

Однако, возможна ситуация, когда в связи со структурным подобием с веществом-предшественником [355, 356] либо на поверхности структурно подобного вещества [465] будет формироваться $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Анализ устойчивого состояния $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 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 $d_{\text{предел}_\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ (при одном из вариантов расчета – менее ~12 нм), становится термодинамически возможным переход $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.2.4.3. Формирование нанокристаллов Fe_2O_3 в условиях гидротермального синтеза и термообработки на воздухе

Анализ результатов рентгенофазового анализа образцов, полученных путем осаждения гидроксида железа (III) из раствора хлорида железа 12 М раствором NH_4OH свидетельствует, что образцы являются рентгеноаморфными (рис. 2.69).

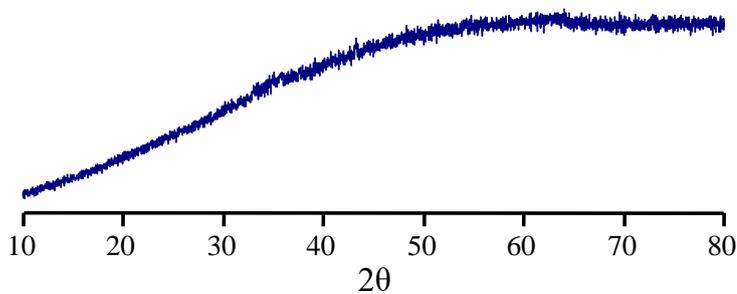


Рис. 2.69. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного осаждением гидроксида железа из водного раствора FeCl_3

Рентгеноаморфный гидроксид железа подвергался гидротермальной обработке при температуре 160°C , давлении 15 МПа и продолжительности изотермической выдержки от 30 мин до 6 ч. Результаты рентгенодифракционного исследования полученных образцов, представленные на рис. 2.70 (1, 2), свидетельствуют, что после гидротермальной обработки в течение 30 и 60 мин образцы остаются практически рентгеноаморфными. На рентгеновских дифрактограммах фиксируется аморфное гало в области основных пиков отвечающих $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит). При увеличении продолжительности гидротермальной обработки до 2 ч (рис. 2.70, 3) на дифрактограмме фиксируются четкие пики достаточно большой интенсивности, свидетельствующие об образовании $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Анализ уширения линий рентгеновской дифракции позволил оценить размер кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который составил приблизительно 30 нм. Увеличение продолжительности изотермической выдержки до 4 ч приводит к росту кристаллитов до 40...45 нм (см. рис. 2.71). Так как с увеличением размеров кристаллитов уменьшается доля аморфной фазы в системе (см. рис. 2.72), можно предположить, что на рассмотренном этапе гидротермальной обработки рост кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит за счет массопереноса от аморфного вещества к нанокристаллам оксида железа.

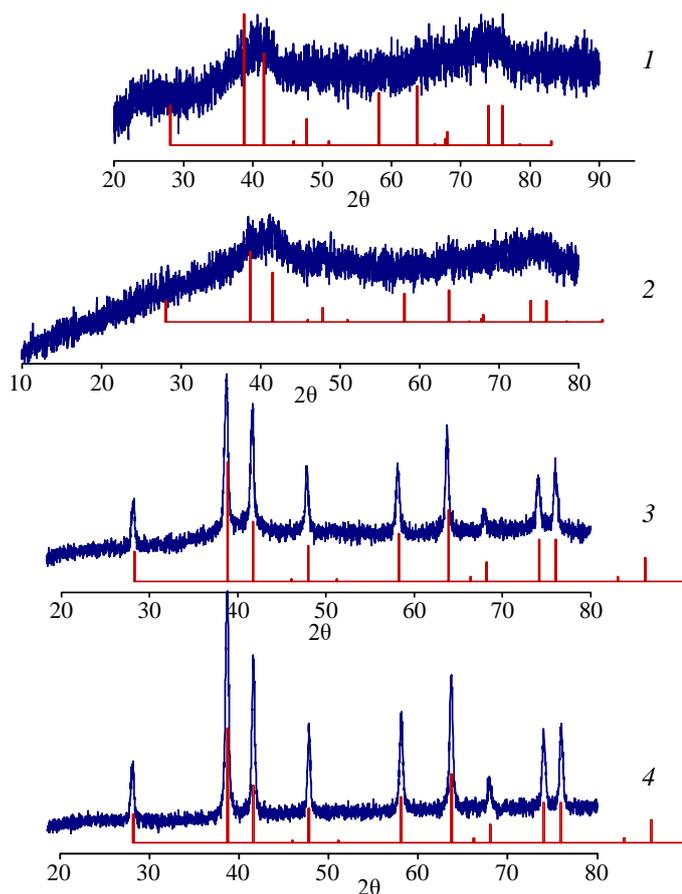


Рис. 2.70. Рентгеновские дифрактограммы образцов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ после гидротермальной обработки при температуре 160°C (1 – 0.5 ч; 2 – 1 ч; 3 – 2 ч; 4 – 4 ч)

Анализ влияния температуры гидротермальной обработки на процесс дегидратации и кристаллизации полученного осаждением оксигидроксида железа свидетельствует, что гидротермальная обработка при температуре 240°C и давлении 15 МПа приводит к образованию нанокристаллов Fe_2O_3 уже при продолжительности изотермической выдержки 1 ч.

На рис. 2.71 представлены зависимости размера образующихся частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от температуры и продолжительности гидротермальной обработки.

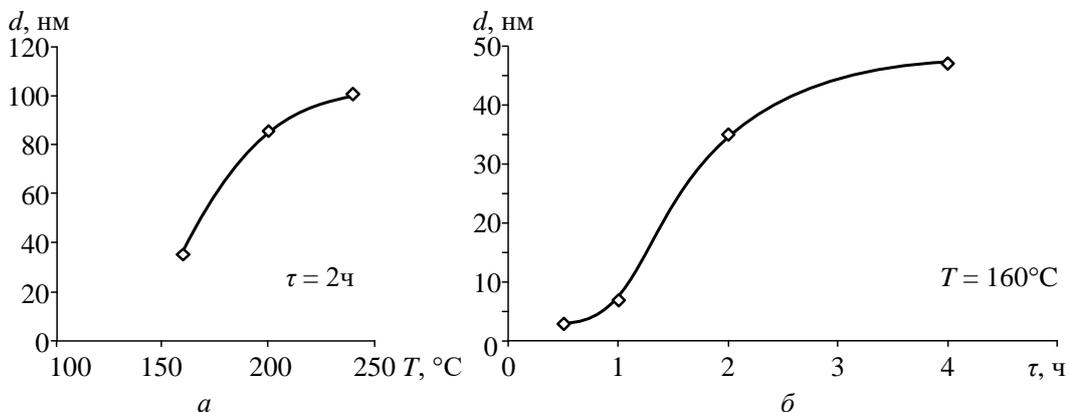


Рис. 2.71. Зависимость размера кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от температуры (а) и продолжительности (б) гидротермальной обработки

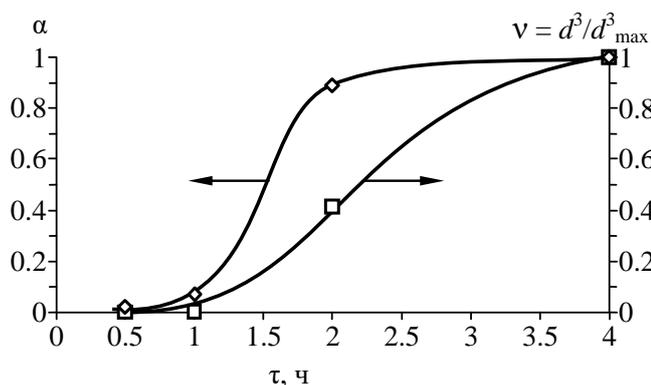


Рис. 2.72 Зависимость степени превращения и относительного среднего объема кристаллитов α - Fe_2O_3 от продолжительности гидротермальной обработки при температуре 160°C

Сравнение данных по изменению степени превращения (α) и относительного среднего объема кристаллитов α - Fe_2O_3 (v) в зависимости от продолжительности гидротермальной обработки (рис. 2.72) показывает, что если рост кристаллитов оксида железа до 2-часовой выдержки 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 перекристаллизационного процесса самих частиц оксида железа.

Помимо гидротермальной обработки исходный гидроксид железа (III) был подвергнут термообработке на воздухе при температуре 300 и 500°C в течение 1 ч. Анализ результатов ИК-спектроскопии, представленных на рис. 2.2.73, свидетельствует, что в исходном образце, помимо полосы $3300\text{...}3400\text{ см}^{-1}$, вызванной валентным колебанием молекул воды, фиксируются линии 1340 , 1500 и 1630 см^{-1} , отвечающие колебаниям, обусловленным деформационным колебанием ОН-групп и молекул воды, три линии в диапазоне $1000\text{...}500\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о наличии групп FeOON .

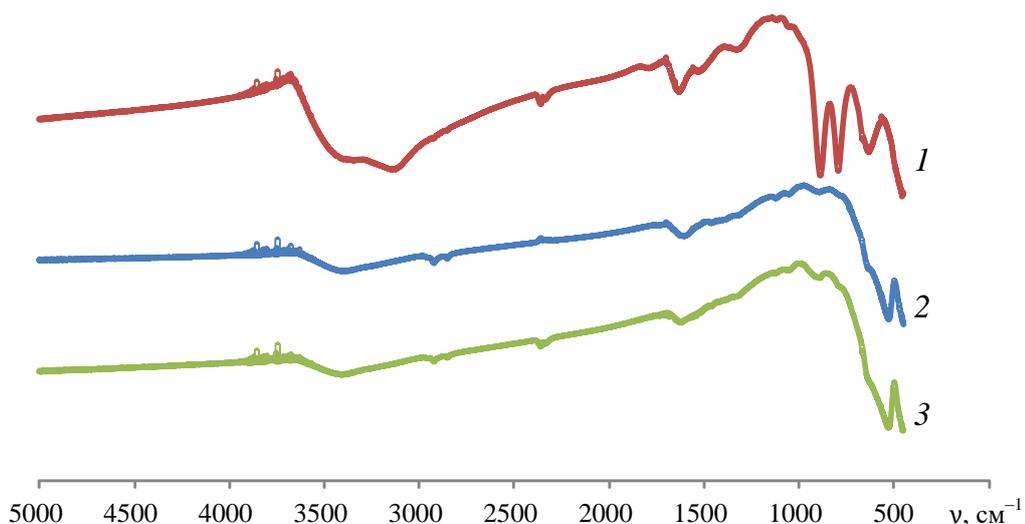


Рис. 2.73. ИК-спектры образцов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ после термообработки на воздухе:
 1 – исходный образец; 2 – термообработка при температуре 300°C ;
 3 – термообработка при температуре 500°C

После термообработки при $T = 300^\circ\text{C}$ наблюдаются практически полное исчезновение линии в диапазоне $3300\dots3400\text{ см}^{-1}$ и заметное уменьшение интенсивности линий, соответствующих колебаниям, обусловленным деформационным колебанием ОН-групп, а также исчезновение линий, характерных для FeOОН. При этом в диапазоне $700\dots400\text{ см}^{-1}$ фиксируются две линии, характерные для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [138, 521].

Следует отметить, что, согласно данным рентгенофазового анализа, исходный образец является рентгеноаморфным. Результаты рентгенодифракционного исследования после термообработки свидетельствуют о том, что образцы представляют собой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, с размером кристаллитов около 45 нм.

Таким образом, несмотря на потенциальную возможность формирования наночастиц оксида железа (III) в различных структурных модификациях, в гидротермальных условиях при дегидратации аморфного гидроксида железа в соответствии с термодинамической предпочтительностью образуются нанокристаллы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, размер которых в зависимости от режима гидротермальной обработки может варьироваться от нескольких нанометров до десятков нанометров. 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 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2.2.5. Особенности формирования нанокристаллов Cr_2O_3

2.2.5.1. Фазовые и химические трансформации в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

В связи с тем, что хром может находиться в различных степенях окисления, в системе Cr-O обнаруживается целый ряд оксидов, состав которых зависит от парциального давления кислорода (рис. 2.74). Структура и свойства некоторых оксидов хрома представлены в табл. 2.13.

Устойчивым и наиболее распространенным считается оксид хрома (III) – $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (минералогическое название – эсколаит), имеющий структуру типа корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Кроме этого, в [522] отмечается наличие аморфного Cr_2O_3 , метастабильной кубической γ -формы Cr_2O_3 со структурой шпинели ($a = 0.836\text{ нм}$) и тетрагональной модификации Cr_2O_3 ($a = 0.9480\text{ нм}$, $c = 0.5160\text{ нм}$), по-видимому, устойчивой выше 1000°C . О существовании $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ упоминалось в [523] и в более ранней работе [524], однако в современных литературных источниках сведений о каких-либо модификациях оксида хрома (III), отличных от $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, не обнаружено. В связи с этим в работе рассматривался лишь $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Известен ряд гидроксидов хрома (III). При подщелачивании водных растворов солей Cr(III) образуется гелеобразный осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, причем его свойства зависят от условий осаждения. При высушивании осадков образуется $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с гексагональной структурой ($a = 1.230$ нм, $c = 0.970$ нм, $z = 8$; по другим данным $a = 0.531$ нм, $c = 0.487$ нм, $z = 1$) и плотностью 1.64 г/см³, который при хранении, а также при нагревании до $\sim 70^\circ\text{C}$ переходит в аморфный гидратированный оксид $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, устойчивый до $\sim 85^\circ\text{C}$. При дальнейшем обезвоживании соединение $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ теряет три молекулы воды, и образуется аморфный гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), кристаллизующийся в структуре типа байерита $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гексагональная сингония, $a = 0.5288$ нм, $c = 0.4871$ нм, $z = 2$, плотность 2.90 г/см³).

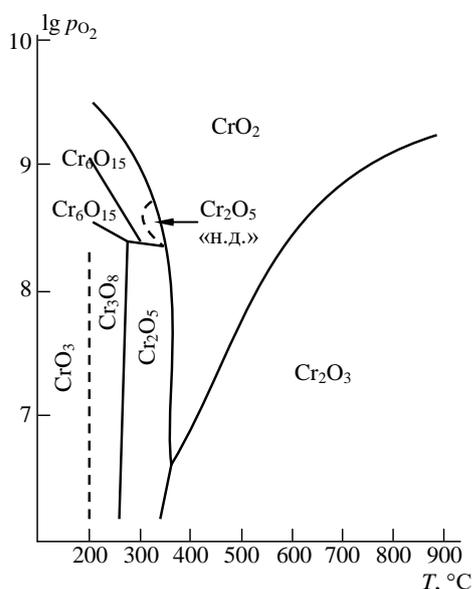


Рис. 2.74. Области устойчивости оксидов хрома в зависимости от температуры и парциального давления кислорода [484]

Встречается упоминание о гидратированном оксиде хрома состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1.5 \dots 3.0$), называемом изумрудная зелень, или зелень Гийе.

Оксогидроксид CrOOH ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) известен в виде нескольких модификаций: α -модификация имеет ромбоэдрическую структуру ($a = 0.2960$ нм, $c = 1.329$ нм, $z = 3$, плотность 4.12 г/см³); β -модификация обладает ромбической решеткой ($a = 0.4861$ нм, $b = 0.4292$ нм, $c = 0.2960$ нм, $z = 2$, плотность 4.57 г/см³); третья модификация оксигидроксида (минерал бресуэллит) имеет ромбическую структуру типа диаспора ($a = 0.449$ нм, $b = 0.986$ нм, $c = 0.297$ нм, $z = 4$); описана так же изумрудно-зеленая β -модификация, тоже ромбическая, со структурой типа бёмита [525].

Свойства оксидов хрома

Параметр	CrO	Cr ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	CrO ₂	Cr ₅ O ₁₂	Cr ₂ O ₅	Cr ₆ O ₁₅	Cr ₃ O ₈	CrO ₃
Цвет	Красный	Оранжевый	Зеленый	Черный	Черный	Черный	Черный	Коричневый	Красный
Сингония	Кубич.	Тетрагон.	Тригон.	Тетрагон.	Ромбич.	Монокл.	Ромбич.	Ромбич.	Ромбич.
Параметры ячейки									
<i>a</i> , нм	0.412	0.62026	0.49576	0.4422	1.2044	1.201	0.847	1.201	0.8525
<i>b</i> , нм	-	-	-	-	0.8212	0.852	1.290	2.660	0.4755
<i>c</i> , нм	-	0.85386	1.35874	0.2918	0.8177	0.929	1.008	0.782	0.4743
β, град	-	-	-	-	-	92.0	-	-	-
<i>z</i>	4	8	6	2	4	-	4	-	-
<i>T</i> _{пл} , °С	1550	1705*	2334**	-	-	-	-	-	-
Плотн., г/см ³	-	-	5.21	4.95	3.68	-	3.34	-	2.82
<i>c</i> _p , Дж/(моль·К)	-	-	119	-	-	-	-	-	58
Δ <i>H</i> _f , кДж/моль	-335	-1447	-1141	-588.3	-2890	-1200	-	-1791	-590
Δ <i>S</i> ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	61	150.5	81	48.1	281	116	-	183	73.2

Примечания: * Инконгруэнтно; ** Температура кипения 3000°С.

2.2.5.2. Термодинамика образования нанокристаллов Cr₂O₃ в гидротермальных условиях

Не смотря на то, что оксид хрома (III) представляет значительный интерес для различных областей использования [526-530], в связи с чем, довольно активно продолжают исследования механизма его образования и разработка новых методов синтеза Cr₂O₃ [139, 140, 531-536], информация о характере фазовых превращений в системе Cr₂O₃-H₂O в виде диаграммы превращений в *P-T*-координатах представлена лишь в [484], рис. 2.75.

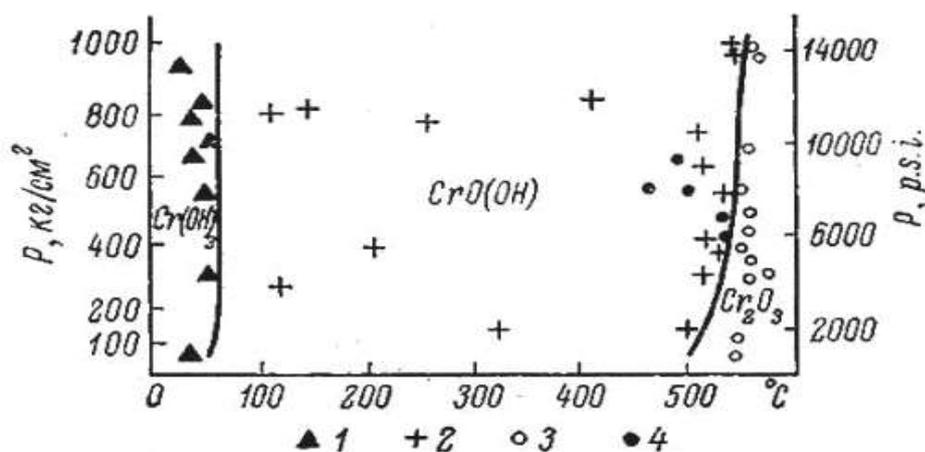


Рис. 2.75. Диаграмма превращений в системе Cr₂O₃-H₂O, в координатах «давление–температура» [484]:
1 – Cr(OH)₃; 2 – CrO(OH); 3 – Cr₂O₃;
4 – в образцах обнаруживается «γ-Cr₂O₃» или кубический оксид хрома

Авторы отмечают, что до температуры 50°С стабилен Cr₂O₃·9H₂O. Выше этой температуры в результате дегидратации в гидротермальных условиях образуется CrOОН, причем в диапазоне температур от 50 до 295°С устойчивой фазой является γ-CrOОН,

переходящий при более высокой температуре в α -CrOOH, лишь в суперкритическом флюиде (510°C, 670 атм) возможно образование Cr_2O_3 .

В остальных работах [523, 524], в том числе в более поздних [537–539], описывается только последовательность фазовых и химических превращений в системе Cr_2O_3 - H_2O в гидротермальных условиях, при этом обнаруживается некоторая несогласованность данных относительно условий дегидратации в системе Cr_2O_3 - H_2O при повышенном давлении.

Неопределенность в данных о стабильности тех или иных химических фаз в системе Cr_2O_3 - H_2O при различных давлениях и температурах инициировала проведение термодинамического анализа возможности устойчивого существования гидратных форм и, собственно, Cr_2O_3 в широкой P - T -области.

Термодинамические данные для гидроксида, оксигидроксида и оксида хрома представлены в табл. 2.14. В связи с отсутствием информации о c_p для гидроксида хрома (III) и α -CrOOH анализ процессов дегидратации $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \alpha\text{-CrOOH} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-CrOOH}$ проводился без учета теплоемкости и только при атмосферном давлении. Согласно результатам такого приблизительного расчета гидроксид хрома уже при комнатной температуре должен переходить в CrOOH, причем предпочтительнее – в α -модификацию. Наличие полного набора термодинамических данных для γ -CrOOH и Cr_2O_3 позволило более корректно проанализировать процесс дегидратации: $2\gamma\text{-CrOOH} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Результаты термодинамического расчета для процесса $\text{CrOOH} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ с учетом теплоемкости представлены на рис. 2.76.

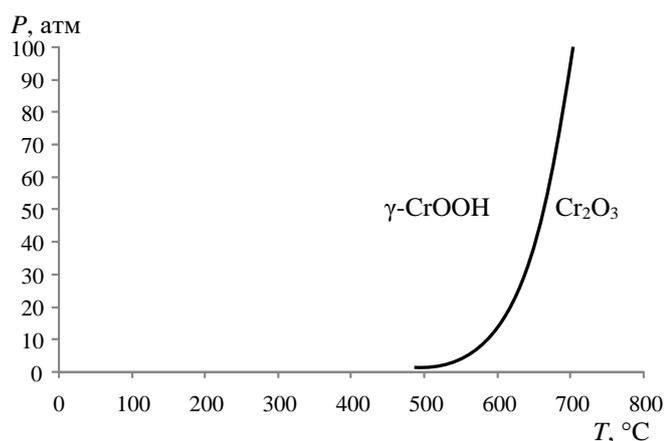


Рис. 2.76. Диаграмма превращений в системе Cr_2O_3 - H_2O

Таблица 2.14

Термодинамические свойства соединений хрома (III)

	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/К·моль	C_p , Дж/К·моль	σ , Дж/м ²	Источник
Cr(OH) ₃	-998.5	95.46	-	-	[540]
	-985.1	95.4	-	-	[541, 542]
	-989.93	82.0	-	-	[543]
α -CrOOH	-733,7	-	-	-	[544]
	-733.2	58.0	-	-	[522]
	-722.10	110.8	-	-	[539, 545]
γ -CrOOH	-710.64	130.7	98.6	-	[539, 545]
α -Cr ₂ O ₃	-1140.5	81.27	118.78	-	[546]
	-1139.7	81.15	118.7	-	[539, 545]
	-1141.0	81.15	120.366	-	[541, 547]
	-1147.00	81.17	-	-	[540]
	-1128.42	80.33	-	-	[543]
	-1140.97	81.16	120.83	-	[548]
	-	-	-	2.95	[549]
	-	-	-	2.21	[550]
-	-	-	3.1	[551]	

Анализ результатов термодинамического расчета (рис. 2.76) и экспериментальных данных (рис. 2.75), свидетельствует о соответствии экспериментальных и расчетных данных.

Анализ зависимости размера критического зародыша оксида хрома (III) от температуры и давления (рис. 2.77) свидетельствует, что в случае реализации процесса $2\gamma\text{-CrOOH} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ повышение давления приводит к значительному смещению кривых $d(T)$ в область высоких температур, т. е. получение наночастиц Cr₂O₃ с размером 25 нм при давлении $P = 1$ атм возможно при температуре около 480°C, а при давлении $P = 10$ атм – 625°C.

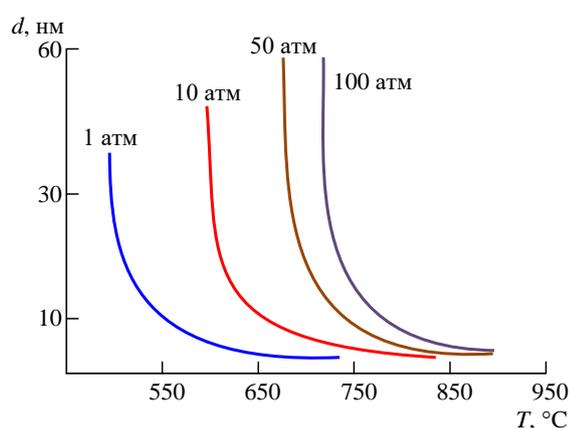


Рис. 2.77. Зависимость размера критического зародыша Cr₂O₃ от температуры и давления гидротермальной обработки

Однако, несмотря на то, что по результатам термодинамического расчета нанокристаллы Cr₂O₃ предпочтительнее получать путем термообработки Cr(OH)₃ на воздухе, представляет интерес и исследование процесса дегидратации с образованием оксида хрома (III) в условиях гидротермальной обработки, так как в этом случае, как

следует из результатов работ [5, 24, 32, 133], существует возможность получения слабоагломерированных частиц с узким распределением по размерам.

2.2.5.3. Формирование нанокристаллов Cr_2O_3 в условиях гидротермального синтеза

В качестве исходных веществ для гидротермальной обработки использовали гидроксид хрома, полученный осаждением из 0.3 М раствора хлорида хрома (хч) или из 0.3 М раствора нитрата хрома (чда) 12 М раствором NH_4OH (осч).

Дегидратацию гидроксида хрома в гидротермальных условиях проводили в диапазоне значений температуры $T = 300...500^\circ C$, давления $P = 0.1...50$ МПа и продолжительности изотермической выдержки $\tau = 1...24$ ч. по методике, описанной в [551]. В качестве гидротермальной среды использовалась дистиллированная вода.

Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных осаждением гидроксида хрома из растворов хлорида и нитрата хрома, свидетельствуют, что в обоих случаях образцы являются рентгеноаморфными. Данные комплексного термического анализа (рис. 2.78) показывают, что при нагревании образца, полученного осаждением из раствора $CrCl_3$, на кривой ДСК (рис. 2.78, а) в диапазоне температур $75...500^\circ C$ наблюдается широкий эндотермический эффект сопровождающийся значительной потерей массы (рис. 2.78, б, $\Delta m = 33\%$) и двумя накладывающимися пиками на кривой масс-спектрометрии (рис. 2.78, в), соответствующими соединению с молекулярной массой 18, что, по-видимому, отвечает выделению воды. При этом, судя по результатам рентгенофазового анализа, образец остается рентгеноаморфным. Таким образом, при нагревании гидроксида хрома, полученного из раствора $CrCl_3$ в диапазоне температур $75...500^\circ C$, наблюдается протекание процесса дегидратации с образованием аморфного Cr_2O_3 . При этом следует отметить, что удаление воды, по-видимому, происходит в два этапа: $Cr(OH)_3 \rightarrow CrOOH \rightarrow Cr_2O_3$ (см. рис. 2.78).

Дальнейшее повышение температуры до $590^\circ C$ приводит к появлению на термограмме интенсивного экзотермического эффекта, сопровождающегося достаточно резкой, однако незначительной по величине ($\Delta m = 0.43\%$) потерей массы (рис. 2.78, б) и фиксацией на кривой масс-спектрометрии (рис. 2.78, в) пиков, соответствующих выделению воды и следового количества соединения с молярной массой 32, возможно кислорода. По-видимому, удаление из оксида хрома воды и кислорода инициировано процессом кристаллизации аморфного Cr_2O_3 .

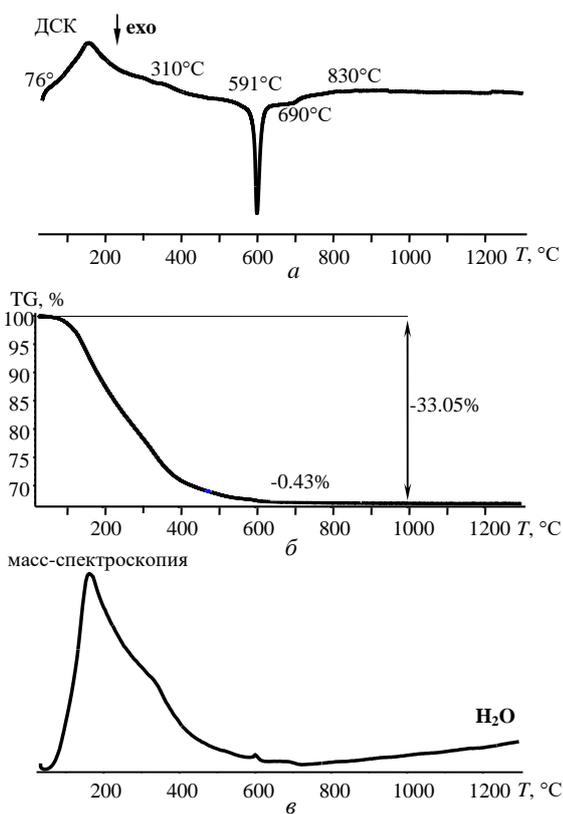


Рис. 2.78. Результаты комплексного термического анализа Cr(OH)_3 , полученного осаждением из раствора CrCl_3 : *a* – дифференциальная сканирующая калориметрия; *б* – термогравиметрический анализ; *в* – масс-спектрометрический анализ газовой фазы при нагревании Cr(OH)_3

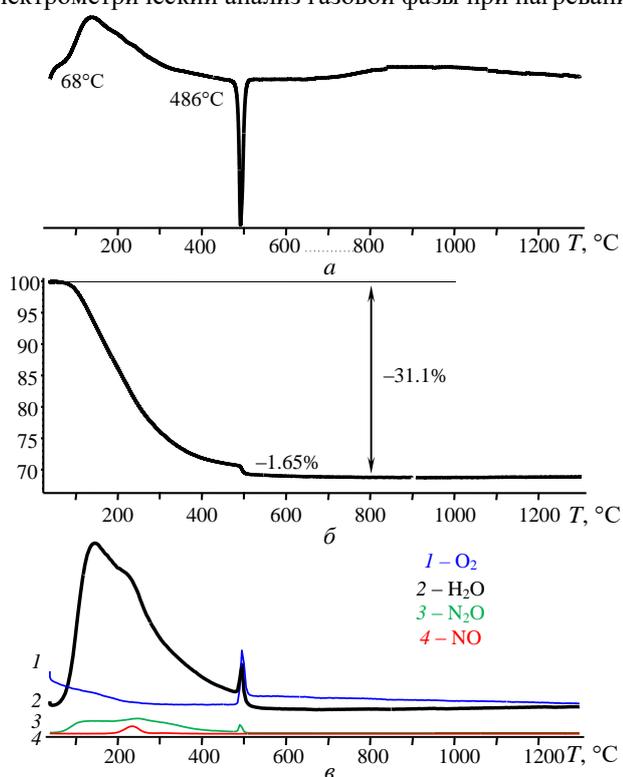


Рис. 2.79. Результаты комплексного термического анализа Cr(OH)_3 , полученного осаждением из раствора $\text{Cr(NO}_3)_3$: *a* – дифференциальная сканирующая калориметрия; *б* – термогравиметрический анализ; *в* – масс-спектрометрический анализ газовой фазы при нагревании Cr(OH)_3

При нагревании образца, полученного осаждением из $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, характер кривой ДСК сохраняется (рис. 2.79, а). В диапазоне температур, соответствующих эндотермическому эффекту, на кривых потери массы и масс-спектрометрии фиксируются накладывающиеся пики, отвечающие удалению воды: $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{CrOOH}$ – до 250°C и $\text{CrOOH} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ – $250 \dots 400^\circ\text{C}$, а также пики, по-видимому, соответствующие выделению примесных ионов, вошедших в структуру в ходе осаждения $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Следует отметить, что температурный диапазон протекания первого процесса, т. е. дегидратации гидроксида хрома, полученного осаждением из нитрата хрома, совпадает с температурным диапазоном протекания процесса дегидратации в случае нагревания $\text{Cr}(\text{OH})_3$, полученного осаждением из раствора хлорида хрома. Тогда как температура начала второго этапа дегидратации ($\text{CrOOH} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$) значительно ниже ($200 \dots 400^\circ\text{C}$) по сравнению с образцом, полученным из хлорида хрома ($350 \dots 500^\circ\text{C}$).

