных промышленных аналогов. Результаты исследования каталитической активности катализаторов на основе нанокompозита «нанокристаллический ZrO_2 – аморфный Al_2O_3 » при значениях расхода газоздушных смесей сопоставимых со значениями расхода газового потока при испытании известного промышленного Pt/Pd катализатора, свидетельствуют о том, что использование предложенного катализатора более перспективно (рис. 36).

Производительность исследуемого катализатора при скорости газового потока 89 см/с и концентрации водорода 3 об. \% составляет $0.123\text{ г H}_2/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$, тогда как производительность промышленного Pt/Pd-катализатора составляет $0.076\text{ г H}_2/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$, т.е. почти в 2 раза меньше, чем катализаторы на основе нанокompозита «наночастицы ZrO_2 – аморфный Al_2O_3 ».

Общий ресурс работы катализатора в ходе проведения испытаний (в том числе и в среде насыщенного водяного пара) составил приблизительно 100 час. Таким образом, анализ полученных данных о катализаторе на основе предложенного нанокompозита «нанокристаллический ZrO_2 – аморфный Al_2O_3 » позволяет заключить, что данный катализатор соответствует лучшим промышленным катализаторам окисления водорода, а по ряду показателей превосходит их. Следует отметить, что полученные результаты показали потенциальную перспективность использования катализатора в рекомбинаторах водорода для систем водородной безопасности АЭС.

Спекание нанопорошков и получение керамических материалов на основе диоксида циркония

Керамика на основе диоксида циркония нашла широкое применение в качестве конструкционных и функциональных материалов. Большой интерес представляют материалы на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, так как реализующиеся в ней фазы переменного состава являются уникальными по диапазону варьирования значений электрических свойств. В связи с этим исследован процесс спекания нанопорошков на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ и изучены микроструктура и свойства образующихся керамических материалов.

В качестве исходных веществ использовали нанопорошки твердых растворов на основе диоксида циркония, содержащих $10\text{-}15\text{ мол \% In}_2\text{O}_3$, полученные в гидротермальных условиях. Размер кристаллитов нанопорошка $\text{ZrO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$ определенный по уширению линий рентгеновской дифракции в пределах погрешности методов соответствовал размеру частиц по результатам исследований методом просвечивающей электронной микроскопии и составлял около $10\pm 2\text{ нм}$.

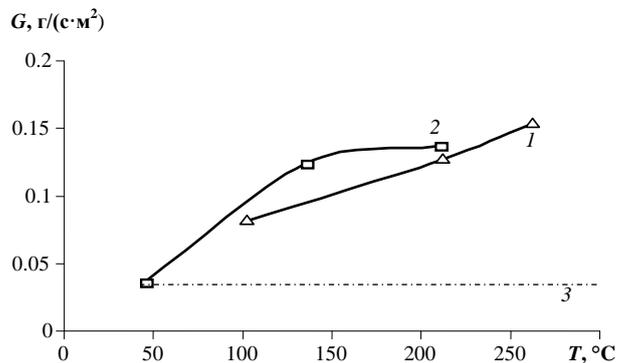


Рис. 36. Зависимость удельной производительности каталитического блока от температуры.

1 – каталитический блок: площадь – 0.001 м^2 ; расход смеси – 0.1 л/с

2 – каталитический блок: площадь – 0.001 м^2 ; расход смеси – 0.07 л/с

3 – уровень производительности обеспечиваемый известными Pt/Pd катализаторами: площадь – 0.1568 м^2 ; расход смеси – 6.6 л/с

Прочность керамических материалов на сжатие определяли при комнатной температуре на воздухе при скорости нагружения пресса 0.13 мм/мин.

Анализ данных по изменению общей пористости материалов в зависимости от температуры и продолжительности обжига показал, что после термообработки при 1350°C в течение 1 ч. может быть получен практически беспористый материал (общая пористость составляла менее 0.5%). При этом размер кристаллов увеличивался приблизительно в 100 раз – от ~10 нм до ~1 мкм).

