

### 3. ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

#### 3.1. Оксид-оксидные наноконпозиты

В связи с тем, что влияние наноразмерных компонентов на формирование соединений, структуру и свойства составляющих наноконпозита и на весь композиционный материал представляет значительный теоретический и практический интерес [95–99, 102–105], в данном разделе будут рассмотрены перечисленные вопросы на примере оксид-оксидных наноконпозитов. Важным фактором, потенциально определяющим свойства многокомпонентного наноконпозита, может быть взаимное влияние наноразмерных компонентов друг на друга.

##### 3.1.1. Фазообразование в системе $ZrO_2-TiO_2$

Фазовая диаграмма системы  $ZrO_2-TiO_2$  интенсивно изучается на протяжении многих лет, поскольку она представляет значительный интерес для получения керамических материалов на основе различных полиморфных модификаций  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $(Zr,Ti)_2O_4$  [755–762]. В частности, из-за диэлектрических свойств в СВЧ-диапазоне особое внимание уделялось титанату циркония, который рассматривался и как фазы переменного состава  $((Zr,Ti)_2O_4)$ , и как набор фаз различной стехиометрии –  $ZrTiO_4$ ,  $Zr_5Ti_7O_{24}$ ,  $ZrTi_2O_6$  (srilankite), и как совокупность различных фаз переменного состава, претерпевающих трансформации в составе и строении в зависимости от температуры [763–768].

В [756] при изучении системы  $TiO_2-ZrO_2$  исходными материалами были коммерчески полученные оксиды:  $ZrO_2$  (99%) и высокоочищенный  $TiO_2$  (основного компонента > 99.9%). Образцы смешивали со связующим, формовали в виде дисков, которые затем термообработывали на воздухе в течение 4 ч при температуре 1200°C. После охлаждения образцы измельчали, формовали и вновь термообработывали в течение 4 ч при 1350°C, также на воздухе. На основании анализа полученных образцов была построена диаграмма состояния в системе  $ZrO_2-TiO_2$  (рис. 3.1). Причем представленные в [756] данные относительно линии ликвидуса, температуры и состава эвтектики совпадают с данными, приведенными в более ранней работе [769]. Тогда как при сравнении результатов [756] с результатами работ [770, 771] наблюдаются значительные отличия как в сведениях о составе и температуре эвтектики (в [771] эвтектика фиксировалась при 45...50 масс.%  $TiO_2$  и 1600°C), так и в виде диаграммы состояния (никаких соединений на основе системы  $ZrO_2-TiO_2$  в указанных работах зафиксировано не было).

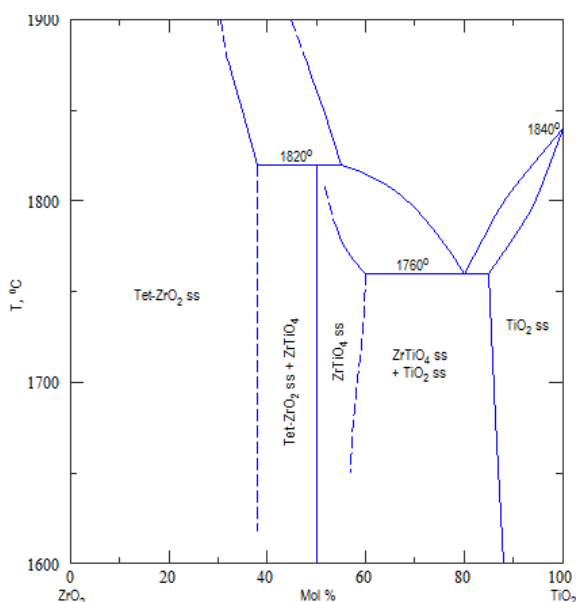


Рис. 3.1. Диаграмма состояния системы  $ZrO_2$ - $TiO_2$  [817]

В [755] образцы были получены в ходе термообработки по достаточно сложному режиму: нагрев в течение 2 ч в кислородно-ацетиленовой печи с избытком  $O_2$  при  $1760^\circ C$ , затем нагрев в электрорезистивной печи при  $1370^\circ C$  в течение 336 ч и, наконец, при  $980^\circ C$  в течение 1465 ч. В результате, как можно видеть на рис. 3.2, на данной диаграмме отсутствуют область твердого раствора на основе кубической модификации  $ZrO_2$ , фиксирующаяся на диаграмме, приведенной в [760] (рис. 3.3, а), а также соединение  $ZrTi_2O_6$ , существование которого показано в [761] (рис. 3.3, б).

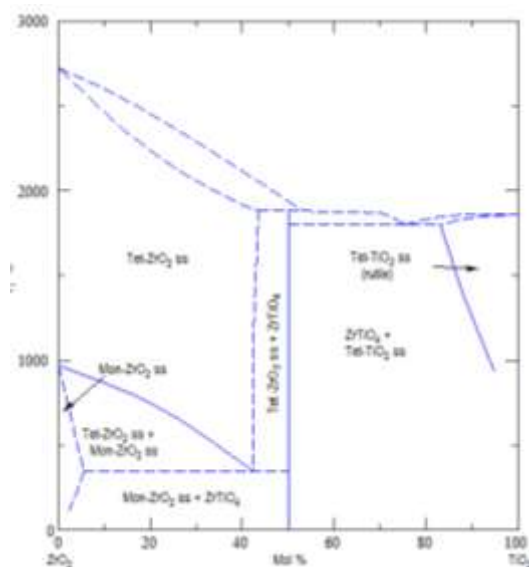


Рис. 3.2. Диаграмма состояния системы  $ZrO_2$ - $TiO_2$  [816]

В работе [760] (см. рис. 3.3) фазообразование в системе  $ZrO_2$ - $TiO$  изучалось путем нагрева гранул, сформованных из диоксидов циркония и титана марки осч, на воздухе в газовой печи при  $1700^\circ C$  в корундовых тиглях. Плавление и термический анализ проводились на воздухе в солнечной печи. Методом дифференциально-термического анализа в среде гелия определены температура образования  $ZrTiO_4$  и температура

эвтектики. Согласно результатам работы [760] (см. рис. 3.3) при 1700°C однофазная область тетрагонального диоксида циркония фиксируется до ~17.5 мол. %  $\text{TiO}_2$ , твердый раствор на основании  $\text{ZrTiO}_4$  – от ~40 до 52 мол. %  $\text{TiO}_2$ , также фиксируется область твердого раствора на основе рутила  $\text{TiO}_2$  от 82.5 мол. %. Кривые охлаждения  $\text{ZrO}_2$  и твердых растворов на основе  $\text{ZrO}_2$  показывают, что кубический  $\text{ZrO}_2$  превращается в тетрагональный при  $2330 \pm 25^\circ\text{C}$ , а при добавлении  $\text{TiO}_2$  температура трансформации снижается до  $2190^\circ\text{C}$ .

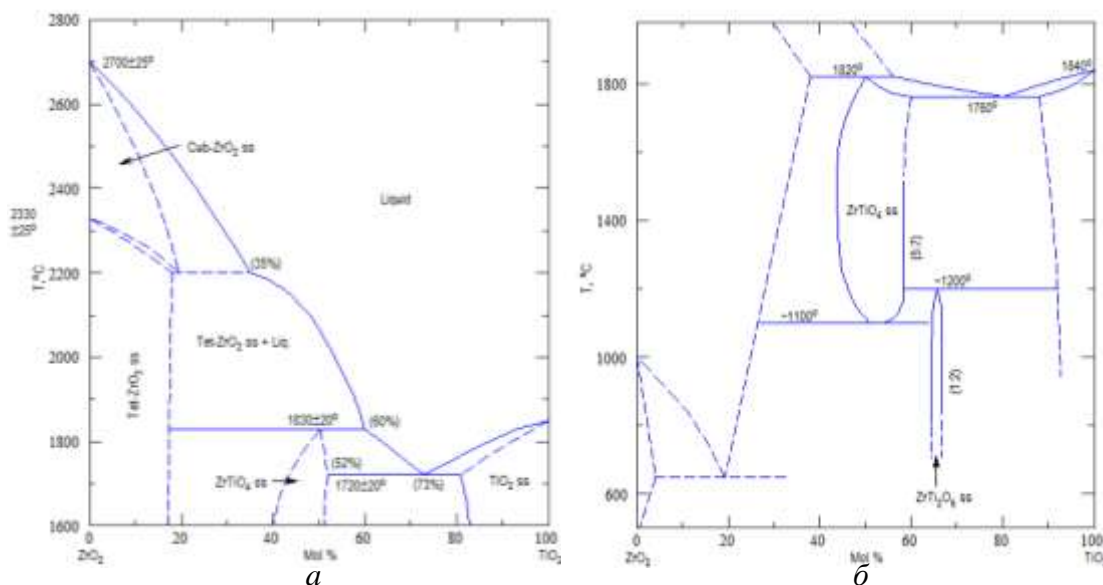


Рис. 3.3. Диаграммы состояния системы  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ : *a* – по данным [760]; *б* – по данным [761];

В работе [761] фазовые соотношения в системе  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  вблизи соединения  $\text{ZrTiO}_4$  были изучены путем анализа как монокристаллических, так и порошковых образцов. Так как  $\text{ZrTiO}_4$ , по данным [761], плавился инконгруэнтно при  $1820^\circ\text{C}$ , его нельзя было выращивать непосредственно из расплава того же состава, что и соединение. Поэтому был использован метод роста в потоке, описанный в [772]. Порошки с размером частиц, значительно превышающим размер частиц порошков, полученных путем осаждения, были синтезированы твердофазной реакцией высокочистого  $\text{TiO}_2$  (анатаза) и  $\text{ZrO}_2$  с низким содержанием гафния. Реакцию проводили в несколько циклов длительной термической обработки при температуре  $1500^\circ\text{C}$  с перетирированием между этапами термообработки. В случае некоторых композиций для повышения скорости фазовых переходов использовались добавка 0.5 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Некоторые составы получали путем соосаждения из растворов *n*-бутоксид циркония  $((\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{ZrC}_4\text{H}_9\text{OH})$  и изопророксида титана  $(\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4)$  в толуоле. В этом случае аморфный осадок со средним размером агломератов частиц от 1.0 до 0.05 мм и удельной площадью поверхности по БЭТ около  $350 \text{ м}^2/\text{г}$  кристаллизовался при термообработке выше  $450^\circ\text{C}$  в метастабильную однофазную структуру. Для приближения к состоянию равновесия, по данным работы

[761] проводилась длительная термообработка (свыше 1 месяца) при температурах в диапазоне 500...1000°C.

В результате было зафиксировано стабильное при низких температурах существование соединения  $ZrTi_2O_6$ , имеющего тот же номинальный состав и структуру, как и у соединения, описанного в работе [773], минерала шриланкита. Наблюдаемый при синтезе широкий диапазон концентраций существования твердых растворов в системе  $ZrO_2$ - $TiO_2$  – от 35 до 75 мол. %  $TiO_2$  авторы [761] объясняют результатом метастабильной кристаллизации при низкой температуре высокотемпературного неупорядоченного соединения со структурой  $\alpha$ - $PbO_2$ , причем поле его метастабильного существования значительно шире, чем область равновесного существования, фиксируемая при высоких температурах.

Установлено, что малые примеси играют большую роль в кинетике перехода «порядок-беспорядок» для титаната циркония. Добавление около 0.5%  $Y_2O_3$  в композиции при высокотемпературном синтезе приводит к формированию соединения с соотношением  $Zr/Ti = 5:7$ , которая находится в равновесии с кубическим  $ZrO_2$  и  $Y_2Ti_2O_7$  со структурой пирохлора.

Однако, несмотря на большое внимание исследователей к системе  $ZrO_2$ - $TiO_2$ , подробно описана лишь высокотемпературная область фазовой диаграммы, как правило, выше 1000...1200°C [760, 761]. В этом случае скорость реакций достаточно высока, а система максимально приближается к состоянию равновесия за обозримые промежутки времени. При низких температурах такое состояние становится практически недостижимым. Например, наблюдается заметное несоответствие экспериментальных данных о трансформации  $t$ - $ZrO_2 \rightarrow m$ - $ZrO_2$  [355–357, 755, 758, 759, 774, 775], анализу которых был посвящен раздел 2.2.1. Еще одна специфическая проблема связана с кинетикой образования упорядоченной фазы  $(Zr,Ti)_2O_4$ , устойчивой ниже 1125°C, которая не образуется спонтанно из оксидов в поле своего существования. Это может быть следствием или медленной диффузии реагентов, или медленной скорости реакции связанной с затрудненностью процесса зародышеобразования. Трудности получения хорошо кристаллизованного равновесного  $(Zr,Ti)_2O_4$  при температуре ниже 1200°C привели тому, что попытки уточнить стабильные низкотемпературные фазовые соотношения потерпели неудачу [776].