Интенсивный экзотермический эффект также смещается в область более низких температур примерно на 110°C (490°C). Экзотермический эффект в данном случае сопровождается более ярко выраженной степенью потери массы $\Delta m = 1.65\%$, по сравнению с гидроксидом хрома, полученным из раствора CrCl_3 . На кривой масс-спектрометрии данный эффект сопровождают пики, соответствующие выделению воды, кислорода, оксидов азота (рис. 2.79, в).

Появление в масс-спектре обоих образцов линий, отвечающих выделению кислорода, может быть вызвано процессами восстановления Cr^{6+} , находящегося в поверхностном слое [553], инициированными кристаллизацией аморфного Cr_2O_3 .

Смещение тепловых эффектов на кривой ДСК в более высокотемпературную область в случае $\text{Cr}(\text{OH})_3$, полученного из раствора CrCl_3 , по-видимому, можно объяснить наличием в его структуре примесных количеств ионов хлора, которые, по-видимому, вероятно стабилизируют $\text{CrOOH}(\text{Cl})$.

Гидроксид хрома, полученный осаждением из раствора хлорида хрома, подвергался гидротермальной обработке при температуре $450 \dots 500^\circ\text{C}$, давлении $30 \dots 50$ МПа и продолжительности изотермической выдержки от 0.5 до 4 ч. На основании данных рентгеновской дифрактометрии можно заключить, что в случае гидротермальной обработки, так же как и при термообработке на воздухе, процесс образования нанокристаллов оксида хрома протекает в две стадии. При температуре 450°C и изотермической выдержке от 1 до 3 ч на рентгеновской дифрактограмме фиксируются рефлексы, соответствующие оксигидроксиду хрома (рис. 2.80, кривые 2-5), через 3.5 ч появляются пики, отвечающие следовому количеству оксида хрома, а выдержка в течение 4 ч приводит к образованию в качестве кристаллической модификации только оксида

хрома (рис. 2.80, кривая 7). Однако фиксируемое на кривой 7 в области малых углов гало показывает возможность существования вещества в аморфном состоянии, и анализ данных электронной микроскопии (рис. 2.81, *a*), по-видимому, свидетельствует о том, что в указанных условиях после дегидратации CrOOH кристаллизуется лишь часть Cr_2O_3 .

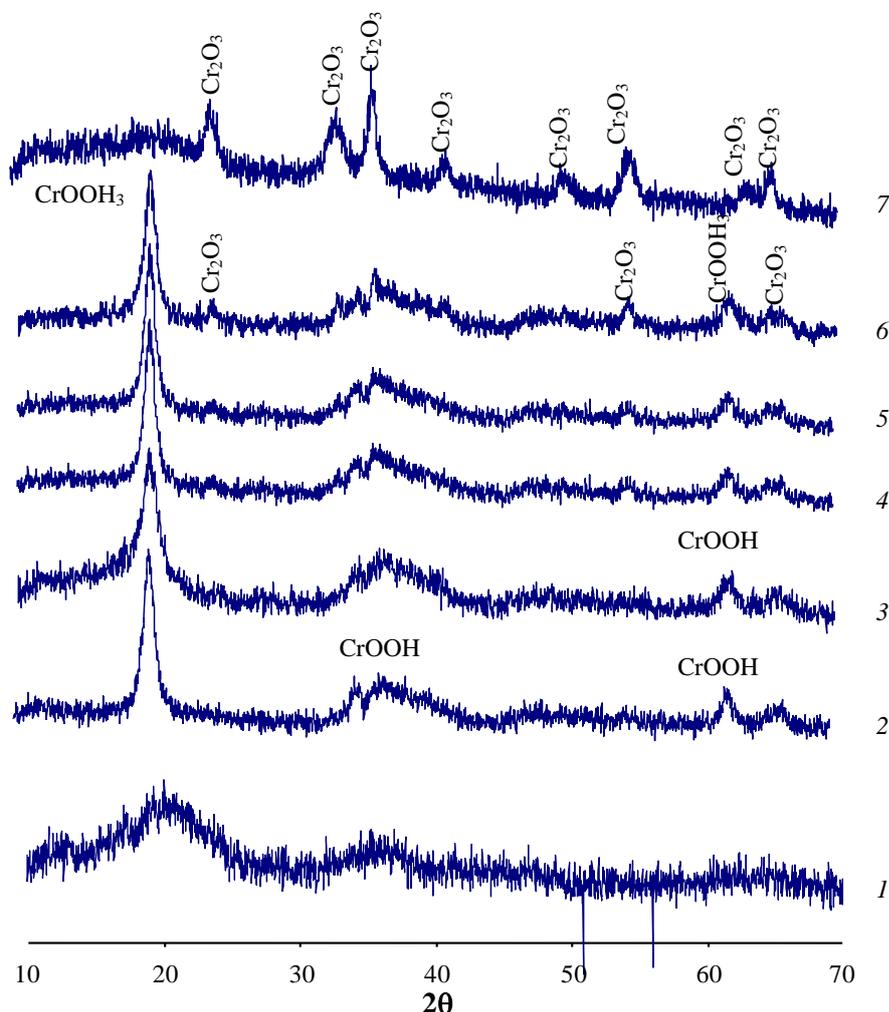


Рис. 2.80. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в ходе гидротермальной обработки Cr(OH)_3 при температуре 450°C в течение: 1 – 0.5 ч; 2 – 1 ч; 3 – 1.5 ч; 4 – 2 ч; 5 – 3 ч; 6 – 3.5 ч; 7 – 4 ч

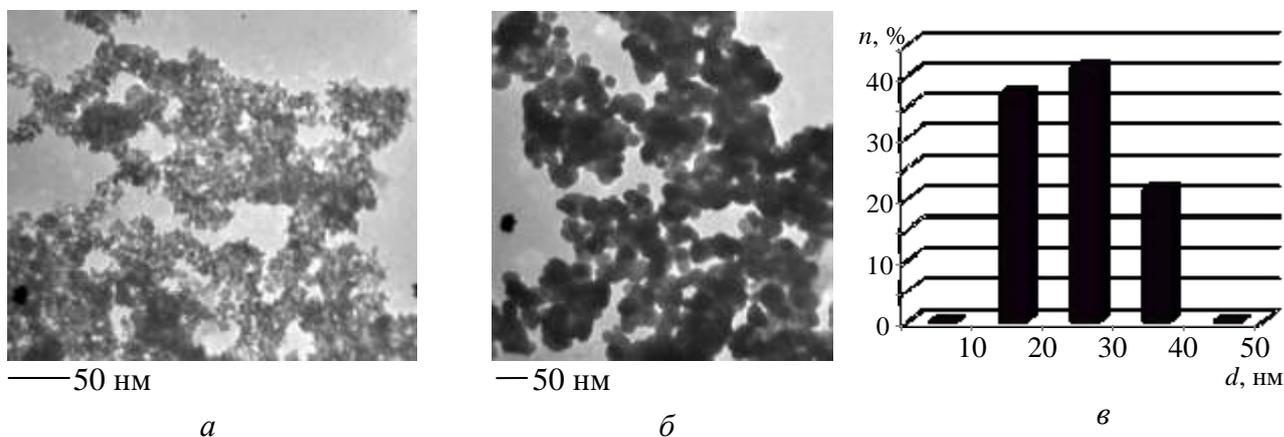


Рис. 2.81. Микрофотографии Cr_2O_3 после гидротермальной обработки при температуре 400°C (а) и 500°C (б) в течение 4 и 3 часов соответственно.

Повышение температуры гидротермальной обработки до 500°C приводит к образованию полностью кристаллического (рис. 2.80, кривая 2) оксида хрома, представленного слабоагломерированными наночастицами в форме сплюснутого эллипса со средним размером около 25 нм (рис. 2.81, б, в), уже при изотермической выдержке в течение 3 ч. Следует отметить, что размер кристаллитов полученных наночастиц, рассчитанный на основании анализа уширения рентгеновских максимумов, составляет около 30 нм и в пределах погрешности совпадает с данными электронной микроскопии (рис. 2.81 в). Из сопоставления данных электронной микроскопии и рентгеновской дифракции следует, что образующиеся наночастицы являются монокристаллическими.

Исследование влияния давления на процесс кристаллизации Cr_2O_3 в гидротермальных условиях проводилось при температуре обработки 500°C и продолжительности изотермической выдержки 3 часа. Рентгеновские дифрактограммы образцов прошедших обработку при давлении 0.1 МПа (термообработка при атмосферном давлении), 10 МПа и 50 МПа представлены на рис. 2.82.

Анализ результатов, представленных на рис. 2.82, свидетельствует о том, что фазовый состав конечного продукта в большой степени зависит от давления гидротермальной обработки. Так, термообработка гидроксида хрома при атмосферном давлении приводит к образованию исключительно кристаллического Cr_2O_3 с размером кристаллитов около 40 нм. При увеличении давления до 10 МПа фазовый состав продуктов реакции не изменяется, на рентгеновской дифрактограмме фиксируются пики, отвечающие оксиду хрома, однако размер кристаллитов заметно уменьшается – до 20 нм. В случае гидротермальной обработки $\text{Cr}(\text{OH})_3$ при давлении 50 МПа на рентгеновских дифрактограммах наряду с дифракционными максимумами Cr_2O_3 наблюдается появление пиков, соответствующих оксигидроксида хрома (рис. 2.82). Причем размер кристаллитов как Cr_2O_3 , так и CrOOH несколько выше, чем в случае гидротермальной обработки при меньшем давлении, и составляет 47 нм (Cr_2O_3), 20 нм (CrOOH).

В случае гидроксида хрома, полученного осаждением из раствора $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ скорость процесса дегидратации и средний размер образующихся частиц Cr_2O_3 значительно выше, что, по-видимому, вызвано тем, что при гидротермальной обработке данного образца в гидротермальный раствор переходят ионы NO_3^- , ускоряя процессы перекристаллизации, приводящие к росту частиц оксида хрома.

Таким образом, проведенные исследования показали, что, независимо от условий гидротермальной обработки гидроксида хрома, формируются нанокристаллы Cr_2O_3 со структурой типа корунда, причем, в отличие от наночастиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образуются частицы с узким распределением по размерам. Учитывая, что средний размер частиц совпадает с размером кристаллитов, можно утверждать, что наночастицы Cr_2O_3 являются монокристаллическими.

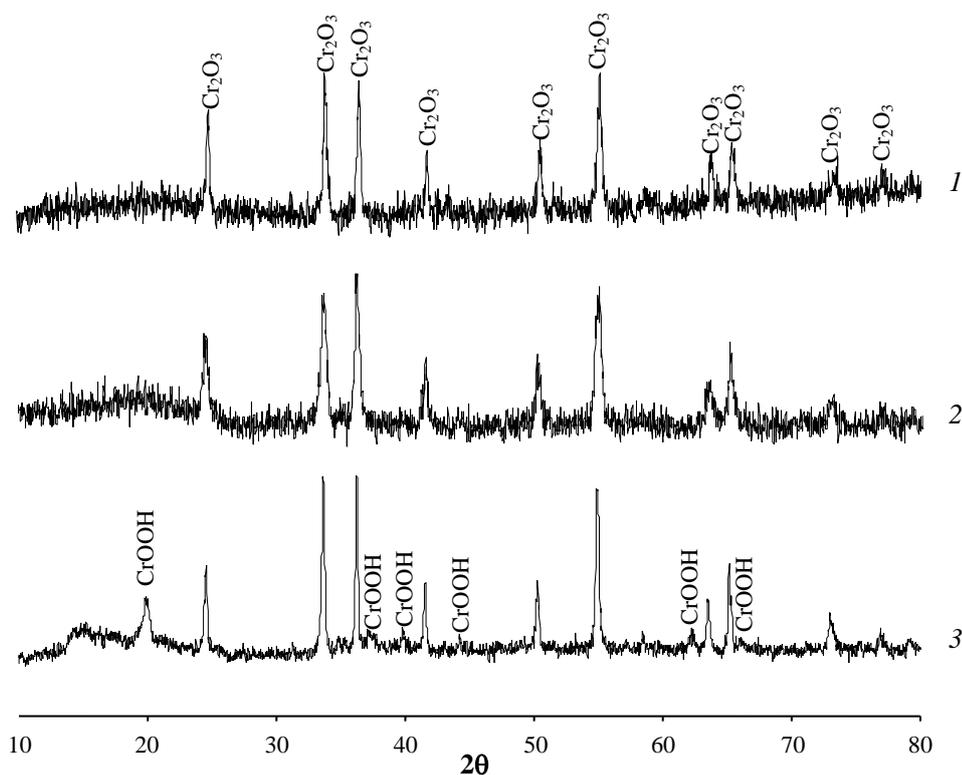


Рис. 2.82. Рентгеновские дифрактограммы Cr_2O_3 , полученного в ходе обработки гидроксида хрома при температуре 500°C , времени изотермической выдержки 3 ч и давлении: 1 – 1 атм; 2 – 100 атм; 3 – 500 атм

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 псевдокубическую модификацию нанокристаллического диоксида циркония.

2.3. Нанокристаллы на основе оксидных твердых растворов

В строении наночастиц переменного состава обнаруживается ряд особенностей. Например, для них характерно существование в виде структурных модификаций, не типичных для макрочастиц того же состава [3, 135, 363, 453, 454, 553–556]. В некоторых случаях у наночастиц отмечается изменение параметров элементарной ячейки по сравнению с макроразмерными кристаллами переменного состава, которые меняются также в зависимости от метода их синтеза [557–565]. Обнаружено и изменение пределов растворимости компонентов при формировании наночастиц переменного состава, описанное, например, в работах [370, 564–566]. Перечисленные экспериментальные факты не нашли однозначного объяснения в литературе.

В связи с этим представляет интерес проведение комплексного сравнительного анализа влияния химического состава компонентов, размера частиц и условий синтеза на особенности строения наночастиц переменного состава.

В качестве объектов исследования наночастиц переменного состава выбраны наночастицы с флюоритоподобной структурой на основе систем ZrO_2 - In_2O_3 , ZrO_2 - Y_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 , синтезированные в гидротермальных условиях, для которых в работах [557, 560, 566] были обнаружены перечисленные выше особенности строения, не нашедшие единой трактовки. Вместе с тем, данные о строении наночастиц в указанных и аналогичных системах представляют значительный интерес для физико-химического конструирования и создания нанокерамики и нанокompозитов конструкционного и функционального назначения [369, 567–571], в том числе новых катализаторов [379, 572, 573], люминофоров [39, 574–575], материалов биомедицинского назначения [576, 577].

2.3.1. Фазаобразование в системе ZrO_2 - Y_2O_3

Исследованиям фазовых равновесий в системе ZrO_2 - Y_2O_3 посвящено достаточно большое число работ [580–592]. Основными различиями между фазовыми диаграммами, представленными в [580] и изображенными на рис. 2.83 являются следующие факты: отсутствие в ряде случаев в области, богатой оксидом иттрия, фазового перехода c - $Y_2O_3 \rightarrow h$ - Y_2O_3 при температуре около 2300°C ; ряд исследователей обнаруживает эвтектику при температуре около 2400°C , 18 мол.% ZrO_2 – 82 мол.% Y_2O_3 , тогда как другие фиксируют перитектику того же состава; дискутируется и существование двухфазной области между кубическим твердым раствором на основе ZrO_2 со структурой флюорита и кубическим твердым раствором на основе Y_2O_3 . Во всех последующих исследованиях соединение $Y_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора, зафиксированное в [580], не

обнаружено. Однако было зафиксировано соединение $Y_4Zr_3O_{12}$ гексагональной сингонии, которое разлагается выше $1250 \pm 60^\circ\text{C}$. Для всех приведенных на рис. 2.83 диаграмм состояния системы ZrO_2 - Y_2O_3 характерно отсутствие данных или очень условное и несогласованное представление данных о фазовых соотношениях в системе при температурах в области до 300 - 400°C . Кроме того, не отражены возможности влияния на фазовые соотношения размера частиц.

Учитывая указанные противоречия и крайне небольшое количество работ, посвященных исследованию влияния способов и параметров синтеза на фазовые трансформации в рассматриваемой системе, представляет интерес систематическое исследование процессов фазообразования в системе ZrO_2 - Y_2O_3 в условиях «мягкой химии», в частности, при гидротермальной обработке.

Наночастицы на основе системы ZrO_2 - Y_2O_3 в широком диапазоне соотношения компонентов получали дегидратацией совместно осажденных гидроксидов в гидротермальных условиях по методике, описанной в [5] и в разделе 2.2.1. Осаждение проводилось из смеси водных растворов оксихлорида циркония и хлорида иттрия 12 M раствором гидроксида аммония. Полученные осадки промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 100°C . Гидротермальную обработку проводили при температурах в интервале $250 \dots 450^\circ\text{C}$, продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 3 до 6 ч. Давление составляло около 70 MPa . В качестве гидротермального флюида использовалась дистиллированная вода.

Микроструктуру порошкообразных образцов и их элементный состав определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 в комплекте с рентгеновским микроанализатором EDAX.

Структурное состояние образцов и параметры элементарных ячеек определяли по данным рентгеновской дифрактометрии порошков, полученным на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Съемку дифрактограмм осуществляли с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучения в диапазоне углов 2θ от 10 до 80. Размеры кристаллитов определяли по данным о ширине линий рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера.

Параметры строения наночастиц определялись с использованием модели, базирующейся на следующих исходных предположениях: сформированные в гидротермальных условиях частицы являются идентичными, обладают сферической формой, причем внутренняя неоднородность, если она существует, может быть описана в виде шарообразного ядра (кристаллита) и сферической рентгеноаморфной оболочки, состав которой может отличаться от состава кристаллического ядра.

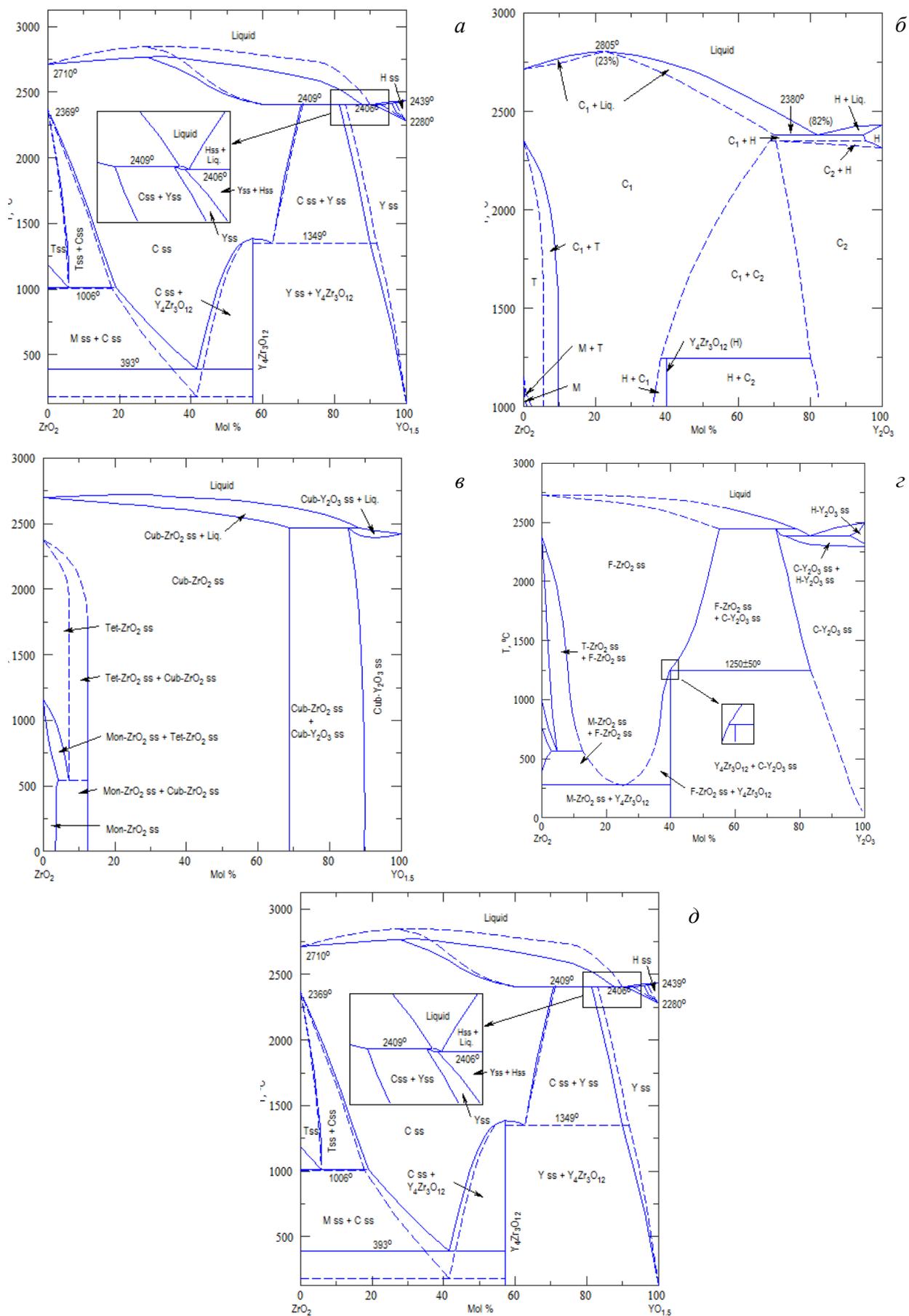


Рис. 2.83. Диаграммы фазовых равновесий в системе ZrO_2 - Y_2O_3 , по данным работ: а – [591, 592]; б – [579, 580]; в – [593]; г – [594–596]; д – [589]

Основанием для перечисленных допущений являются результаты, представленные в разделе 2.2.1 и работах [5, 133, 364, 566, 597, 598], свидетельствующие об изометрической форме и узком распределении частиц по размерам, а также о возможности формирования структур типа «ядро-оболочка» в случае, когда наночастицы на основе диоксида циркония синтезируются в гидротермальных условиях по методике, описанной в [5].

Анализ результатов рентгеновской дифрактометрии образцов (рис. 2.84), полученных гидротермальной обработкой соосажденных гидроксидов циркония и иттрия, показывает, что для всех исследуемых соотношений Zr:Y присутствуют кристаллические фазы только на основе кубического диоксида циркония (с флюоритоподобной структурой).

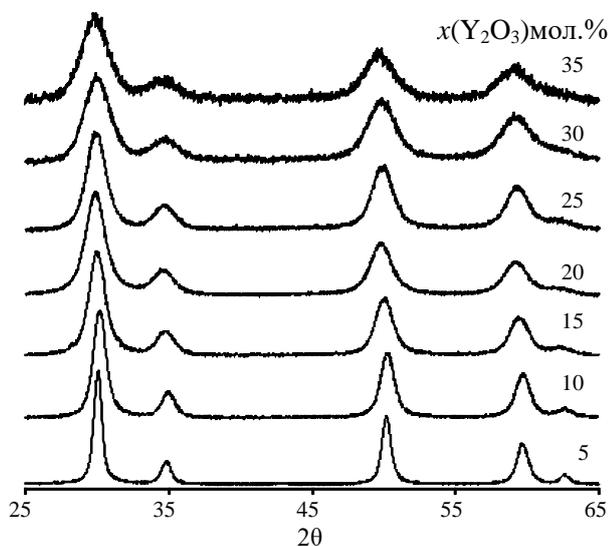


Рис. 2.84. Рентгеновские дифрактограммы образцов в системе ZrO_2 - Y_2O_3 , полученных дегидратацией в гидротермальных условиях

На основании данных рентгеновской дифракции определены параметры элементарной ячейки (рис. 2.85) и размер кристаллитов синтезированных наночастиц переменного состава (рис. 2.86).

Следует отметить, что сравнение зависимостей параметров элементарной ячейки фаз на основе диоксида циркония в системе ZrO_2 - Y_2O_3 от соотношения компонентов для случая наночастиц (размер кристаллитов около 13...19 нм), полученных в гидротермальных условиях (данные [557]), с соответствующими зависимостями для макрочастиц [557, 558, 561] и наночастиц, полученных гидротермальной обработкой соосажденных гидроксидов [5, 133], имеющих размеры кристаллитов в диапазоне 4...18 нм, показывает слабое отличие в зависимостях параметров от состава до 25 мол. % Y_2O_3 .

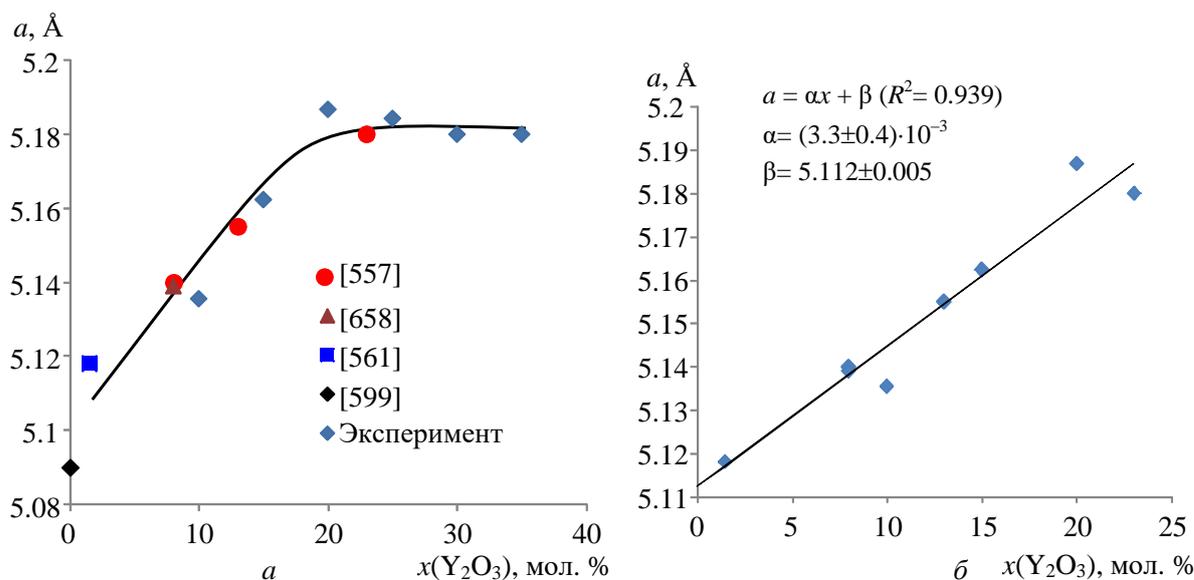


Рис. 2.85. Зависимость параметров элементарной ячейки ZrO_2 со структурой флюорита от содержания Y_2O_3

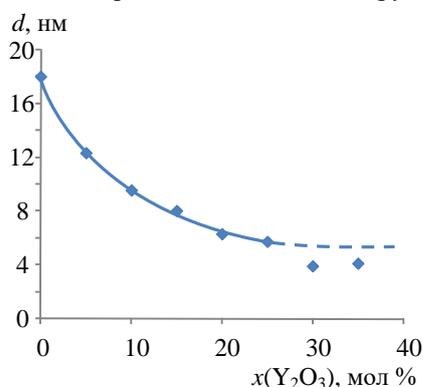


Рис. 2.86. Зависимость размера кристаллитов («ядра» наночастиц) на основе ZrO_2 от содержания Y_2O_3

При более высоком содержании оксида иттрия в системе наблюдается отсутствие изменения параметров элементарной ячейки кристаллитов наночастиц, полученных в гидротермальных условиях (см. рис. 2.85), но при этом не обнаруживается выделение в системе другой кристаллической фазы, обогащенной оксидом иттрия (см. рис. 2.84). Следует отметить, что для диапазона концентраций оксида иттрия в системе > 25 мол. % Y_2O_3 наблюдается также резкое (в 1.5 раза) уменьшение размеров кристаллитов наночастиц на основе твердого раствора $ZrO_2(Y_2O_3)$. Таким образом, анализ данных, приведенных на рис. 2.85, показывает, что наночастицы переменного состава, полученные гидротермальной обработкой, как следует из данных [557, 597, 598], приобретают значения параметров элементарной ячейки, близкие к значениям, характерным для макрокристаллов, синтезированных на воздухе, только до определенного значения концентрации оксида иттрия в системе. Следует также отметить, что параметры элементарной ячейки метастабильной фазы диоксида циркония со структурой флюорита по данным [599] не совпадают с данными экстраполяции зависимости параметров кубической фазы на основе твердого раствора $ZrO_2(Y_2O_3)$ на нулевую концентрацию оксида иттрия (см. данные рис. 2.85, a и b). Причиной этого может быть в том числе

различный характер дефектов в сравниваемых фазах. В частности, если гидротермальный синтез наночастиц переменного состава проводился в системе $ZrO_2-Y_2O_3-H_2O$ в области устойчивости соединения $Y(OH)_3$, то компенсация заряда в катионной подрешетке при замещении ионов циркония на ионы иттрия может быть осуществлена (полностью или частично) замещением ионов кислорода на ионы гидроксила. Для такого варианта компенсации заряда следует ожидать бóльших значений параметров элементарной ячейки при том же соотношении ионов $Zr^{4+}:Y^{3+}$, как в следствие меньшего количества кислородных вакансий, так и в связи с тем, что замещающие цирконий ионы в этом случае будут координированы восемью ионами кислорода, а не семью, как в случае образования кислородной вакансии, и, следовательно, будут иметь бóльшие размеры ионного радиуса (см. табл. 2.15).

Таблица 2.15

Значения ионных радиусов [600]

Ион	Координация	$R_{ion}, \text{Å}$
Zr^{4+}	VIII	0.84
Y^{3+}	VIII	1.015
In^{3+}	VIII	0.923
Gd^{3+}	VIII	1.06
O^{2-}	IV	1.38

Другое отличие зависимости параметров элементарной ячейки от соотношения компонентов в системе у наночастиц переменного состава на основе диоксида циркония, полученных в гидротермальных условиях, связано с отклонением этой зависимости от закона Вегарда с увеличением содержания ионов Y^{3+} в области концентраций оксида иттрия в системе около 25 мол. % Y_2O_3 (см. рис. 2.85, *a*). В [564, 566, 597, 598] для объяснения подобного отклонения было предложено рассматривать такие наночастицы как имеющие строение типа «ядро-оболочка». Оболочка в данном случае формируется на основе иттрий содержащего компонента. В связи с этим уменьшается доля ионов Y^{3+} , входящих в структуру на основе кубического диоксида циркония, а следовательно, зависимость параметров элементарной ячейки от общего содержания иттрия в системе отклоняется от линейной.

Данные о содержании Y^{3+} в наночастицах на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой, получаемые на основе значений их параметров элементарной ячейки, в совокупности с имеющимися данными об общем соотношении $Zr:Y$ в системе и размерах кристаллитов (ядра) позволяют рассчитать в первом приближении толщину оболочки H в композиционных наночастицах, имеющих строение типа «ядро-оболочка» (рис. 2.87).