Таким образом, проведенное исследование показало, что на настоящий момент наиболее перспективным представляется использование наноразмерных частиц в виде порошков, дисперсий в жидких или твердых средах (наножидкостей и нанокомпозитов), полученных при относительно низких температурах, позволяющих сохранить размер частиц в нанометровом диапазоне, следовательно, сохранить и особенности структуры, свойств и поведения наноразмерных объектов. Повышение температуры сверх определенного граничного значения приводит с одной стороны к консолидации нанопорошков в компактный материал, а с другой – к активному перекристаллизационному росту нанокристаллов, приводящему к потере всех особенностей поведения наноструктурированных материалов. В таком случае перспективным направлением создания консолидированных наноструктурированных материалов может быть использование двух- и более фазных композиций, в которых эти фазы служат барьером для переноса вещества между одноименными наночастицами, блокируя тем самым перекристаллизационную деградацию наноматериала, или применение наночастиц со структурой типа «ядро – оболочка».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

1. Создана физико-химическая модель, позволяющая теоретически прогнозировать особенности структуры и морфологии продуктов фазообразования в нанокомпозитах типа «реакционная среда – наноразмерные гетерофазные включения». Теоретически описано и экспериментально подтверждено влияние пространственных ограничений в реакционной системе, на структуру и морфологию образующихся в условиях «мягкой химии» оксидных наночастиц. Разработан новый способ стабилизации аморфного состояния оксидных матриц путём включения в них оксидных наночастиц.

2. На основе сравнительного исследования процессов формирования нанокристаллических частиц ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 при дегидратации гидроксидов в гидротермальных условиях выявлено, что основным условием, определяющим быстрое формирование оксидных наночастиц с узким распределением по размерам, является наличие генетической преемственности структуры вещества в предзародышевом состоянии и образующихся нанокристаллов, включая промежуточные соединения.

3. Установлены физико-химические условия, определяющие относительно устойчивое существования метастабильных структурных модификаций наночастиц на основе диоксидов титана и циркония, полученных в гидротермальных условиях. Показано, что параметром, позволяющим прогнозировать возможность влияния размерного фактора на стабилизацию метастабильной структурной модификации, является величина отношения мольных объёмов метастабильной и равновесной модификаций фаз. Выявлена решающая роль воды, локализованной в структуре наночастиц, на стабилизацию псевдокубической модификации нанокристаллического диоксида циркония.

4. Впервые обнаружено формирование наночастиц типа «кристаллическое ядро - аморфная оболочка» при дегидратации в гидротермальных условиях соосаждённых гидроксидов цирконила и $M(OH)_3$ ($M = Y, In, Gd$), что позволило объяснить особенности поведения наночастиц в системах $ZrO_2-M_2O_3$.

5. Создана теоретическая модель, с помощью которой описано формирование оксидных наночастиц переменного состава со строением «кристаллическое ядро - аморфная оболочка» при дегидратации соосаждённых гидроксидов в гидротермальных условиях, как следствие кардинального изменения пределов смесимости компонентов при переходе от квазидвумерных слоёв переменного состава к трёхмерным структурам с сегрегацией одного из компонентов на поверхности наночастиц в виде аморфного слоя.

6. На примере фазообразования в системах $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ показано, что решающее влияние на скорость формирования сложных оксидов, в том числе гидросиликатных наносвитков со структурой хризотила, в условиях «мягкой химии» оказывает структурная преемственность между исходным состоянием реакционной системы и конечным продуктом, и наличие пространственного сопряжения реагентов.

7. Обнаружена перспективность использования нанокмозитов «аморфный Al_2O_3 – наночастицы на основе ZrO_2 » в качестве катализаторов окисления водорода, устойчивых к деградации до температуры $\sim 1200^\circ\text{C}$.