Поэтому в более ранних исследованиях использовалась следующая процедура: сначала была синтезирована упорядоченная фаза при высоких температурах – значительно выше 1300°C, а затем образцы постепенно охлаждали, что позволяло последовательно их закаливать между 1125 и 800°C [777]. При этом способе синтеза

низкотемпературной фазы степень упорядоченности структуры существенно зависит от скорости охлаждения [766] и добавок, таких как  $Y_2O_3$  [761]. Хотя эти эксперименты показали, что упорядоченная фаза  $(Zr,Ti)_2O$  устойчива при низких температурах, точные границы состава ее области устойчивости не могут быть определены из-за неопределенного по температуре состояния образцов, которые медленно охлаждались на протяжении сотен градусов. Как утверждалось в работе [761], А. McHale и R. Roth предположили, что упорядоченная фаза  $(Zr,Ti)_2O_4$  на самом деле имеет состав  $ZrTi_2O_6$ , т. е. в фазе  $(Zr,Ti)_2O_4$   $x_{Ti}=0.67 - ((Zr_{0.33}Ti_{0.67})_2O_4)$ . Таким образом, она имеет определенную стехиометрию по сравнению с неупорядоченной фазой со структурой  $\alpha-PbO_2$ . Это свидетельствует о ее возможном структурном типе  $AB_2O_6$ , аналогичном ферсмиту.

Sham et al. (1998) на основании анализа рентгенограмм образцов, полученных золь-гель методом и отожженных при низких температурах, предложили считать стабильной упорядоченной фазой соединение состава  $Zr_5Ti_7O_{24}$  [778]. Однако использование золь-гель метода приводит к формированию метастабильных фаз в системе  $ZrO_2-TiO_2$ , так что равновесное состояние этих образцов также является неопределенным [779, 780].

В [781] исследования процессов фазообразования базировались на использовании метода синтеза при высоких давлениях, описанного в [782], адаптированного к синтезу при атмосферном давлении. В результате авторам [781] удалось получить информацию о фазовых равновесиях, начиная с  $800^\circ C$  (рис. 3.4), а также доказать, что состав упорядоченной фазы  $(Zr,Ti)_2O_4$  зависит от температуры, а не является постоянным, как отмечалось в [761, 778]. Более того, авторы [781] не зафиксировали отмеченного в [761] двухфазного поля сосуществования упорядоченной и неупорядоченной фазы  $(Zr,Ti)_2O_4$ . Кроме того, фиксируемый в [781] переходный процесс упорядочения характеризуется образованием стабильной фазы  $(Zr,Ti)_2O_4$  состава  $(Zr_{0.505}Ti_{0.495})_2O_4$ . Таким образом, эта фаза отличается от обеих фаз – неупорядоченной фазы  $(Zr,Ti)_2O_4$ , существующей при температурах выше  $1160^\circ C$ , и упорядоченной фазы  $(Zr,Ti)_2O_4$ , существующей ниже  $1060^\circ C$  (см. рис. 3.4).

Следует отметить, что если к настоящему времени отсутствует однозначное представление о поведении системы  $ZrO_2-TiO_2$  при высоких температурах, несмотря на достаточно большое число исследований на эту тему, то вопросов о поведении системы  $ZrO_2-TiO_2$  в низкотемпературной области еще больше, что, отчасти, связано с существенно меньшим числом исследований в этой области. Исследований, учитывающих влияние размера частиц компонентов на фазовые соотношения системы  $ZrO_2-TiO_2$ , еще меньше. Вместе с тем для создания новых материалов, в том числе на основе системы  $ZrO_2-TiO_2$ , могут быть перспективны наноразмерные композиции,

реакционная активность, поведение, строение и свойства которых в большой степени могут определяться размерами составляющих их частиц. Поэтому в работе рассматривается комплексное исследование, направленное на определение влияния химической предыстории реакционной системы и взаимного влияния компонентов на закономерности образования и полиморфные превращения в наноразмерной композиции на основе системы  $ZrO_2$ - $TiO_2$ , полученной в условиях гидротермальной обработки и термообработки на воздухе [782].

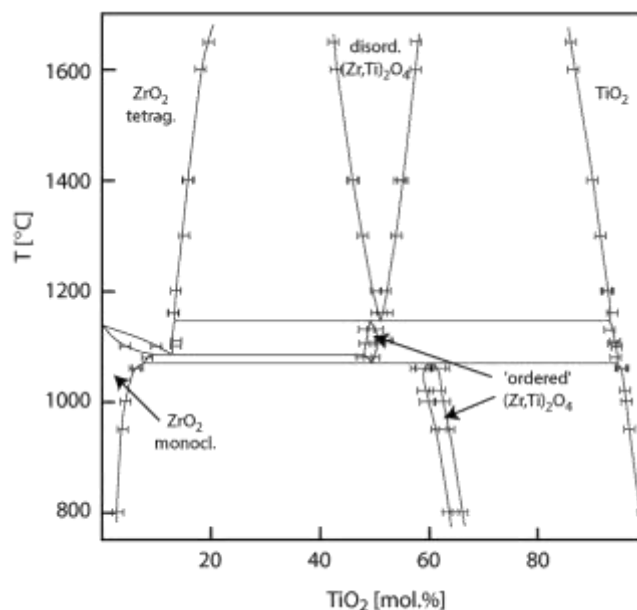


Рис. 3.4. Диаграмма состояния системы  $ZrO_2$ - $TiO_2$  [781]

В качестве исходной использовалась композиция, полученная методом соосаждения гидроксидов цирконила и титана из растворов солей ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (чда),  $TiCl_4$  (хч)) 12 М раствором  $NH_4OH$  (осч), причем концентрация раствора  $TiCl_4$  варьировалась от концентрированного раствора образец №1 а до раствора с концентрацией 0.445 моль/л (разбавленный раствор) – образец №1 б. Концентрация раствора оксихлорида циркония оставалась постоянной и составляла 0.5 моль/л.

Анализ элементного состава полученных образцов свидетельствует, что в образце №1 а (концентрированный раствор  $TiCl_4$ ) соотношение элементов в пересчете на оксиды близко к эквимольному и составляет  $ZrO_2:TiO_2 = (54.6 \pm 0.6):(45.4 \pm 0.6)$ , а в образце №1 б (разбавленный раствор  $TiCl_4$ )  $ZrO_2:TiO_2 = (77.4 \pm 0.8):(22.6 \pm 0.6)$ . Согласно данным рентгенофазового анализа оба исходных образца являлись рентгеноаморфными.

На основании анализа рентгеновских дифрактограмм образцов обоих составов можно заключить, что гидротермальная обработка при температуре 240 °С в течение 4 ч (рис. 3.5) в случае соотношения оксидов, близкого к эквимольному (образец №1 а), приводит к кристаллизации только  $TiO_2$  в виде структурной модификации анатаза, а  $ZrO_2$  остается в рентгеноаморфном состоянии (рис. 3.5, кривая 1), в случае же соотношения

оксидов  $ZrO_2:TiO_2 = 3.5:1$  на рентгеновской дифрактограмме вообще не фиксируются пики кристаллических модификаций, т. е. образец остается полностью рентгеноаморфным (рис. 3.1.6, кривая 3), тогда как в соответствии с результатами работ [5, 56, 136, 162, 346, 883] и выводами разделов 2.2.1, 2.2.2 гидротермальная обработка индивидуальных гидроксидов титана и циркония в указанных условиях приводит к полной дегидратации и кристаллизации соответствующих оксидов.

Такое поведение системы может быть связано с тем, что в данном случае процессом, определяющим формирование продуктов химических реакций, является зародышеобразование, которое, по-видимому, сдерживается отсутствием зародышеобразующих комплексов, необходимых, как было показано в разделах 2.2.1, 2.2.2, для относительно быстрого фазообразования. Так как, варьируя химический состав раствора осадителя или химический состав гидротермальных растворов, можно либо стабилизировать, либо разрушить структуру гидроксокомплекса (см. раздел 2.2.1 и работы [136, 141]), то тем самым можно управлять процессом зародышеобразования и структурой получаемых наночастиц.

В данном случае формирование твердого раствора на основе  $t-ZrO_2$  или, как указывалось в работах [763–768, 781, 782], соединения переменного состава  $(Zr,Ti)_2O_4$  с упорядоченной структурой флюорита происходит как раз на стадии формирования гидроксокомплекса. Причем следует отметить, что предел изоморфного замещения ионов циркония на ионы титана в структуре  $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{8+}(OH)_8^-$  несколько выше 23 мол. %, но значительно ниже 45 мол. %. Это объясняет появление при гидротермальной обработке композиции с содержанием  $TiO_2$  45 мол.% наряду с аморфным гало в области существования 100 % пиков  $t$ -,  $c$ - $ZrO_2$  и  $(Zr,Ti)_2O_4$ , рентгеновских максимумов анатазной модификации  $TiO_2$  (рис. 3.5, кривая 1), кристаллизующейся при обычных для процесса формирования анатаза параметрах гидротермальной обработки (см. раздел 2.2.2 и [783]). При увеличении продолжительности изотермической выдержки до 24 ч в случае гидротермальной обработки образца №1 а, помимо рефлексов, относящихся к диоксиду титана в виде анатаза, появляются рентгеновские максимумы, характерные как для  $t$ -,  $c$ - $ZrO_2$ , так и для  $(Zr,Ti)_2O_4$  (рис. 3.5, кривая 2).

В случае содержания в системе 23 мол % диоксида титана, по-видимому, он весь входит в структуру гидроксокомплекса, о чем свидетельствует присутствие на рентгеновской дифрактограмме образца, прошедшего гидротермальную обработку при температуре 240°C в течение 4 ч лишь аморфного гало в области 100% пиков  $t$ -,  $c$ - $ZrO_2$  и  $(Zr,Ti)_2O_4$  (рис. 3.5, кривая 3). Увеличение продолжительности изотермической выдержки приводит к фиксации на рентгеновских дифрактограммах пиков, отвечающих титанату

циркония  $(Zr,Ti)_2O_4$ , и пиков, свидетельствующих о кристаллизации  $m-ZrO_2$  (рис. 3.5, кривая 4), что согласуется с диаграммой фазовых равновесий в системе  $ZrO_2-TiO_2$  [764, 781] (см. рис. 3.4) и свидетельствует о том, что в случае использования процесса соосаждения с последующей гидротермальной обработкой состояние равновесия достигается значительно быстрее, нежели в случае твердофазного синтеза.

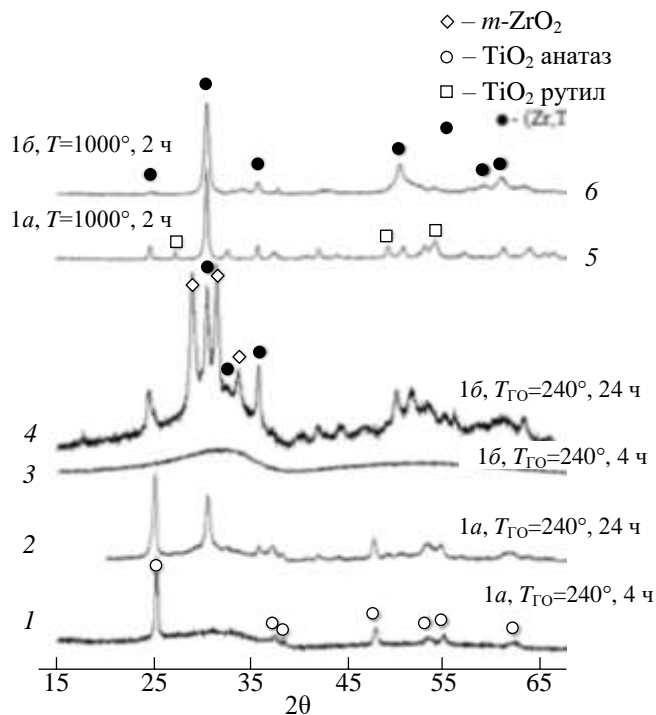


Рис.3.5. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных соосаждением гидроксидов после гидротермальной и термообработки:

- 1, 2 – образцы получены гидротермальной обработкой композиции  $ZrO_2-TiO_2 \approx 1:1$  (1a) при температуре  $240^\circ C$  в течение 4 и 24 ч;
- 3, 4 – образцы получены гидротермальной обработкой композиции  $ZrO_2-TiO_2 \approx 3.5:1$  (1б) при температуре  $240^\circ C$  в течение 4 и 24 ч;
- 5 – образец полученный термообработкой на воздухе композиции  $ZrO_2-TiO_2 \approx 1:1$  (1a) при температуре  $1100^\circ C$  в течение 2 ч;
- 6 - образец полученный термообработкой на воздухе композиции  $ZrO_2-TiO_2 \approx 3.5:1$  (1б) при температуре  $1100^\circ C$  в течение 2 ч

При термической обработке образцов серии №1 на воздухе при  $1100^\circ C$  в течение 2 ч наблюдается образование флюоритоподобного  $(Zr,Ti)_2O_4$  (рис. 3.5, кривые 5, 6). Причем в случае образца с соотношением оксидов близким к эквимольному (образец №1a) кроме пиков, отвечающих  $(Zr,Ti)_2O_4$ , фиксируются максимумы  $TiO_2$  в рутильной модификации, что соответствует равновесному состоянию и совпадает с данными фазовой диаграммы [764, 781] (см. рис. 3.4). В случае значительного избытка диоксида циркония (образец №1б) состояние, соответствующее равновесному, т. е. наличие, помимо пиков фазы на основе  $(Zr,Ti)_2O_4$ , пиков  $m-ZrO_2$ , наблюдается лишь после 6 ч изотермической выдержки.