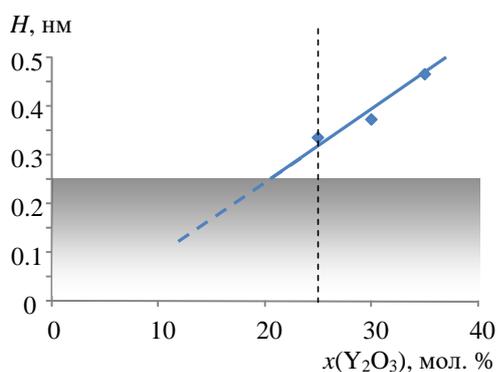


Рис. 2.87. Зависимость толщины аморфной оболочки наночастиц от содержания Y_2O_3

Приведенные на рис. 2.87 результаты расчётов толщины оболочки наночастиц на основе твёрдого раствора $ZrO_2(Y_2O_3)$ со строением типа «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» показывают, что до содержания в системе оксида иттрия $\lesssim 20$ мол. % Y_2O_3 утверждать о наличии оболочки можно только условно, так как потенциально ее толщина по данным экстраполяции зависимости $H(x)$ (рис. 2.87) оказывается сопоставимой со значениями межатомных расстояний в кристалле (см. табл. 2.15). Только при содержании оксида иттрия в системе $\gtrsim 25$ мол. % Y_2O_3 можно говорить о возможности формирования на поверхности нанокристаллов на основе твердого раствора $ZrO_2(Y_2O_3)$ оболочки, обогащенной оксидом иттрия.

2.3.2. Фазообразование в системе $ZrO_2-In_2O_3$

Взаимная растворимость компонентов в твердой фазе в системе $ZrO_2-In_2O_3$ исследовалась в рамках изучения фазовых равновесий и построения фазовой диаграммы. Фазовые равновесия в системе $ZrO_2-In_2O_3$ исследовались в работах [601–603]. По результатам этих работ построены фазовые диаграммы системы $ZrO_2-In_2O_3$ (рис. 2.88).

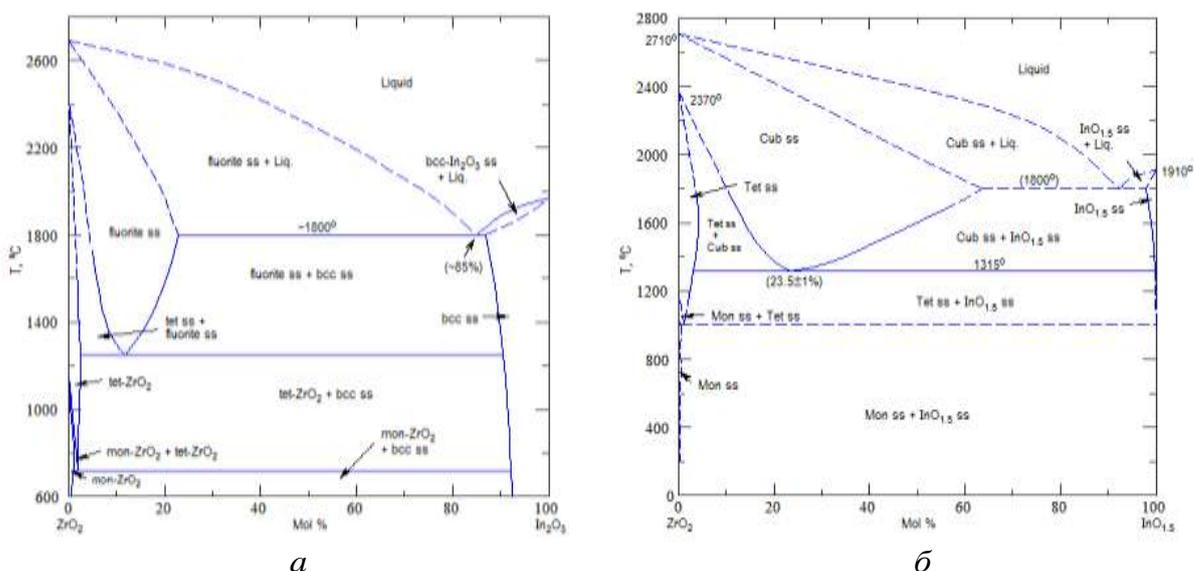


Рис. 2.88. Диаграмма состояния системы $ZrO_2-In_2O_3$: *a* – [601, 602]; *б* – [603]

В одной из последних работ, посвященных изучению фазовых равновесий в системе ZrO_2 - In_2O_3 [603] (рис. 2.88, б) было показано, что при температуре $1500^\circ C$ растворимость $InO_{1.5}$ в диоксиде циркония тетрагональной модификации достигает 4 % мол. Значительно большая растворимость $InO_{1.5}$ (от 12 до 56 мол. %) фиксируется в ZrO_2 с кубической структурой при температуре $1700^\circ C$. И лишь около 1% мол ZrO_2 растворяется в кубическом $InO_{1.5}$. При температуре ниже $800^\circ C$ фиксируется сосуществование твердого раствора на основе моноклинного ZrO_2 и c - $InO_{1.5}$. Следует отметить, что эти данные на качественном уровне совпадают с данными [601, 603].

В указанных работах не изучалось влияние размера кристаллов на их фазовое состояние и растворимость компонентов. Так как эти параметры могут оказывать значительное влияние на свойства материалов, то исследование перечисленных характеристик при переходе к наноразмерным частицам является актуальным.

В работах [370, 604–606] было исследовано образование наночастиц в системе ZrO_2 - In_2O_3 с использованием метода соосаждения и метода гидротермальной обработки.

Соосаждением гидроксидов циркония и индия из водных растворов их хлоридов с последующей гидротермальной обработкой по методике, описанной в [5] и разделе 2.2.1, были получены образцы на основе системы ZrO_2 - In_2O_3 со следующим содержанием оксида индия: 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 мол. % In_2O_3 . Элементный состав полученных образцов определяли методом рентгенофлуорисцентного анализа (табл. 2.16), фазовый состав – методом рентгенофазового анализа.

Таблица 2.16

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа композиций, полученных путем соосаждения гидроксидов циркония и индия

№	Состав образцов в пересчете на оксиды			
	In_2O_3 , мол. %		ZrO_2 , мол. %	
	номинальный	по результатам анализа	номинальный	по результатам анализа
1	2	2.61	98	99.01
2	4	4.03	96	96.83
3	6	5.98	94	93.75
4	8	8.11	92	92.13
5	10	10.00	90	90.06
6	15	14.96	85	86.72
7	20	20.07	80	80.97
8	25	25.12	75	75.16

Рентгенофазовый анализ соосажденных образцов, содержащих до 15 мол. % In_2O_3 (в пересчете на систему ZrO_2 - In_2O_3), показал, что они являются рентгеноаморфными.

Увеличение количества оксида индия в системе приводит к появлению на рентгеновских дифрактограммах рефлексов, соответствующих гидроксиду индия (образцы составов 20 мол. % In_2O_3 – 80 мол. % ZrO_2 и 25 мол. % In_2O_3 –75 мол. % ZrO_2).

Полученные образцы подвергались гидротермальной обработке при температурах 250, 350, 400°C и давлении 70 МПа. Продолжительность обработки варьировалась от 0.25 до 4 ч.

Гидротермальная обработка соосажденных гидроксидов циркония и индия при температуре 250°C и выдержке 2, 3, 4 ч. не приводит к образованию кристаллических фаз, образцы остаются рентгеноаморфными. При повышении температуры гидротермальной обработки до 350 и 400°C для образцов содержащих до 20 мол. % In_2O_3 включительно, на рентгеновских дифрактограммах фиксируются пики отвечающие фазе на основе диоксида циркония кубической модификации (см. рис. 2.89.). В случае содержания оксида индия в системе 25 мол. % на рентгеновских дифрактограммах помимо фазы на основе $c\text{-ZrO}_2$ присутствуют рефлексы, свидетельствующие о наличии кристаллического оксигидроксида индия (см. рис. 2.89).

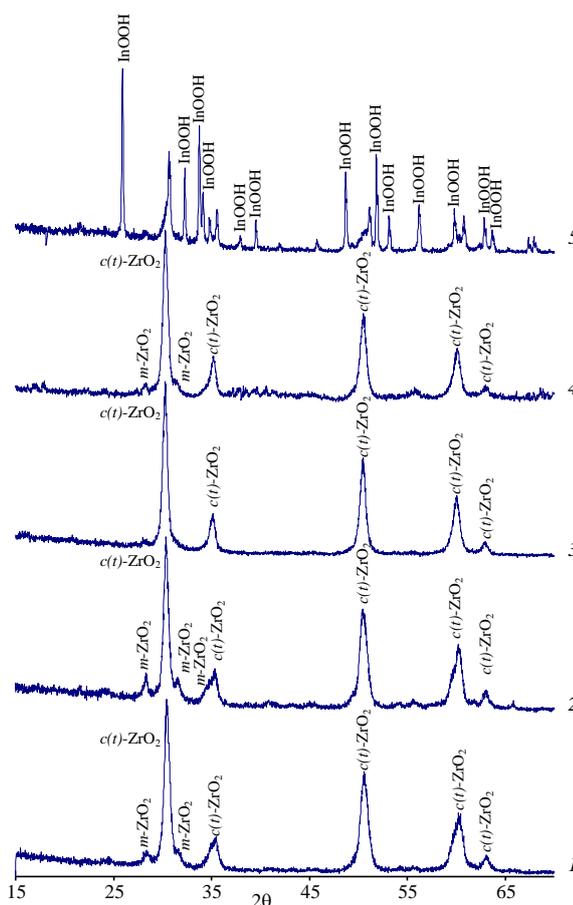


Рис. 2.89. Рентгеновские дифрактограммы образцов системы $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ после гидротермальной обработки при $T = 350^\circ\text{C}$, $P = 70$ МПа:

1 – 4 мол. % In_2O_3 , продолжительность гидротермальной обработки – 1 ч;
2 – 4 мол. % In_2O_3 ; 3 – 10 мол. % In_2O_3 ; 4 – 20 мол. % In_2O_3 , $T = 400^\circ\text{C}$, продолжительность гидротермальной обработки 3 часа; 5 – 25 мол. % In_2O_3 , продолжительность гидротермальной обработки – 3 ч

Более высокая температура начала кристаллизации образцов в данной системе, по сравнению с параметрами кристаллизации в гидротермальных условиях диоксида циркония или фазы переменного состава $Zr(Y)O_{2-x}$ (см. раздел 2.3.1 и [597]), обусловлена, по-видимому, более высокой температурой дегидратации $In(OH)_3$, которая составляет $400^\circ C$ при давлении 100 атм, согласно P - T -диаграмме химических и фазовых изменений в системе In_2O_3 - H_2O [484] (рис. 2.90).

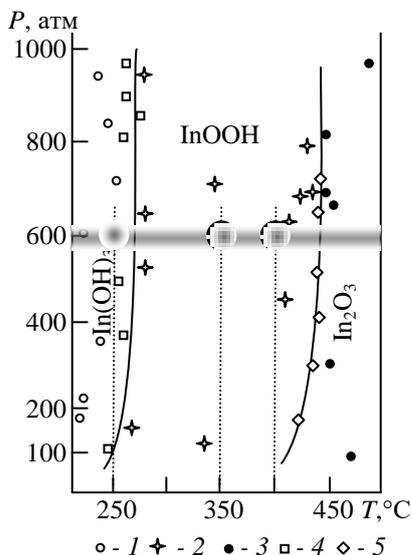


Рис. 2.90. Диаграмма химических и фазовых превращений в системе In_2O_3 - H_2O в координатах «давление – температура» [484]: 1 – $In(OH)_3$; 2 – $InOOH$; 3 – In_2O_3 ; 4 – $In(OH)_3 + InOOH$; 5 – $InOOH + In_2O_3$.

На диаграмме отмечены P - T -области, в которых проводилась гидротермальная обработка образцов на основе ZrO_2 - In_2O_3 - H_2O (●)

Следует отметить, что в ряде работ дискутируется вопрос о структуре, кристаллизующейся в гидротермальных условиях, фазы на основе диоксида циркония. В связи с тем, что положение рентгеновских максимумов, отвечающих тетрагональной и кубической модификациям диоксида циркония в диапазоне углов $2\theta = 25\dots 60^\circ$, очень близко, а также учитывая их уширение, обусловленное малыми размерами кристаллитов, определить структурное состояние ZrO_2 в указанной области не представляется возможным. Однако, как отмечалось в [607–609], заметная разница в положении рентгеновских пиков имеет место в диапазоне углов $2\theta = 70\dots 80^\circ$, что позволяет не только разделить t - и c - ZrO_2 , но и количественно оценить соотношение этих модификаций. В связи с этим, помимо рентгеновских дифрактограмм в рекомендуемом для диагностического фазового анализа диапазоне углов, были сняты дифрактограммы в диапазоне $2\theta = 70\dots 80^\circ$. Анализ полученных дифрактограмм (для примера на рис. 2.91 представлена дифрактограмма образца в системе 90 мол. % ZrO_2 –10 мол. % In_2O_3 , после гидротермальной обработки при температуре $400^\circ C$, давлении 70 МПа и времени выдержки 4 ч), на которых присутствует лишь рефлекс $2\theta = 74.52^\circ$, отвечающий фазе на

основе $c\text{-ZrO}_2$ – плоскость (4 0 0), позволяет считать, что в случае рассматриваемой системы фаза $t\text{-ZrO}_2$ отсутствует.

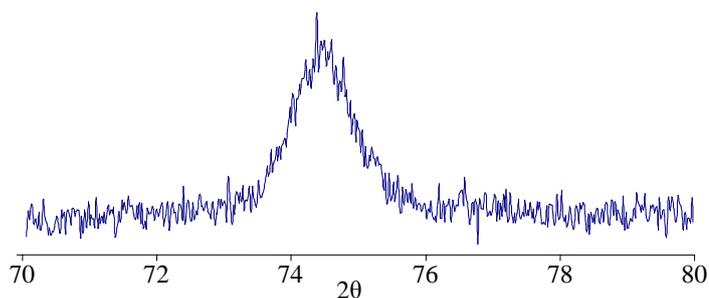


Рис. 2.91. Рентгеновская дифрактограмма образца состава 90 мол. % ZrO_2 –10 мол. % In_2O_3 , после гидротермальной обработки при температуре 400°C , давлении 70 МПа и времени выдержки 4 ч

Соотношение моноклинной и кубической модификаций диоксида циркония варьируется в зависимости от состава системы, температуры и продолжительности гидротермальной обработки. С повышением температуры или продолжительности обработки в пределах одного состава наблюдается увеличение содержания моноклинной модификации диоксида циркония. При этом соотношение кубической и моноклинной модификаций ZrO_2 при изменении состава образца меняется немонотонно (рис. 2.92). При небольшом содержании оксида индия в смеси (2, 4 мол. %) наблюдается до 30 % моноклинной модификации (рис. 2.92). Однако при увеличении количества оксида индия в системе количество моноклинной модификации диоксида циркония заметно уменьшается. Для системы, содержащей 10 мол. % In_2O_3 , наблюдается максимальное содержание $c\text{-ZrO}_2$ (100 %) – в случае гидротермальной обработки указанного состава практически во всем диапазоне параметров обработки ($T = 350^\circ\text{C} - 2, 3$ ч; $T = 400^\circ\text{C} - 0.25-2$ ч) на рентгеновских дифрактограммах фиксируются лишь пики, отвечающие $c\text{-ZrO}_2$. Дальнейшее увеличение содержания оксида индия в системе до 15, 20 мол. % приводит к увеличению содержания моноклинной модификации. Однако незначительное увеличение температуры и продолжительности выдержки приводит к заметному перераспределению в соотношении кубической и моноклинной модификаций диоксида циркония в направлении увеличения доли $m\text{-ZrO}_2$.

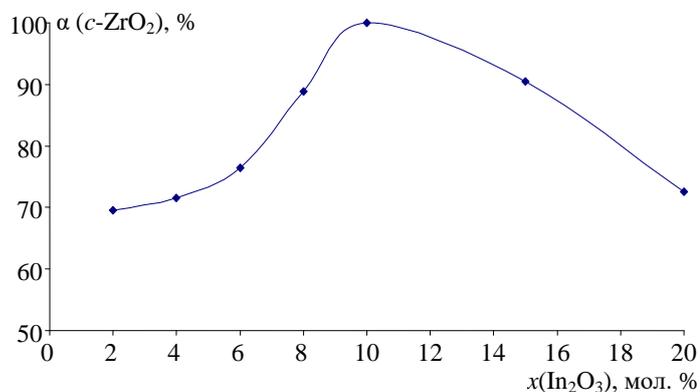


Рис. 2.92. Зависимость относительного содержания (α) наночастиц на основе $c\text{-ZrO}_2$ от содержания In_2O_3 в системе после гидротермальной обработки при температуре 350°C , давлении около 70 МПа и времени выдержки 3 ч

На основании данных рентгеновской дифракции были рассчитаны параметры элементарной ячейки $c\text{-ZrO}_2$ (рис.2.93). Значение параметра элементарной ячейки нанокристаллов на основе $c\text{-ZrO}_2$ (In_2O_3 – 10 мол %) по полученным данным хорошо согласуется с литературными данными для макрокристаллических образцов твердых растворов $c\text{-ZrO}_2$ (In_2O_3).

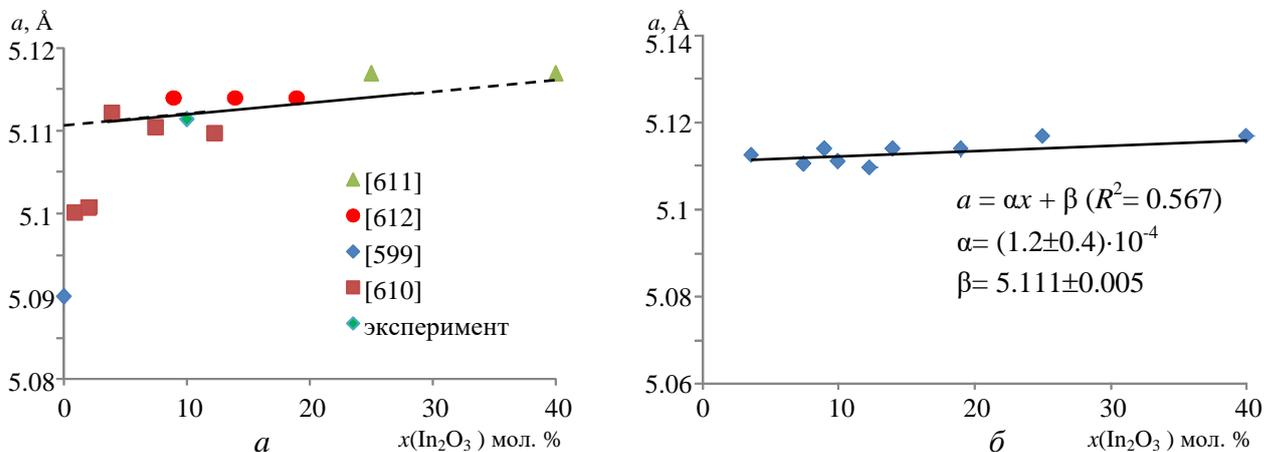


Рис. 2.93. Зависимость параметра элементарной ячейки $c\text{-ZrO}_2$ от содержания In_2O_3 в системе (гидротермальная обработка при $T = 350^\circ\text{C}$ (400°C), $P = 700$ атм)

Таким образом, для системы $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, содержащей 10 мол. % In_2O_3 весь оксид индия можно отнести к частицам фазы на основе $c\text{-ZrO}_2$ и считать его локализованным в нанокристаллах со структурой флюорита.

Как можно видеть на рис. 2.93 с увеличением количества оксида индия в системе параметр a увеличивается, что, по-видимому, обусловлено разностью в ионных радиусах In^{3+} (1.06 Å) и Zr^{4+} (0.98 Å) [600]. Параметры элементарной ячейки $m\text{-ZrO}_2$ практически не меняются с изменением состава системы $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$. Это свидетельствует об отсутствии или крайне незначительной растворимости In_2O_3 в структуре на основе $m\text{-ZrO}_2$.

Анализ результатов определения параметров элементарной ячейки $c\text{-ZrO}_2$ (In_2O_3) позволяет заключить, что, несмотря на то, что фаза на основе In_2O_3 появляется на рентгеновских дифрактограммах лишь при содержании In_2O_3 в системе 25 мол. %, предел его растворимости в фазе со структурой $c\text{-ZrO}_2$ находится в области концентраций In_2O_3 10 мол.% $< x < 25$ мол.%.

Зависимость размеров кристаллитов $c\text{-ZrO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$ от состава системы представлена на рис. 2.94. Как следует из анализа данных, приведенных на рис. 2.3.12. увеличение доли оксида индия в системе приводит к уменьшению размера кристаллитов фазы на основе $c\text{-ZrO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$.

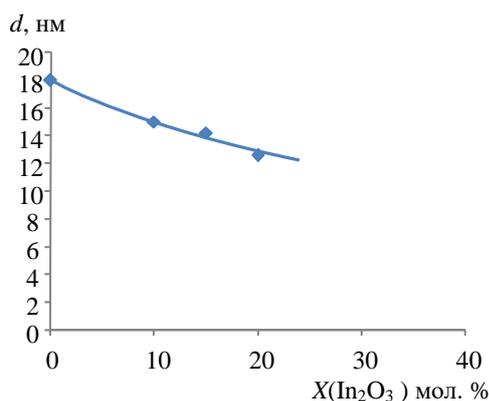


Рис. 2.94. Зависимость размера кристаллитов $c\text{-ZrO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$ от содержания оксида индия в системе

В соответствии с рекомендациями, предложенными в [364], размер наночастиц определяли не только по данным об уширении линий рентгеновской дифракции, позволяющим определить размер кристаллитов, но и по данным просвечивающей электронной микроскопии, дающим информацию о размере и морфологии частиц (рис. 2.95). Сравнение размеров кристаллитов (рис. 2.94) и частиц (рис. 2.95) показывает, что образующиеся в гидротермальных условиях наночастицы $c\text{-ZrO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$ являются монокристаллитными.

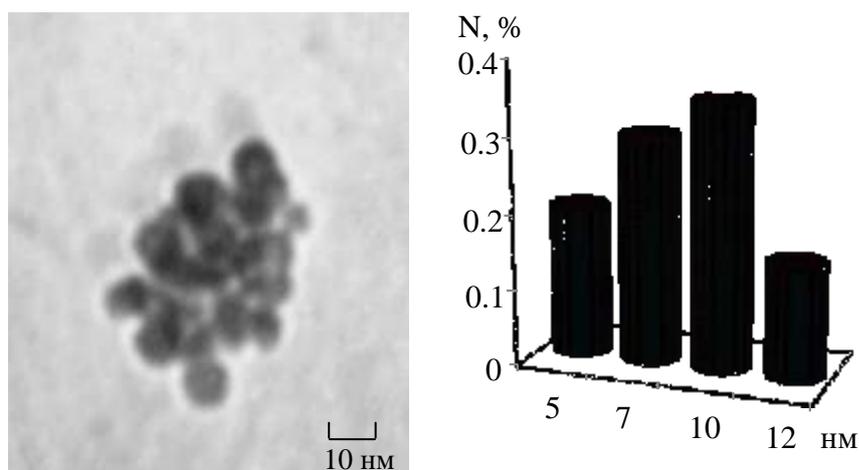


Рис. 2.95. Микрофотографии частиц в системе $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (образец состава 10 мол. % $\text{In}_2\text{O}_3\text{-90}$ мол. % ZrO_2) после гидротермальной обработки. Продолжительность синтеза – 2 ч, температура – 400°C

Некоторое различие средних размеров нанокристаллитов, определенных по уширению пиков рентгеновских дифрактограмм с применением формулы Шеррера, и средних размеров наночастиц, полученных обработкой данных просвечивающей электронной микроскопии, может быть связано с систематическими погрешностями этих методов, описанными в [364]. Следует отметить, что, несмотря на указанные различия, монокристалльный характер наночастиц не вызывает сомнений, так как эти различия не дают оснований считать наночастицы состоящими из нескольких кристаллитов.

2.3.3. Фазообразование в системе $ZrO_2-Gd_2O_3$

Исследований, посвященных изучению фазовых превращений в системе $ZrO_2-Gd_2O_3$, довольно много [566, 579, 613–620], однако сведения, представленные в указанных работах, в ряде случаев не согласуются друг с другом.

На рис. 2.96, *а* представлена диаграмма фазовых превращений [579]. Для области насыщенной Gd_2O_3 данная диаграмма значительно отличается от диаграммы состояния, представленной на рис. 2.96, *б*, которая была построена с использованием соосажденных гидроксидов циркония и гадолиния с последующим отжигом при различных температурах, в некоторых случаях более $2000^\circ C$. Одним из основных отличий является стабильность гексагональной упорядоченной Н-фазы $Gd_2O_3(ZrO_2)$. Х-фазу $Gd_2O_3(ZrO_2)$ не удалось закалить, и ее было трудно исследовать при высокой температуре (до температуры плавления) из-за предпочтительного испарения Gd_2O_3 , в связи с чем диапазон ее гомогенного существования не был определен. На диаграмме представлена перитектическая точка около 10 % ZrO_2 – 90 % Gd_2O_3 , на основании данных [621]. Данный факт вызывал сомнения, и эта область пересматривалась с учетом ограниченного диапазона стабильности для двухфазной области $C_2(ZrO_2(Gd_2O_3)) + X(Gd_2O_3(ZrO_2))$. Область существования гексагональной фазы ($H(Gd_2O_3(ZrO_2))$) на исходной диаграмме показывает существование эвтектоидного разложения при $2050^\circ C$ (10% ZrO_2 – 90% Gd_2O_3), с трансформацией в область $C_2(ZrO_2(Gd_2O_3)) + B(Gd_2O_3(ZrO_2))$. Из-за полиморфизма Gd_2O_3 в области умеренных температур системы $ZrO_2-Gd_2O_3$ со стороны, обогащенной Gd_2O_3 , диаграмма состояния также уточняется.

Со стороны, богатой ZrO_2 , диаграмма состояния рис. 2.96, *а* отличается от диаграммы, представленной в [618]. Однако, как показано в работе [617], упорядоченное соединение со структурой пирохлора ($Gd_2Zr_2O_7$) стабильно при относительно невысоких температурах, но распадается выше $\approx 1550^\circ C$, что ниже температурного диапазона исследования в [619]. Переход тетрагональной модификации $t-ZrO_2(Gd_2O_3) \rightarrow c_1-ZrO_2(Gd_2O_3)$ является обратимым. Автор работы [619] утверждает, что переход $c_1-ZrO_2(Gd_2O_3) \rightarrow c_2-ZrO_2(Gd_2O_3)$ (кубическая флюоритоподобная структура \rightarrow кубическая структура типа Tl_2O_3) является непрерывным с теоретической границей, совпадающей с составом фазы со структурой пирохлора. Эта диаграмма представляется наиболее подробной. Однако для изучения перехода $c_1-ZrO_2(Gd_2O_3) \rightarrow c_2-ZrO_2(Gd_2O_3)$ требуется более подробный анализ возможности существования двухфазной области. Область, обогащенная Gd_2O_3 , также требует более подробного исследования.

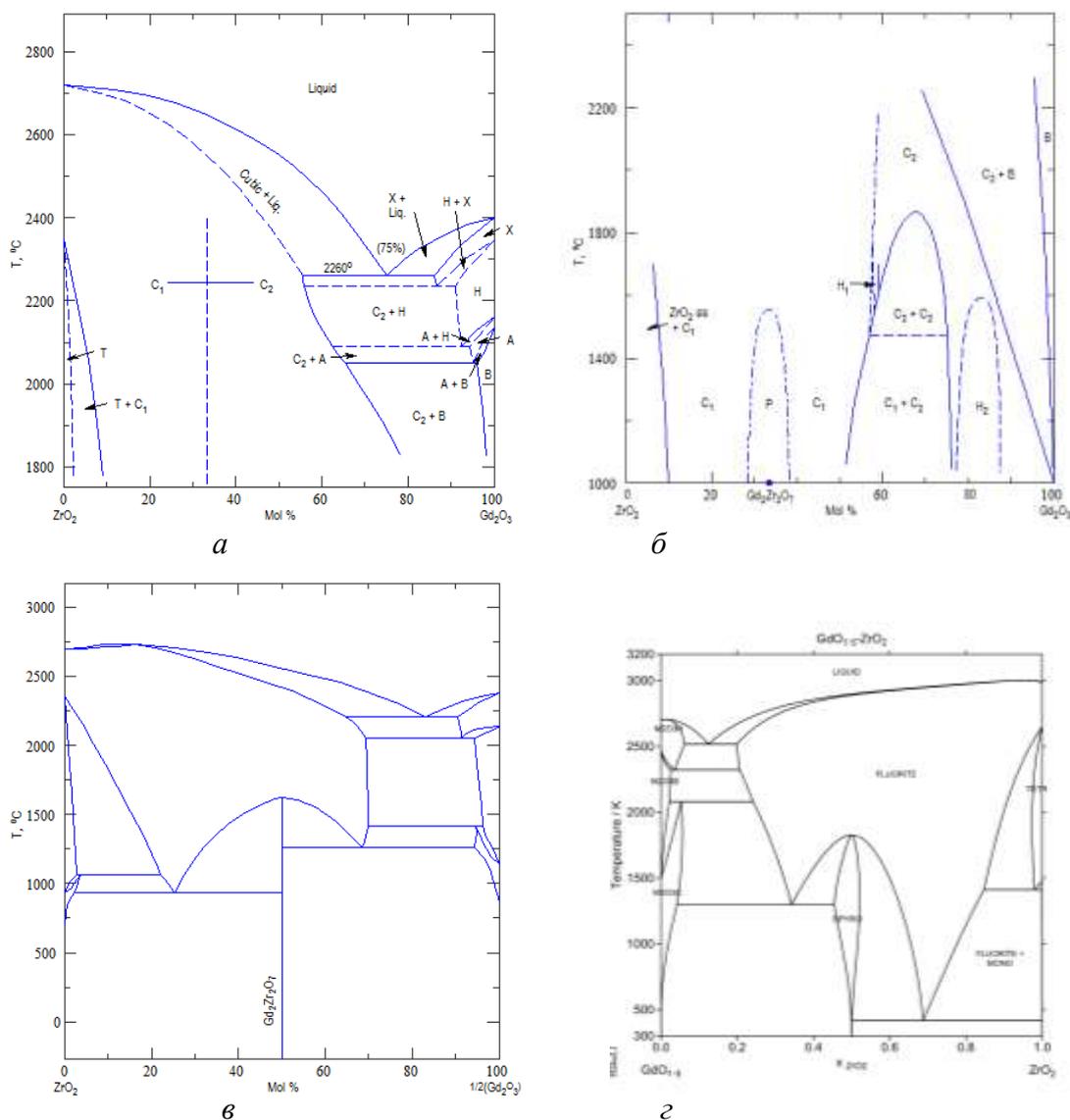


Рис. 2.96. Фазовая диаграмма системы ZrO_2 - Gd_2O_3 :

a – [619, 620]; b – [617]; v – [614];

z – *MTDATA* – Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory [622]

Кривые фазовых равновесий, представленные на рис. 2.96, v были построены в [563] методом термодинамической оптимизации фазовой диаграммы [623, 624] с использованием термодинамических данных из литературы для ZrO_2 и оценочных данных для Gd_2O_3 , полученных на основе корреляций между параметрами взаимодействия и ионным радиусом. Для моделирования функций смешения в [563] применялась модель субрегулярного раствора, использующая только идеальную энтропию смешения и игнорирующая температурную зависимость модельных параметров смешения.