8. Впервые выявлен механизм повышения критической величины теплового потока перехода от пузырькового режима кипения к плёночному при кипении дисперсий наночастиц ZrO_2 , определяющийся самоорганизацией наночастиц на поверхности кипения в виде высокопористого иерархически организованного покрытия. Показано, что использование дисперсии наночастиц ZrO_2 позволяет на 30-50% повысить критическую величину теплового потока перехода от пузырькового кипения к плёночному режиму кипения, что делает перспективным применение этих частиц в теплоэнергетике.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность своему учителю чл.-корр. РАН Гусарову Виктору Владимировичу, коллективу научной группы «химического конструирования материалов», сотрудникам лаборатории новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе, сотрудникам кафедр физической химии Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета им. В.И. Ульянова (Ленина) и Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). Денисовой Татьяне Александровне (ИХТТ УрО РАН) за исследования методом ПМР и помощь в трактовке результатов, Федорову Борису Александровичу и Смирнову Александру Витальевичу за исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Отдельную благодарность хочу выразить моей маме Пожидаевой Надежде Геннадьевне за терпение, понимание и поддержку.

Основное содержание диссертации опубликовано в статьях*

1. Попков, В.И. Формирование нанокристаллов ортоферритов редкоземельных элементов XFeO_3 ($\text{X} = \text{Y, La, Gd}$) при термической обработке соосажденных гидроксидов [Текст] / В.И. Попков, Е.А. Тугова, А.К. Бачина, **О.В. Альмяшева** // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – № 11. – С. 1771–1780.

2. **Almjasheva, O.V.** Biological effect of zirconium dioxide-based nanoparticles [text] / O.V. Almjasheva, A.V. Garabadzhiu, Yu.V. Kozina, L.F. Litvinchuk, V.P. Dobritsa // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2017. – V. 8. – № 3. – P. 391–396

3. Popkov, V. I. Magnetic properties of YFeO_3 nanocrystals obtained by different soft-chemical methods [Text] / V.I. Popkov, **O.V. Almjasheva**, A.S. Semenova, D.G. Kellerman, V. Nevedomskiy, V.V. Gusarov // J Mater Sci: Mater Electron (JMSE). – 2017.

4. Кнурова, М.В. Влияние степени допирования на размер и магнитные свойства нанокристаллов $\text{La}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$, синтезированных золь-гель методом [Текст] / М.В. Кнурова, И.Я. Миттова, Н.С. Перов, **О.В. Альмяшева** и др. // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 3. – С. 275–282.

5. **Альмяшева, О.В.** Состояние воды в нанокристаллах диоксида циркония, полученных в гидротермальных условиях, и ее влияние на структурные превращения [Текст] / О.В. Альмяшева, Т.А. Денисова // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – №1. – С. 3–10.

6. Попков, В.И. Роль предзародышевых образований в процессах формирования нанокристаллического ортоферрита иттрия [Текст] / **О.В. Альмяшева**, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, В.В. Гусаров // Доклады академии наук. – 2016. – Т. 471. – № 4. – С. 439–443.

* Приведены работы, вышедшие после защиты диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