На основании анализа полученных данных можно заключить, что процесс зародышеобразования лимитируется химическими превращениями в низкотемпературной области в исследуемой системе. Таким образом, к формированию соединения



переменного состава  $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$  со структурой флюорита при низких температурах приводит образование на стадии осаждения гидроксокомплекса  $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{8+}(\text{OH})_8^-$  в структуре которого растворены ионы  $\text{Ti}^{4+}$ . Причем предельное замещение ионов  $\text{Zr}^{4+}$  на ионы  $\text{Ti}^{4+}$  в аморфном гидроксокомплексе ниже 45 мол %.

Помимо анализа взаимного влияния компонентов на процессы фазообразования в системе  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  в условиях гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов, проведено исследование влияния пространственных ограничений на процессы кристаллизации оксидов исследуемой системы.

В качестве пространственных ограничений использовали предварительно полученные по методике, описанной в разделах 2.2.1 и 2.2.2 и работах [5, 133] наночастицы  $\text{ZrO}_2$  (преимущественно *t*- $\text{ZrO}_2$ ) или  $\text{TiO}_2$  (со структурой анатаза), т. е. в суспензии наночастиц  $\text{ZrO}_2$  осуществлялось осаждение  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  из водного раствора  $\text{TiCl}_4$  (образец 2), либо осаждение оксигидроксида циркония осуществлялось в суспензии предварительно синтезированных частиц  $\text{TiO}_2$  (образец 3).

По данным, представленным в разделе 2.2.1, предварительно полученные наночастицы диоксида циркония, представляли собой смесь нанокристаллов двух структурных модификаций диоксида циркония с соотношением фаз *m*- $\text{ZrO}_2$ :*t*- $\text{ZrO}_2$ =20:80 мол % и средним размером кристаллитов около 15 нм (раздел 2.2.1 и работы [5, 133, 364]).

Предварительно полученные методом гидротермальной обработки при температуре 200°C наночастицы диоксида титана представляли собой  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза и размером кристаллитов около 14 нм (см. рис. 3.6 и раздел 2.2.2).

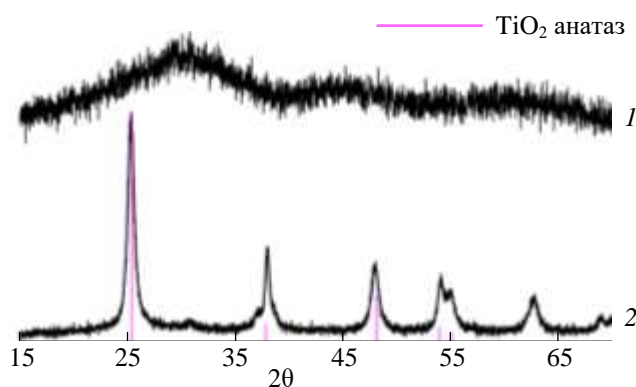


Рис. 3.6. Рентгеновские дифрактограммы:  
1 – исходный образец осажденного  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  
2 – образец после гидротермальной обработки ( $T = 240^\circ\text{C}$ )

Согласно данным рентгеновской дифракции, после процесса осаждения в соответствующей суспензии наночастиц, на рентгеновских дифрактограммах полученных образцов фиксировались максимумы, отвечающие кристаллической фазе либо  $\text{ZrO}_2$  (рис. 3.7) (осаждение в суспензии наночастиц  $\text{ZrO}_2$ ), либо  $\text{TiO}_2$  (рис. 3.8) (осаждение в суспензии частиц  $\text{TiO}_2$ ), осаждаемые компоненты находились в рентгеноаморфном

состоянии. Результаты элементного анализа соотношения компонентов в полученных композициях представлены в таблице 3.1.

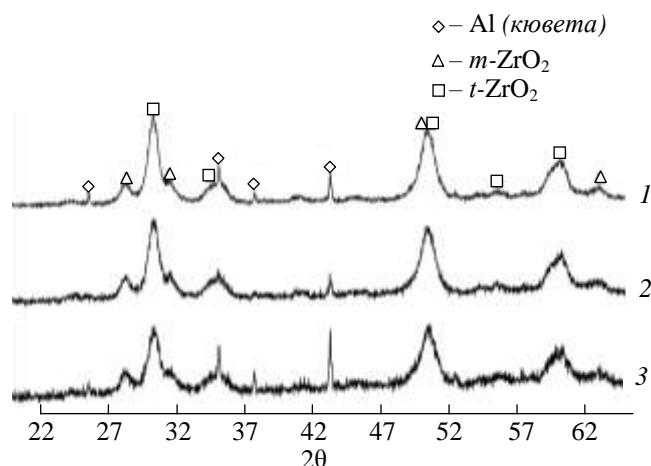


Рис. 3.7. Рентгеновские дифрактограммы исходной композиции  $ZrO_2-TiO_2 \cdot nH_2O$  (образец 2).  
Номера кривых соответствуют составу композиции, представленному в табл. 3.1

Таблица 3.1.

**Состав исходных образцов, полученных осаждением одного из компонентов в суспензии наночастиц другого**

	1		2		3	
	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (образец 2)	80±1	20±1	45±1	55±1	40±1	60±1
TiO <sub>2</sub> -ZrO(OH) <sub>2</sub> (образец 3)	25±1	85±1	50±1	50±1	85±1	25±1

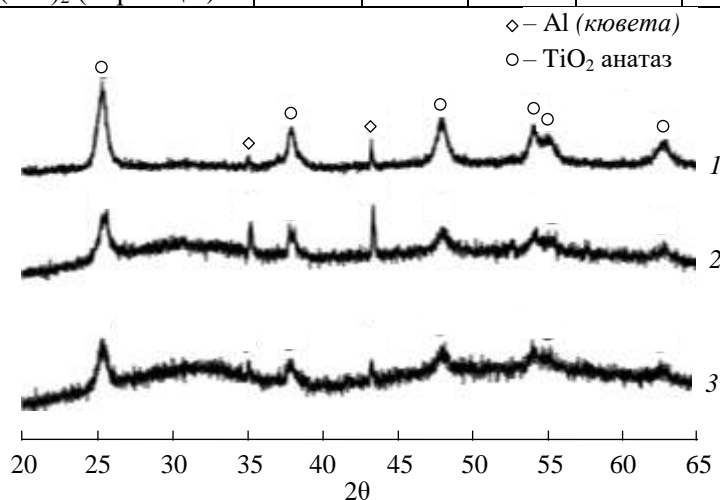


Рис. 3.8. Рентгеновские дифрактограммы исходной композиции  $TiO_2-ZrO(OH)_2$ .  
Номера кривых соответствуют составу композиции, представленному в табл. 3.1.1.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 3.9, а) композиция 2 представлена крупными ограниченными агломератами размером десятки микрон, на поверхности которых присутствуют более мелкие (не более 0.5 мкм) «рыхлые» образования, состоящие, по-видимому, из наночастиц  $ZrO_2$ . Композиция 3 (рис. 3.9, б) более однородна и представлена в основном агломератами с размером около 100 нм.

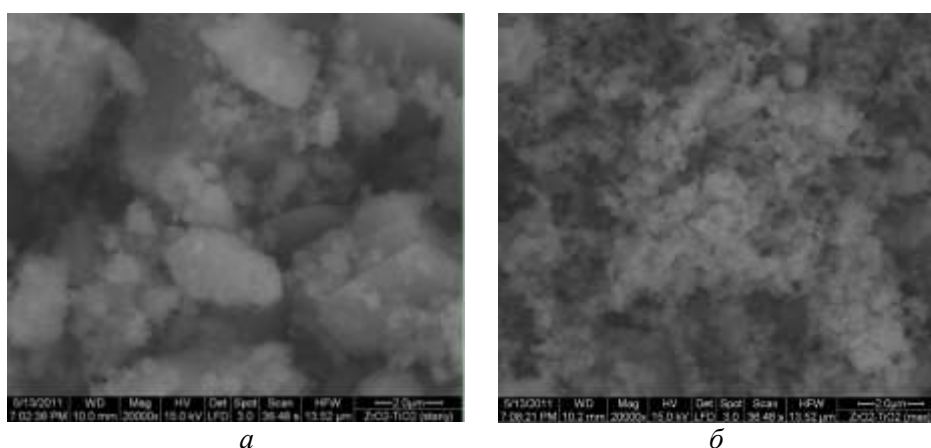


Рис. 3.9. Микрофотография образцов:  
*а* –  $ZrO_2-TiO_2 \cdot nH_2O$  (композиция 2); *б* –  $TiO_2-ZrO(OH)_2$

Композиция 2 ( $ZrO_2-TiO_2 \cdot nH_2O$ ) подвергалась гидротермальной обработке при температуре  $200^\circ C$  и изотермической выдержке 30, 45 и 60 мин (рис. 3.10). Гидротермальная обработка в течение 30 мин не приводит к каким-либо заметным изменениям в фазовом состоянии исследуемой системы. При увеличении времени изотермической выдержки на рентгеновских дифрактограммах помимо рефлексов, соответствующих диоксиду циркония, фиксируются максимумы, отвечающие диоксиду титана со структурой анатаза, при этом размер кристаллитов (табл. 3.2) незначительно отличается от частиц, полученных индивидуально, без присутствия наночастиц  $ZrO_2$  (раздел 2.2.2). Следует отметить, что, судя по отсутствию рентгеновских пиков, отвечающих фазе  $ZrTiO_4$ , и изменений в значениях параметров элементарной ячейки  $t-ZrO_2$ , химического взаимодействия между оксидами не происходит. Заметного изменения размеров кристаллитов  $ZrO_2$  также не наблюдается. Размер кристаллитов диоксида титана, образующегося в ходе гидротермальной обработки, представлен в табл. 3.2.

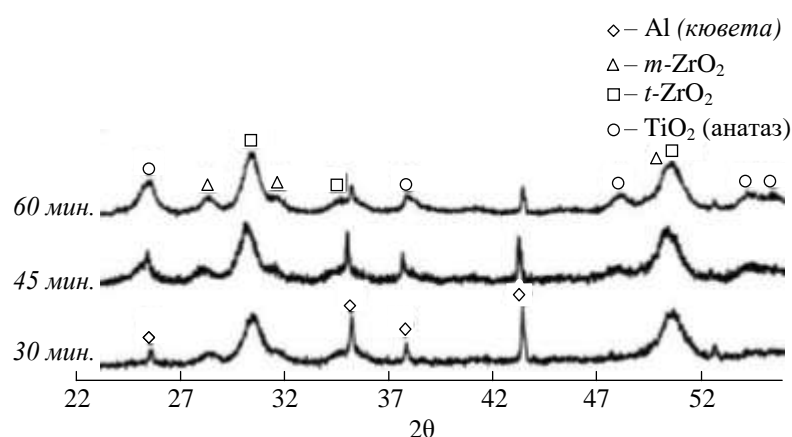


Рис. 3.10. Рентгеновские дифрактограммы образцов композиции 2 (состав 3 в табл. 3.1) в системе  $ZrO_2-TiO_2$  после гидротермальной обработки при  $200^\circ C$  и 70 МПа

Таблица 3.2

**Размер кристаллитов  $\text{TiO}_2$  в композиции 2 ( $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ )  
после гидротермальной обработки при 200°C и 70 МПа**

Состав	Размер кристаллитов $\text{TiO}_2$ , нм		
	30 мин	45 мин	60 мин
40 мол. % $\text{ZrO}_2$	-	11	12
45 мол. % $\text{ZrO}_2$	-	12	13
80 мол. % $\text{ZrO}_2$	-	12	12

В связи с тем, что размер кристаллитов  $\text{TiO}_2$ , полученного в гидротермальных условиях при 200 °С и изотермической выдержке 60 мин, в отсутствие наночастиц другой фазы составляет около 15 нм (см. раздел 2.2.2), можно предположить, что пространственные ограничения в виде наночастиц диоксида циркония не оказывают влияния на температурно-временные характеристики процесса формирования кристаллического диоксида титана и вид его структурной модификации. Однако следует отметить, что размер кристаллитов  $\text{TiO}_2$  при наличии пространственных ограничений несколько меньше (табл. 3.2), чем в случае индивидуального  $\text{TiO}_2$ , что, по-видимому, обусловлено тем, что наночастицы  $\text{ZrO}_2$  препятствуют массопереносу в системе и, как следствие, росту кристаллитов диоксида титана.

Образцы композиции 3 ( $\text{TiO}_2\text{-ZrO(OH)}_2$ ) с различным содержанием наночастиц диоксида титана подвергались гидротермальной обработке при температурах 180 и 240°C и изотермической выдержке 2, 4 и 6 ч.