На рис. 2.96, z приведена диаграмма, рассчитанная с использованием программного комплекса *MTDATA*. Следует отметить, что данные, приведенные на этой расчетной диаграмме состояния, существенно отличаются (особенно в низкотемпературной области) от данных, приведенных на рис. 2.96, v . Во всех описанных диаграммах состояния

отсутствует анализ влияния размерного параметра на фазовое состояние системы $ZrO_2-Gd_2O_3$.

В связи с перечисленными причинами в работе исследовались процессы образования нанокристаллов в системе $ZrO_2-Gd_2O_3$ в области относительно невысоких температур. Для повышения диффузионной подвижности компонентов системы $ZrO_2-Gd_2O_3$ при невысоких температурах синтез проводили в гидротермальных условиях.

Наночастицы с флюоритоподобной структурой на основе системы $ZrO_2-Gd_2O_3$ в широком диапазоне соотношения компонентов получали дегидратацией совместно осажденных гидроксидов в гидротермальных условиях по методике, описанной в [5] и в разделе 2.2.1. Гидротермальную обработку проводили при температуре $400^\circ C$ и давлении около 70 МПа, продолжительность изотермической выдержки составляла 4 ч. В качестве гидротермального флюида использовалась дистиллированная вода.

Элементный состав образцов определяли методом рентгеновского микроанализа.

Размер кристаллитов определяли по данным об уширении линий рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера. Для определения размеров и строения наночастиц использован метод малоуглового рентгеновского рассеяния [364, 597, 598]. Для порошков из наночастиц, сформированных в системе $ZrO_2-Gd_2O_3-H_2O$ в гидротермальных условиях, получены экспериментальные интенсивности $I(q)$ малоуглового рентгеновского

рассеяния ($q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, θ – угол рассеяния, λ – длина волны рентгеновских лучей).

Малоугловые измерения проводились с помощью блочной камеры «Kratky». Использовалось CuK_α излучение. Из наклона прямолинейных участков индикатрис рассеяния, построенных в координатах Гинье [625] (с учетом коллимационных поправок), определялись радиусы инерции R_g наночастиц при различном содержании гадолиния в системе.

При анализе данных рентгеновского малоуглового рассеяния, как и в случае анализа структурных параметров наночастиц на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$, было сделано предположение, что исследуемые наночастицы являются идентичными, обладают сферической формой, имеют шарообразное ядро и сферическую оболочку разного состава с существенно различающейся электронной плотности. Предполагается, что ядро – кристаллит на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой, содержащий некоторое количество оксида гадолиния. Основанием для перечисленных предположений являются результаты работ [5, 566, 598, 599], свидетельствующие об изометрической форме, узком распределении частиц по размерам и о возможности формирования структур типа «ядро-оболочка» при синтезе наночастиц на основе диоксида циркония в гидротермальных условиях.

Анализ результатов рентгеновской дифрактометрии образцов, полученных гидротермальной обработкой соосажденных гидроксидов циркония и гадолиния, показал, что для всех исследуемых соотношений Zr:Gd присутствует кристаллическая фаза только на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой (рис. 2.97). Следует отметить, что в случае макрокристаллических образцов в исследуемой области составов при температуре 400°C следовало ожидать двухфазного состояния образцов – ($m\text{-ZrO}_2 + \text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7$) или ($\text{Zr}_2\text{Gd}_2\text{O}_7 + \text{Gd}_2\text{O}_3$), как следует из фазовой диаграммы, приведенной на рис. 2.96.

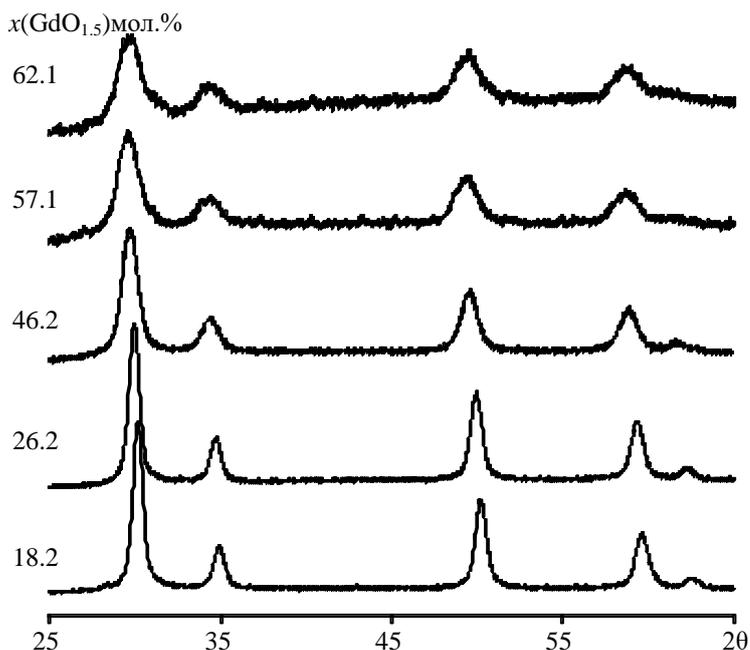


Рис. 2.97. Рентгеновские дифрактограммы образцов в системе $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}$, полученных дегидратацией в гидротермальных условиях при $T = 400^\circ\text{C}$, $P = 70$ МПа, $\tau = 4$ ч (гидротермальная среда – дистиллированная вода)

На основании данных рентгеновской дифракции определены параметры элементарной ячейки (рис. 2.98). По данным об уширении линий рентгеновской дифракции по формуле Шеррера рассчитаны размеры кристаллитов наночастиц $c\text{-ZrO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ (рис. 2.99).

В связи с тем, что гидротермальный синтез соединений переменного состава в системе $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ проходил в $P\text{-}T$ -области, в которой соединение $\text{Gd}(\text{OH})_3$ неустойчиво [629], можно было бы ожидать отсутствия различий в зависимости параметров элементарной ячейки от соотношения Zr:Gd в кристаллах, полученных термообработкой на воздухе и в гидротермальных условиях. Однако, как и в случае системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, наблюдается отклонение этой зависимости от закона Вегарда при определенных концентрациях оксида гадолиния в системе, состоящей из наночастиц на основе твердых растворов $c\text{-ZrO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$, полученных в гидротермальных условиях (рис. 2.98). Такой областью концентраций является содержание $\text{Gd}_2\text{O}_3 \geq 15\text{...}30$ мол. %.

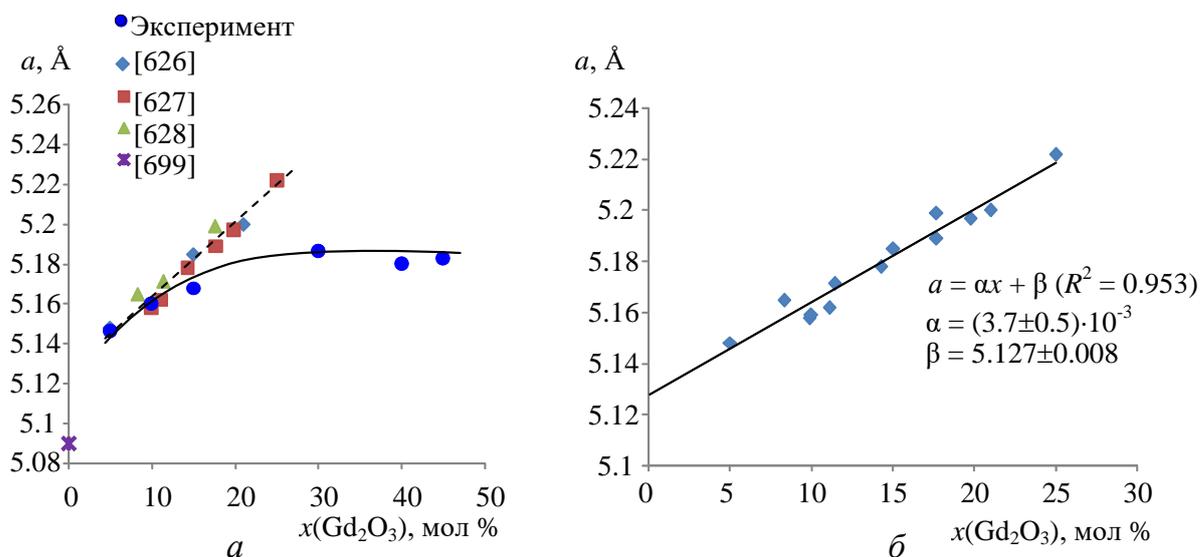


Рис. 2.98 Зависимость параметров элементарной ячейки фазы на основе $c\text{-ZrO}_2$ со структурой флюорита от содержания Gd_2O_3 в системе

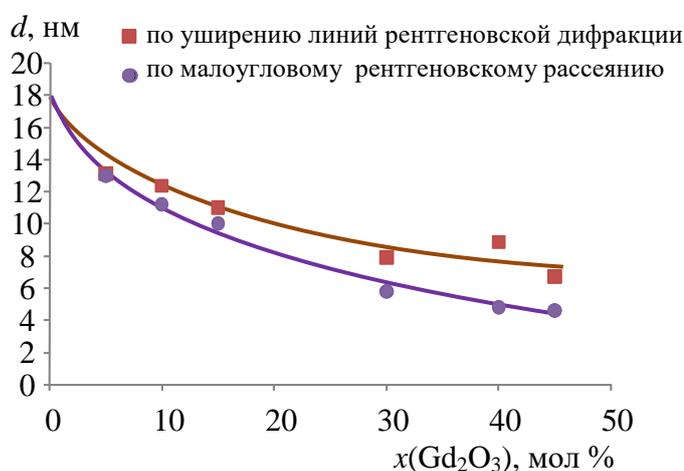


Рис. 2.99. Зависимость размера кристаллитов – «ядра» наночастиц $c\text{-ZrO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$, от содержания Gd_2O_3 в системе

Объяснением этого факта, как и в описанных в предыдущих разделах случаях, может быть формирование на поверхности кристаллического ядра твёрдого раствора $c\text{-ZrO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ аморфной оболочки, обогащенной оксидом иттрия.

Аналогично тому, как это было сделано в 2.3.1, на основании данных о содержании Gd^{3+} в наночастицах на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой, в совокупности с имеющимися данными об общем соотношении $\text{Zr}:\text{Gd}$ в системе и размерах кристаллитов («ядра»), рассчитана толщина оболочки – H (рис. 2.100).

Другой способ определения толщины оболочки в композиционных наночастицах на основе $\text{ZrO}_2(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ базируется на использовании метода рентгеновского малоуглового рассеяния. На основе экспериментально полученных с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния радиусов инерции R_g были рассчитаны по приведенным выше формулам диаметры D_1 и D_2 для всех используемых значений молярной доли оксида

гадолиния. Следует отметить, что результаты по определению размеров ядра (кристаллита) наночастиц, полученных в системе $ZrO_2-Gd_2O_3$, рассчитанных из данных по уширению линий рентгеновской дифракции и по данным малоуглового рентгеновского рассеяния, хорошо коррелируют друг с другом (рис. 2.99). Высокая степень совпадения результатов наблюдается и для толщины рентгеноаморфной оболочки вокруг наночастиц на основе диоксида циркония, полученных вышеуказанными методами (рис. 2.100).

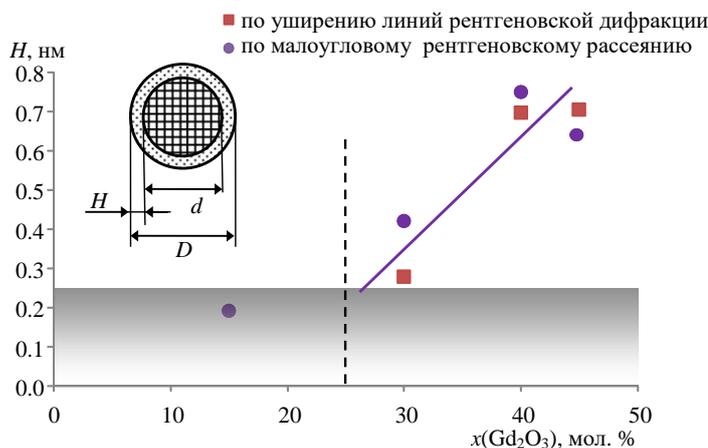


Рис. 2.100. Зависимость толщины аморфной оболочки, обогащенной оксидом гадолиния, у наночастиц от содержания Gd_2O_3

Таким образом, на основании полученных данных можно утверждать, что при формировании наночастиц переменного состава в системах $ZrO_2-Gd_2O_3-H_2O$ 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. 2.99 и 2.100, коррелирует с уменьшением размера кристаллита («ядра» наночастицы). Этот факт может быть объяснен затруднением роста кристаллитов на основе диоксида циркония при образовании оболочки, являющейся барьером для переноса ионов циркония. Данная трактовка известного факта уменьшения размеров нанокристаллов переменного состава с увеличением содержания второго компонента, наблюдающегося, например, в [630, 631], представляется более естественной, чем предложенная в [632] и связывающая уменьшение скорости роста наночастиц с напряжениями в решетке кристаллитов, возникающими при образовании твердых растворов. Следует отметить, что формирование наночастиц на основе $c-ZrO_2(Gd_2O_3)$ в области сосуществования при $400^\circ C$ в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 2.96) соединения $Zr_2Gd_2O_7$ со структурой пирохлора с фазами на основе $m-ZrO_2$ и Gd_2O_3 (в зависимости от соотношения компонентов) определяется, по-видимому, размерным фактором, так как образованные наночастицы $c-ZrO_2(Gd_2O_3)$ по размеру кристаллического «ядра» лежат в диапазоне $\sim 4...12$ нм в зависимости от содержания оксида гадолиния.

2.3.4. Формирование оксидных наночастиц со структурой «ядро – оболочка» при дегидратации соосажденных гидроксидов в гидротермальных условиях

Исследование процессов формирования нанокристаллов в системах $ZrO_2-M_2O_3-H_2O$ ($M = Y, In, Gd$) позволило обнаружить ряд эффектов, требующих специального рассмотрения. Прежде всего следует отметить, что при дегидратации соосажденных гидроксидов в системе $ZrO_2-M_2O_3-H_2O$ в гидротермальных условиях формируются нанокристаллы твердых растворов $c-ZrO_2(Y_2O_3)$ и $c-ZrO_2(Gd_2O_3)$ или в случае системы $ZrO_2-In_2O_3-H_2O$ смесь нанокристаллов $c-ZrO_2(In_2O_3)$ и $m-ZrO_2$, хотя в рассматриваемом диапазоне в соответствии с диаграммами состояния данных систем (см. рис. 2.83, 2.89, 2.96) устойчивой структурной модификацией диоксида циркония является $m-ZrO_2$. Аналогичная ситуация наблюдалась и при формировании нанокристаллов диоксида циркония в системе ZrO_2-H_2O в гидротермальных условиях, что определялось структурной близостью гидроксидного предшественника к $t-ZrO_2$ и $c-ZrO_2$ (см. раздел 2.2.1) и стабилизирующим влиянием воды на устойчивость нанокристаллов $t-, c-ZrO_2$.

В данном случае дополнительное стабилизирующее действие на флюоритоподобную модификацию наночастиц на основе диоксида циркония, по-видимому, оказывает изоморфное замещение ионов Zr^{4+} на ионы M^{3+} ($M = Y, In, Gd$), приводящее к генерации дефектов в анионной подрешетке, стабилизирующих структуру $c-ZrO_2$. Следует отметить, что для относительно небольших концентраций оксидов M_2O_3 в системе зависимость параметра элементарной ячейки твердых растворов $c-ZrO_2(M_2O_3)$ с достаточно большой точностью можно представить в виде линейной зависимости (см. рис. 2.85, 2.93, 2.98)

$$a = \alpha \cdot x + \beta, \quad (2.17)$$

где a – параметр элементарной ячейки твердого раствора $c-ZrO_2(M_2O_3)$; x – концентрация M_2O_3 (мол.%) в системе; α и β – параметры, зависящие от вида иона M^{3+} .

Анализ зависимости (2.17) показывает, что параметр β по своему смыслу должен слабо зависеть от изоморфного катиона M^{3+} , 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. 2.17, показывающими, что

$$\beta_{cp} = 5.116 \pm 0.008 \quad (2.18)$$

В отличие от параметра β , параметр α должен зависеть от вида иона M^{3+} , заменяющего ионы Zr^{4+} , точнее, от соотношения ионных радиусов этих элементов. Как следует из анализа зависимости α от $\Delta R = R_{M^{3+}(VIII)} - R_{Zr^{4+}(VIII)}$, т. е. от разницы в

ионных радиусах M^{3+} и Zr^{4+} , имеющих координационное число VIII, характерное для структуры флюорита, изображенной на рис. 2.101, в первом приближении можно записать следующее выражение:

$$\alpha = \alpha_0 + \xi \Delta R. \quad (2.19)$$

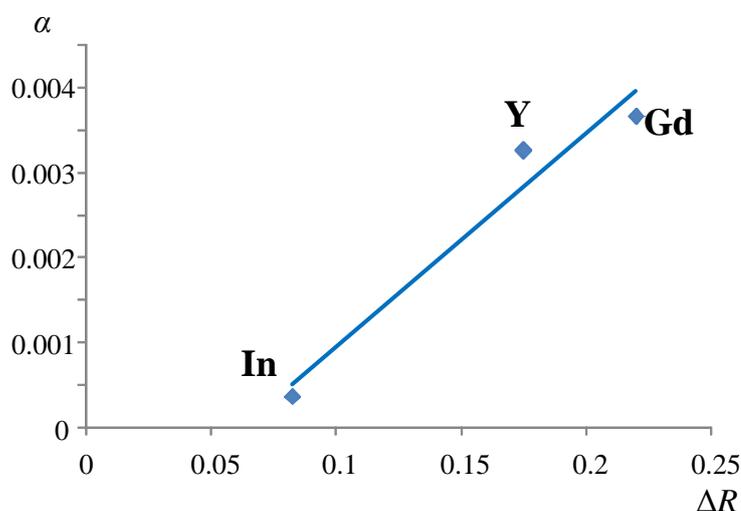
Базируясь на значениях ионных радиусов по Шеннону (Å) (см. табл. 2.15) и величинах α , приведенных в табл. 2.17, рассчитаны значения $\alpha_0 = -0.002 \pm 0.0005$ (Å/мол. % M_2O_3) и $\xi = 0.026 \pm 0.003$ (1/мол. % M_2O_3) (см. рис. 2.101).

Таблица 2.17

Значения параметров зависимости (2.17)

Ион	α , Å/мол. % M_2O_3	β , Å	Фактор корреляции (R^2)
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

Выражение (2.19) достаточно хорошо описывает зависимость $\alpha(\Delta R)$, что позволяет рассчитывать на возможность его использования для анализа зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $c-ZrO_2(M_2O_3)$ при более широком варьировании изоморфного иона M^{3+} , чем были рассмотрены в данном разделе.

Рис. 2.101. Зависимость коэффициента α (зависимость 2.3.1) от ΔR

Полученные в разделах 2.3.1–2.3.3 результаты показали, что если при относительно небольших значениях концентраций компонентов M_2O_3 в системах $ZrO_2-M_2O_3$ выражение (2.17) достаточно хорошо описывает зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов $c-ZrO_2(M_2O_3)$ от состава, причем не наблюдается никаких заметных различий в этих зависимостях для макро- и нанокристаллов, то при повышении содержания M_2O_3 в системе сверх определенного уровня значений появляется заметное отклонение от линейной зависимости (2.17) (см. рис. 2.82, а, 2.98 а). Следует отметить,

что отклонение зависимости параметров элементарной ячейки $c\text{-ZrO}_2(M_2O_3)$ от состава систем $ZrO_2\text{-}M_2O_3$ от линейного вида (2.17) не может быть связано с выделением второй фазы, которая обнаруживается при существенно более высоких значениях концентраций M_2O_3 , чем отклонение от линейности (см. рис. 2.102 а, б).

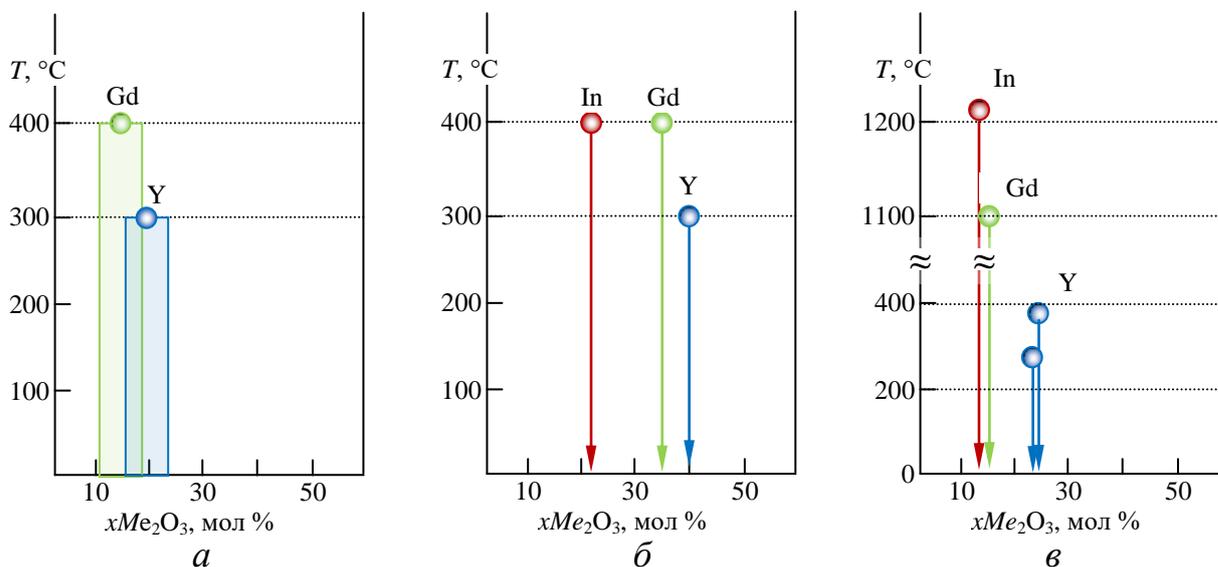


Рис.2.102. Области, в которых наблюдается: а – отклонение зависимости параметра элементарной ячейки твердого раствора $c\text{-ZrO}_2(M_2O_3)$ от концентрации M_2O_3 от линейного закона; б – появление второй фазы в наноразмерных системах; в – предел смесимости при минимальной температуре существования равновесного твердого раствора

Вместе с тем наблюдается качественная 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 $ZrO_2\text{-}M_2O_3$, так и с последовательностью значений предельной концентрации растворимости M_2O_3 в $c\text{-ZrO}_2(M_2O_3)$ при минимальной температуре существования твердых растворов $c\text{-ZrO}_2(M_2O_3)$ (рис. 2.3.20).

Таким образом, по мере увеличения содержания M_2O_3 в системах $ZrO_2\text{-}M_2O_3$ этот компонент локализуется не только в нанокристаллическом твердом растворе $c\text{-ZrO}_2(M_2O_3)$, но и в виде рентгеноаморфного состояния, доля которого резко увеличивается, начиная с определенной концентрации M_2O_3 (см. рис. 2.102). Как следует из данных, проиллюстрированных на рис. 2.87. и рис. 2.100, рентгеноаморфное вещество на основе M_2O_3 может быть локализовано в виде оболочки, покрывающей нанокристаллы твердого раствора $c\text{-ZrO}_2(M_2O_3)$. Наблюдаемое систематическое уменьшение размеров кристаллического «ядра» с увеличением содержания M_2O_3 ($M = Y, In, Gd$) в системе $ZrO_2\text{-}M_2O_3$ (рис. 2.103) может быть связано как с уменьшением размеров кристаллического зародыша вследствие уменьшения поверхностной энергии наночастиц $c\text{-ZrO}_2(M_2O_3)$ и уменьшением (увеличением по модулю) энергии Гиббса образования новой фазы с увеличением концентрации M_2O_3 в твердом растворе, так и с затруднением процесса

роста нанокристаллов $c\text{-ZrO}_2(M_2\text{O}_3)$ в гидротермальной среде из-за ограничения массопереноса между наночастицами вследствие быстрого действия оболочки у наночастиц со строением «кристаллическое ядро на основе твердого $c\text{-ZrO}_2(M_2\text{O}_3)$ – аморфная оболочка на основе $M_2\text{O}_3$ ».

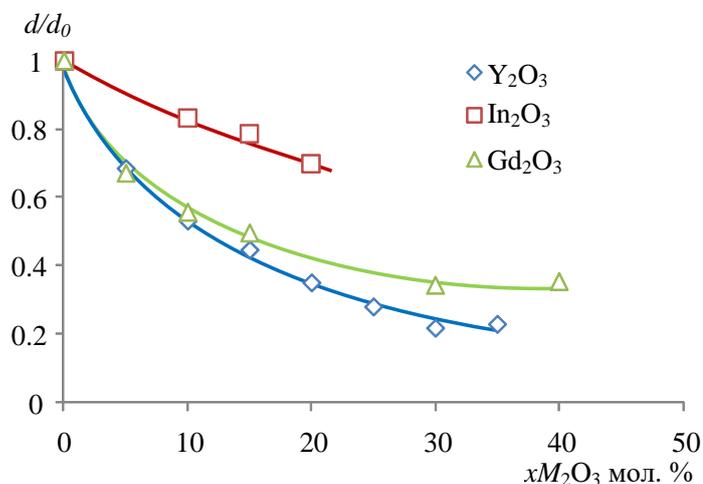


Рис. 2.103. Зависимость размера кристаллитов от содержания Me_2O_3 в системе (d_0 – размер кристаллитов в отсутствие M_2O_3)

Таким образом, обнаруженное явление формирования в гидротермальных условиях наночастиц типа «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» при дегидратации соосажденных гидроксидов цирконила и $M(OH)_3$ позволяет объяснить ряд особенностей поведения наночастиц в системах $ZrO_2\text{-}M_2O_3$. Вместе с тем само явление образования таких оксидных наноструктур из соосажденных гидроксидов требует трактовки. Достаточно естественной причиной формирования таких наночастиц может быть эволюция состава квазидвумерных гидроксидных структур (см. раздел 2.1) переменного состава в процессе их дегидратации в гидротермальных условиях с образованием трехмерных структур – оксидных наночастиц по механизму, описанному в [56, 141, 355, 356] и подробно рассмотренному в 2.2.1.

Одной из основных причин формирования наночастиц со строением «ядро-оболочка» может быть изменение растворимости компонентов в кристаллической структуре в зависимости от размерности объекта. Как следует из энергетической теории изоморфной смесимости [633], при переходе от квазидвумерного объекта к трехмерному с аналогичным пространственным расположением элементов растворимость компонентов в кристаллической структуре уменьшается. Следует отметить, что в [634] было теоретически показано, что в квазиодномерных структурах должен отсутствовать предел смесимости для любых компонентов. Таким образом, основываясь на этих результатах, в некотором приближении энергию смешения Гиббса для бинарного твердого раствора можно представить в виде выражения для субрегулярной модели твердого раствора:

$$G^M = C^{(v)} x_1 x_2 (\delta_1 x_1 + \delta_2 x_2) + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (2.20)$$

где x_1 и x_2 – концентрации компонентов; $C^{(v)}$ – некоторый параметр, зависящий, в частности, от размерности объекта ($v=1, 2$ или 3), причем $C^{(1)} < C^{(2)} < C^{(3)}$, а $C^{(1)} \rightarrow 0$ в соответствии с выводами [634]; δ_1 и δ_2 – параметры, зависящие от различия в размерах замещающихся ионов и энергий образования дефектов, компенсирующих различия в зарядах ионов Zr^{4+} и M^{3+} . Как следует из анализа выражения (2.20), при формировании наночастиц твердых растворов $c\text{-}ZrO_2(M_2O_3)$ в соответствии с механизмом, описанным в 2.1, вследствие резкого увеличения параметра $C^{(v)}$ при трансформации квазидвумерных гидроксидных слоев ($v = 2$) в трехмерные оксидные наночастицы ($v = 3$) можно ожидать уменьшения растворимости ионов M^{3+} в кристаллической структуре. Это в свою очередь приведет к термодинамической предпочтительности концентрирования примесного компонента на поверхности наночастиц $c\text{-}ZrO_2(M_2O_3)$. Если толщина образующегося при этом слоя M_2O_3 будет меньше размера критического зародыша на основе кристаллической фазы M_2O_3 , то выделяющийся на поверхности наночастиц $c\text{-}ZrO_2(M_2O_3)$ слой сформируется как рентгеноаморфная оболочка. Соответствующая схема формирования наночастиц $c\text{-}ZrO_2(M_2O_3)$ состоянием вида «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» при дегидратации соосажденных гидроксидов в гидротермальных условиях проиллюстрирована на рис. 2.104.

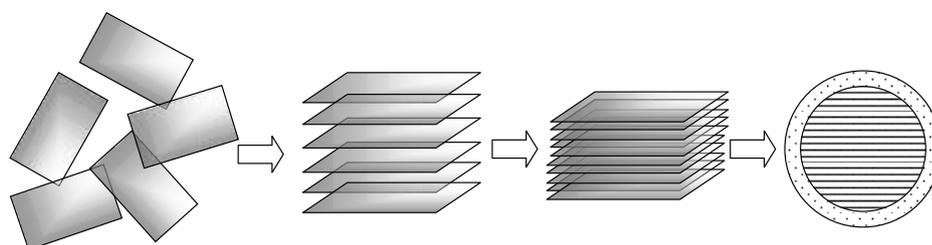


Рис. 2.104. Схема формирования наночастиц $c\text{-}ZrO_2(M_2O_3)$ при дегидратации соосажденных гидроксидов в гидротермальных условиях

Таким образом, рассмотренное в данном разделе формирование наночастиц со строением «кристаллическое ядро - аморфная оболочка» является следствием определенного в разделе 2.1 механизма формирования наночастиц при дегидратации гидроксидов в гидротермальных условиях и резкого изменения пределов растворимости при переходе от квазидвумерного состояния к трехмерным структурам.

2.4. Нанокристаллы на основе сложных оксидов

Одним из наиболее интересных и перспективных классов соединений как с практической, так и с фундаментальной точек зрения являются ферриты. Структурное и химическое многообразие соединений этого класса обуславливает и широкий спектр их возможного применения, например, в качестве носителей информации с высокой плотностью записи, транспортных агентов в магнитофармакологии, а также в магнитной гипертермии при лечении онкологических заболеваний и др. [635–647]. Кроме того, наноразмерные ферриты являются перспективными материалами для производства аналоговых схем [648], сенсоров для определения концентрации различных газообразных веществ, таких как этанол, третиламин [638, 649], углекислый газ [650]. Наноразмерные ферриты находят применение в качестве катализаторов, в частности, при создании катализаторов разложения CO_2 до углерода и кислорода, которые могут быть использованы для борьбы с парниковым эффектом [651].

В связи с этим представляет интерес исследование процессов формирования и свойств ферритов с различной структурой в условиях «мягкой химии».

2.4.1. Соединения со структурой шпинели

Ферриты со структурой шпинели являются магнитожесткими материалами, характеризующимися высокими значениями коэрцитивной силы H_C . Высокая коэрцитивная сила у этих материалов обусловлена малым размером кристаллических зерен и большой магнитной анизотропией. В настоящее время ферриты со структурой шпинели синтезируют, как правило, методом твердофазного синтеза, а композитные материалы получают по керамической технологии, т. е. для достижения мелкокристаллической структуры осуществляют тонкий помол, а спекание проводят при относительно невысоких температурах, чтобы минимизировать рост зерен, который идет вследствие процесса рекристаллизации.