7. Комлев, А.А. Влияние последовательности химических превращений на пространственную сегрегацию компонентов и образование периклазо-шпинельных нанопорошков в системе $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / А.А. Комлев, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, **О.В. Альмяшева**, В.В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2016. – Т. 89. – Вып. 12. – С. 1930–1936.
8. **Almjasheva, O.V.** Formation and structural transformations of nanoparticles in the $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system [Text] / O.V. Almjasheva // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2016. – Т. 7 (6), P. 1031–1049.
9. **Альмяшева, О.В.** Роль предзародышевых образований в управлении синтезом нанокристаллических порошков CoFe_2O_4 [Текст] / О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2016. – V. 89. – № 6. – С. 689–695.
10. Vasilevskay, A.K. Peculiarities of structural transformations in zirconia nanocrystals [Text] / A.K. Vasilevskay, **O.V. Almjasheva**, V.V. Gusarov // Journal of Nanoparticle Research. – 2016. – 18:188.
11. Малков, А.А. Влияние температуры обработки ZrO_2 на взаимодействие с тетрахлоридом титана [Text] / А.А. Малков, К.Л. Васильева, **О.В. Альмяшева**, А.А. Мальгин // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86. – №5. – С. 736–743.
12. Bugrov, A.N. Photocatalytic activity and luminescent properties of Y, Eu, Tb, Sm and Er-doped ZrO_2 nanoparticles obtained by hydrothermal method [text] / A.N. Bugrov, I.A. Rodionov, I.A. Zvereva, R.Yu. Smyslov, **O.V. Almjasheva** // Int. J. Nanotechnology. – 2016. – V. 13. – №. 1/2/3. – P. 147–157.
13. Popkov, V.I. Crystallization behaviour and morphological features of YFeO_3 nanocrystallites obtained by glycine-nitrate combustion [Text] / V.I. Popkov, **O.V. Almjasheva**, V.N. Nevedomskiy, V.V. Sokolov, Gusarov V.V. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2015. – V. 6. – № 6. – P.866–874.
14. Василевская, А.К. Формирование нанокристаллов в системе $\text{ZrO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / А.К. Василевская, О.В. **Альмяшева**, В.В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – № 12. – С. 1937–1942.
15. **Almjasheva, O.V.** Heat-stimulated transformation of zirconium dioxide nanocrystals produced under hydrothermal conditions [Текст] / O.V. Almjasheva // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2015. – V. 6. – № 5. – P. 697–703.
16. Попков, В.И. Механизм образования нанокристаллического ортоферрита иттрия при термообработке соосажденных гидроксидов [Текст] / В.И. Попков, **О.В. Альмяшева**, М.П. Шмидт, В.В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – № 6. – С. 901-907.
17. Попков, В.И. Особенности формирования наночастиц YFeO_3 при термообработке продуктов глицин-нитратного горения [Текст] / В.И. Попков, **О.В. Альмяшева**, М.П. Шмидт, С.Г. Изотова, В.В. Гусаров // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60. – № 10. – С. 1308–1314.
18. Попков, В.И. Исследование возможностей управления структурой нанокристаллического ортоферрита иттрия при его получении из аморфных порошков [Текст] / В.И. Попков, **О.В. Альмяшева**, В.В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 10. – С. 1416–1420.
19. Popkov, V.I. Formation mechanism of YFeO_3 nanoparticles under the hydrothermal condition [Text] / V.I. Popkov, **O.V. Almjasheva** // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2014. – V. 5. – № 5. – P. 703–708.
20. **Almjasheva, O.V.** Metastable clusters and aggregative nucleation mechanism [Text] / O.V. Almjasheva, V.V. Gusarov // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2014. – V. 5. – № 3. – P. 405–417
21. Попков, В.И. Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия YFeO_3 в условиях глицин-нитратного горения [Текст] / В.И. Попков, **О.В. Альмяшева** // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87. – № 2. – С. 185-189.
22. **Альмяшева, О.В.** Особенности строения наночастиц переменного состава с флюоритоподобной структурой на основе систем $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, Gd_2O_3 , сформированных в