На рис. 3.11 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов, обработанных в гидротермальных условиях при температуре 180°C при разной продолжительности изотермической выдержки. Гидротермальная обработка в течение 2 ч не приводит к появлению на рентгеновских дифрактограммах пиков, отвечающих какой-либо кристаллической модификации диоксида циркония. После 4 ч гидротермальной обработки в системе с 25 мол. %  $\text{TiO}_2$ , как и в случае формирования индивидуального диоксида циркония, наблюдается кристаллизация наночастиц  $t\text{-ZrO}_2$ , в то время как повышение содержания  $\text{TiO}_2$  в системе, по-видимому, сдерживает процесс кристаллизации. В системах с 50 мол. %  $\text{TiO}_2$  и выше, на рентгеновских дифрактограммах не наблюдается даже 100 % пик в области существования всех модификаций  $\text{ZrO}_2$  (см. рис. 3.11, б). С увеличением времени изотермической выдержки до 6 ч в системе с содержанием наночастиц 50 мол. %  $\text{TiO}_2$  наблюдается образование нанокристаллов  $t\text{-ZrO}_2$  (рис. 3.11, в), но при содержании в реакционной системе 85 мол. %  $\text{TiO}_2$  пики, отвечающие кристаллической модификации диоксида циркония, на рентгеновской дифрактограмме отсутствуют (см. рис. 3.11, в). Следует отметить, что в системе с низким содержанием диоксида титана после шестичасовой изотермической выдержки наблюдается формирование моноклинной модификации диоксида циркония, как и в системе без введения наночастиц  $\text{TiO}_2$  (см. рис. 3.11, в).

Таблица 3.3

**Размер кристаллитов  $ZrO_2$ , полученного  
в ходе гидротермальной обработки композиции 3 ( $TiO_2-ZrO(OH)_2$ )**

Состав	2 ч		4 ч		6 ч	
	Размер кристаллитов, нм					
	$T_{ГТ} = 180^{\circ}C$					
	$t-ZrO_2$	$m-ZrO_2$	$t-ZrO_2$	$m-ZrO_2$	$t-ZrO_2$	$m-ZrO_2$
25 мол. % $TiO_2$	-	-	9	-	9	7
50 мол. % $TiO_2$	-	-	-	-	5	-
85 мол. % $TiO_2$	-	-	-	-	-	-
$T_{ГТ} = 240^{\circ}C$						
25 мол. % $TiO_2$	10	11	10	10	10	11
50 мол. % $TiO_2$	9	10	9	10	9	10
85 мол. % $TiO_2$	-	-	5	-	7	-

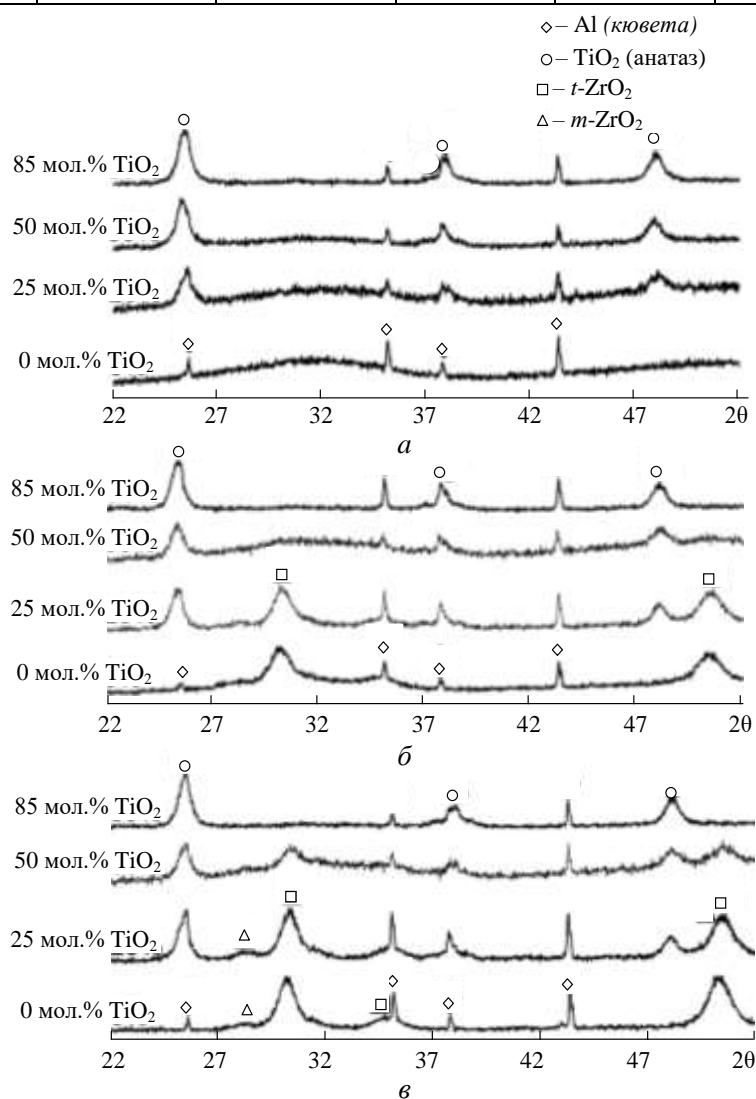


Рис. 3.11. Рентгеновские дифрактограммы образцов композиции 3, обработанных в гидротермальных условиях при температуре  $180^{\circ}C$  в течение:  $a - 2$  ч;  $b - 4$  ч;  $a - 6$  ч

Увеличение температуры гидротермальной обработки до  $240^{\circ}C$  приводит к появлению на рентгеновских дифрактограммах рефлексов (рис. 3.12), отвечающих следовому количеству диоксида циркония моноклинной модификации, при этом размер кристаллитов в пределах погрешности метода не изменяется.

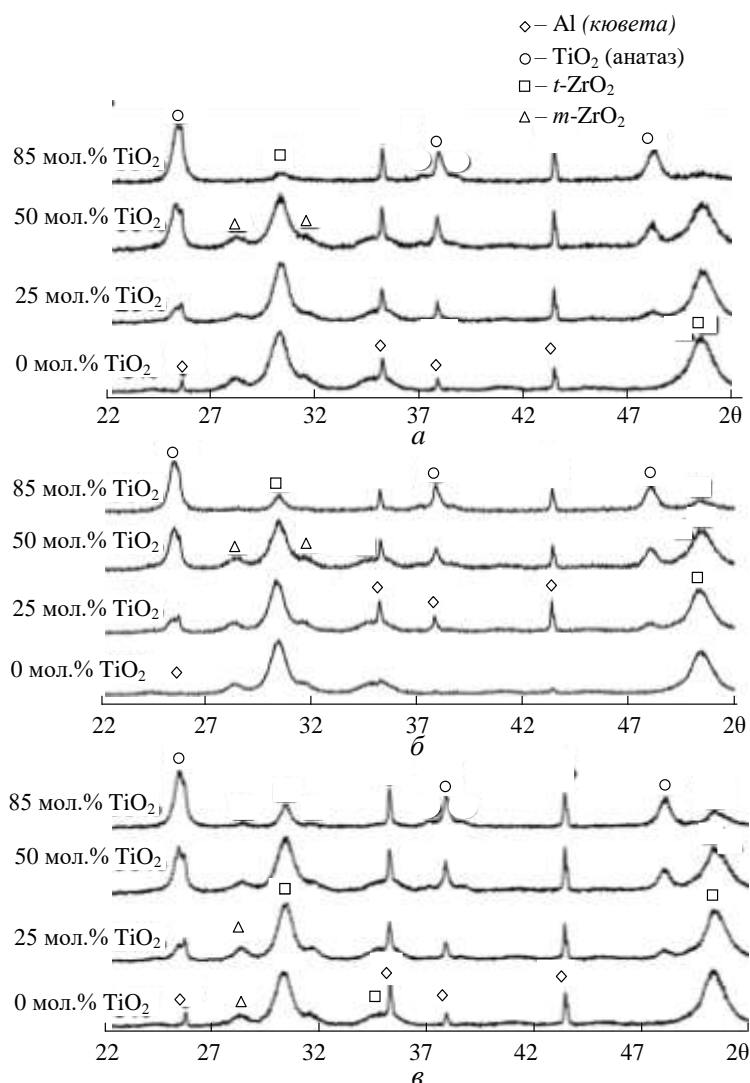


Рис. 3.12. Рентгеновские дифрактограммы образцов композиции 3, обработанных в гидротермальных условиях при температуре 240°C в течение: *a* – 2 ч; *б* – 4 ч; *в* – 6 ч

Таким образом, на основании анализа представленных данных можно заключить, что в системе  $ZrO_2-TiO_2-nH_2O$  (композиция 2) пространственные ограничения в виде наночастиц диоксида циркония не влияют на кристаллизацию диоксида титана в виде структуры анатаза, что, по-видимому, обусловлено тем, что размер критического зародыша диоксида титана меньше, чем величина свободного пространства между наночастицами  $ZrO_2$ .

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

### 3.1.2. Особенности фазообразования в системе $ZrO_2-Al_2O_3$

Интерес к исследованиям процессов фазообразования в системе  $ZrO_2-Al_2O_3$  обусловлен востребованностью функциональных и конструкционных материалов на ее основе (см. например [379, 617, 785–811]). В настоящее время внимание исследователей в основном сосредоточено на изучении формирования нанокompозитов в условиях золь-гель процессов [792, 794, 797, 799, 800, 802–804, 810], при некоторых высокотемпературных и других методах получения [788, 790, 791, 795, 801]. Исследования по получению композиционных нанопорошков на основе оксидов циркония и алюминия гидротермальным методом представлены очень ограниченным числом работ [16, 331, 141, 798, 807, 811]. Анализ результатов работ, посвященных различным способам получения субмикронных и наноразмерных порошковых композиций на основе оксидов циркония и алюминия, показал различную степень взаимного влияния оксидов циркония и алюминия на химический состав, кристаллическую и микроструктуру, морфологию образующихся частиц в зависимости от способа их получения.

Подобная ситуация является достаточно общей, по крайней мере, для оксидных систем. Например, в работах [127, 207, 485, 502, 510, 756, 812–814] было показано, что в зависимости от способа получения порошковых композиций на основе систем  $Al_2O_3-TiO_2$ ,  $Al_2O_3-SiO_2$  и  $ZrO_2-SiO_2$  может повышаться или понижаться скорость химических и структурных превращений в системах. Отметим, что, как следует из результатов указанных работ, взаимное влияние компонентов на структурные превращения в них особенно велико в случае, когда по крайней мере в исходной композиции они могут образовывать твердые растворы или когерентно срастаться по границам зерен [465, 485].

В связи с этим, автором в работах [16, 141, 331, 379, 798, 811] проведено исследование структурных и химических превращений при гидротермальной обработке композиций в системе  $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ , полученных осаждением гидроксида одного из компонентов на оксидные наночастицы другого.

Исходные для гидротермальной обработки композиции были получены по методике, описанной в [379, 811], осаждением гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  из 1.5 М раствора хлорида алюминия ( $AlCl_3$  квалификации чда) в суспензии наночастиц диоксида циркония и наночастиц диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия. (см. [5, 133] и раздел 2.2.1). Для предотвращения агломерирования наночастиц  $ZrO_2$  применяли ультразвуковое диспергирование в течение 10 мин с использованием УЗ-диспергатора ( $H = 22$  МГц). Гидротермальная обработка указанных композиций проводилась при температуре 400 и 475°C, давлении 2 МПа, в течение 5 ч.

Результаты элементного анализа показали, что отношение элементов Al:Zr соответствует составу заданному при синтезе композиций, т. е. в пересчете на оксиды соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$  составляло 53 мол. % : 47 мол. %.

По данным рентгенофазового анализа образцы не являлись полностью рентгеноаморфными. На дифрактограмме присутствовали широкие пики  $t\text{-ZrO}_2$  с размером кристаллитов 15...20 нм и максимумы, отвечающие следовому количеству гидроксида алюминия, по-видимому, в форме гиббсита (рис. 3.13).

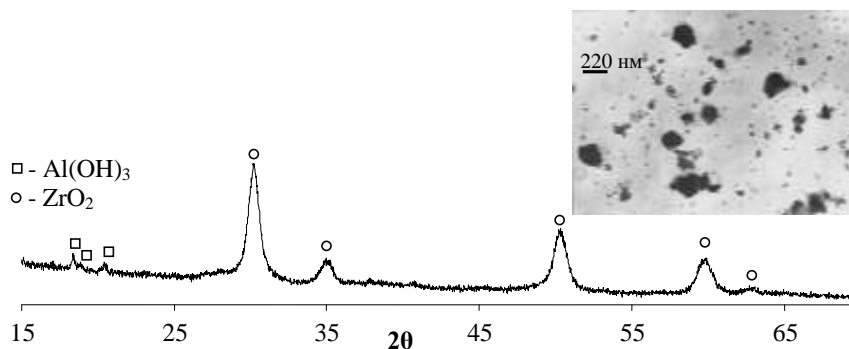


Рис. 3.13. Рентгеновская дифрактограмма и микрофотография образца исходной композиции в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , полученной осаждением гидроксида алюминия в суспензии наночастиц  $t\text{-ZrO}_2$

На основании анализа результатов электронно-микроскопического исследования (рис. 3.13) можно предположить, что гидроксид алюминия располагается преимущественно на поверхности нанокристаллов  $\text{ZrO}_2$ , а также в пространстве между наночастицами, что, по-видимому, и приводит к образованию агломератов, размер которых достигает в некоторых случаях 200 нм.