В связи с тем, что мелкокристаллическая структура является одним из важнейших факторов, влияющих на магнитные свойства ферритов со структурой шпинели, представляет интерес исследование процессов формирования такого рода соединений в условиях «мягкой химии». Методы осаждения и дальнейшей термо- или гидротермальной обработки в ряде случаев позволяют получать слабоагломерированные кристаллические наночастицы с достаточно узким распределением по размерам [631, 652–663]. Параметры гидротермальной обработки (температура, продолжительность, химический состав гидротермального флюида) определяются свойствами исходных гидроксидов, в

частности, температурой их дегидратации. Однако в большинстве случаев синтез ферритов со структурой шпинели в гидротермальных условиях осуществляется при температуре 120...250°C, при этом продолжительность изотермической выдержки варьируется от получаса до нескольких суток.

Повысить скорость и эффективность гидротермальной обработки, а также улучшить качество получаемых продуктов позволяют дополнительные физико-химические воздействия на реакционную среду. Одним из таких методов является гидротермально-микроволновой синтез, при котором нагрев гидротермальной среды осуществляется за счет воздействия микроволнового излучения [21, 44, 157–167]. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным гидротермальным синтезом: высокая скорость и низкая инерционность нагрева, однородность нагрева по всему объему, отсутствие контакта нагреваемого тела и нагревателя. Кроме того, в интенсификации процессов определенную роль играют «нетермические» эффекты, причиной которых, например, может быть возникновение некомпенсированных потоков зарядов на границе раздела фаз [167]. Таким образом, скорость реакции дегидратации и кристаллизации может увеличиться в несколько раз. Продолжительность процесса формирования наночастиц ферритов при микроволновом нагреве гидротермальной среды может составлять от нескольких минут до 1-2 часов, в зависимости от температуры синтеза [166, 668–673].

Существенного повышения скорости и эффективности гидротермального синтеза можно ожидать при использовании дополнительной ультразвуковой обработки. Интенсификация процессов в этом случае, по-видимому, возможна за счет разбивания агрегатов частиц гидроксидов с помощью ударной волны и микроструй жидкости при коллапсе, а также за счет формирования зародышеобразующих центров критического размера в кавитационных пузырьках [14; 21, 50, 166, 168, 661, 664–667].

В [14] было показано, что дополнительная ультразвуковая обработка в ходе гидротермального синтеза ферритов оказывает заметное влияние на скорость процесса и магнитные свойства частиц, тогда как размер и морфология наночастиц не изменяются по сравнению с традиционным гидротермальным синтезом.

Несмотря на то, что гидротермальный синтез наноразмерных ферритов с использованием ультразвуковой и микроволновой обработки уже хорошо изучен в большом числе работ, до сих пор отсутствуют систематические исследования совместного влияния двух этих факторов на процессы образования нанокристаллов и размер частиц ферритов.

2.4.1.1. Особенности формирования CoFe_2O_4

Среди ферритов CoFe_2O_4 привлекает внимание большой температурой Кюри, высокой эффективной анизотропией и умеренной намагниченностью насыщения [674]. Феррит кобальта имеет структуру обращенной шпинели с общей формулой AB_2O_4 ($\text{A} = \text{Fe}$ и $\text{B} = \text{Co}, \text{Fe}$), где половина Fe^{3+} занимает октаэдрические позиции, а другая половина Fe^{3+} – тетраэдрические, тогда как все Co^{2+} занимают октаэдрические позиции.

Одной из перспективных областей применения феррита кобальта является медицина [635, 639–643]. Для применения ферритов в биомедицинских целях магнитные наночастицы должны иметь небольшие размеры и узкое распределение по размерам.

Некоторые методы, такие, как метод микроэмульсий [675], метод соосаждения [658], измельчение в шаровой мельнице [659], золь-гель синтез [660], термическое разложение [676], сонохимический синтез [661], были использованы для синтеза магнитных наночастиц. Перечисленные методы синтеза, как правило, позволяют получить лишь достаточно большие наночастицы и/или обладающие широким распределением по размерам. Увеличение размеров частиц при использовании методов, базирующихся на химических или фазовых превращениях, определяется, как правило, их ростом после того, как сформировались зародыши новой фазы.

В связи с этим в работе [32] автором исследовалось влияние химической предыстории, методов и параметров синтеза на кинетику и механизм формирования нанокристаллического феррита кобальта.

Исходные для гидротермальной обработки вещества получали осаждением из водных растворов CoCl_2 и FeCl_3 , концентрацией 0.7 моль/л и 1.4 моль/л соответственно, 2М раствором NaOH ($\text{pH}_{\text{осаждения}}=12$). Затем осадок, представляющий собой, по-видимому, смешанный гидроксид кобальта и железа, промывался дистиллированной водой до отсутствия реакции на хлорид-ион и высушивался. Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют, что полученный образец являлся рентгеноаморфным.

Гидротермальный синтез проводился при температуре 130°C и продолжительности гидротермальной обработки от 1 мин до 45 ч.

Выбор параметров гидротермальной обработки, в частности температуры и давления обработки, обусловлен значением температуры и давления дегидратации гидроксидов железа и кобальта, которая согласно расчетам (см. раздел 2.2.4) и справочным данным [677] находится в области температур около $130\text{...}170^\circ\text{C}$ при значениях давления в области 5 атм. Вместе с тем следует отметить, что температура дегидратации гидроксидов может меняться в зависимости от pH среды (см. раздел 2.2.4).

Гидротермальная среда нагревалась двумя различными способами: микроволновым нагревом непосредственно гидротермального раствора и косвенным нагревом через стенки автоклава, расположенного в печи с резистивными нагревательными элементами. При микроволновом нагреве синтез проводили в тefлоновых автоклавах объемом 100 мл в системе микроволновой пробоподготовки MARS-5 с частотой излучения 2.45 ГГц и скоростью нагрева 10°C/мин. При косвенном нагреве использовались стальные автоклавы с платиновыми тиглями, скорость нагрева составляла около 2°C/мин.

Размер кристаллитов полученных порошков определялся по уширению линий рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера, а также по форме линий рентгеновской дифракции с помощью программы WinFit. Степень превращения аморфного смешанного гидроксида в нанокристаллы феррита кобальта определялась по интегральной интенсивности главного пика CoFe_2O_4 по методу внутреннего стандарта.

Рентгеновские дифрактограммы, результаты количественного рентгенофазового анализа и определения среднего размера кристаллитов полученных образцов представлены на рис. 2.105–2.108. Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 2.105) свидетельствует, что дополнительная ультразвуковая обработка, предшествующая гидротермальному синтезу нанокристаллов, практически не оказывает влияния на скорость фазообразования и фазовый состав образцов, полученных в ходе гидротермальной обработки исходного смешанного гидроксида кобальта и железа при температуре $T=130^\circ\text{C}$, давлении $P=5\text{ атм}$. И в том и другом случае, т.е. при отсутствии и наличии дополнительной ультразвуковой обработки, феррит кобальта CoFe_2O_4 образуется сразу, без образования каких-либо промежуточных соединений, в том числе и без предварительного образования индивидуальных оксидов CoO и Fe_2O_3 .

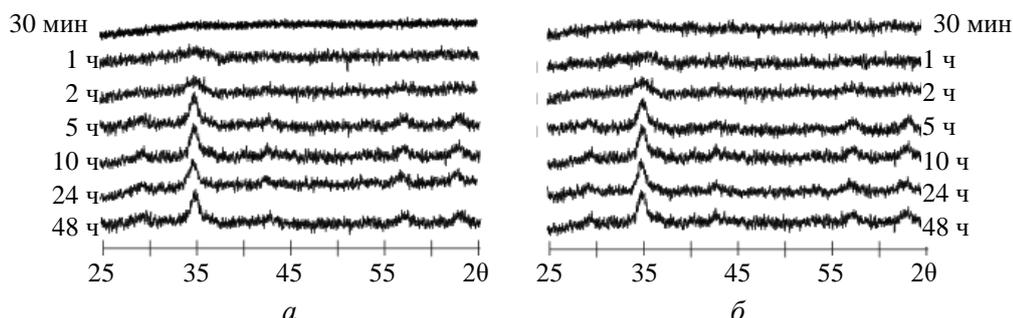


Рис.2.105. Рентгеновские дифрактограммы CoFe_2O_4 , полученного в гидротермальных условиях при $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{ атм}$ с использованием косвенного нагрева;
a – предварительная ультразвуковая обработка отсутствует;
б – предварительная ультразвуковая обработка продолжительностью 3 мин.

На основании данных рентгеновской дифракции, (съемка дифрактограмм для количественного рентгенофазового анализа проводилась с использованием внутреннего стандарта – в качестве эталона использовался Ge; на рис. 2.105 приведены дифрактограммы, снятые без введения эталона, чтобы дать более наглядную картину

фазовых изменений при гидротермальной обработке) были определены зависимости степени превращения (рис. 2.106) и среднего размера кристаллитов (рис. 2.107) от продолжительности изотермической выдержки в случае косвенного нагрева гидротермальной среды. Образцы, обработка которых проводилась в течение 30 мин и 1 ч, практически полностью рентгеноаморфны. Только увеличение продолжительности изотермической выдержки до 2 ч приводит к появлению заметного количества кристаллической фазы, а за 24 ч фазообразование проходит полностью. Для более точного определения времени начала образования кристаллического феррита кобальта проведен дополнительный анализ процессов, протекающих в условиях гидротермальной обработки при косвенном нагреве в течение первых 2 ч обработки (рис. 2.106 – *вложенное изображение*).

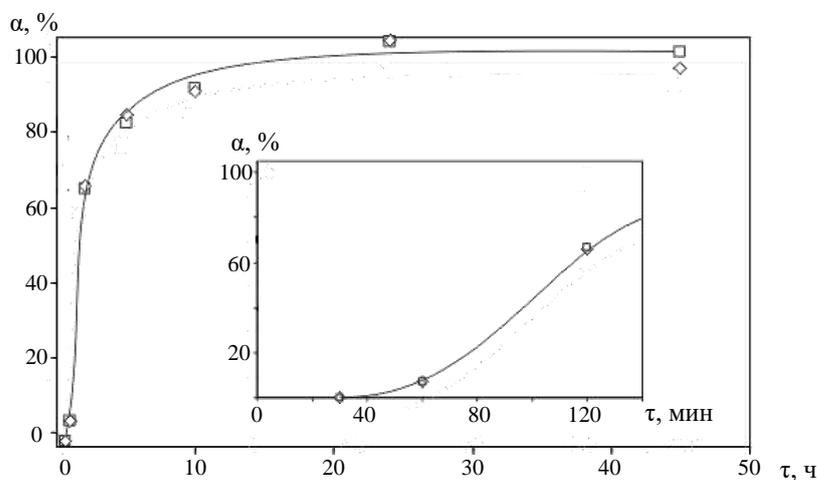


Рис. 2.106 Зависимость степени превращения(α) при образовании CoFe_2O_4 от продолжительности изотермической выдержки при $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{атм}$ в условиях косвенного нагрева:

вложенный рисунок – первые 2 ч гидротермальной обработки;
ромбы – без предварительной ультразвуковой обработки;

квадраты – предварительная ультразвуковая обработка продолжительностью 3м

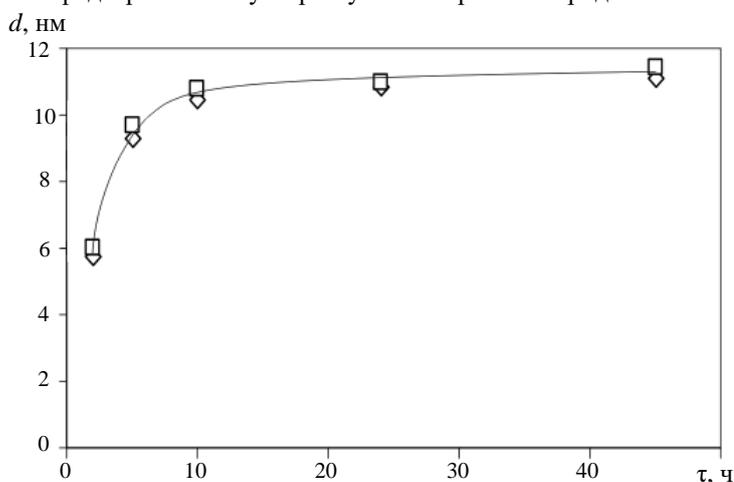


Рис. 2.107. Зависимость среднего размера кристаллитов CoFe_2O_4 от продолжительности изотермической выдержки при $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{атм}$:

ромбы – без предварительной ультразвуковой обработки;

квадраты – предварительная ультразвуковая обработка продолжительностью 3мин

Анализ данных по степени превращения и размерам кристаллитов CoFe_2O_4 , полученных дегидратацией гидроксидов в ходе гидротермальной обработки, показывает, что в этих условиях предварительная ультразвуковая обработка соосажденных гидроксидов практически не влияет на ход формирования нанокристаллов феррита кобальта.

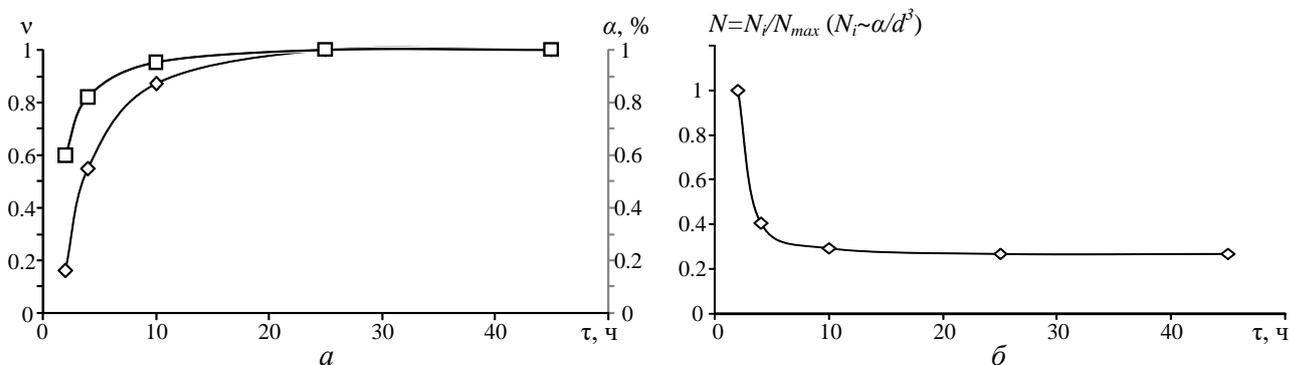


Рис. 2.108 Зависимость изменения относительных значений среднего объема кристаллитов, степени превращения (а) и относительного числа кристаллов (б) CoFe_2O_4 от продолжительности изотермической выдержки при $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{ атм}$ в условиях косвенного нагрева;

Сопоставление хода кривой изменения степени превращения и кривой, отвечающей изменению относительных значений среднего объема кристаллитов (рис. 2.108, а), а также кривой, показывающей зависимость от времени значений, отвечающих относительному числу образовавшихся кристаллитов (рис. 2.108, б), позволяет говорить о том, 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 формирование новых зародышей кристаллического феррита кобальта после пятичасовой обработки в гидротермальных условиях, по-видимому, не происходит. А в промежутке от 2 до 5 ч гидротермальной обработки наблюдается уменьшение числа кристаллитов почти в три раза. 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.

Потенциально, этот процесс может протекать, как в следствии 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 – 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 уверенно 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 смешанном гидроксиде кобальта-железа; 2) на средней стадии зародышеобразования (от 2 до 5 ч гидротермальной обработки при 130°C) происходит увеличение размеров кристаллических наночастиц 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 (продолжительность гидротермальной обработки свыше 5 ч) практически не сопровождается дальнейшим уменьшением числа кристаллитов, рост которых происходит главным образом вследствие переноса вещества от аморфной фазы к кристаллитам.

При микроволновом нагреве гидротермальной среды образование нанокристаллов феррита кобальта (рис. 2.109, 2.110, 2.111) и рост кристаллитов происходят гораздо быстрее, чем при косвенном нагреве (рис. 2.106, 2.107). Максимумы на рентгеновских дифрактограммах, отвечающие CoFe_2O_4 , наблюдаются уже после 1 мин обработки. Завершение процесса образования нанокристаллов феррита кобальта фиксируется после двухчасовой микроволновой обработки в гидротермальных условиях ($T = 130^\circ\text{C}$, $P = 5\text{атм}$).

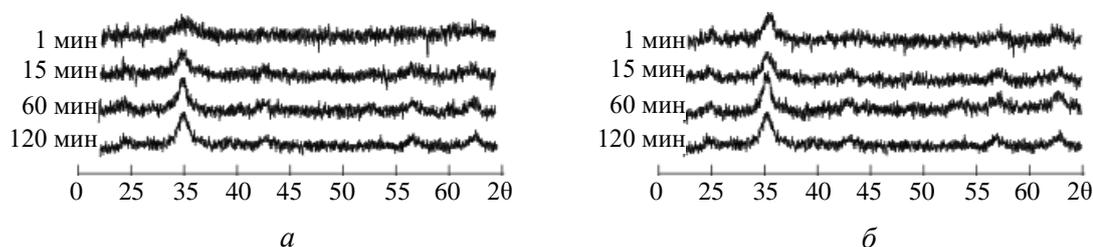


Рис. 2.109. Рентгеновские дифрактограммы CoFe_2O_4 , полученного в гидротермальных условиях при $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{атм}$ с использованием микроволнового нагрева:

a – без предварительной ультразвуковой обработки соосажденных гидроксидов;

б – предварительная ультразвуковая обработка соосажденных гидроксидов продолжительностью 3 мин

Следует отметить, что, в отличие от случая косвенного нагрева гидротермальной среды путем теплопереноса через стенки автоклава, при микроволновом способе нагрева реакционного пространства заметное влияние на скорость процесса образования нанокристаллов феррита кобальта оказывает предварительная ультразвуковая обработка (ср. рис. 2.106, 2.107, 2.110, 2.111), наиболее выражено это проявляется при малой

продолжительности изотермической выдержки. Без предварительной ультразвуковой обработки смешанного гидроксида кобальта-железа степень превращения при образовании нанокристаллического феррита кобальта за 1 мин достигает 40 %, тогда как после ультразвуковой обработки минутный нагрев приводит к формированию около 70 % феррита кобальта.

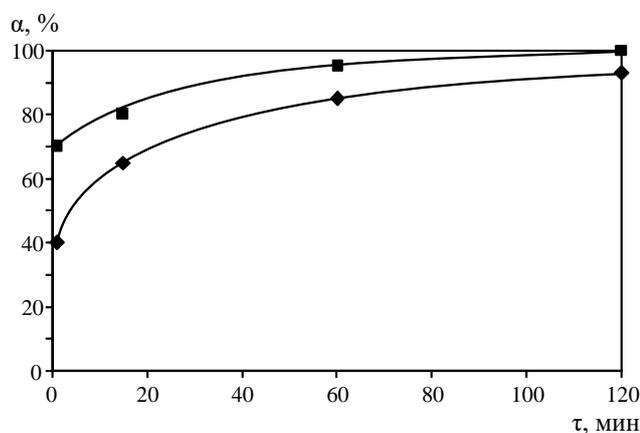


Рис. 2.110. Зависимость степени превращения при образовании нанокристаллического CoFe_2O_4 (α) от продолжительности изотермической выдержки при $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{ атм}$ в условиях микроволнового нагрева:
ромбы – без предварительной ультразвуковой обработки соосажденных гидроксидов;
квадраты – предварительная ультразвуковая обработка соосажденных гидроксидов продолжительностью 3 мин

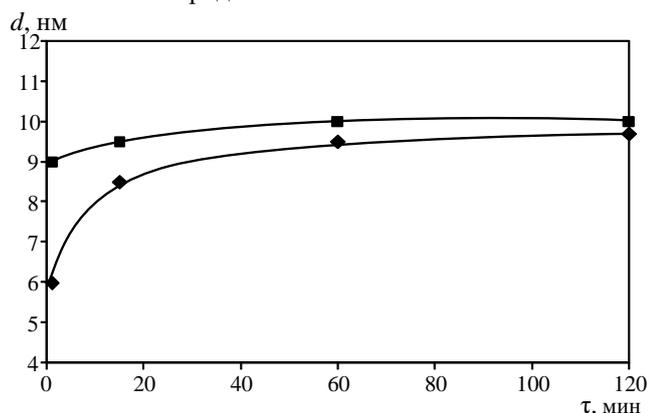


Рис. 2.111. Зависимость среднего размера кристаллитов CoFe_2O_4 от продолжительности изотермической выдержки при $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{ атм}$ в условиях микроволнового нагрева:
ромбы – без предварительной ультразвуковой обработки соосажденных гидроксидов;
квадраты – предварительная ультразвуковая обработка соосажденных гидроксидов продолжительностью 3 мин

Анализ данных представленных на рис. 2.110, 2.111, позволяет заключить, что, как и в случае косвенного (более медленного) нагрева гидротермальной среды, формирование нанокристаллов феррита кобальта из аморфного смешанного гидроксида после быстро протекающей стадии образования кристаллических зародышей CoFe_2O_4 размером 6...9 нм происходит за счет роста кристаллитов феррита кобальта. Особенно хорошо это заметно на рис. 2.112 при сравнении хода кривых, отвечающих зависимости степени превращения от времени и пропорциональных изменению объема кристаллитов со временем гидротермальной обработки.

В отличие от случая косвенного 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), как можно заключить из анализа данных, приведенных на рис. 2.112, в, в пределах погрешности результатов вообще не меняется.

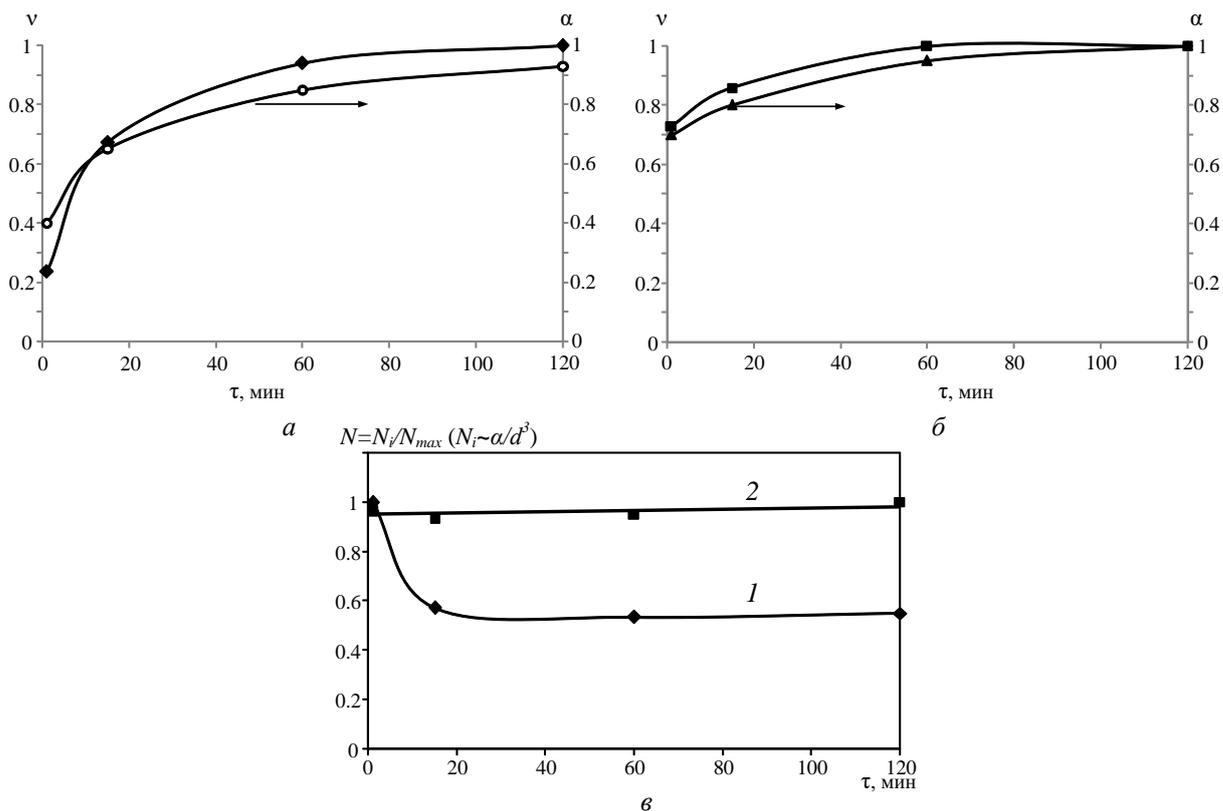


Рис. 2.112. Кинетические кривые изменения объема кристаллитов и степени превращения для случаев гидротермальной обработки при $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{ атм}$ в условиях микроволнового нагрева:

a – без предварительной ультразвуковой обработки соосажденных гидроксидов;

б – после ультразвуковой обработки соосажденных гидроксидов;

в – зависимость относительного числа кристаллов от времени изотермической выдержки

(*1* – без ультразвуковой обработки соосажденных гидроксидов, *2* – предварительная ультразвуковая обработка соосажденных гидроксидов).

Изменение доли образующейся кристаллической фазы со временем в последнем случае в пределах погрешности совпадает с увеличением объема кристаллитов (рис. 2.112, б).

Как можно заключить из анализа результатов, приведенных на рис. 2.112, если 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, то если предварительной ультразвуковой обработки осадка гидроксидов не проводилось, то скорость увеличения объема кристаллитов, особенно в первые 15 мин, существенно

превышает скорость образования оксидной фазы. 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 возможных механизмов. Подверженность в этом случае нанокристаллов CoFe_2O_4 агломерации, по-видимому, связана с тем, что агломераты-предшественники существовали уже на стадии образования осадка смешанного гидроксида кобальта-железа, что и привело к быстрому (в промежутке 1...15 мин гидротермальной обработки) агломерационному 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, предварительно подвергнутого ультразвуковой обработке, процесс 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 агломерацию образующихся при гидротермальной обработке нанокристаллов может наличие агломератов в осадке-предшественнике, так как в случае ультразвуковой обработки происходит процесс дезагломерации частиц гидроксидов, что и приводит к отсутствию при дальнейшей гидротермальной обработке смешанного гидроксида агломерационного 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 – число кристаллитов по экспериментальным данным в пределах погрешности остается на одном уровне, а для случая без предварительной ультразвуковой обработки «слияние» кристаллитов наблюдается (в промежутке 1...15 мин гидротермальной обработки), но выражен этот процесс в значительно меньшей степени, чем в случае гидротермальной обработки при косвенном нагреве автоклава (ср. рис. 2.108, а и 2.112, в).

Для анализа устойчивости эффекта влияния предварительной ультразвуковой обработки на процесс формирования нанокристаллов CoFe_2O_4 образцы подвергались гидротермальной обработке с микроволновым нагревом в течение 1 мин:

- непосредственно после ультразвуковой обработки;
- спустя 2 и 4 ч после ультразвуковой обработки;
- проводилась только ультразвуковая обработка гидроксидов без последующей гидротермальной обработки.

Степень превращения при образовании нанокристаллов CoFe_2O_4 в образце, полученном в гидротермальных условиях (микроволновой нагрев), непосредственно после обработки ультразвуком составляет около 65 %, в то время как «старение» суспензии гидроксида после ультразвуковой обработки в течение 2 и 4 ч (при комнатной температуре) снижает степень превращения до 50 %. Сама по себе ультразвуковая обработка соосажденных гидроксидов кобальта и железа не приводит к образованию нанокристаллов CoFe_2O_4 в образце (рис. 2.113). Но проведение предварительной ультразвуковой обработки соосажденного смешанного гидроксида кобальта-железа явно приводит к увеличению скорости образования CoFe_2O_4 (ср. кривые 2 и 3 на рис. 2.113). Причем для влияния ультразвуковой обработки гидроксидов на процесс их дегидратации с образованием нанокристаллов CoFe_2O_4 при микроволновой гидротермальной обработке характерен эффект старения (ср. кривую 3 с кривыми 4 и 5 на рис. 2.113). Эффект старения наиболее сильно проявляется в первые 2 ч, как можно заключить из анализа данных, приведенных на рис. 2.113.

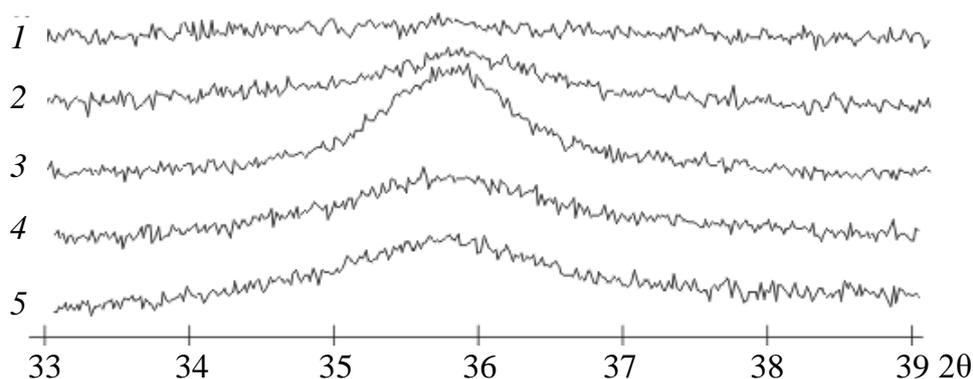


Рис. 2.113. Рентгеновские дифрактограммы образцов в области основной характеристической дифракционной линии CoFe_2O_4 , полученных при следующих условиях:

- 1 – ультразвуковая обработка соосажденных гидроксидов кобальта и железа (III) в течение 3 мин, без гидротермальной обработки;
- 2 – гидротермальная обработка (микроволновой нагрев $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{атм}$) в течение 1 мин, без предварительной ультразвуковой обработки соосажденных гидроксидов кобальта и железа (III);
- 3 – предварительная ультразвуковая обработка соосажденных гидроксидов кобальта и железа (III) в течение 3 мин, затем гидротермальная обработка (микроволновой нагрев $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{атм}$) в течение 1 мин;
- 4 – предварительная ультразвуковая обработка соосажденных гидроксидов кобальта и железа (III) в течение 3 мин, через 2 ч гидротермальная обработка (микроволновой нагрев $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{атм}$) в течение 1 мин;
- 5 – предварительная ультразвуковая обработка соосажденных гидроксидов кобальта и железа (III) в течение 3 мин, через 4 ч гидротермальная обработка (микроволновой нагрев $T = 130^\circ\text{C}$ и $P = 5\text{атм}$) в течение 1 мин

Влияние ультразвуковой обработки водной дисперсии соосажденных гидроксидов кобальта и железа на увеличение степени превращения, по-видимому, связано с образованием зародышеобразующих центров, интенсифицирующих процесс зародышеобразования при формировании нанокристаллов CoFe_2O_4 (см. рис. 2.113, табл. 2.18). Доказательством интенсификации процесса зародышеобразования является тот факт, что увеличение степени превращения в случае гидротермальной обработки соосажденного смешанного гидроксида кобальта-железа в течение 1 мин при этом не сопровождается увеличением размеров кристаллитов образующейся фазы, которые в пределах погрешности остаются на одном уровне значений – около 8 нм (см. табл. 2.18).

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, по-видимому, связано с повторной гидратацией оксигидроксида, являющихся зародышеобразующими центрами для формирования кристаллов CoFe_2O_4 . Результаты раздела 2.2.4 подтверждают возможность реализации как процессов дегидратации вследствие локального разогрева при ультразвуковой обработке, так и процесса гидратации оксигидроксида железа в водной дисперсии при комнатной температуре.