- гидротермальных условиях [Текст] / О.В. Альмяшева, А.В. Смирнов, Б.А. Федоров, М.В. Томкович, В.В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84. – № 5. – С. 710–716.
23. Смирнов, А.В. Наночастицы со строением типа «ядро-оболочка», формирующиеся в системе $ZrO_2-Gd_2O_3-H_2O$ в гидротермальных условиях [Текст] / А.В. Смирнов, Б.А. Федоров, М.В. Томкович, **О.В. Альмяшева**, В.В. Гусаров // Доклады академии наук. 2014. Т. 456. № 2. С. 171-172.
24. Нгуен, Ань Тьен Золь-гель формирование и свойства нанокристаллов твердых растворов $Y_{1-x}Ca_xFeO_3$ [Текст] / Нгуен Ань Тьен, Д.О. Солодухин, С.Ю. Демидова, **О.В. Альмяшева**, И.Я. Миттова // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59. – № 2. – С. 166-171.
25. Bugrov, A.N. Effect of hydrothermal synthesis conditions on the morphology of ZrO_2 nanoparticles [Text] / A.N. Bugrov, **O.V. Almjasheva** // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2013. – V.4. – № 6. – P.810.
26. Орлова, А. Нанокompозит $C-ZrO_2$ на основе терморасширенного графита [Текст] / Орлова А., Кукушкина Ю.А., Соколов В.В., **Альмяшева О.В.** // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т.3, №5. 138–143
27. **Альмяшева, О.В.** Термостабильный катализатор окисления водорода на основе нанокompозита $ZrO_2-Al_2O_3$ [Текст] / **О.В. Альмяшева**, А.Ю. Постнов, Н.В. Мальцева, Е.А. Власов // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т.3. – № 6. – С. 75–82.
28. Василевская, А.К. Особенности фазообразования в системе ZrO_2-TiO_2 в гидротермальных условиях [Текст] / А.К. Василевская, **О.В. Альмяшева** // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. № 4. – С.75–81.
29. Кучук, И.С. Структурные превращения в нанокompозите $ZrO_2-Al_2O_3$ в процессе термической обработки [Текст] / И.С. Кучук, **О.В. Альмяшева** // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т.3. – № 3. – С. 123–129.
30. Бугров, А.Н. Распределение наночастиц диоксида циркония в матрице поли-(4,4'-оксифенилен)пиромеллитимида / А.Н. Бугров, Е.Н. Власова, М.В. Мокеев, Е.Н. Попова, Е.М. Ивановна, **О.В. Альмяшева**, В.М. Светличный // Высокомолекулярные соединения. – Сер. Б. – 2012. – Т.54. – №10. – С. 1566–1575
31. Динь, Ван Так Синтез, структура и магнитные свойства нанокристаллического $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) [Текст] / Динь Ван Так, В.О. Миттова, **О.В. Альмяшева**, И.Я. Миттова // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 1. С. 81–86.
32. Бугров, А.Н., Формирование наночастиц Cr_2O_3 в гидротермальных условиях / А.Н. Бугров, **О.В. Альмяшева** // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2011. – Т. 2. – №4. – С. 126–132.
33. Няпшаев, И.А. Механические свойства наносвитков на основе $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ [Текст] / И.А. Няпшаев, Б.О. Щербин, А.В. Анкудинов, Ю.А. Кумзеров, В.Н. Неведомский, А.А. Красилин, **О.В. Альмяшева**, В.В. Гусаров // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2011. – Т. 2. – № 2. – С. 48–57.
34. Красилин, А.А. Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния [Текст] / А.А. Красилин, **О.В. Альмяшева**, В.В. Гусаров // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – №10. – С. 1222–1226.
35. Динь, Ван Так Синтез и магнитные свойства нанокристаллов $Y_{1-x}Cd_xFeO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [Текст] / Динь Ван Так, В.О. Миттова, **О.В. Альмяшева**, И.Я. Миттова // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 10. – С. 1251–1156.
36. **Альмяшева, О.В.** Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях [Текст] / **О.В. Альмяшева**, Б.А. Федоров, А.В. Смирнов, В.В. Гусаров // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2010. – Т. 1. – №1. – С. 26–37.
37. **Альмяшева, О.В.** Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах [Текст] / **О.В. Альмяшева**, В.В. Гусаров // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – № 3. – С. 359–364.

38. Тьен, Нгуен Ань Влияние условий синтеза на размер и морфологию частиц ортоферрита иттрия, полученного из водных растворов [Текст] / Нгуен Ань Тьен, И.Я. Миттова, **О.В. Альмяшева** // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – № 11. – С. 1766-1769.