В связи с тем, что механизм процесса дегидратации гидроксида алюминия в значительной степени зависит от давления гидротермальной обработки [4, 16, 39], было проведено исследование поведения композиции  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  в условиях так называемого сухого пара, т. е. при давлении  $P = 2$  МПа. Температура гидротермальной обработки при этом варьировалась в диапазоне 350...475°C.

При температуре  $T = 350^\circ\text{C}$  помимо рентгеновских максимумов, отвечающих  $c\text{-ZrO}_2$  с размером кристаллитов около 20 нм, фиксируются пики бёмита с размером кристаллитов приблизительно 35 нм (рис. 3.14). Автоклавная обработка при более высокой температуре 400°C приводит к уменьшению интенсивности и увеличению ширины пиков  $\gamma\text{-AlOOH}$ , т. е. к уменьшению размера кристаллитов  $\gamma\text{-AlOOH}$ . Таким образом, при температуре 400°C, по-видимому, активируется процесс дегидратации  $\gamma\text{-AlOOH}$ , с образованием рентгеноаморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Наблюдающийся характер дегидратации  $\gamma\text{-AlOOH}$  с уменьшением размера кристаллов данного соединения свидетельствует о том, что в качестве наиболее вероятного в данном случае можно



рассматривать топохимический механизм дегидратации [817]. Появление пиков, соответствующих какой-либо кристаллической алюминийсодержащей фазе при дегидратации бёмита ни при гидротермальной обработке при  $T = 400^\circ\text{C}$ , ни при повышении температуры до  $475^\circ\text{C}$ , по данным рентгеновской дифракции не наблюдается (рис. 3.14). Данный факт впервые был зафиксирован в [141] и связан с тем, что размер образующихся при дегидратации бёмита частиц оксида алюминия меньше размера критического зародыша кристаллических фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [141, 206, 269], а увеличению размеров частиц аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по-видимому, препятствуют нанокристаллы диоксида циркония, между которыми и локализуется основная часть оксида алюминия, образующегося при разложении  $\gamma\text{-AlOOH}$ . Факт локализации рентгеноаморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности наночастиц  $\text{ZrO}_2$  и между ними подтверждается отсутствием роста нанокристаллов диоксида циркония даже при достаточно высоких температурах.

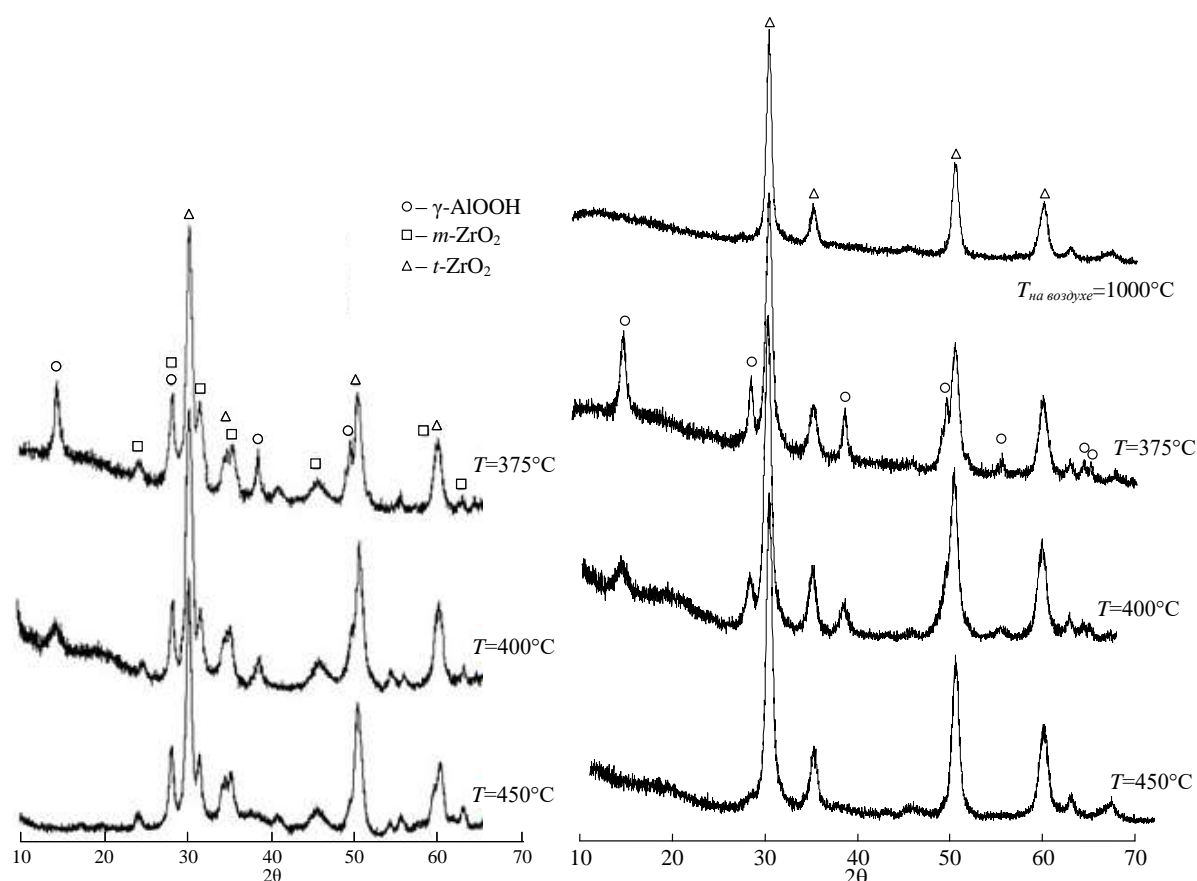


Рис. 3.14. Рентгеновские дифрактограммы образцов композиции  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученной осаждением гидроксида алюминия в суспензии наночастиц  $\text{ZrO}_2$  и наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , частично стабилизированных оксидом иттрия после гидротермальной обработки ( $P = 2$  МПа) и термообработки на воздухе при  $T = 1100^\circ\text{C}$

Более детальное исследование влияния термообработки на поведение композиции наночастицы  $\text{ZrO}_2\text{-аморфный Al}_2\text{O}_3$ , в том числе изменения морфологии, фазового состава и строения данного нанокompозита, проведено автором в работах [379, 572, 206, 811].

Результаты комплексного термического анализа образцов полученных в ходе гидротермальной обработки при температуре 400 и  $475^\circ\text{C}$  (рис. 3.15) свидетельствуют, что

в ходе нагревания образца, на дифрактограмме которого присутствовали дифракционные максимумы бёмита ( $T = 400^\circ\text{C}$ ), в диапазоне  $450\dots550^\circ\text{C}$  фиксируется достаточно интенсивный эндотермический эффект, сопровождающийся значительной потерей массы, что, по-видимому, обусловлено процессом дегидратации  $\gamma$ -АООН. Тогда как процесс нагревания образца после гидротермальной обработки при  $T = 475^\circ\text{C}$  не сопровождается ни каким-либо заметным тепловым эффектом в диапазоне температур отвечающих дегидратации бёмита, ни заметной потерей массы на термогравиметрической кривой. Этот факт подтверждает предположение, сделанное в работах [5, 819, 820], о том, что в результате дегидратации в гидротермальных условиях композиции наночастицы  $\text{ZrO}_2\text{-Al}(\text{OH})_3$  образуется аморфный оксид алюминия.

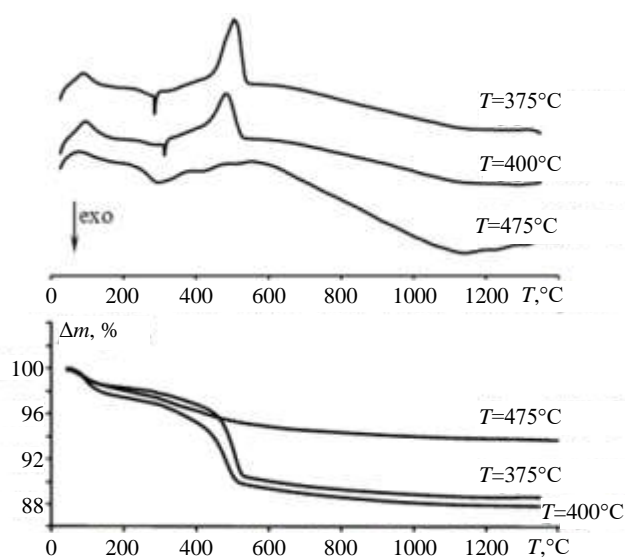


Рис.3.15. Результаты дифференциально-термического анализа нанокompозита  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученного в ходе гидротермальной обработки

Результаты анализа кристаллической структуры и размера кристаллитов наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , анализа удельной площади поверхности системы и размера пор свидетельствуют о том, что при термообработке образцов на воздухе в диапазоне температур от  $100$  до  $500^\circ\text{C}$  (рис. 3.16, область I) заметных изменений указанных параметров системы не наблюдается. При температуре обработки  $600^\circ\text{C}$  (рис. 3.16, область II) наблюдается незначительное уменьшение размера кристаллитов как  $t\text{-ZrO}_2$ , так и  $m\text{-ZrO}_2$ . Это может быть связано с тем, что при данной температуре для наночастиц диоксида циркония начинается процесс огранки рис. 3.17, на который указывалось в [356], что может приводить к уменьшению эффективного размера кристаллитов. Наблюдаемое при этом уменьшение размеров пор в системе также может быть вызвано как появлением огранки и, как следствие, изменением поровой структуры, проявляющимся в незначительном уменьшении эффективного диаметра пор, так и формированием более плотной упаковки наночастиц. При этом величина удельной площади поверхности

остается на том же уровне. Следует обратить внимание на то, что, несмотря на изменения, происходящие в рассматриваемом температурном диапазоне ( $T = 600 \dots 800^\circ\text{C}$ ), изменения фазового состава образцов не происходит (рис. 3.16).

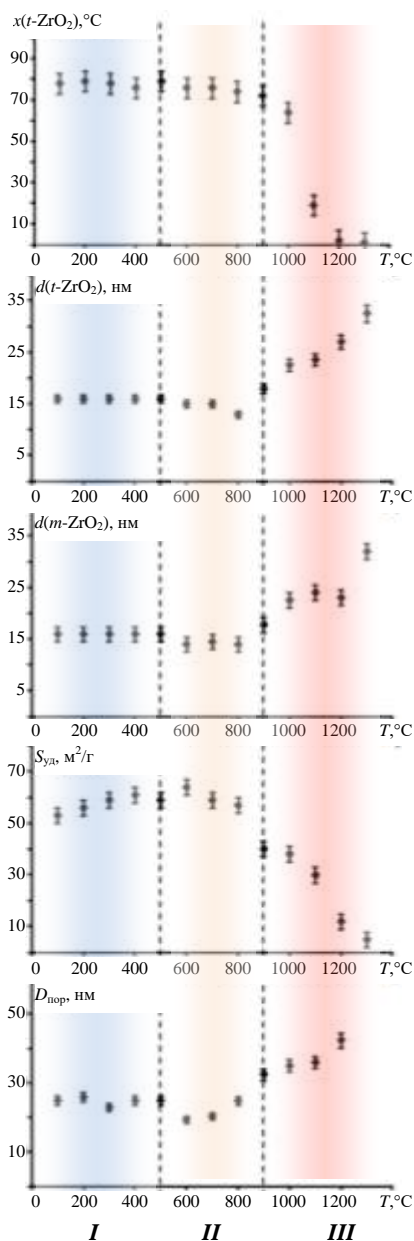


Рис. 3.1.17. Зависимость структурных характеристик нанокompозита  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  от температуры обработки. Повышение температуры обработки до  $900^\circ\text{C}$  приводит к изменению соотношения  $t(c)\text{-ZrO}_2$  и  $m\text{-ZrO}_2$ , довольно заметному увеличению размеров кристаллитов наночастиц диоксида циркония, размеров пор и соответственно уменьшению удельной площади поверхности. Такое изменение параметров может быть связано с тем, что при данной температуре, во-первых, начинается фазовый переход  $t(c)\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ , а во-вторых, по-видимому, начинают активироваться процессы поверхностной диффузии, приводящие к росту зерен  $\text{ZrO}_2$ , входящих в состав агломератов, присутствующих в исследуемом нанокompозите.

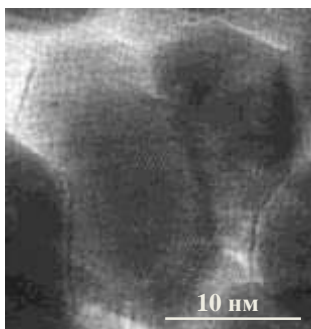


Рис. 3.17. Микрофотография наночастиц диоксида циркония после термообработки при температуре 700°C

Дальнейшее увеличение температуры обработки ( $T = 1000...1300^\circ\text{C}$ ) (рис. 3.16, область III) приводит к уменьшению удельной площади поверхности, значение которой при температуре 1300°C приближается к  $5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Начавшееся при  $T = 900^\circ\text{C}$  увеличение размеров пор, размеров кристаллитов  $\text{ZrO}_2$ , а также изменение соотношения модификаций  $\text{ZrO}_2$  происходит более активно, что, по-видимому, вызвано значительной активацией массопереноса в нанокompозите, инициированного плавлением неавтономной фазы ( $T_{\text{пл. неавт. фазы}}(\text{ZrO}_2) = 1000...1200^\circ\text{C}$  [125, 127]).