Таблица 2.18

**Влияние времени старения смеси соосажденных гидроксидов
после их ультразвуковой обработки
на степень превращения при формировании кристаллов CoFe_2O_4
и на размер кристаллитов, образующихся в гидротермальных условиях
(микроволновая обработка)**

№	УЗ обработка, мин	ГТ обработка, мин	«Старение», ч	α , %	d , нм
1	3	-	-	0	-
2	-	1	-	40 ± 2	7 ± 2
3	3	1	0	64 ± 2	9 ± 2
4	3	1	2	50 ± 2	6 ± 2
5	3	1	4	49 ± 2	6 ± 2

Сравнение результатов синтеза нанокристаллического феррита кобальта при различных режимах и способах гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов кобальта и железа показывает, что при гидротермальной обработке в условиях

микроволнового нагрева процессы фазообразования и роста кристаллитов происходят значительно быстрее, чем в условиях традиционной гидротермальной обработки в автоклавах, в которых реакционная гидротермальная среда нагревается переносом тепла через массивные стальные стенки автоклава. Так как вследствие тепловой инерции при косвенном режиме нагрева температура в автоклаве может быть, в течение 2-3 часов ниже температуры в печи, как показано в [133, 141], то, анализируя различия в процессах образования нанокристаллов CoFe_2O_4 , можно сделать вывод, что образцы, отвечающие значениям продолжительности термообработки от 30 мин до 2 ч (рис. 2.107), скорее всего, были нагреты до температуры меньшей, чем 130°C (при 2 ч, по-видимому, приближающейся к 130°C). Близкие значения размеров кристаллитов CoFe_2O_4 , образующихся на начальной стадии синтеза, независимо от способа гидротермальной обработки и предыстории реакционной системы, свидетельствуют о том, что на этом этапе фазообразование определяется процессом зародышеобразования. Размер критического зародыша CoFe_2O_4 в рассматриваемых условиях и составляет, по-видимому, около 6...8 нм. Вследствие процесса зародышеобразования синтезируется около половины всего нанокристаллического феррита кобальта. Изменить долю образующихся нанокристаллов CoFe_2O_4 на этой стадии можно, увеличив число зародышеобразующих центров в исходной системе. В частности, это можно сделать путем ультразвуковой обработки исходной дисперсии (табл. 2.18).

В случае косвенного нагрева гидротермальной среды в стальных массивных автоклавах процесс подъема температуры происходит медленно и образовавшиеся при ультразвуковой обработке вследствие частичной дегидратации зародышеобразующие центры в течение длительного времени находятся в P - T -условиях, при которых протекает обратный процесс – гидратация. При дальнейшем повышении температуры гидротермальной среды процесс образования нанокристаллов CoFe_2O_4 стартует уже с исходного состояния, т. е. с состояния, которое потеряло структуру, сформировавшуюся при ультразвуковой обработке. Таким образом, учитывая тот факт, что при косвенном нагреве автоклавов в значительной степени проявляются эффекты тепловой инерции, воздействие ультразвуковой обработки на формирование нанокристаллов CoFe_2O_4 практически отсутствует, т. е. предварительная ультразвуковая обработка исходной реакционной системы при проведении гидротермального синтеза CoFe_2O_4 в данных условиях неэффективна.

На следующих стадиях процесс образования кристаллического CoFe_2O_4 определяется ростом кристаллитов. Рост кристаллитов происходит как вследствие переноса вещества через гидротермальный раствор от аморфной фазы к нанокристаллам

феррита кобальта, так и в ряде случаев за счет процессов, вызывающих «слияние» нескольких кристаллитов в один. Следует отметить, что в случае микроволновой гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов кобальта и железа, подвергнутых предварительной ультразвуковой обработке, процесс «слияния» кристаллитов CoFe_2O_4 не наблюдается. Данный факт связан с дезагломерационным процессом в соосажденных гидроксидах при их ультразвуковой обработке.

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. Увеличение скорости фазообразования может быть связано как с различиями в температурных режимах процессов гидротермальной обработки, так и с «нетермическими» эффектами микроволнового излучения. Интересно заметить, что окончательный размер кристаллитов CoFe_2O_4 , независимо от способа и продолжительности гидротермальной обработки, в рассматриваемых случаях остается приблизительно на одном уровне и составляет около 10...11 нм (см. рис. 2.107, 2.110).

Объяснением этого факта является то, что независимо от способа синтеза при фазообразовании CoFe_2O_4 разложением смешанных гидроксидов в гидротермальных условиях ($T = 130^\circ\text{C}$, $P = 5$ атм) 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 нанокристаллов, образовавшихся на начальной стадии вследствие массопереноса через гидротермальный раствор от исходного вещества к продукту реакции. Тем самым объем 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, отвечающих 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 (см. раздел 2.2.4). Следует отметить, что наличие небольшого числа кристаллитов CoFe_2O_4 при температурах, которые, по-видимому, в действительности существенно ниже 130°C (соответствующие 30 мин и 1 ч на рис. 2.106), позволяет рассчитывать на

возможность формирования наночастиц феррита кобальта и при более низких температурах.

Одной из возможностей понижения температуры образования предзародышевых центров, а также и предельной температуры зародышеобразования при формировании CoFe_2O_4 из соосажденных гидроксидов является понижение температуры их дегидратации. Как было показано в разделе 2.2.4, температура дегидратации зависит от pH среды. Поэтому, изменяя pH осаждения гидроксидов (или pH среды после процесса осаждения гидроксидов), можно ожидать увеличения числа зародышеобразующих центров в системе, а следовательно, и увеличения доли продукта, формирующегося в результате процесса зародышеобразования. Повышения однородности смешения компонентов в реакционной системе можно добиться повышением скорости осаждения гидроксидов, что будет в значительной степени предотвращать сегрегацию компонентов при их соосаждении.

Для того чтобы создать условия образования нанокристаллов CoFe_2O_4 , в наибольшей степени отвечающие описанным выше, формирование феррита кобальта проводилось по микрореакторной технологии (схема соответствующей установки и условия процесса приведены на рис. 2.114). При столкновении струй (10) образуется тонкая пленка (11), в которой происходит быстрое и эффективное перемешивание, способствующее гомогенизации растворов контактирующих реагентов и, как следствие, зародышеобразованию наноразмерных частиц.

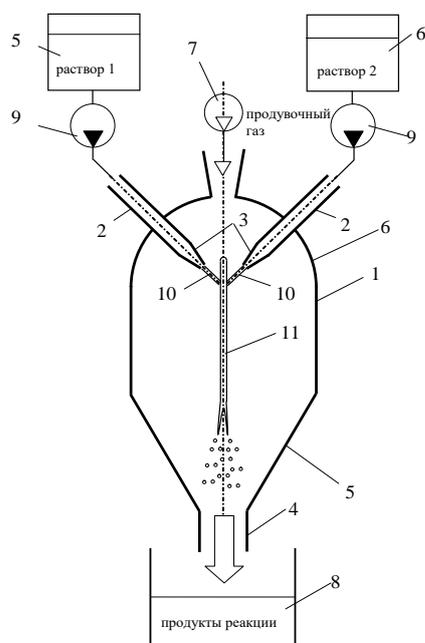


Рис. 2.114. Схема микрореакторной установки для синтеза нанокристаллического феррита кобальта:

1 – цилиндрический корпус; 2 – патрубки; 3 – сопла для подачи исходных компонентов;

4 – патрубок для отвода продуктов; 5, 6 – емкости для растворов; 7 – нагнетатель газа;

8 – емкость для сбора продуктов реакции; 9 – насосы; 10 – струи;

11 – жидкостная пленка в свободном объеме

Более подробно установка и процесс синтеза нанокристаллов в ней описаны в патенте на изобретение № 2625981 от 16.09.16 (опубликован 20.07.2017 Бюл. № 20) [678]. В результате микрореакторного синтеза нанокристаллического CoFe_2O_4 был получен порошок, представляющий собой по данным рентгеновской дифракции (рис. 2.115) нанокристаллический феррит кобальта с размером кристаллитов около 8 нм.

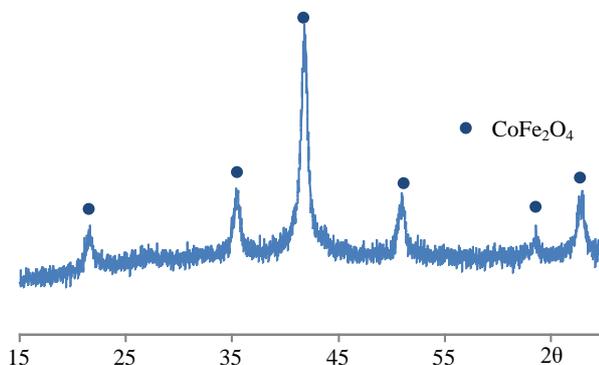


Рис. 2.115. Рентгеновская дифрактограмма образца феррита кобальта, полученного в микрореакторе

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, моноразмерным.

2.4.1.2. Особенности формирования MgFe_2O_4

Значительный интерес представляет анализ условий и механизма формирования нанокристаллических порошков на основе железо-магниевого шпинели [679–691].

Синтез наночастиц MgFe_2O_4 осуществляли гидротермальной обработкой соосажденных гидроксидов магния и железа по методике, описанной в [685]. Соосаждение гидроксидов проводили из смеси растворов нитратов соответствующих металлов раствором гидроксида аммония при $\text{pH} = 12$. Соосажденные гидроксиды промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 60°C . Гидротермальную обработку соосажденных гидроксидов проводили при различных температурах от 140 до 450°C и при давлении около 50 МПа в течение 4 ч в водной среде.

Количественный анализ элементного состава образцов проводили методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-570 с использованием микрозондовой приставки Bruker Quantax 200. Предел

уверенного определения элементов данным методом варьируется от 0.1 масс. % для легких элементов до 0.3 масс. % для тяжелых.

Состав исследуемой композиции после процедуры гидротермальной обработки по данным РСМА в пересчете на отношение Mg:Fe составлял $0.75(\pm 0.01):1$, что соответствовало в пределах погрешности метода номинальному соотношению катионов, взятому для синтеза. Примесных катионов в образцах методом РСМА не обнаружено.

Рентгенфазовый анализ соосажденных магния и железа показал присутствие широких слабо выраженных пиков, отвечающих Mg-Fe-слоистому двойному гидроксиду с гидроталькитовой (бруситоподобной) структурой, и наличие рентгеноаморфной фазы [685].

Состав Mg-Fe-слоистого двойного гидроксида, как показано в работах [692, 693], можно записать в виде $[Mg_{1-x}Fe^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ (где A^{n-} – межслоевой анион, мольная доля железа в соединении обычно варьируется в диапазоне $0.2 \leq x \leq 0.33$). Рентгеноаморфная фаза, как показано в [685], состоит преимущественно из FeOOH.

Гидротермальная обработка при 200°C, как показано в [685], приводит к появлению на дифрактограмме наряду с пиками Mg-Fe слоистого двойного гидроксида пиков, отвечающих α -Fe₂O₃. Размер кристаллитов α -Fe₂O₃ составляет ~17 нм.

Гидротермальная обработка при 300...400°C, как показано в [685], приводит к разложению Mg-Fe-слоистого двойного гидроксида и образованию гидроксида магния со структурой брусита и увеличению содержания в системе α -Fe₂O₃.

Следует отметить, что в работе [694] при термообработке на воздухе Mg-Fe-слоистого двойного гидроксида при температуре 350°C наблюдалось сильное разупорядочение, а при 400°C – разрушение Mg-Fe-слоистого двойного гидроксида с образованием нанокристаллов оксида магния с размером кристаллитов около 3 нм и появлением небольшого количества плохо окристаллизованной фазы на основе α -Fe₂O₃. В отличие от результатов работы [694] при гидротермальной обработке разложение Mg-Fe-слоистого двойного гидроксида происходит при температурах приблизительно на 200°C ниже и приводит к образованию гидроксида магния и резкому увеличению доли фазы α -Fe₂O₃ с размером кристаллитов ~17 нм [685]. С повышением температуры гидротермальной обработки от 300 до 400°C наблюдается относительное увеличение доли α -Fe₂O₃ в системе с размерами кристаллитов оксида железа 20...35 нм, что связано с повышением интенсивности процессов дегидратации аморфного FeOOH и кристаллизации α -Fe₂O₃ с ростом температуры.

Гидротермальная обработка соосажденных гидроксидов при 450°C приводит к качественному изменению фазового состояния системы: резко уменьшается доля фазы со

структурой брусита и практически полностью исчезают пики, отвечающие $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом появляются пики, соответствующие шпинельной фазе с размером кристаллитов ~ 42 нм [685].

Исследование методом мёссбауэровской спектроскопии образца, полученного соосаждением компонентов, показало, что железо находится в двух неэквивалентных магнитонеупорядоченных состояниях – дублет с изомерным сдвигом $\delta = 0.350$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta = 0.543$ мм/с, соответствующий слоистому двойному гидроксиду [694], и дублет с изомерным сдвигом, близким по значениям параметров к гидроксиду железа, но имеющим большую величину квадрупольного расщепления ($\delta = 0.348$ мм/с, $\Delta = 1.002$ мм/с), который можно отнести к гидроксиду железа, в котором часть железа замещена магнием [685]. Мёссбауровские спектры образцов после гидротермальной обработки при температурах (300, 350, 400, 450°C) показывают, что все железосодержащие фазы переходят в магнитоупорядоченное состояние, о чем свидетельствует исчезновение из спектров немагнитных дублетов и появление секстетов (рис. 2.116). В зависимости от температуры гидротермальной обработки происходит перераспределение атомов железа между различными магнитоупорядоченными фазами.

Так, в образце после гидротермальной обработки при 300°C параметры секстетов близки к параметрам $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет 1, табл. 2.19) и оксиду железа со шпинельной структурой – $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет 2, табл. 2.19). При увеличении температуры до 350°C происходит перераспределение железа между этими двумя фазами в сторону увеличения содержания фазы со структурой шпинели ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). После гидротермальной обработки при 400°C появляется третий секстет, показывающий, что начинает формироваться нестехиометрическая железосодержащая фаза со структурой шпинели. Дальнейшее увеличение температуры приводит к росту содержания этой фазы и уменьшению доли $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Сравнение процессов фазообразования при дегидратации соосажденных гидроксидов в гидротермальных условиях, подробно рассмотренных в системе $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [685] и в системе $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [673], показывает значительные различия в характере и скорости протекающих в этих системах процессов. Определяющей весь дальнейший ход фазообразования разницей между этими системами, по-видимому, является образование Mg-Fe -слоистого двойного гидроксида на стадии соосаждения гидроксидов в системе $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ и отсутствие даже следов Co-Fe -слоистого двойного гидроксида при соосаждении гидроксидов в системе $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. По этой причине при дегидратации в гидротермальных условиях в системе $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ наблюдалось образование соединения CoFe_2O_4 со структурой шпинели с размерами кристаллитов около 10 нм без формирования каких-либо промежуточных фаз (см. 2.4.1.1 и [21, 673]).

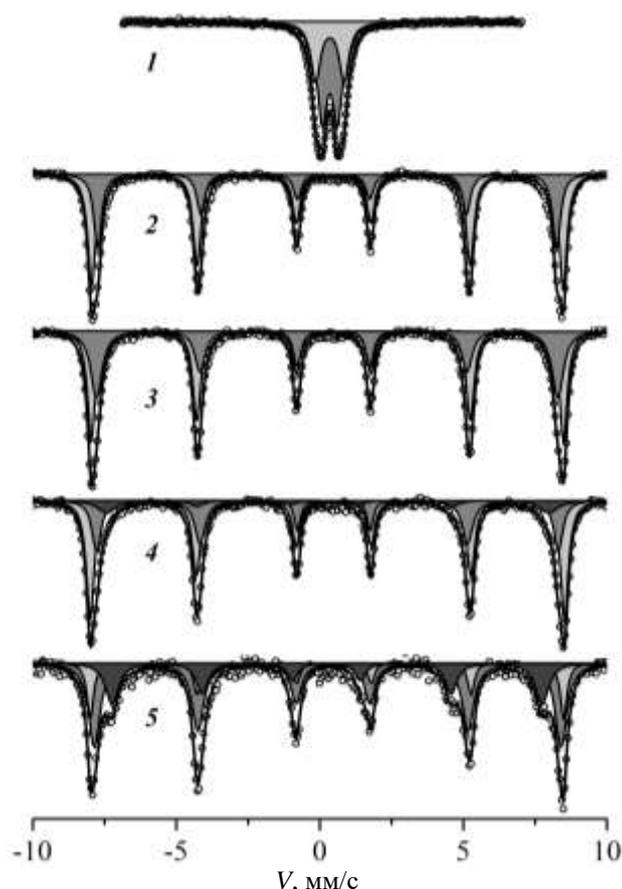


Рис.2.116. Мёссбауэровские спектры образцов:
1 - соосажденные гидроксиды; 2-5 – после гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов (давление 50 МПа, продолжительность 4 ч, температура: 2 – 300°C, 3 – 350°C, 4– 400°C, 5– 450°C)

Таблица 2.19

Параметры мессбауэровских спектров образцов
(погрешность определения для $I_s \pm 0.002$ мм/с; $Q_s \pm 0.005$ мм/с; $H_{eff} \pm 0.1$ Т)

Температура синтеза образцов, °С	Разложение мёссбауэровского спектра	Изомерный сдвиг* (I_s), мм/с	Квадрупольное расщепление* (Q_s), мм/с	Эффективное магнитное поле на ядре (H_{eff}), Т	Относительная площадь пика (S), %	Фазовое состояние
Разложение из смеси растворов солей						
pH=12	Дублет 1	0.350	0.543	-	63	Mg-Fe СДГ
	Дублет 2	0.348	1.002		37	(Fe _x Mg _{1-x}) ООН
Гидротермальная обработка осадка (P = 50 МПа)						
T=300°C	Секстет 1	0.370	0.215	51.0	64	α -Fe ₂ O ₃
	Секстет 2	0.367	0.225	49.6	36	γ -Fe ₂ O ₃
T=350°C	Секстет 1	0.370	0.212	51.086	56	α -Fe ₂ O ₃
	Секстет 2	0.364	0.223	49.902	44	γ -Fe ₂ O ₃
T=400°C	Секстет 1	0.370	0.218	51.310	56	α -Fe ₂ O ₃
	Секстет 2	0.375	0.222	49.963	33	γ -Fe ₂ O ₃
	Секстет 3	0.221	-0.110	47.825	11	** γ -Fe ₂ O ₃
T=450°C	Секстет 1	0.371	0.244	51.226	18	α -Fe ₂ O ₃
	Секстет 2	0.365	0.186	50.500	55	γ -Fe ₂ O ₃
	Секстет 3	0.244	-0.013	46.519	27	** γ -Fe ₂ O ₃

Примечания:

* – погрешность определения для $I_s \pm 0.002$ мм/с; $Q_s \pm 0.005$ мм/с; $H_{eff} \pm 0.1$ Т

** γ -Fe₂O₃ – нестехиометрическая железосодержащая фаза со структурой шпинели

Образование на стадии сосаждения гидроксидов в системе $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ при соотношении катионов $\text{Mg:Fe} = 0.75:1$ соединения $[\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x^{3+}(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($0.2 \leq x \leq 0.33$) со слоистой структурой приводит к пространственному обособлению компонентов, обогащенных магнием и железом. Это в свою очередь определяет механизм формирования фазы MgFe_2O_4 со структурой шпинели через образование ряда промежуточных соединений. Схемы превращений, показывающие последовательность процессов фазообразования в зависимости от температуры обработки в рассматриваемой системе в сравнении с фазообразованием в аналогичных, случаях представлены на рис. 2.117.

Сравнение схем фазообразования при гидротермальной обработке сосажденных гидроксидов магния и железа и сосажденных гидроксидов кобальта и железа (рис. 2.117) позволяет заключить, что более длительный процесс гидротермального синтеза MgFe_2O_4 по сравнению с CoFe_2O_4 определяется пространственным обособлением компонентов в системе $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ еще на стадии сосаждения гидроксидов вследствие образования Mg-Fe-слоистого двойного гидроксида и аморфного FeOOH . Дальнейшее разложение Mg-Fe-слоистого двойного гидроксида приводит к еще большему пространственному разделению компонентов вследствие образования гидроксида магния и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В отличие от данного случая, в системе $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ при сосаждении гидроксидов, как было показано в [21, 673], формируется предшественник, структурно близкий к шпинельной фазе, и при гидротермальной обработке уже при 130°C без образования каких-либо промежуточных фаз формируется нанокристаллический CoFe_2O_4 .

Анализ процессов формирования MgFe_2O_4 при термообработке сосажденных гидроксидов на воздухе [694] и в гидротермальных условиях [685], представленных в схематическом виде на рис. 2.117, показывает, что общим для фазообразования в этих случаях является формирование еще на стадии сосаждения гидроксидов соединения на основе Mg-Fe-слоистого двойного гидроксида. Вместе с тем, несмотря на идентичность исходного состояния, трансформации при гидротермальной обработке и при термообработке на воздухе в одних и тех же температурных диапазонах различаются. Это связано, с одной стороны, с более высокими скоростями превращений в гидротермальных условиях, а с другой – с понижением температуры дегидратации гидроксида магния при термообработке на воздухе (рис. 2.117).

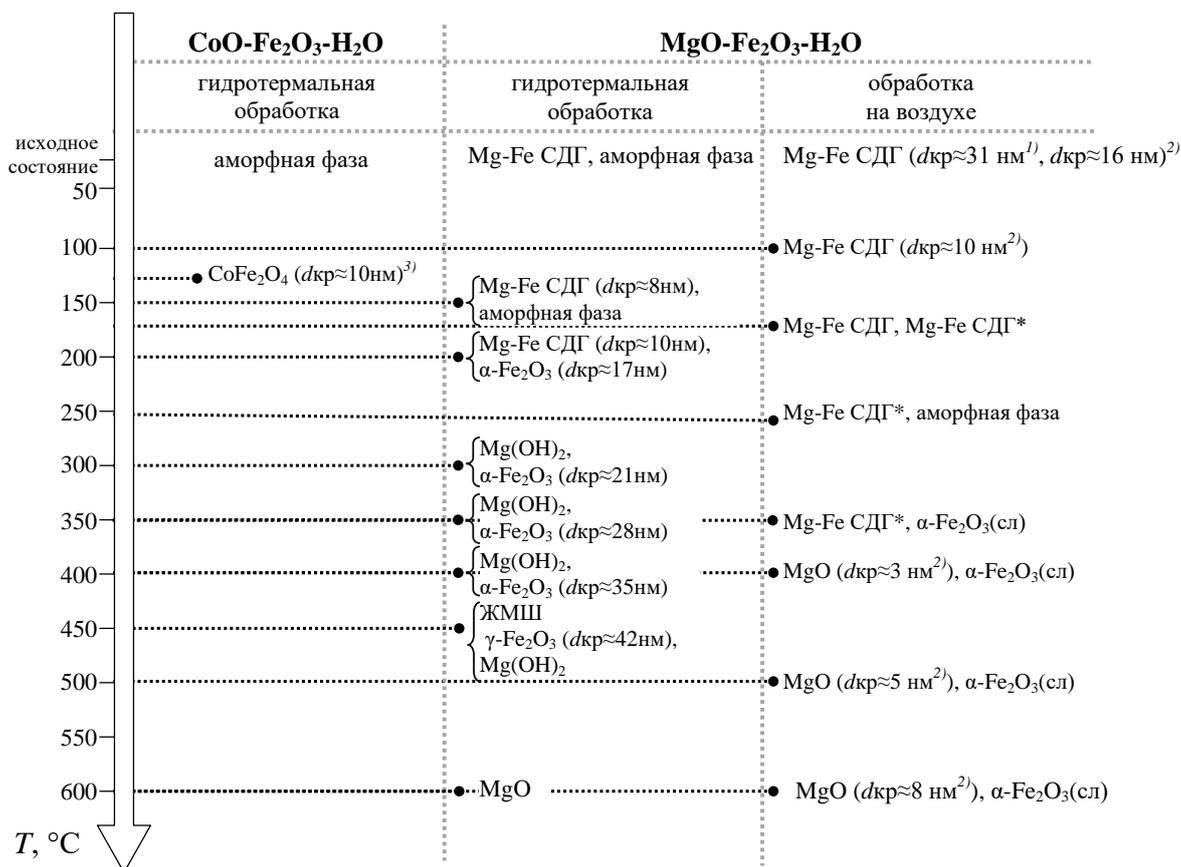


Рис. 2.117. Схема фазовых превращений в системе MgO-Fe₂O₃-H₂O, предложенная в [685]
¹⁾ – данные работы [694]; ²⁾ – расчеты автора по дифрактограммам из работы [694];
³⁾ – данные работы [673].

Обозначения: СДГ – слоистый двойной гидроксид; СДГ* – слоистый двойной гидроксид с разупорядоченной структурой; ЖМШ – железомagneзиевая шпинель

Таким образом, основными причинами усложнения процесса образования наночастиц на основе магний-железистой шпинели при дегидратации соосажденных гидроксидов являются отсутствие структурной преемственности между исходным состоянием реакционной системы (смеси соосажденных гидроксидов) и конечным продуктом, а также пространственное обособление компонентов при термообработке соосажденных гидроксидов магния и железа.

2.4.2. Соединения со структурой перовскита

Из обширного класса ферритов большое внимание привлекают соединения с перовскитоподобной структурой с общей формулой $RFeO_3$ – ортоферриты редкоземельных (R) элементов. Интерес к этим соединениям в основном обусловлен их уникальными магнитными свойствами. Имея ромбическую структуру, редкоземельные ортоферриты $RFeO_3$ являются потенциально перспективными материалами для элементов памяти логических устройств в вычислительной технике, катализаторов, катодов топливных элементов, датчиков, оптических систем, магнитооптических датчиков магнитного поля, записи информации и систем хранения данных и других приложений [695–705]. В последние годы редкоземельные ортоферриты $RFeO_3$ попали в область активно развивающегося направления научных работ – синтеза и исследования структуры и свойств мультиферроиков как материалов проявляющих сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства [706–716].

2.4.2.1. Особенности формирования $YFeO_3$

Одним из таких соединений является ортоферрит иттрия ($YFeO_3$). Востребованность $YFeO_3$ в большой степени определяется его магнитными, магнитооптическими, оптическими, электрофизическими свойствами [635, 644, 646, 653–656, 710–714, 716–718]. Значительный интерес материалы на основе $YFeO_3$ могут представлять и в качестве катализаторов [719, 720].

Ортоферрит иттрия имеет искаженную перовскитоподобную структуру с ромбической ячейкой. Искажение идеальной структуры перовскита связано в основном с положением ионов Y^{3+} , в то время как ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом окружении. Следует отметить, что $YFeO_3$ также может кристаллизоваться и в виде метастабильной фазы гексагональной сингонии с пространственной группой $R\bar{6}3/mmc$ [697, 721].

Исследование системы Fe_2O_3 - Y_2O_3 - H_2O - Na_2CO_3 [722, 723] показало, что $YFeO_3$ может при высокой температуре распадаться на термодинамически стабильные Fe_3O_4 или $Y_3Fe_5O_{12}$, что делает синтез $YFeO_3$ со структурой перовскита достаточно сложной задачей.

Для получения нанокристаллов $YFeO_3$ активно используются такие методы, как золь-гель синтез [724], соосаждение из растворов [631, 652–656, 725–728], методы сжигания [55, 58, 697, 729] или синтез в гидротермальных условиях, в том числе с последующим высокотемпературным обжигом [31, 710, 711, 730, 731]. Следует отметить, что для получения однофазного продукта большинство из указанных методов «мягкой химии» требует дополнительной высокотемпературной обработки при температуре около $900^\circ C$.

Несмотря на многостадийность процесса получения нанокристаллов $YFeO_3$, перспективным направлением получения ферритов считается использование методов, базирующихся на применении на одной из стадий синтеза соосаждения компонентов из водных растворов солей. Полученные таким способом материалы характеризуются, как правило, высокой химической и фазовой однородностью, а также возможностью получения продуктов в виде нанопорошков. При этом размер и форма наночастиц в значительной степени могут зависеть как от химического состава исходных материалов и условий их осаждения, так и от способа и режимов дальнейшей обработки полученного осадка. В свою очередь размерные параметры наночастиц определяют их магнитные свойства, каталитическую активность и другие свойства, важные для практического применения материалов на их основе [732–735].

В качестве исходных веществ в работе использовали эквимольную смесь водных растворов хлоридов иттрия (хч) и железа (III) (хч). Соосаждение компонентов проводилось 12 М раствором гидроксида аммония.

В связи с тем, что частицы порошкообразного продукта, получаемого с использованием метода соосаждения, как правило, сильно агломерированы, что может существенно влиять на свойства материала [757, 736], необходимо изучение зависимости морфологии, размеров и агломерированности нанокристаллов $YFeO_3$ от условий соосаждения. Для этого использовались следующие процедуры синтеза, описанные в работе [655]:

I. К водному раствору аммиака (0.5 масс. %) при комнатной температуре медленно прибавляли при перемешивании водный раствор, содержащий 0.5 М YCl_3 и $FeCl_3$. Перед соосаждением в раствор солей добавляли поверхностно-активное вещество – олеиновую кислоту. Выбор в качестве поверхностно-активного вещества олеиновой кислоты обусловлен тем, что это одна из самых слабых карбоновых кислот и практически не влияет на pH среды.

II. Соосаждение вели так же, как в эксперименте I, предварительно эквимольную смесь растворов YCl_3 и $FeCl_3$ кипятили в течение 3–5 мин. При этом раствор приобретал красно-коричневый цвет, который не изменялся при охлаждении. Перед соосаждением поверхностно-активное вещество не добавляли.

III. Соосаждение так же, как и в предыдущих случаях, проводилось из эквимольной смеси водных растворов хлоридов иттрия и железа (III) водным раствором аммиака, но, в отличие от экспериментов I и II, процесс осуществляли при температуре около $0^\circ C$ (на ледяной бане).

Полученный во всех трех синтетических процедурах осадок промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы.

Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных описанными выше способами, показали, что они являются рентгеноаморфными.

Далее образцы, полученные по алгоритмам II и III подвергались термообработке при температуре 650°C в течение 1.5 ч. Анализ рентгеновских дифрактограмм, представленных на рис. 2.118, свидетельствует, что после термообработки порошка, полученного осаждением из кипящего раствора, на рентгеновской дифрактограмме фиксируются пики, отвечающие соединению $YFeO_3$ (рис. 2.118, *a*), тогда как на дифрактограмме порошков, синтезированных путем осаждения на ледяной бане, наблюдаются рентгеновские максимумы, соответствующие кристаллам $Y_3Fe_5O_{12}$ (рис. 2.118, *б*).

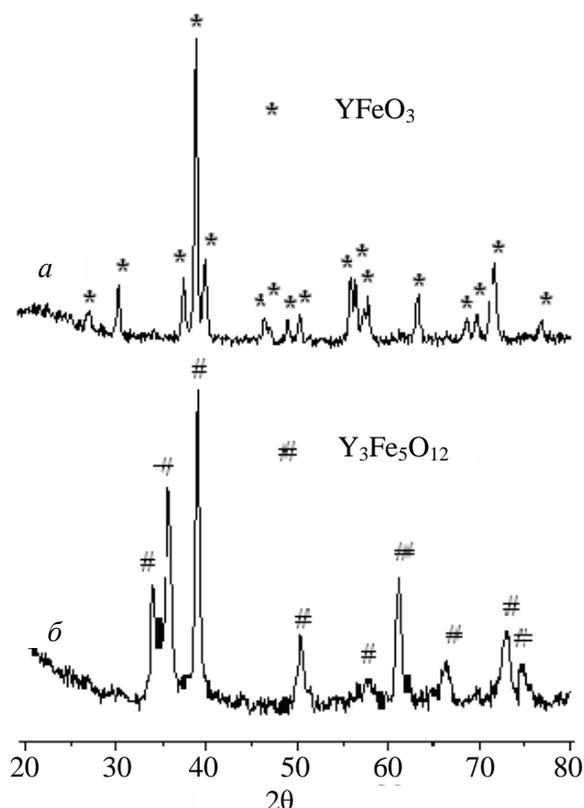


Рис.2.118. Рентгеновские дифрактограммы образцов после термообработки при 650°C в течение 1.5ч:
a – осаждение в условиях процедуры II; *б* – осаждение в условиях процедуры III

Указанные различия между образцами, по-видимому, свидетельствуют о различном состоянии исходного рентгеноаморфного осадка, образующегося при соосаждении гидроксидов иттрия и железа при различных условиях.