39. Тьен, Нгуен Ань Синтез и магнитные свойства нанокристаллов YFeO_3 [Текст] / Нгуен Ань Тьен, **О.В. Альмяшева**, И.Я. Миттова, О.В. Стогней, С.А. Солдатенко // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 11. – С. 1392–1397.

40. **Альмяшева, О.В.** Термическая устойчивость и каталитическая активность композита аморфный Al_2O_3 -нанокристаллы ZrO_2 [Текст] / О.В.Альмяшева, Е.А. Власов, В.Б. Хабенский, В.В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – № 2. – С. 224–229.

41. Фокин, Б.С. Критический тепловой поток при кипении водной дисперсии наночастиц [Текст] / Б.С. Фокин, М.Я. Беленький, В.И. Альмяшев, В.Б. Хабенский, **О.В. Альмяшева**, В.В. Гусаров // Письма в Журнал технической физики. – 2009. – Т. 35. – №10. – С. 1–5.

42. **Альмяшева, О.В.** Спекание нанопорошков и свойства керамики на основе ZrO_2 [Текст] / О.В. Альмяшева, О.В. Артамонова, И.Я. Миттова, В.В. Гусаров // Перспективные материалы. – 2009. – №1. – С. 91–94.

43. Кузнецова, В.А. Влияние микроволновой и ультразвуковой обработки на образование CoFe_2O_4 в гидротермальных условиях [Текст] / В.А. Кузнецова, **О.В. Альмяшева**, В.В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2009. – Т.35. – №2. – С. 266–272.

44. **Альмяшева, О.В.** Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы [Текст] / О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров // Доклады академии наук. – 2009. – Т. 424. – №5. – С. 641–643.

45. Тьен, Нгуен Ань Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана [Текст] / Нгуен Ань Тьен, И.Я. Миттова, **О.В. Альмяшева**, С.А. Кириллова, В.В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – №6. – С. 992–998.

46. Yudin, V.E. Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on the rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites [Text] / V.E. Yudin, J.U. Otaigbe, V.M. Svetlichnyi, E.N. Korytkova, **O.V. Almjashaeva**, V.V. Gusarov // Express Polymer Letters. – 2008. – V. 2 – № 7. – P. 485–493.

47. **Альмяшева, О.В.** Термохимический анализ процессов десорбции и адсорбции воды на поверхности наночастиц диоксида циркония [Текст] / О.В. Альмяшева, В.Л. Уголков, В.В. Гусаров // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 4. – С. 571–575.

Патенты

1. Способ получения нанопорошков феррита кобальта и микрореактор для его реализации. Патент на изобретение № RU 2625981 С1, Российская федерация; Абиев Р.Ш., **Альмяшева О.В.**, Гусаров В.В., Изотова С.Г. (Российская федерация); Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». Заявка № 2016137231 от 16.09.2016. Опубликовано: 20.07.2017 Бюл. № 20.

2. Способ получения каталитического покрытия для очистки газов. Патент на изобретение № RU 2522561 С2, Российская федерация; Власов Е.А., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В., **Альмяшева О.В.**, Проскурина О.В., Спецов Е.А. (Российская федерация); Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»; Заявка № 2012145820/04 от 26.10.2012. Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20.

3. Пассивный каталитический рекомбинатор водорода. Патент на изобретение № RU 2360734 С1, Российская федерация; Гусаров В.В., **Альмяшева О.В.**, Власов Е.А., Онуфриенко С.В., Безлепкин В.В., Семашко С.Е., Ивков И.М., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Бешта С.В. (Российская федерация); Открытое акционерное общество "Санкт-Петербургский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт «АТОМЭНЕРГОПРОЕКТ» (ОАО «СПбАЭП»); Заявка № 2008127137/04 от 23.06.2008. Опубликовано: 10.07.2009 Бюл. № 19.