Следует отметить, что в случае термообработки наночастиц диоксида циркония без каких-либо добавок [355, 356] заметный рост кристаллитов начинается уже при температуре 700°C, причем при температуре 1100...1200°C размер кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  составляет около 100 нм и выше, тогда как в случае рассматриваемого композита размер кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  возрастает лишь до 30...35 нм.

При температуре 1200°C на дифрактограмме появляются слабые рефлексы, отвечающие  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что свидетельствует о начале процесса кристаллизации оксида алюминия, коррелирующего с увеличением расстояния между наночастицами  $\text{ZrO}_2$ , связанным с их ростом.

Следует отметить, что данный факт находится в полном соответствии с механизмом стабилизации аморфного состояния вещества в нанокompозитах, предложенным в [141, 206, 269] и рассмотренным далее.

### 3.1.3. Особенности фазообразования в системе $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Материалы на основе системы  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  нашли широкое применение в качестве катализаторов различного назначения [821–836]. Например, для каталитической конверсии этанола [825], гидрокрекинга кумола [826–828], изомеризации н-пентана [829], окислительного дегидрирования этана [830, 831] и пропана [832–834]. Кроме того, бифункциональные катализаторы, состоящие из компонентов для дегидрирования и кислотных центров для изомеризации, могут быть эффективны при прямой конверсии

насыщенных алканов в алкены с разветвленной цепью [835, 836]. Как показано в [824], введение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в сульфатированный  $\text{ZrO}_2$  повышает каталитическую активность в процессе изомеризации *n*-бутана почти на порядок.

В вышеперечисленных работах для синтеза катализаторов авторы, как правило, используют метод пропитки или золь-гель технологию. Содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в композите, как утверждается в указанных выше работах, ограничивается условием формирования активного монослоя на поверхности частиц носителя по типу «ядро-оболочка» и не превышает 20 масс.%. При этом основное внимание авторами уделяется исследованию поверхностных свойств и каталитической активности материалов системы  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , а вопросы особенностей формирования, строения, роста частиц в системе  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  и синтеза компактных материалов на их основе остаются слабо освещенными. Низкотемпературная область диаграммы состояния системы  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  также мало изучена [837, 838]. В связи с этим исследование особенностей фазообразования в системе  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  в гидротермальных условиях представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Исходная для гидротермальной обработки композиция наночастицы  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$  была получена осаждением гидроксида хрома из 0.5 М раствора  $\text{CrCl}_3$  в суспензии наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , в соответствии с описанной в [379] и разделе 3.1.2 методикой. Для более равномерного распределения наночастиц в матрице  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в ряде случаев суспензию  $\text{ZrO}_2$  подвергали ультразвуковому воздействию на протяжении 30 мин при рабочей частоте генератора 25 кГц и мощности 600 Вт. Наноразмерные частицы диоксида циркония представляли собой нанокристаллитные образования, близкие к сферической форме с размером до ~20 нм, преимущественно тетрагональной модификации (см. 2.2.1). В дальнейшем оксидные образцы, полученные из таких исходных композиций, будут обозначаться как  $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1).

Синтез оксидных наночастиц из смеси соосажденных гидроксидов  $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$  проводили аналогично описанному в работе [16] и в разделе 3.1.2. В дальнейшем оксидные образцы, полученные дегидратацией соосажденных гидроксидов циркония и хрома будут обозначаться как  $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2).

Соотношение компонентов в случае осаждения гидроксида хрома на наночастицы  $\text{ZrO}_2$  и при его совместном осаждении с  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  выбиралось равным 60:40 мол %, в соответствии с пределами растворимости  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{ZrO}_2$  по данным работ [837, 839].

Гидротермальную обработку исходных композиций  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$  проводили в диапазоне температур 400...500°C, при давлении 100 атм и времени

изотермической выдержки от 0.5 до 4 ч. После дегидратации в гидротермальных условиях все образцы сушились при 75°C в течении 6 ч.

Согласно данным энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа элементный состав наночастиц, синтезированных с помощью гидротермальной обработки композиций  $ZrO_2-Cr(OH)_3$  и  $ZrO(OH)_2-Cr(OH)_3$ , в пределах погрешности метода соответствовал заданному по синтезу (табл. 3.4).

Таблица 3.4

**Результаты элементного анализа**

Элемент	$ZrO_2/Cr_2O_3$ (1)	$ZrO_2/Cr_2O_3$ (2)
	ат.%	ат.%
Cr	30.7	31.6
Zr	11.1	9.9
O	58.2	58.5

Данные рентгеновской дифракции образцов показывают, что исходные для гидротермальной обработки композиции  $ZrO_2-Cr(OH)_3$  содержат аморфный гидроксид хрома и кристаллический диоксид циркония преимущественно тетрагональной полиморфной модификации со средним размером кристаллитов 18 нм, а также незначительное количество моноклинной модификации  $ZrO_2$ . При этом ультразвуковая обработка исходной дисперсии наночастиц диоксида циркония практически не сказывается на структурном состоянии полученных составов. В случае совместного осаждения смеси гидроксидов  $ZrO(OH)_2-Cr(OH)_3$  образец рентгеноаморфен (рис. 3.18).

Дегидратацию исходной композиции нанокристаллический  $ZrO_2$ -аморфный  $Cr(OH)_3$  проводили при давлении 100 атм, в диапазоне температур 400...500°C, варьируя время изотермической выдержки от 0.5 до 4 ч. Данные рентгенофазового анализа композиции  $ZrO_2-Cr(OH)_3$ , гидротермально обработанной при температуре 450°C в течение 30 мин свидетельствуют о том, что никаких заметных изменений фазового состава не наблюдается. Увеличение времени изотермической выдержки до 1 ч приводит к появлению на рентгеновской дифрактограмме помимо пиков  $t-ZrO_2$  и  $m-ZrO_2$  широких рефлексов, отвечающих  $Cr_2O_3$  (рис. 3.19, кривая 3).

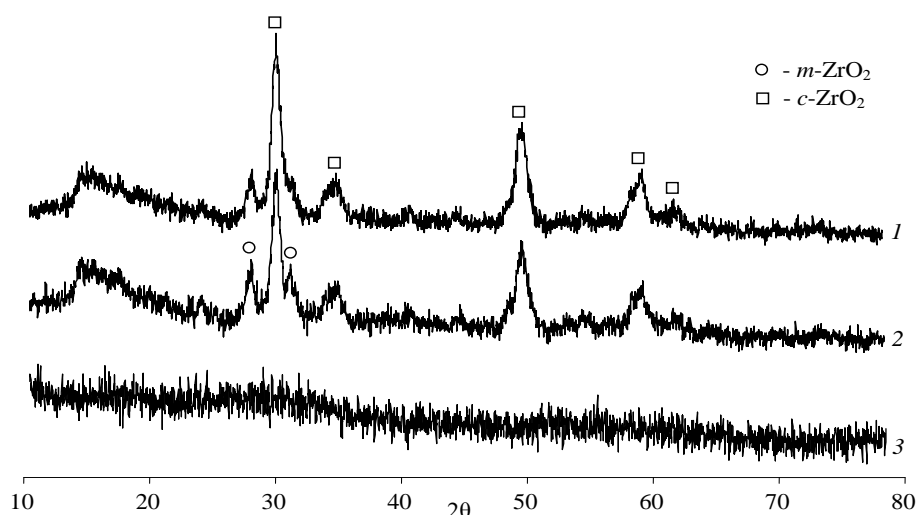


рис. 3.18. Рентгеновские дифрактограммы исходных композиций для гидротермальной обработки:

- 1 – ZrO<sub>2</sub>-Cr(OH)<sub>3</sub>, полученный осаждением Cr(OH)<sub>3</sub> на наночастицы ZrO<sub>2</sub>;  
 2 – ZrO<sub>2</sub>-Cr(OH)<sub>3</sub>, полученный осаждением Cr(OH)<sub>3</sub> на наночастицы ZrO<sub>2</sub>, обработанные ультра-звуком;  
 3 – ZrO(OH)<sub>2</sub>-Cr(OH)<sub>3</sub>, полученный соосаждением гидроксидов хрома и циркония

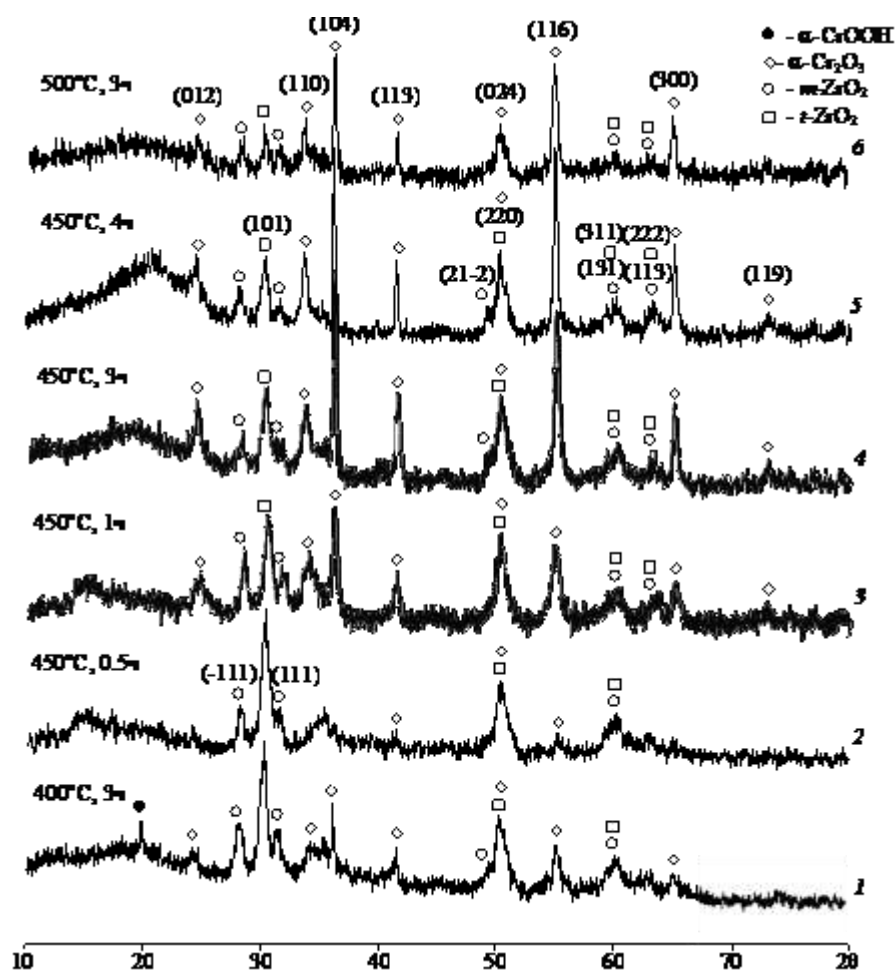


Рис. 3.19. Рентгеновские дифрактограммы композиции ZrO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(I), полученной дегидратацией осажденного гидроксида хрома в суспензии наночастиц диоксида циркония, путем гидротермальной обработки при  $P = 100$  атм: 1 –  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч; 2 –  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 0.5$  ч; 3 –  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1$  ч; 4 –  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч; 5 –  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4$  ч; 6 –  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч

Гидротермальная обработка  $ZrO_2-Cr(OH)_3$  в течение 3, 4 ч практически не сказывается на характерных для оксида хрома (III) рефлексах (012), (110), но способствует увеличению интенсивности и сужению пиков (104), (113), (116), (300), что может свидетельствовать о кристаллизации аморфного  $Cr_2O_3$  и росте его кристаллитов вдоль соответствующих направлений (рис. 3.19, кривые 4, 5; табл. 3.5; [840]). При понижении температуры и времени изотермической выдержки до  $400^\circ C$  и 3 ч соответственно, наряду с пиками, принадлежащими  $\alpha-Cr_2O_3$ , наблюдаются пики малой интенсивности, характерные для  $\alpha-CrOOH$  (рис. 3.19, кривая 1). В свою очередь повышение температуры до  $500^\circ C$  при том же времени выдержки способствует росту размеров частиц оксида хрома (III) и увеличению количества  $m-ZrO_2$  (табл. 3.5).