В первом случае, по-видимому, в ходе термообработки раствора и последующего соосаждения формируются кластеры со структурой, подобной структуре феррита иттрия,

и являющиеся зародышеобразующими центрами, что позволяет объяснить и довольно высокую скорость образования $YFeO_3$ при дегидратации [125, 133, 311, 141, 355, 356].

При соосаждении компонентов при пониженной температуре ($\sim 0^\circ C$) из-за увеличения различия в скоростях гидролиза хлоридов иттрия и железа с понижением температуры увеличивается вероятность сегрегации осаждающихся гидроксидов иттрия и железа. Это в свою очередь приводит к тому, что при термообработке смеси пространственно разделенных гидроксидов иттрия и железа при $650^\circ C$ в течение 1.5 ч. формируется соединение со структурой граната – $Fe_5Y_3O_{12}$ (рис. 2.118, б), что, по-видимому, связано с кинетической затрудненностью твердофазного синтеза ортоферрита иттрия из образующихся при дегидратации оксидов железа (III) и иттрия, по сравнению с твердофазной реакцией образования из этих оксидов соединения со структурой граната $Y_3Fe_5O_{12}$, что отмечалось еще в работе [510].

Повышение температуры обжига смеси гидроксидов иттрия и железа до $750^\circ C$ приводит к образованию ортоферрита иттрия независимо от способа осаждения гидроксидов (рис. 2.119). Этот факт объясняется тем, что с повышением температуры скорость твердофазного взаимодействия компонентов увеличивается, и различия в синтетической предыстории реагентов уже не оказывают большого влияния на скорость образования $YFeO_3$.

Следует отметить, что различия в способе соосаждения гидроксидов железа (III) и иттрия сказываются и на морфологии образующихся продуктов (рис. 2.120). При совместном гидролизе хлоридов иттрия и железа (III) в кипящей воде с добавлением к полученному коллоидному раствору водного раствора аммиака размер агломератов оказывался меньше, чем при соосаждении гидроксидов при температуре $\sim 0^\circ C$. На микрофотографии образцов осадка, полученных в эксперименте II (рис. 2.120, а), видно, что в этом случае характерным является образование частиц сферической формы со слабо выраженной огранкой, размер которых составляет 30...40 нм, и остается еще незначительное количество вещества в аморфном состоянии. Порошки, полученные при соосаждении при $\sim 0^\circ C$, в основном находятся в аморфном состоянии (см. рис. 2.120, б). На поверхности аморфной фазы обнаруживается небольшое количество наночастиц с размером до 10 нм.

Изучение морфологии наночастиц $YFeO_3$ и их агломератов, образующихся при обжиге соосажденных гидроксидов методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показало, что наночастицы, полученные с использованием соосаждения по способу I, представляют собой однородные по морфологии и размерам агломераты. Их частицы по форме близки сферической, и после обжига при $750^\circ C$ в

течение 30 мин размер частиц не превышает 80...120 нм. Наночастицы, полученные с использованием соосаждения гидроксидов при $\sim 0^\circ\text{C}$ (процедура III), после термообработки при тех же условиях представляют собой большие цилиндрические агломераты, состоящие из кристаллитов. Длина агломератов достигает 200...300 нм и более. Данные электронной микроскопии показали, что при синтезе ортоферрита иттрия в соответствии с процедурами II и III после обжига при 750°C сформировавшиеся агломераты состоят из нанокристаллов размером до 30...40 нм.

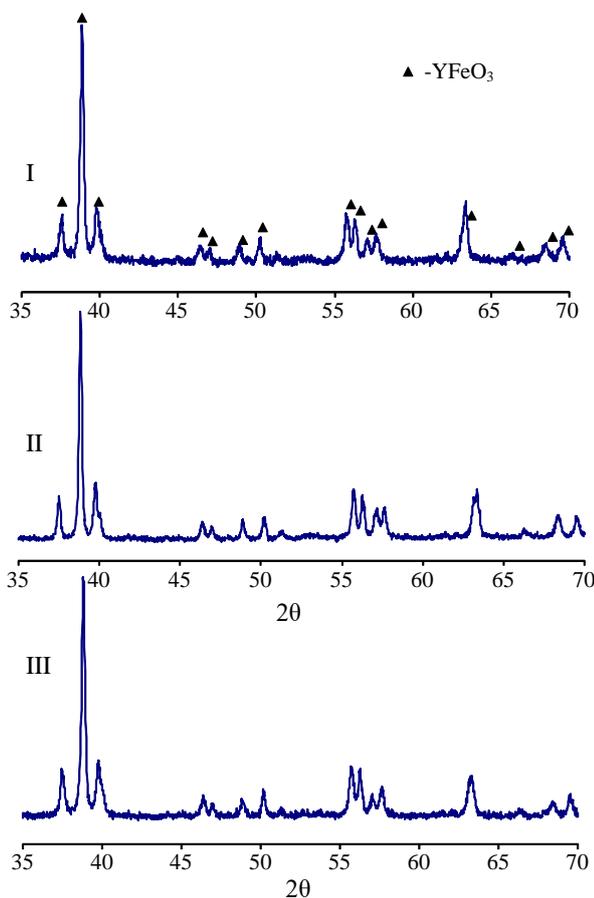


Рис. 2.119. Рентгеновские дифрактограммы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) образцов YFeO_3 , синтезированных методом соосаждения с последующей термообработкой при температуре 750°C в течение 30 мин. Дифрактограммы соответствуют нумерации процедур синтеза

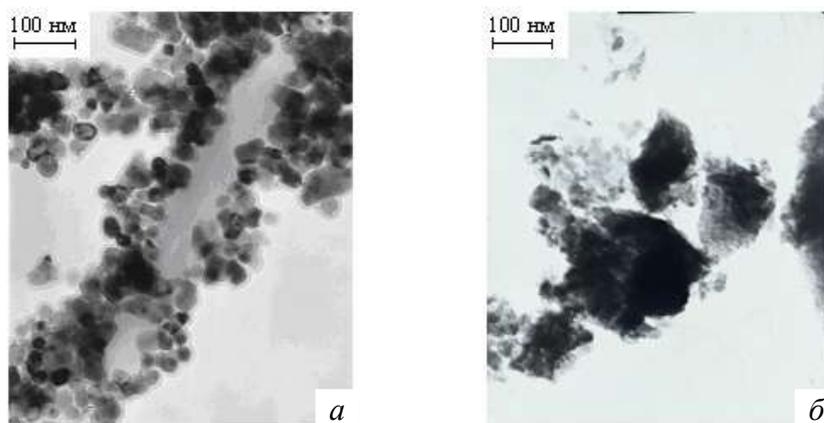


Рис. 2.120. Микрофотографии образцов после термообработки при 650°C в течение 1.5 ч: *a* – соосаждение из кипящего раствора; *б* – осаждение при $\sim 0^\circ\text{C}$

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. Размеры агломератов, состоящих из этих частиц, варьируются, в основном, в диапазоне 100...200 нм (рис. 2.121 – I, II). Вместе с тем в случае использования метода соосаждения при $\sim 0^{\circ}\text{C}$ (образцы III) формируются частицы, значительно отличающиеся от описанных выше по форме и размерам (рис. 2.121 – III). Эти частицы, как правило, имеют форму вытянутых параллелепипедов, длина которых может достигать 500 нм и более, а толщина составляет около 100 нм (рис. 2.121 – III, б).

Помимо описанного метода синтеза YFeO_3 , представляет интерес исследование процесса образования YFeO_3 в гидротермальных условиях. Следует отметить, что, несмотря на преимущества данного метода при получении наночастиц различного химического состава, сведения о его использовании при получении YFeO_3 достаточно ограничены [31, 710, 711, 729, 730]. Гидротермальная обработка реакционной композиции проводилась как в дистиллированной воде, так и в различных водных растворах. Например, в работах [710, 711] авторы для снижения температуры синтеза использовали в качестве такого раствора концентрированный раствор КОН. Это позволило получить как кристаллы ортоферрита иттрия [711], так и ортоферриты ряда редкоземельных элементов [710], однако размер полученных частиц составлял десятки микрометров. Это обусловлено тем, что присутствие в гидротермальной среде концентрированного раствора КОН приводит к частичному растворению исходных гидроксидов, и образование ортоферритов редкоземельных элементов осуществляется путем перекристаллизации вещества через гидротермальный раствор, что приводит к быстрому росту частиц.

Еще один вариант использования гидротермального синтеза описан, например, в работе [730]. В этом случае гидротермальная обработка была использована лишь на стадии подготовки прекурсора. В гидротермальных условиях при $T = 200^{\circ}\text{C}$ в [730] проведен гидролиз смеси нитратов иттрия и железа. Полученное рентгеноаморфное вещество термообработывали на воздухе при температурах 400...1000 $^{\circ}\text{C}$. При этом образование наночастиц ортоферрита иттрия с размером около 100 нм наблюдалось при температуре 800 $^{\circ}\text{C}$, которая соответствует уровню температуры формирования YFeO_3 в случае термообработки совместно осажденных гидроксидов.

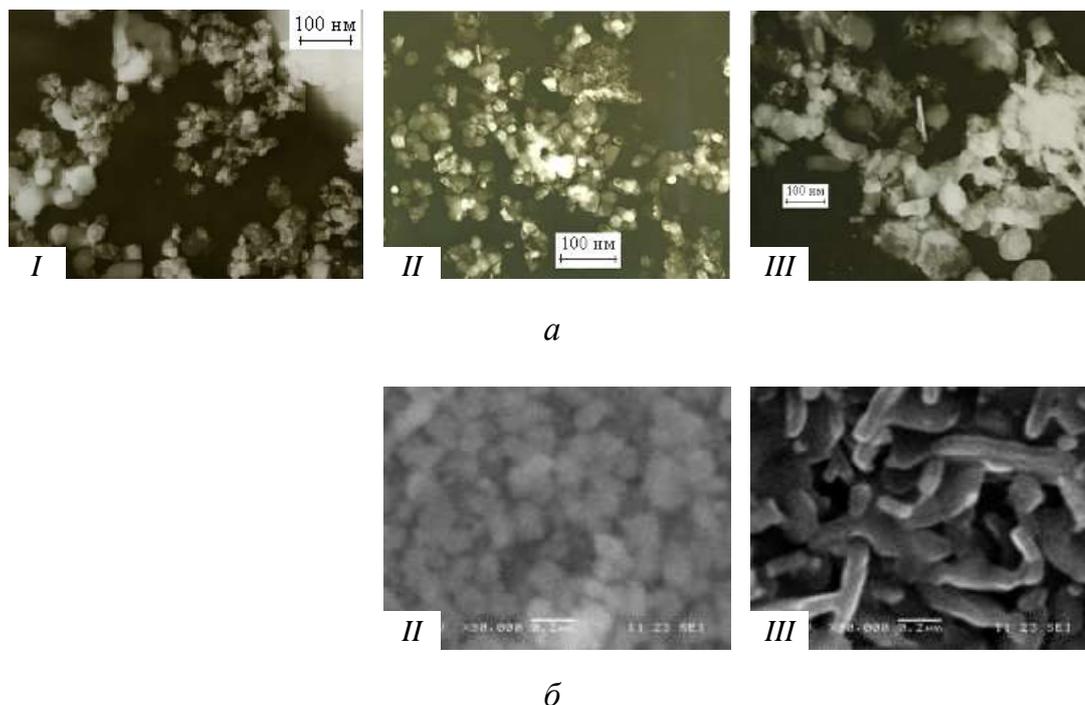


Рис. 2.121. Микрофотографии порошков $YFeO_3$, полученные с помощью:
a – просвечивающей электронной микроскопии; *б* – сканирующей электронной микроскопии
I – экспериментальная процедура I, *II* – экспериментальная процедура II,
III – экспериментальная процедура III

В связи с ограниченностью информации о синтезе нанокристаллического $YFeO_3$ в гидротермальных условиях проведено систематическое исследование влияния параметров гидротермальной обработки на процесс дегидратации соосажденных гидроксидов иттрия и железа и на формирование нанокристаллов ортоферрита иттрия [31]. В качестве исходной композиции использовали совместно осажденные гидроксиды иттрия и железа. При этом использовали метод обратного соосаждения путем приливания по каплям при непрерывном перемешивании смеси растворов $Fe(NO_3)_3(Ч)$ и $Y(NO_3)_3(Ч)$ в 1 М раствор $NaOH(Ч)$. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и высушивали при $70^\circ C$.

Гидротермальную обработку проводили в соответствии с методикой, описанной в [728], в диапазоне температур $200...400^\circ C$, при давлении 50 МПа и продолжительности изотермической выдержки 3 ч. В качестве гидротермальной среды использовалась дистиллированная вода.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, гидроксиды металлов, полученные в ходе соосаждения, являются рентгеноаморфными. Результаты элементного анализа показали, что соотношение Fe:Y составляет 50.4:49.6 мол. %. Это соотношение с точностью ошибки метода определения элементного состава соответствует заданному при синтезе составу.

Гидротермальная обработка исходных гидроксидов при температуре $200^\circ C$ приводит к тому, что на рентгеновских дифрактограммах (рис. 2.122) появляются максимумы, отвечающие лишь оксигидриду железа $FeOOH$ (гётит). При повышении

температуры обработки до 250°C наблюдается уменьшение интенсивности максимумов FeOОН и появление на рентгенограмме пиков, отвечающих α -Fe₂O₃ (структура гематита), гидрокарбонату иттрия Y₂(ОН)₄CO₃ и ортоферриту иттрия YFeO₃. Дальнейшее повышение температуры гидротермального синтеза (до 350°C) приводит к исчезновению пиков гётита и увеличению интенсивности максимумов YFeO₃, интенсивность пиков, отвечающих оксиду железа (III) и гидрокарбонату иттрия, практически не изменяется.

Присутствие гидрокарбоната иттрия, по-видимому, обусловлено высокой реакционной способностью свежесозданного гидроксида иттрия, приводящей к его активному взаимодействию с углекислым газом воздуха [738, 739].

Наличие рефлексов оксигидроксида железа (III) при температуре стабильного существования Fe₂O₃ (см. раздел 2.2.4) может быть результатом процесса обратной гидратации оксида железа (III) при охлаждении автоклава из-за инерционности этого процесса. По-видимому, прямого участия кристаллический FeO(ОН), а после его дегидратации и α -Fe₂O₃, в формировании ортоферрита иттрия в рассмотренном диапазоне параметров синтеза не принимает.

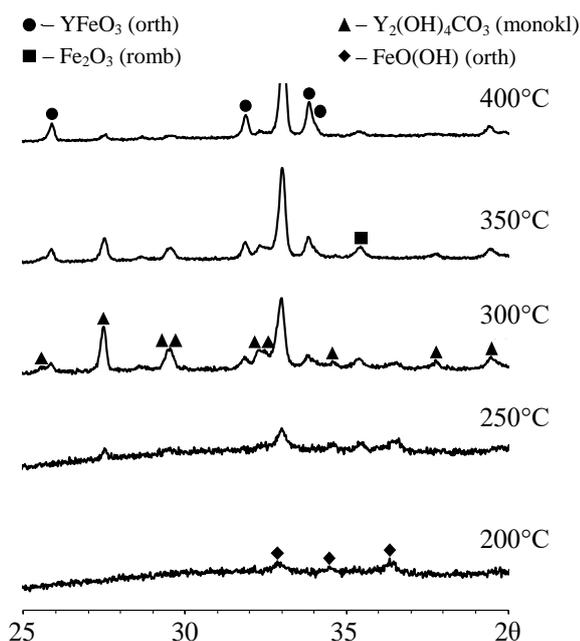


Рис. 2.122. Рентгеновские дифрактограммы образцов после гидротермальной обработки ($\text{CuK}\alpha$ -излучение)

Результаты количественного рентгеновского анализа представлены на рис. 2.123. При этом содержание FeOОН и Fe₂O₃ в связи с описанной выше причиной представлено суммарной кривой в пересчете на FeO_{1.5}. Содержание Y₂(ОН)₄CO₃ (указанное на рис. 2.123) в пересчете на число молей YO_{1.5}, начиная с температуры гидротермальной обработки, равной 300°C, и при более высоких температурах соответствует содержанию в системе оксида железа (FeO_{1.5}).

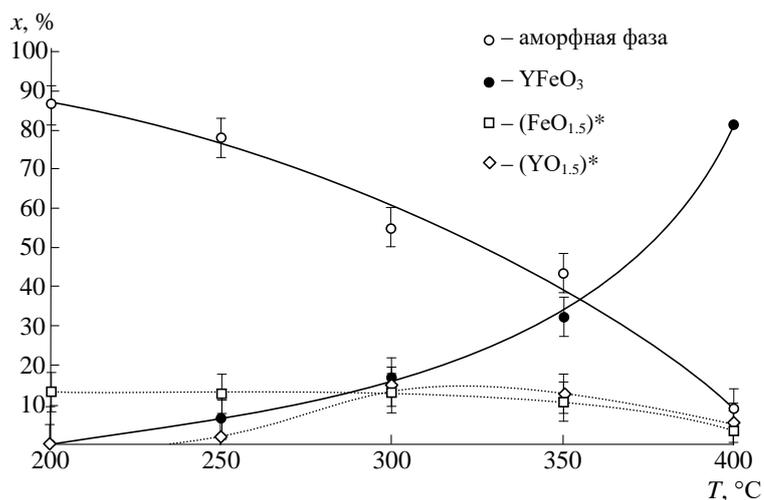


Рис. 2.123 Зависимость мольной доли продуктов гидротермального синтеза от температуры изотермической выдержки

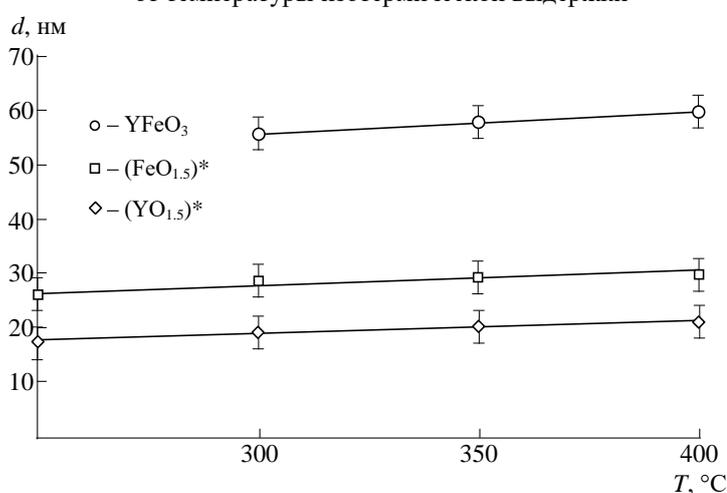
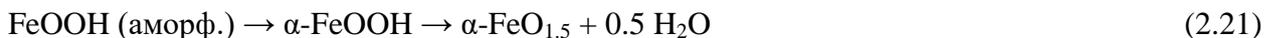


Рис. 2.124. Зависимость среднего размера кристаллитов продуктов гидротермального синтеза от температуры изотермической выдержки

Это свидетельствует о том, что формирование $YFeO_3$ происходит прежде всего из рентгеноаморфной реакционной смеси (рис. 2.123). После образования нанокристаллов $FeO(OH)$ и их трансформации $\alpha-FeO(OH) \rightarrow \alpha-FeO_{1.5} + 0.5H_2O$ образовавшиеся кристаллы в рассматриваемых условиях синтеза менее реакционноспособны. Это проявляется в том, что доля не прореагировавших с образованием $YFeO_3$ нанокристаллов $FeO(OH)$ ($\alpha-FeO_{1.5}$) слабо меняется с температурой гидротермального синтеза (рис. 2.123). Следует отметить, что средние размеры нанокристаллов $\alpha-FeO_{1.5}$ и $FeO(OH)$ (в пересчете на объем $FeO_{1.5}$) имеют близкие значения. Причем эти размеры практически не зависят от температуры гидротермальной обработки (рис. 2.124). Полученные результаты позволяют заключить, что после образования из аморфных предшественников кристаллитов $FeO(OH)$ их трансформация в $\alpha-FeO_{1.5}$ при дегидратации происходит без дробления кристаллита и без переноса массы от одного кристаллита к другому. По-видимому, нельзя ожидать какого-либо значительного переноса вещества при формировании кристаллитов $FeO(OH)$ из аморфных предшественников при рассматриваемых температурах. Полученные

экспериментальные результаты позволяют предложить схему фазообразования в рассматриваемой системе, представленную на рис. 2.125.

Таким образом, формирование кристаллов по схеме:



и, потенциально, по схеме



по-видимому, связано с тем, что на начальном этапе вследствие пространственной сегрегации железо- и иттрийсодержащих компонентов в процессе соосаждения реакционная композиция частично состояла из аморфных кластеров реагентов, в окружении которых присутствовали кластеры того же вида (рис. 2.125).

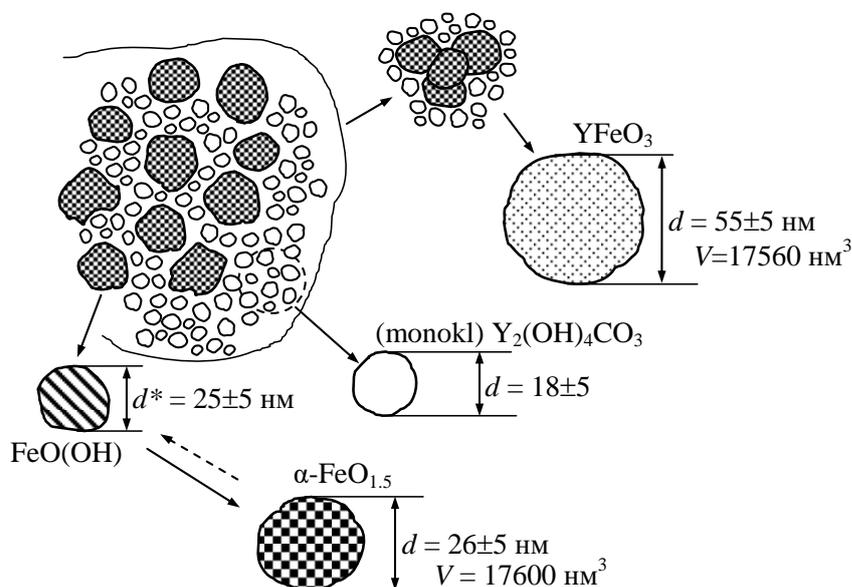
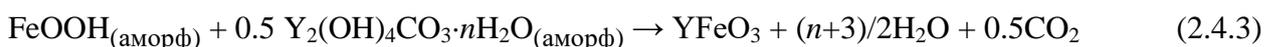


Рис. 2.125. Схема механизма образования наночастиц YFeO_3

Невозможность протекания реакции образования YFeO_3 между такими кластерами из-за пространственной разделенности приводила к тому, что они формировали нанокристаллы на основе простых гидроксидов и оксидов. Размер образовавшихся кристаллитов на основе железосодержащих фаз (рис. 2.124) позволяет представить и размер исходных аморфных кластеров, который не может существенно отличаться от размеров кристаллитов. В том случае, когда аморфные кластеры разного состава соприкасались друг с другом, они взаимодействовали с образованием наночастиц ортоферрита иттрия:



Сравнение размеров кристаллитов образовавшегося в результате реакции YFeO_3 с размерами кристаллитов фаз на основе железосодержащего компонента (рис. 2.124, рис. 2.125) позволяет сделать вывод, что во взаимодействии участвуют четыре кластера $\text{FeO}(\text{OH})$ образуя, по-видимому, тетраэдрический комплекс, окруженный аморфными кластерами иттрийсодержащего компонента.

Описанный механизм формирования $YFeO_3$ при гидротермальной обработке соосажденных железо- 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°C. Причем при 400°C для этого достаточно 3 ч изотермической выдержки.

2.4.2.2. Особенности формирования $LaFeO_3$

Наряду с изучением влияния способа получения и параметров обработки на структуру, морфологию и размер частиц ортоферрита иттрия, аналогичное исследование было проведено в системе $La_2O_3-Fe_2O_3$ [657].

$LaFeO_3$ получали дегидратацией совместно осажденных гидроксидов лантана и железа, причем использовали различные варианты процесса соосаждения гидроксидов лантана и железа и анализировали влияние способа соосаждения на образующиеся наночастицы $LaFeO_3$ [71, 657].

При синтезе нанопорошков $LaFeO_3$ в качестве исходных веществ использовали водный раствор аммиака (квалификация чда.) и эквимольные смеси водных растворов хлоридов лантана (хч) и железа (III) (хч). Растворы хлоридов смешивали непосредственно перед осаждением. Соосаждение вели по следующим схемам:

I. К водному раствору аммиака (0.5 %) добавляли при перемешивании водный раствор, содержащий 0.5 М $LaCl_3$ и $FeCl_3$. Соосажденные гидроксиды перемешивали в течение 25...30 мин, после чего осадки фильтровали, промывали до отрицательной реакции на Cl^- (тест на $AgNO_3$) и высушивали при комнатной температуре до постоянной массы.

II. Соосаждение вели так же, как в варианте I, только предварительно эквимольную смесь растворов $LaCl_3$ и $FeCl_3$ кипятили в течение 2-3 мин. При этом раствор приобретал красно-коричневый цвет, сохранявшийся при охлаждении. Промывание и сушку образцов проводили в соответствии с процедурой, описанной выше.

III. Образцы готовились по схеме, аналогичной варианту I, с тем отличием, что перед соосаждением в раствор солей добавляли поверхностно-активное вещество (олеиновую кислоту).

Данные рентгеновской дифракции веществ, полученных описанными выше методами (рис. 2.126 *a*), показали, что независимо от способа получения они являются рентгеноаморфными.

Результаты комплексного термического анализа этих веществ приведены на рис. 2.127. Сравнение термограмм образцов показывает, что их поведение при нагревании сильно различается в зависимости от использованной схемы соосаждения гидроксидов лантана и железа (III). Указанные различия проявляются как в характере кривых ДСК и ТГ, так и в интенсивности, положении и виде масс-спектрометрических пиков, характеризующих состав газовой фазы над образцами при термической обработке в синхронном термоанализаторе (STA 429CD (NETZSCH), совмещенном с масс-спектрометром QMS 403C. Термический анализ проводили в среде аргона. Скорость нагрева составляла 10°C/мин). Прежде всего следует отметить, что если потеря массы образцов, полученных по схеме I и II, составляла около 23 масс. %, то у образца, полученного по схеме III, отвечающего осаждению гидроксидов в присутствии олеиновой кислоты, – 65 масс. %.

Подобное различие может быть объяснено взаимодействием осадка гидроксидов лантана и железа с олеиновой кислотой с образованием относительно устойчивых поверхностных соединений, что не позволило отмыть образец многократным промыванием дистиллированной водой. Следует отметить, что наличие поверхностно-активного вещества в образце, полученном по схеме III, подтверждается также данными масс-спектрометрии, показывающими присутствие в спектре органических радикалов, в частности C_2H_3 (рис. 2.127, *b*). Другой особенностью образца, полученного по схеме III, является выделение заметного количества хлора, начинающееся в той же температурной области, в которой в газовой фазе фиксируются компоненты органического соединения. По-видимому, это связано со сложностью отмывания ионов Cl^- в тех случаях, когда поверхность осадка гидроксидов блокируется поверхностно-активным веществом, а разложение олеиновой кислоты при нагревании снимает препятствие для выделения хлора, локализованного на поверхности гидроксидов в виде ионов Cl^- , замещающих гидроксильные группы.

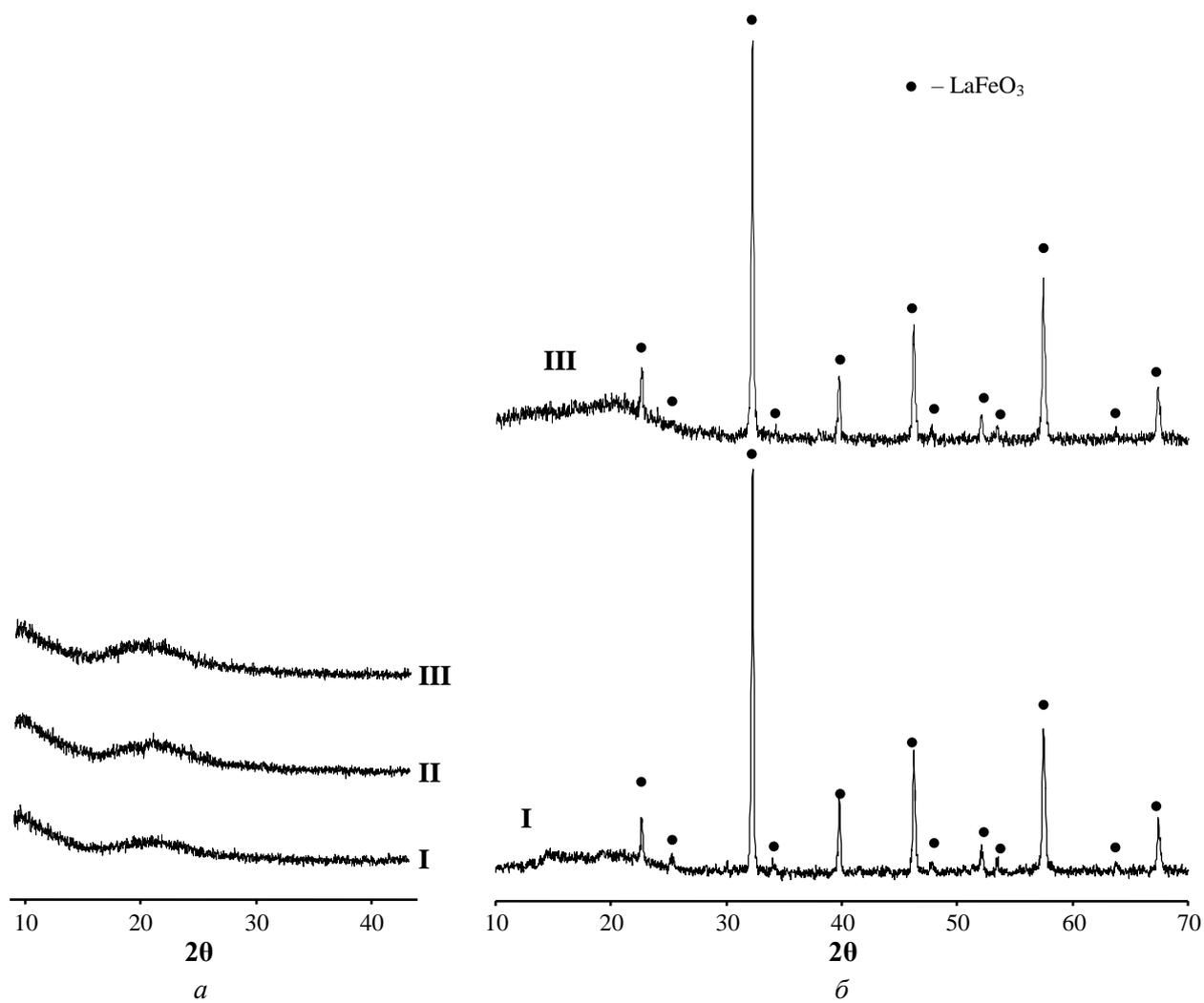


Рис. 2.126. Рентгеновские дифрактограмм образцов, полученных по схемам I-III:
a – до термообработки; *б* – после термообработки

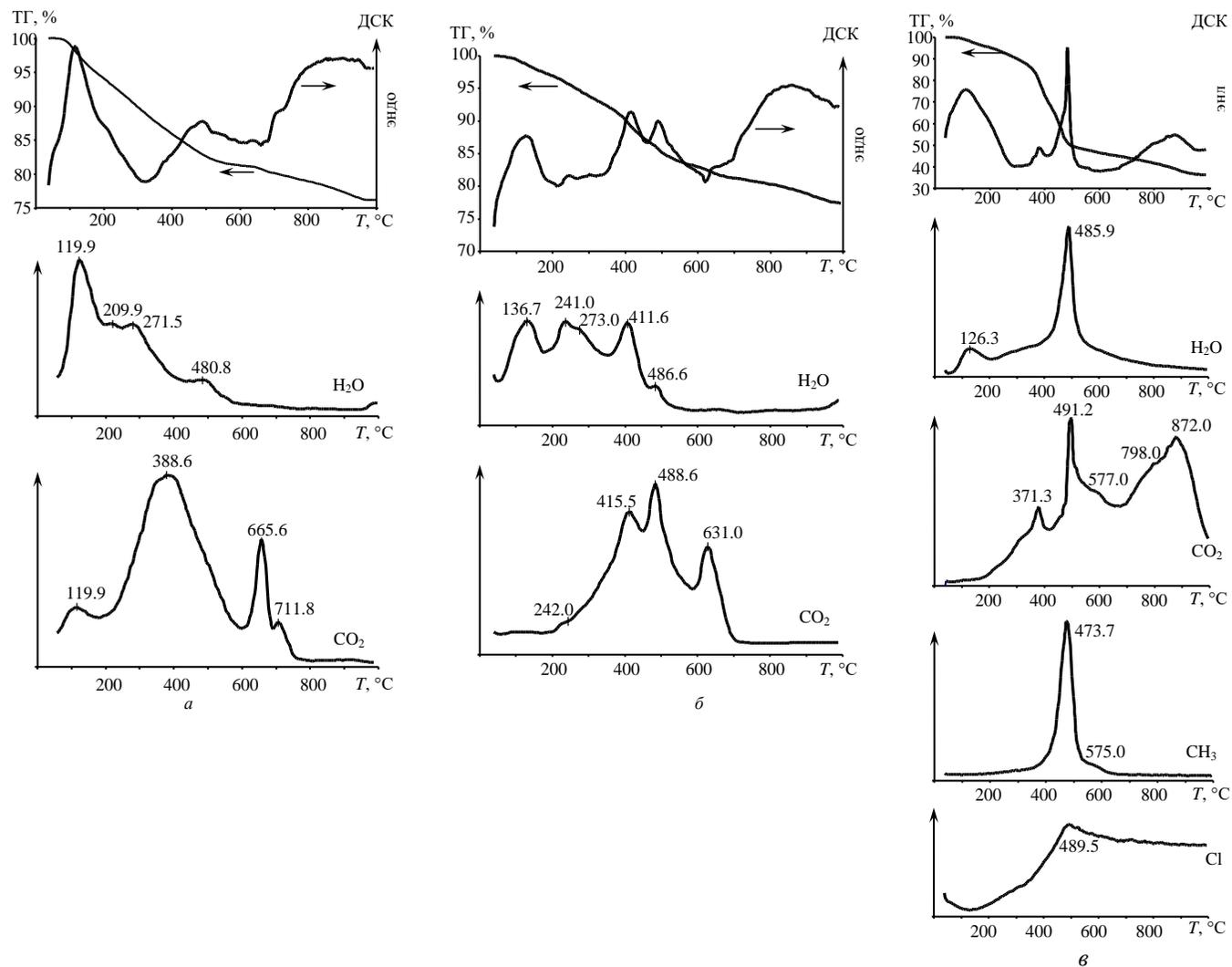


Рис. 2.127. Результаты комплексного термического анализа образцов, синтезированных по схемам: *a* – I; *б* – II; *в* – III (Кривые ДСК, ТГ и масс-спектрометрические кривые выделения H₂O, CO₂, Cl.)

Для всех образцов характерно выделение воды (в основном до 500...600°C) и углекислого газа, протекающее для образца, полученного по схеме I, до температуры 750°C, по схеме II – до 700°C и по схеме III – до температуры около 950°C. Все перечисленные процессы протекают с эндотермическими эффектами, характерными для десорбции, испарения, реакций дегидратации и декарбонизации [740]. Отсутствие на термограммах экзотермических эффектов, характерных для кристаллизации наночастиц, по-видимому, связано с тем, что этот процесс по температурному диапазону накладывается на указанные выше более значительные по величине эндотермические процессы разложения, т. е. кристаллизация происходит без какой-либо выраженной стадии формирования смеси аморфных оксидов лантана и железа, которая характерна, например, для образования нанокристаллов на основе ZrO_2 [141, 355–357, 380]. Отметим, что выделение CO_2 в рассматриваемых образцах, по-видимому, связано с тем, что вследствие растворения в щелочных растворах присутствующего в воздухе углекислого газа при соосаждении образуются не только гидроксиды, но и карбонаты или гидрокарбонаты. Подобное поведение, как указывалось в [741], характерно для систем $Ln_2O_3-H_2O-CO_2$ даже при очень малых парциальных давлениях CO_2 в атмосфере. При этом, как указывается в работе [742], при температурах выше 90°C в растворе образуется монооксокарбонат лантана ($La_2O(CO_3)_2 \cdot 1.4H_2O$), а при комнатной температуре можно ожидать образование двойного карбоната лантана и карбоната лантана типа лантанита ($La_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$).

Термические различия в предыстории образцов, синтезированных по схемам I и II, по-видимому, и привели к соответствующим различиям в химическом составе этих образцов, отразившемся на характере кривых комплексного термического анализа (рис. 2.127, а, б). Следует отметить, что наблюдающееся одновременное выделение H_2O и CO_2 при некоторых температурах, наиболее отчетливо проявляющееся в образце, полученном по схеме II (рис. 2.127, б), по-видимому, связано с присутствием в нем гидрокарбонатов ($La_2(CO_3)_x(OH)_{2-x} \cdot nH_2O$), образующихся обычно в процессе гидролиза при промывании карбонатов лантана водой [741], разложение которых и приводит к выделению одновременно CO_2 и H_2O [743].

Общей тенденцией для всех образцов является выделение CO_2 при более высоких температурах, чем H_2O , свидетельствующее о более сильном характере связи $La-CO_3$, чем $La-OH$. Учитывая, что в гидрокарбонатах, как указывалось в [741], связь OH^- -групп более сильная, чем в $La(OH)_3$ или в $LaOОН$, а связь CO_3^{2-} -групп более слабая, чем в среднем карбонате лантана, и принимая во внимание возможное присутствие в образцах набора соединений от гидроксидов до гидрокарбонатов и карбонатов, можно объяснить наличие

широкого набора масс-спектрометрических линий и соответствующих термических эффектов на кривых комплексного термического анализа (рис. 2.127). Отметим, что при этом окончание выделения CO_2 , фиксирующееся на термограммах (рис. 2.127) хорошо коррелирует с литературными данными для различных карбонатов лантана [741].

В соответствии с данными термического анализа, для синтеза ортоферрита лантана из образцов, полученных соосаждением по схемам I-III, термообработку проводили при температуре 950°C . При этом были получены однофазные продукты как для исходных композиций, синтезированных по схемам I и II, имеющих относительно низкую температуру разложения гидроксидов и гидрокарбонатов с образованием оксидов (см. рис. 2.127, а, б), так и для образца, полученного по схеме III, для которого, по данным комплексного термического анализа (рис. 2.127, в), разложение гидроксидов и карбонатов заканчивается только при температуре около 950°C , что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 2.4.22 б).

Следует отметить, что, как показывают данные электронной микроскопии, образовавшиеся при термообработке соосажденных гидроксидов частицы LaFeO_3 имеют размеры до 100 нм, независимо от их синтетической предыстории. Причем вид распределения частиц по размерам для образца, полученного термообработкой гидроксидов, соосажденных по схеме III, значительно отличается от распределения частиц по размерам для образцов, полученных с использованием схем I и II (рис. 2.128). Если в случае использования гидроксидов, полученных по схемам I и II, до 40 % частиц имеют размер около 60 нм, а для больших и меньших значений размеров частиц кривая распределения частиц по размерам резко спадает, то для наночастиц, полученных термообработкой гидроксидов, полученных по схеме III, наблюдается относительно равномерное распределение частиц по размерам в диапазоне от 30 до 60 нм, составляющее около 80 % от общего числа наночастиц. Для всех вариантов получения нанокристаллического ортоферрита лантана характерно образование частиц в основном изометрической формы со слабо выраженной огранкой (в основном для частиц, размер которых приближается к 100 нм) (рис. 2.128). Для частиц, размер которых превышает 100 нм, наблюдаются кристаллы, имеющие вытянутую форму. Независимо от исходной предыстории, некоторые частицы образуют сростки по граням.

Таким образом, если формирование кристаллов ортоферрита лантана размером в основном до 100 нм в процессе термообработки при 950°C характерно для всех рассмотренных исходных композиций, независимо от их предыстории, состава, характера и последовательности превращений при нагревании (рис. 2.127), то вид распределения частиц по размерам чувствителен к описанной выше предыстории исходной композиции.

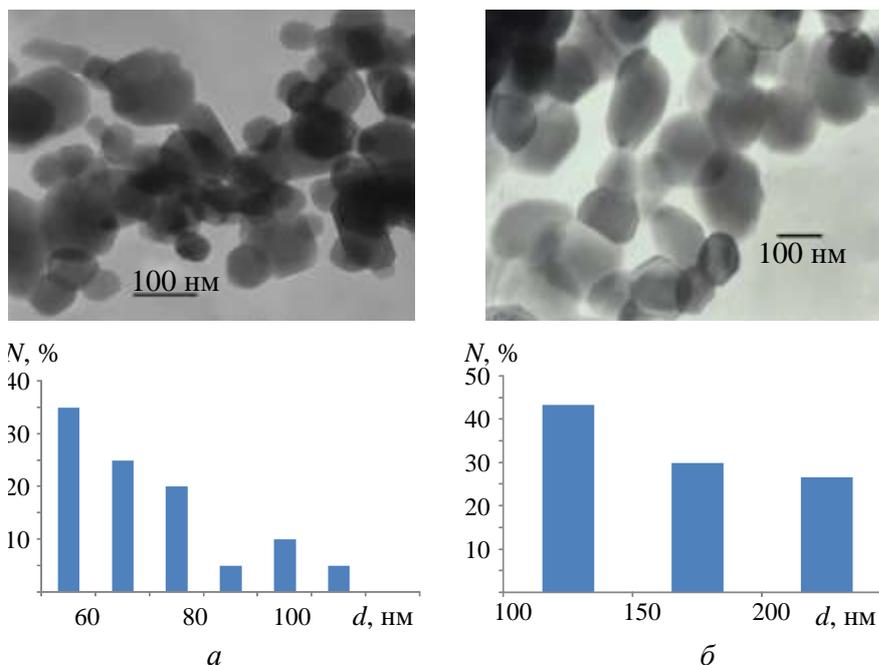


Рис. 2.128. Микрофотографии образцов после термообработки при 950°C:
a – термообработка гидроксидов, соосажденных по схеме I;
б – термообработка гидроксидов, соосажденных по схеме III

Сравнение результатов синтеза наночастиц YFeO_3 и LaFeO_3 показывает, что на размер и морфологию формирующихся частиц этих ферритов в большей степени оказывает влияние не столько природа образующихся соединений, сколько условия их получения. Это, по-видимому, связано с отсутствием существенных различий в составе и строении их гидроксидных предшественников по сравнению с образующимися перовскитоподобными фазами.

2.4.3. Гидросиликатные наносвитки ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)

Влияние условий гидротермальной обработки и состояния исходных компонентов на процесс формирования нанотубулярного гидросиликата магния изучалось многими авторами [163–205, 744]. В работах [171–175, 184, 185, 191, 195, 199, 201, 205, 744, 745] было показано влияние фазового состава и термической предыстории прекурсоров на образование нанотрубок состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. В качестве исходных компонентов в этих работах использовались смеси MgSiO_3 и MgO , MgSiO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO и SiO_2 (α -кварц, силикагель или аэросил), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и SiO_2 и пр. с мольным соотношением $\text{Mg}:\text{Si} = 3:2$, отвечающим стехиометрии соединения $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Полученные результаты показали, что фазовое состояние реагентов заметно влияет на процесс образования нанотрубок.

В работах [195, 202, 205, 746, 747], посвященных теоретическому анализу процессов скручивания нанотрубок и их росту вследствие перекристаллизации компонентов в гидротермальных условиях, была показана важная роль процесса формирования критических зародышей наносвитков на кинетику химического

превращения. Следует отметить, что при формировании наносвитков под критическим зародышем понимается принципиально другое состояние вещества по сравнению с традиционным критическим зародышем [216–267]. В данном случае критическим зародышем является элемент слоя вещества со слоистой структурой, свернутый с одного из краев таким образом, что энергетически более выгодным становится продолжение процесса скручивания, а не возврат его к плоско-слоистому состоянию (рис. 2.129). В теоретическом плане важной проблемой при таком механизме образования нанотрубок является анализ условий формирования подобным образом скручивающихся слоев [196, 201, 202, 205, 744–748], а в экспериментальном плане значительный интерес представляет изучение влияния характера пространственного сопряжения исходных реагентов на скорость образования нанотрубок. В [125, 502] было показано, что характер и степень пространственного сопряжения реагентов имеют для ряда химических реакций решающее влияние на скорость превращений. В связи с этим важным является исследование влияния характера пространственного сопряжения исходных реагентов и состава гидротермальной среды на процесс формирования наносвитков.

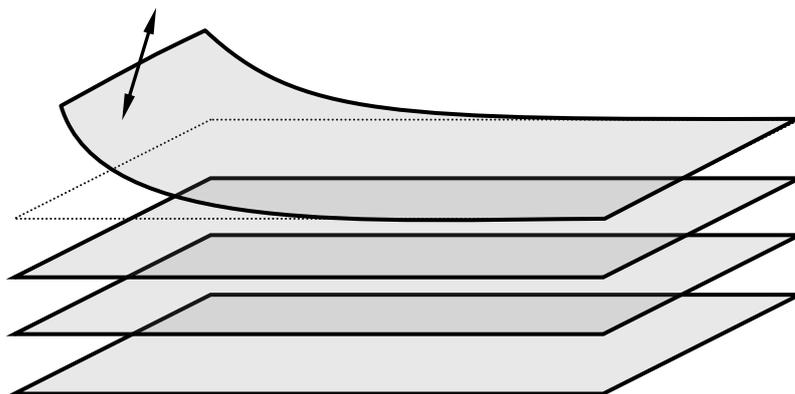


Рис. 2.129. Схематическое представление формирования критического зародыша нанотрубки из соединения со слоистой структурой

В качестве исходных для гидротермального синтеза нанотубулярного $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в системе $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}(\text{NaOH})$ в [185] 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Исходную реакционную композицию (1) готовили следующим образом. К водному раствору хлорида магния при постоянном интенсивном перемешивании добавляли высокодисперсный кремнезем (аэросил марки А-300, состоящий из аморфных наночастиц SiO_2 со средним размером около 10 нм). Количество SiO_2 рассчитывали исходя из необходимости обеспечения мольного соотношения $\text{Mg}:\text{Si} = 3:2$. К полученной суспензии

приливали раствор NaOH в количестве, необходимом для полного осаждения $Mg(OH)_2$. Затем полученную композицию отмывали до нейтрального pH. Образовавшийся осадок высушивали при температуре $70^\circ C$.

Для приготовления реакционной композиции (2) использовали свежесозаженный гидроксид магния. Осаждение $Mg(OH)_2$ осуществляли добавлением избытка водного раствора NaOH к раствору $MgCl_2$. Полученный осадок отмывали до нейтрального pH и отделяли декантацией. Смешивая осадок $Mg(OH)_2$ с 25 мл этилового спирта, 50 мг NaOH и водой, получили суспензию, в которую при интенсивном перемешивании по каплям приливали 5 мл $Si(OC_2H_5)_4$. Объем добавляемой воды подбирали таким образом, чтобы обеспечить соотношение концентрации щелочи и ТЭОС, рекомендованные в [749]. В результате реакции гидролиза в системе образовывался гель на основе гидроксида кремния ($SiO_2 \cdot nH_2O$). По окончании этого процесса композицию отмывали до нейтрального pH и высушивали при $70^\circ C$.

Композиции (1) и (2) в гидротермальных условиях обрабатывали при температурах $300 \dots 400^\circ C$, давлении около 50 МПа, продолжительности изотермической выдержки 9 ч. В качестве гидротермального флюида использовали дистиллированную воду и водный раствор NaOH (0.5 масс. %). После окончания изотермической выдержки автоклавы охлаждали на воздухе. Отделение осадка после его промывки до нейтрального pH осуществляли методом декантации. Затем образцы высушивали при $70^\circ C$.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных из композиций (1) и (2) после различных этапов синтеза, приведены на рис. 2.130. Анализ рентгеновских дифрактограмм показывает, что дифрактограмма исходной композиции (1) до гидротермальной обработки, помимо рефлексов, характерных для NaCl, содержит широкие дифракционные максимумы в областях, соответствующих расположению рефлексов, типичных для $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с пластинчатым строением (рис. 2.130). В композиции (2) до гидротермальной обработки на рентгеновской дифрактограмме хорошо различимы рефлексы кристаллических фаз $Mg(OH)_2$ и NaCl (рис. 2.130). Кроме того, на дифрактограмме этого образца наблюдается гало (рис. 2.130), которое свидетельствует о наличии рентгеноаморфного вещества, по-видимому, отвечающее гидросиликатному гелю – продукту щелочного гидролиза ТЭОС.

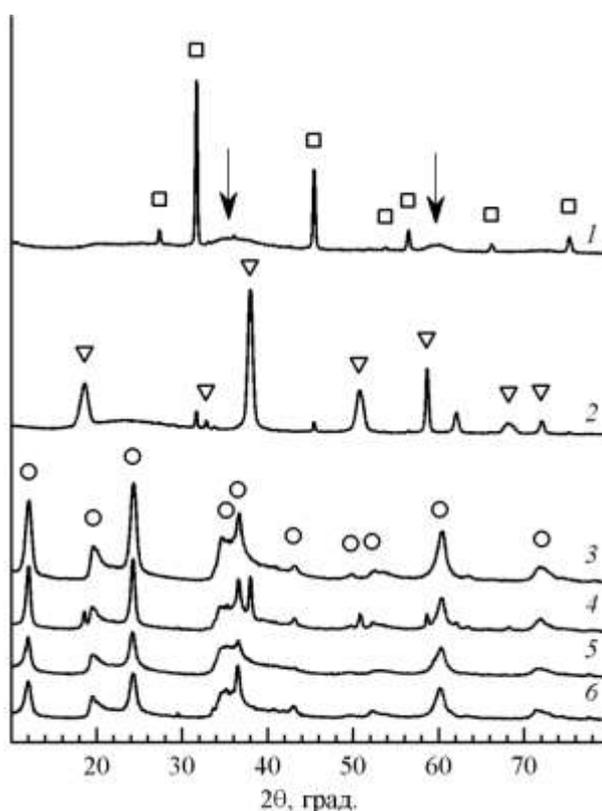


Рис. 2.130. Рентгеновские дифрактограммы образцов:

- 1 – композиция (1) до гидротермальной обработки; 2 – композиция (2) до гидротермальной обработки;
 3 – (1), $T = 300^{\circ}\text{C}$, $P = 50$ МПа, $\omega(\text{NaOH}) = 0.5$ масс. %; 4 – (2), $T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 50$ МПа;
 5 – (2), $T = 400^{\circ}\text{C}$, $P = 50$ МПа; 6 – (2), $T = 400^{\circ}\text{C}$, $P = 50$ МПа, $\omega(\text{NaOH}) = 0.5$ масс. %.
 \square – NaCl, Δ – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, \circ – $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

На рис. 2.131 приведены ИК-спектры композиций (1) и (2) на различных этапах синтеза, а также смеси $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и продукта гидролиза ТЭОС (рис. 2.131, кривая 7), полученных отдельно друг от друга. Сравнение ИК-спектров композиции (2) и смеси $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ свидетельствует об их сходстве между собой, тогда как спектр композиции (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 [185]. Кроме того, в спектре композиции (1) наблюдается плечо в области деформационных колебаний Si-O-Mg ($650 \dots 500 \text{ см}^{-1}$), отсутствующее у композиции (2).

Сопоставляя данные рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии, можно заключить, что при осаждении $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в водной суспензии наночастиц SiO_2 компоненты химически взаимодействуют друг с другом, что приводит к образованию соединения со структурой, близкой $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [185]. При гидролизе ТЭОС в суспензии $\text{Mg}(\text{OH})_2$ такого взаимодействия не обнаруживается, т. е. исходная композиция (2) по строению подобна смеси гидроксида магния и продукта щелочного гидролиза ТЭОС (рис. 2.130).

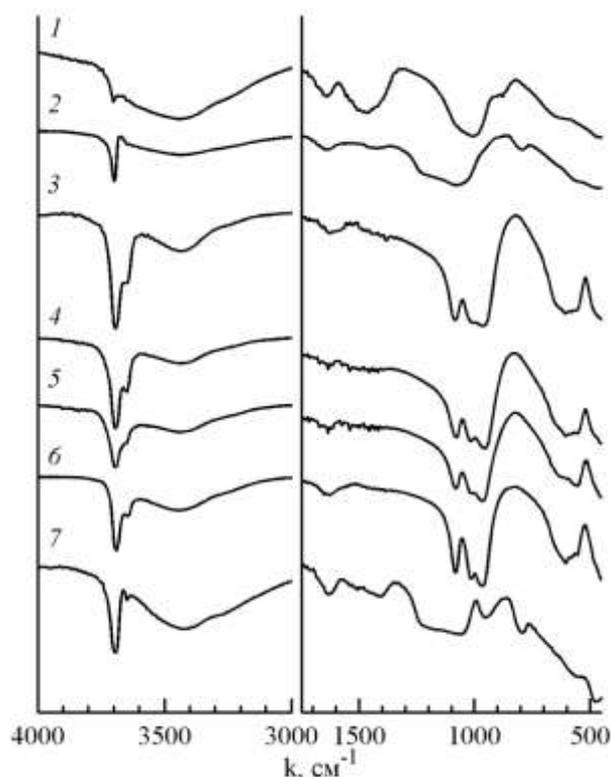


Рис. 2.131. ИК-спектры образцов: 1 – композиция до гидротермальной обработки (1); 2 – композиция (2) до гидротермальной обработки; 3 – (1), $T = 300^{\circ}\text{C}$, $P = 50$ МПа, $\omega(\text{NaOH}) = 0.5$ масс. %; 4 – (2), $T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 50$ МПа; 5 – (2), $T = 400^{\circ}\text{C}$, $P = 50$ МПа; 6 – (2), $T = 400^{\circ}\text{C}$, $P = 50$ МПа, $\omega(\text{NaOH}) = 0.5$ масс. %; 7 – смесь $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных гидротермальной обработкой композиции (1) (рис. 2.130), свидетельствуют о том, что после обработки при $T = 300^{\circ}\text{C}$ и $P = 50$ МПа наблюдается образование нанотубулярного $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. В случае с продуктами гидротермальной обработки композиции (2) при $T = 350^{\circ}\text{C}$ и $P = 50$ МПа (рис. 2.130) на рентгеновской дифрактограмме помимо рефлексов нанотубулярного $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ присутствуют рефлексы, отвечающие кристаллическому $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что свидетельствует о неполноте протекания процесса. Как при гидротермальной обработке в воде, так и в растворе 0.5 масс. % NaOH, взаимодействие между гидроксидом магния и продуктом гидролиза ТЭОС протекает до конца только при повышении температуры синтеза до 400°C , что отражается на рентгеновских дифрактограммах образцов (рис. 2.130, кривая 5) и (рис. 2.130, кривая 6), по виду которых можно заключить об отсутствии фазы $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Рефлексы, отвечающие фазе нанотубулярного гидросиликата магния на рентгеновской дифрактограмме (рис. 2.130, кривая 6) (синтез в растворе 0.5 масс. % NaOH), видны более отчетливо, чем на (рис. 2.130 кривая 5) (синтез в водной среде), поскольку добавление NaOH способствует повышению растворимости SiO_2 в гидротермальном флюиде [750] и тем самым ускоряет процессы перекристаллизации и роста кристаллов [141], в том числе, и нанотрубок $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. При $T = 400^{\circ}\text{C}$ и $P = 50$ МПа и проведении синтеза в

щелочной среде (рис. 2.130, кривая б) формирование нанотубулярного гидросиликата магния в композиции (2) полностью завершается.

ИК-спектры продуктов гидротермальной обработки представлены на рис. 2.131. По форме линий $3750...3600\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{O-H}}$) и по наличию триплета в области $1200...900\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{Si-O}}$) [751, 752] можно утверждать, что во всех случаях наблюдается образование именно нанотубулярной формы $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Микрофотография продукта гидротермальной обработки реакционной композиции (1) при $T = 400^\circ\text{C}$ и $P = 50\text{ МПа}$ в щелочной среде приведена на рис. 2.132. Образовавшиеся нанотрубки имеют примерно одинаковый наружный диаметр около 50 нм (рис. 2.132).

Распределение трубок по длине зависит от типа исходной композиции (рис. 2.133). 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.

Следует обратить внимание, что, как отмечено в работе [185], формирование в водных средах агрегатов нанотрубок состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ размером до 5 мкм является, по-видимому, характерным для данного вида нанотрубок независимо от условий и методов их синтеза. Если в [185] близкие по размерам агрегаты были получены из композиций с различной химической предысторией, то в [753] нанотрубки такого же состава, синтезированные при других условиях гидротермальной обработки, обладали такими же структурой и размерами агрегатов нанотрубок.

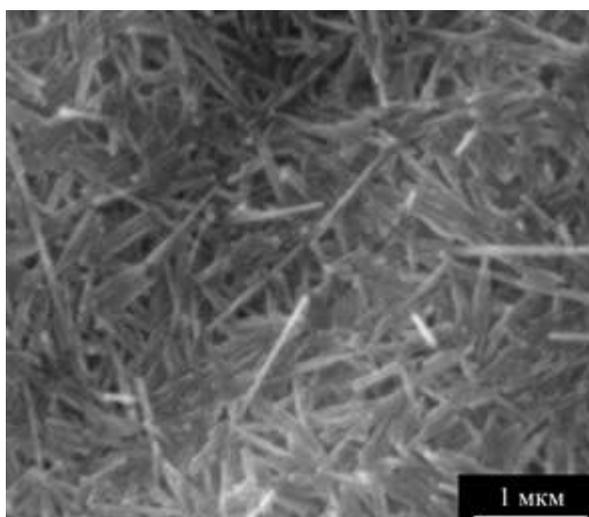


Рис. 2.132. Микрофотография продукта гидротермальной обработки композиции (1) при $T = 400^\circ\text{C}$, $P = 50\text{ МПа}$, в водной среде

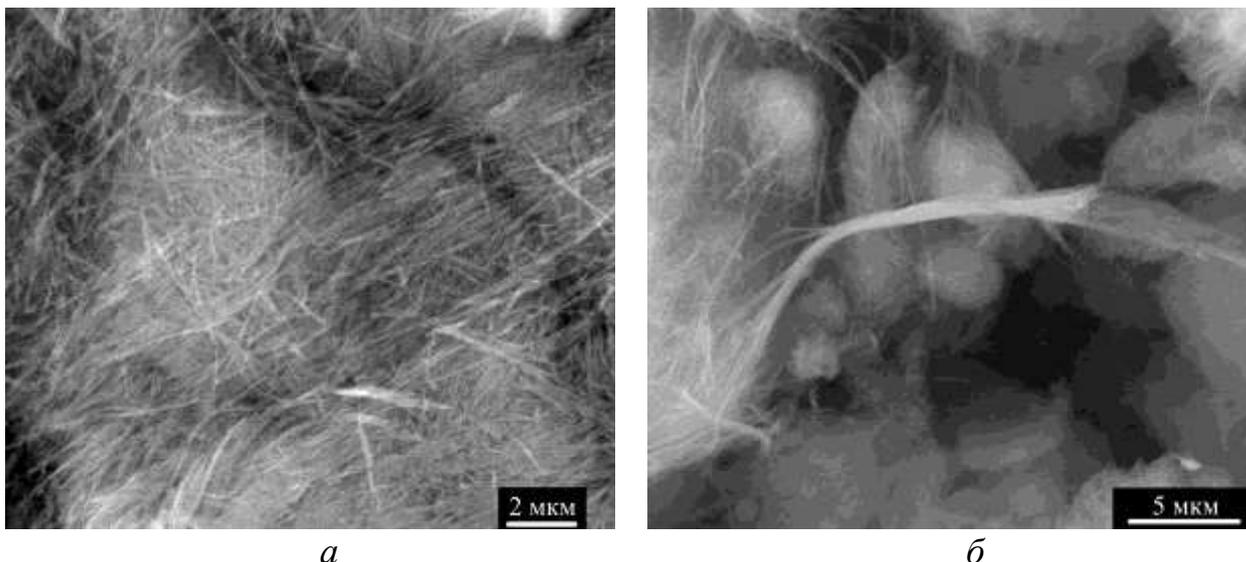


Рис. 133. Микрофотографии продуктов гидротермальной обработки:
a – (1), $T = 400^\circ\text{C}$, $P = 50$ МПа, в гидротермальном растворе $\omega(\text{NaOH}) = 0.5$ масс. %;
б – (2), $T = 400^\circ\text{C}$, $P = 50$ МПа, в гидротермальном растворе $\omega(\text{NaOH}) = 0.5$ масс. %

Различие в распределении нанотрубок, полученных гидротермальной обработкой композиций (1) и (2), по длине связано, по-видимому, с 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 [56, 38, 133, 185, 673, 685]. В композиции (1), в отличие от композиции (2), как показали исследования методами рентгеновской дифрактометрии (рис. 2.130) и ИК-спектроскопии (рис. 2.131), при осаждении $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на поверхности SiO_2 наблюдается образование Mg-O-Si-связей и формирование кластеров, близких по строению к пластинчатому $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, которые могут выступать в качестве зародышеобразующих центров для нанотубулярного гидросиликата магния [746–748]. Благодаря большой удельной поверхности наночастиц SiO_2 , составляющих аэросил А-300, достигается большое число таких зародышеобразующих центров. В случае композиции (2) образование Mg-O-Si-связей не наблюдается, что, по-видимому, объясняется спецификой гидролиза ТЭОС [104], который происходит без химического контакта с частицами $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Отсутствие зародышеобразующих центров в композиции (2) приводит к тому, что при гидротермальном синтезе процесс зародышеобразования замедляется. В этом случае в образовании нанотрубок повышается роль процесса их роста, что, как известно [9, 123], приводит к более широкому распределению частиц по размерам. Таким образом, распределение нанотрубок по длине [185] зависит от того, насколько интенсивно протекает процесс зародышеобразования во время гидротермального синтеза.

Таким образом, характер пространственного сопряжения реагентов оказывает существенное влияние на процесс образования нанотрубок $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 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 [185]. Этот результат показывает возможность обобщить выводы о влиянии пространственного химического сопряжения компонентов, сделанные относительно механизма и скорости образования нанокристаллов бинарных оксидов в работах [102, 206, 207, 502, 754], 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.