Таблица 3.5

**Результаты обработки рентгеновских дифрактограмм образцов, полученных в гидротермальных условиях**

Система	Параметры гидротермального синтеза			Фазовый состав	Размеры кристаллитов			
					$d_{ZrO_2}$ , нм		$d_{Cr_2O_3}$ , нм	
	$P$ , атм	$T$ , $^\circ C$	$\tau$ , ч.		$m-ZrO_2$	$t-ZrO_2$	(012), (110)	(104), (113), (116), (300)
$ZrO_2/Cr_2O_3$ (1)	100	400	3	$\alpha-Cr_2O_3$ , $\alpha-CrOOH$ , $m-ZrO_2$ , $t-ZrO_2$	$16\pm 3$	$16\pm 3$	$5\pm 3$	$30\pm 3$
			0.5	$\alpha-Cr_2O_3$ , $m-ZrO_2$ , $t-ZrO_2$	$16\pm 3$	$14\pm 3$	-	-
		450	1	$\alpha-Cr_2O_3$ , $m-ZrO_2$ , $t-ZrO_2$	$23\pm 3$	$15\pm 3$	$9\pm 3$	$20\pm 3$
			3	$\alpha-Cr_2O_3$ , $m-ZrO_2$ , $t-ZrO_2$	$18\pm 3$	$15\pm 3$	$17\pm 3$	$29\pm 3$
			4	$\alpha-Cr_2O_3$ , $m-ZrO_2$ , $t-ZrO_2$	$20\pm 3$	$17\pm 3$	$19\pm 3$	$49\pm 3$
		500	3	$\alpha-Cr_2O_3$ , $m-ZrO_2$ , $t-ZrO_2$	$18\pm 3$	$17\pm 3$	$20\pm 3$	$40\pm 3$
$ZrO_2/Cr_2O_3$ (1-УЗ)	100	450	3	$\alpha-Cr_2O_3$ , $\alpha-CrOOH$ , $m-ZrO_2$ , $t-ZrO_2$	$18\pm 3$	$21\pm 3$	$5\pm 3$	$19\pm 3$
			4	$\alpha-Cr_2O_3$ , $\alpha-CrOOH$ , $m-ZrO_2$ , $t-ZrO_2$	$23\pm 3$	$19\pm 3$	$17\pm 3$	$21\pm 3$
$ZrO_2/Cr_2O_3$ (2)	100	400	3	-	-	-	-	-
			1	-	-	-	-	-
		450	2	$\alpha-Cr_2O_3$	-	-	-	-
			3	$\alpha-Cr_2O_3$ , $m-ZrO_2$ , $t-ZrO_2$	$19\pm 3$	$9\pm 3$	$16\pm 3$	$18\pm 3$
		500	3	$\alpha-Cr_2O_3$ , $m-ZrO_2$ , $t-ZrO_2$	$25\pm 3$	$12\pm 3$	$17\pm 3$	$35\pm 3$



Таким образом, можно заключить, что, как отмечалось в [24], введение наночастиц диоксида циркония в систему  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  приводит к значительной интенсификации процессов дегидратации  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в гидротермальных условиях и уменьшению времени кристаллизации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с 4 ч до 1 ч, минуя образование оксигидроксида хрома. В этом плане поведение системы  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  отличается от системы  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (см. раздел 3.1.1).

Ультразвуковая обработка дисперсии наночастиц  $\text{ZrO}_2$  перед осаждением на них  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  приводит к заметному уменьшению размеров кристаллитов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в результате дегидратации смеси  $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(1\text{-УЗ})$  при  $450^\circ\text{C}$  в течение 3 и 4 ч, а также к появлению фазы  $\alpha\text{-CrOOH}$  (рис. 3.20). Появление рефлексов, характерных для оксигидроксида хрома, по-видимому, обусловлено тем, что часть частиц  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  малого размера гидратируется в процессе охлаждения автоклавов, как наблюдалось, например, при автоклавной обработке системы  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (см., например, раздел 3.3.2 и работы [16, 311, 141]).

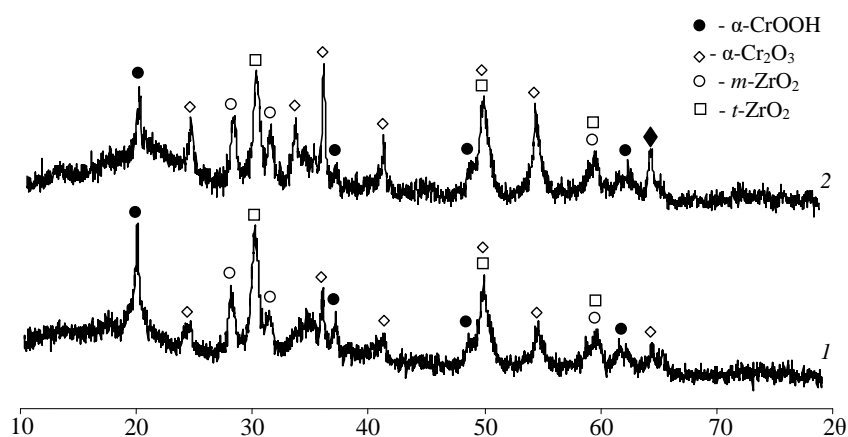


Рис. 3.20. Рентгеновские дифрактограммы композиции  $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(1\text{-УЗ})$ , полученной дегидратацией осажденного гидроксида хрома в суспензии наночастиц диоксида циркония (предварительно обработанной ультразвуком) путем гидротермальной обработки при  $P = 100$  атм.: 1 –  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч; 2 –  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4$  ч

В случае гидротермальной обработки композиции  $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$  при температуре  $400^\circ\text{C}$  и  $450^\circ\text{C}$  в течение 3 и 1 ч соответственно образцы остаются рентгеноаморфными (рис. 3.21, кривые 1, 2). Увеличение времени изотермической выдержки до 2 ч при  $450^\circ\text{C}$  приводит к появлению на рентгеновской дифрактограмме широких рефлексов, отвечающих  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 3.21, кривая 3). При последующем повышении времени изотермической выдержки, так же как и температуры гидротермальной обработки, наблюдается заметное сужение пиков  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и появление рефлексов, характерных для тетрагональной и моноклинной полиморфных модификаций  $\text{ZrO}_2$  (рис. 3.21, кривые 4, 5; табл. 3.5). Следует отметить, что согласно литературным данным [311, 841] температура образования индивидуального нанокристаллического  $\text{ZrO}_2$  в гидротермальных условиях заметно ниже фиксируемой при его кристаллизации из смеси соосажденных гидроксидов  $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{-Cr}(\text{OH})_3$ . Образование фазы  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  в случае гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов цирконила и хрома при  $450^\circ\text{C}$  и

давлении 100 атм также наблюдается при более длительном времени изотермической выдержки по сравнению с чистым  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (см. раздел 2.2.4 и работу [24]). Температура начала формирования нанокристаллов  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  и область их стабильного существования в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  как функции давления и температуры соответствуют расчетным и экспериментальным данным, представленным в разделе 2.2.4.

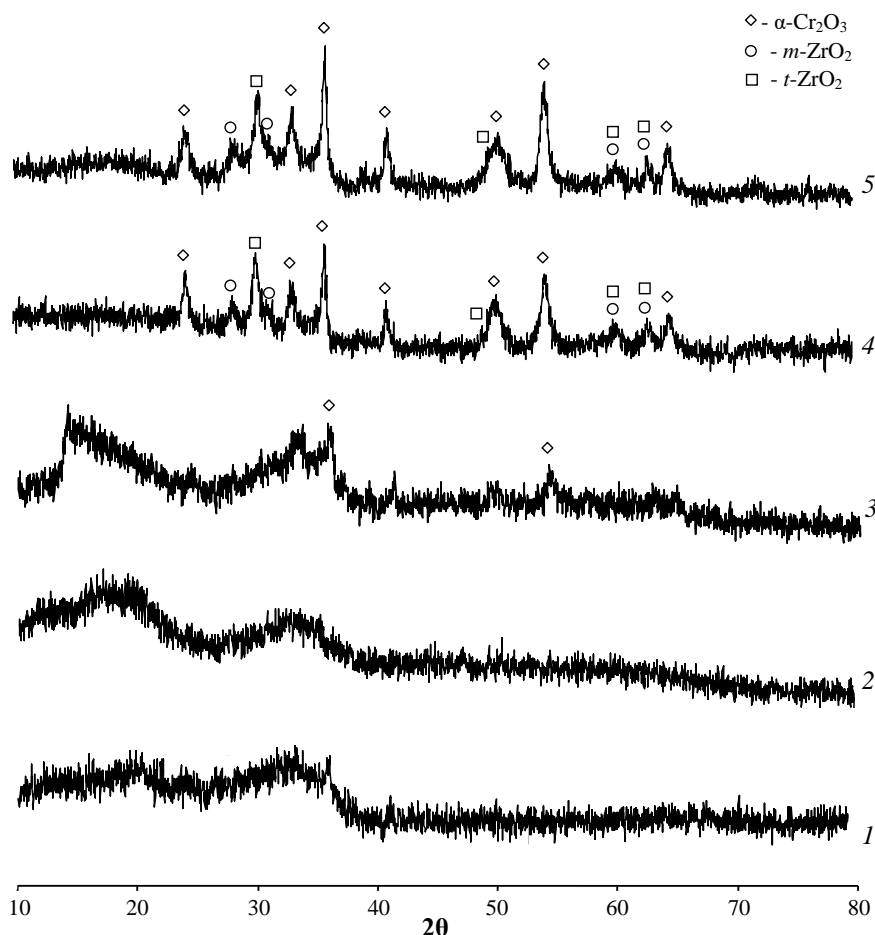


Рис. 3.21. Рентгеновские дифрактограммы композиции  $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(2)$ , полученной дегидратацией соосажденных гидроксидов хрома и циркония, путем гидротермальной обработки при  $P = 100$  атм: 1 –  $T = 400^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч; 2 –  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1$  ч; 3 –  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2$  ч; 4 –  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч; 5 –  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч

По данным просвечивающей электронной микроскопии, нанокомпозит  $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(1)$ , представляет собой смесь наночастиц оксида хрома (III) в виде пластин и  $\text{ZrO}_2$ , имеющих округлую форму (рис. 3.22, а). Для нанокомпозита  $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(2)$  на микрофотографиях просвечивающей электронной микроскопии наблюдаются сростки нанокристаллов нерегулярной формы (рис. 3.22 б).

Следует отметить, что размер кристаллитов полученных наночастиц, рассчитанный на основании анализа уширения рентгеновских максимумов, составляет около 20 нм, что несколько больше размеров нанокристаллов, фиксируемых данными просвечивающей электронной микроскопии. Такое различие связано с погрешностью расчета средних

размеров кристаллитов по формуле Шеррера и наблюдается, как показано в [364], во всех случаях, когда распределение частиц по размерам не очень близко к монодисперсному.

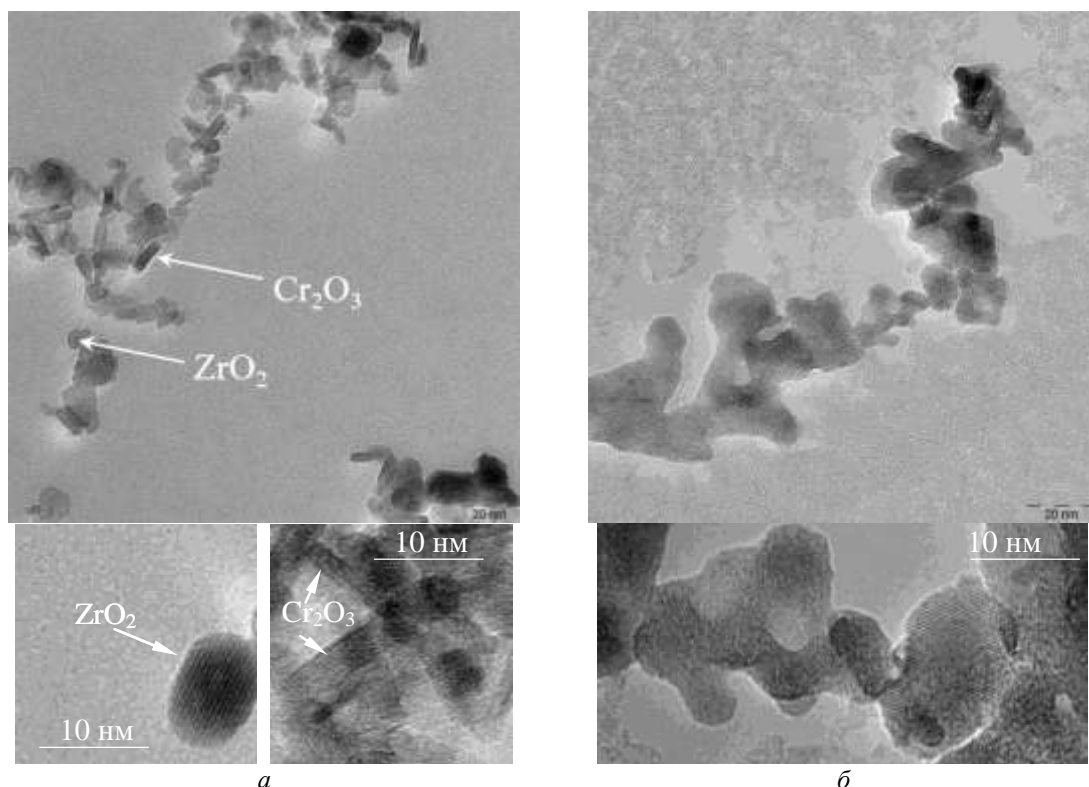


Рис. 3.22. Микрофотографии наночастиц, полученных в ходе гидротермальной обработки при  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч: а –  $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(2)$ ; б –  $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(2)$

Сравнение рассчитанных по данным рентгеновской дифрактометрии (рис. 3.23) значений параметров элементарной ячейки для наночастиц в композите  $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(1)$  и известных из литературы [837, 838] свидетельствует о том, что в процессе гидротермальной обработки  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , осажденного на нанокристаллический диоксид циркония, твердые растворы не образуются. При дегидратации соосажденных гидроксидов в условиях гидротермального синтеза наблюдается увеличение параметров элементарной ячейки для формирующихся кристаллов на основе  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  и некоторое уменьшение параметров элементарной ячейки  $m\text{-ZrO}_2$  (табл. 3.6).

Таблица 3.6

**Параметры элементарной ячейки наночастиц в системе  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$**

Параметры	$\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(1)$			$\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(2)$		
	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	$m\text{-ZrO}_2$	$t\text{-ZrO}_2$	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	$m\text{-ZrO}_2$	$t\text{-ZrO}_2$
a (Å)	4.96±0.01	5.19±0.02	5.10±0.02	5±0.01	5.05±0.02	5.08±0.02
b (Å)	4.96±0.01	5.31±0.02	5.10±0.02	5±0.01	5.19±0.02	5.08±0.02
c (Å)	13.6±0.01	5.38±0.02	5.12±0.02	13.7±0.01	5.42±0.02	5.17±0.02
$\alpha$	90	90	90	90	90	90
$\beta$	90	99.9±0.2	90	90	98.7±0.2	90
$\gamma$	120	90	90	120	90	90
V	290.2±0.1	146±0.1	133.1±0.1	296.6±0.1	140.4±0.1	133.6±0.1

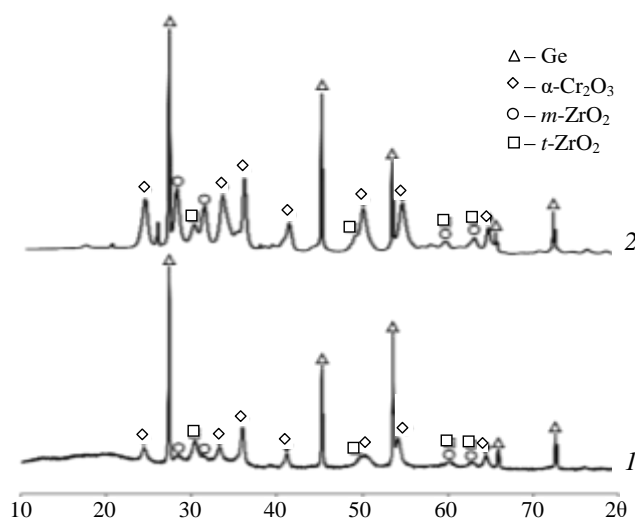


Рис. 3.23. Рентгеновские дифрактограммы образцов с Ge в качестве эталона:  
1 –  $ZrO_2/Cr_2O_3(1)$ ; 2 –  $ZrO_2/Cr_2O_3(2)$

На основании анализа результатов низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, приведенных в таб. 3.7 можно заключить, что наночастицы оксида хрома (III) имеют наименьшие значения удельной площади поверхности и суммарного объема пор среди представленных объектов исследования. Для нанокompозита  $ZrO_2/Cr_2O_3(1)$  и наночастиц  $ZrO_2$  эти значения сопоставимы (см. табл. 3.7). В случае дегидратации смеси гидроксидов хрома и цирконила в гидротермальных условиях – образец  $ZrO_2/Cr_2O_3(2)$  – формируется пористый материал с наибольшим значением удельной площади поверхности (см. табл. 3.7).

Таблица 3.7

**Результаты анализа по данным  
о низкотемпературной адсорбции-десорбции азота**

Наночастицы	БЭТ, м <sup>2</sup> /г	ВН, м <sup>2</sup> /г	$d_{\text{частиц}}$ , нм	$V_{\text{пор}}$ , см <sup>3</sup> /г
$ZrO_2$	86	102	11.5 (9.7)	0.23
$Cr_2O_3$	47	53	24 (21.6)	0.21
$ZrO_2/Cr_2O_3(1)$	84	94	-	0.27
$ZrO_2/Cr_2O_3(2)$	119	138	-	0.4

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что наночастицы  $ZrO_2$  не препятствуют дегидратации  $Cr(OH)_3$  и кристаллизации  $Cr_2O_3$  в гидротермальных условиях, а в случае гидротермальной обработки совместно осажденных  $Cr(OH)_3$  и  $ZrO(OH)_2$  образование кристаллитов  $ZrO_2$  происходит при более высокой температуре и наблюдается только при 450°C, что значительно превышает температуру кристаллизации индивидуального диоксида циркония в данных условиях ( $T = 240^\circ C$ ). Композит  $ZrO_2/Cr_2O_3(1)$ , представляет собой смесь наночастиц оксида хрома (III) в виде тонких пластин и наночастиц диоксида циркония, имеющих округлую форму. В случае гидротермальной обработки смеси соосажденных гидроксидов хрома и цирконила

образуются наночастицы неправильной формы на основе  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (с размером кристаллитов около  $16 \times 25$  нм, по-видимому, близкой к пластинчатой формы) и на основе  $m\text{-ZrO}_2$  (с размером кристаллитов около 20 нм) и  $t\text{-ZrO}_2$  (с размером кристаллитов около 10 нм).

Следует отметить, что особенности формирования нанокompозита  $\text{ZrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1, 1-У3) по сравнению с системой  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  связаны, по-видимому, с существенно меньшим размером критического зародыша  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , чем  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в тех же условиях, а также с пластинчатой формой образующихся кристаллов  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , что позволяет образовать критический зародыш  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

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

#### 3.1.4. Особенности фазообразования в системе $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Материалы на основе системы  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  нашли применение главным образом как катализаторы процессов изомеризации углеводородов, гидрогенизации монооксида углерода, селективного гидрирования (реакции Фишера–Тропша), синтеза аммиака [842, 843], а также как магнитные материалы (см., например, [844, 845]).

В литературе имеются не согласующиеся друг с другом данные о возможности и пределах образования твердых растворов в системе на основе оксидов циркония и железа. Если для макроразмерных частиц, как можно заключить на основании данных [846–855], могут существовать крайне ограниченные области твердых растворов оксида железа в диоксиде циркония (особенно это относится к низкотемпературной области), то для наноразмерных частиц по данным работ [856–865] наблюдается более широкая область растворимости оксида железа в нанокристаллах на основе  $\text{ZrO}_2$ . При этом возможность и пределы растворимости, как можно заключить из анализа указанных работ, зависят от способа получения образцов на основе системы  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В связи с отсутствием определенности в состоянии компонентов в наноразмерной системе  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а также с позиций практической значимости материалов на основе указанной системы, представляет интерес исследование поведения наноразмерных частиц  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при их термообработке в широком диапазоне температур.

Для изучения взаимодействия наночастиц  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  исходные компоненты получали методом гидротермального синтеза с использованием методик, описанных в разделе 2.2 и [5, 133]. Нанопорошки  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  смешивали в среде этилового спирта и

формовали в таблетки диаметром 5 мм при давлении прессования 5 МПа. Образцы подвергали термической обработке в течение 30 мин на воздухе в режиме «изотермический обжиг – закалка» при температурах 800, 900, 1000 и 1100°C.

Результаты рентгеновской дифракции образцов системы  $ZrO_2-Fe_2O_3$  с содержанием  $6.4 \pm 0.3$  и  $9.0 \pm 0.6$  мол. %  $FeO_{1.5}$ , термообработанных на воздухе при 800, 900, 1000 и 1100°C в течение 30 мин, представлены на рис. 3.24 и 3.25. Исходные образцы представляют собой механическую смесь нанопорошков диоксида циркония различных полиморфных модификаций ( $c(t)-ZrO_2$  и  $m-ZrO_2$ ) и  $\alpha-Fe_2O_3$ . Причем оксид железа со структурой гематита ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) идентифицировался на дифрактограммах (рис. 3.24, *a* и 3.25, *a*) по 100 % пику (1 0 4).

В образцах после термообработки при 800, 900°C на дифрактограммах наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов  $t-ZrO_2$  с соответствующим увеличением интенсивности пиков, отвечающих  $m-ZrO_2$ . Термообработка при 900°C приводит к полной трансформации  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ .

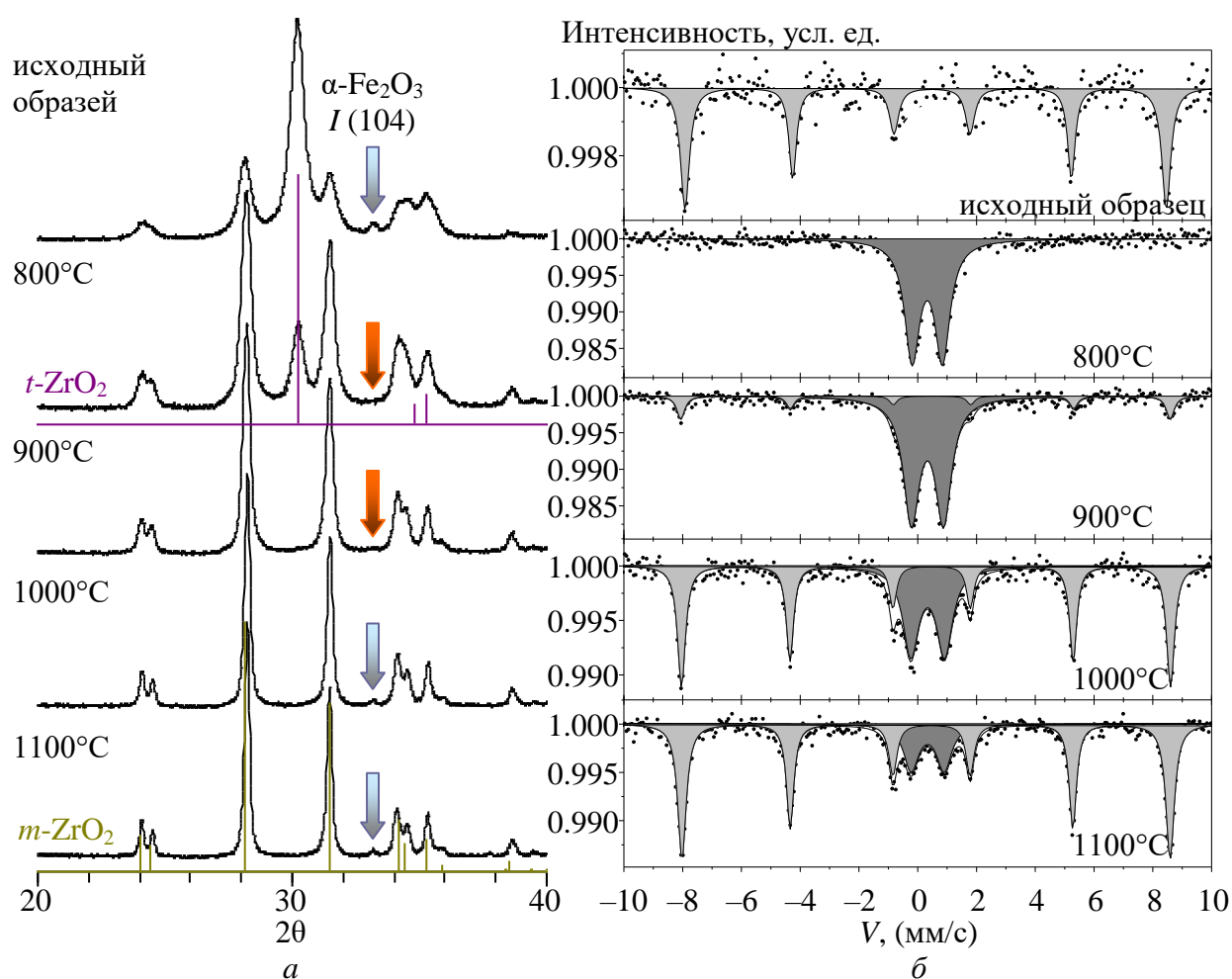


Рис. 3.24. Рентгеновские дифрактограммы (*a*) и мёссбауэровские спектры (измеренные при 25 °С) (*б*) образцов с содержанием  $6.4 \pm 0.3$  мол. %,  $FeO_{1.5}$  термообработанных при 800, 900, 1000, 1100°C в течение 30 мин

На дифрактограммах образца с содержанием  $6.4 \pm 0.3$  мол.%  $\text{FeO}_{1.5}$ , термообработанного при 800 и 900°C, пик, отвечающий  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с максимальной интенсивностью – рефлекс (1 0 4) – исчезает. При увеличении температуры термообработки на дифрактограммах этот пик снова появляется, однако интенсивность его заметно меньше по сравнению с исходной композицией. После термообработки образца с содержанием  $9.0 \pm 0.6$  мол. %  $\text{FeO}_{1.5}$  при 800, 900°C относительная интенсивность пика, отвечающего  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – рефлекс (1 0 4), – на дифрактограммах уменьшается по сравнению с исходной композицией, а после термообработки при 1000, 1100°C интенсивность этого пика увеличивается и становится сопоставимой с интенсивностью на дифрактограммах исходной композиции данного состава.

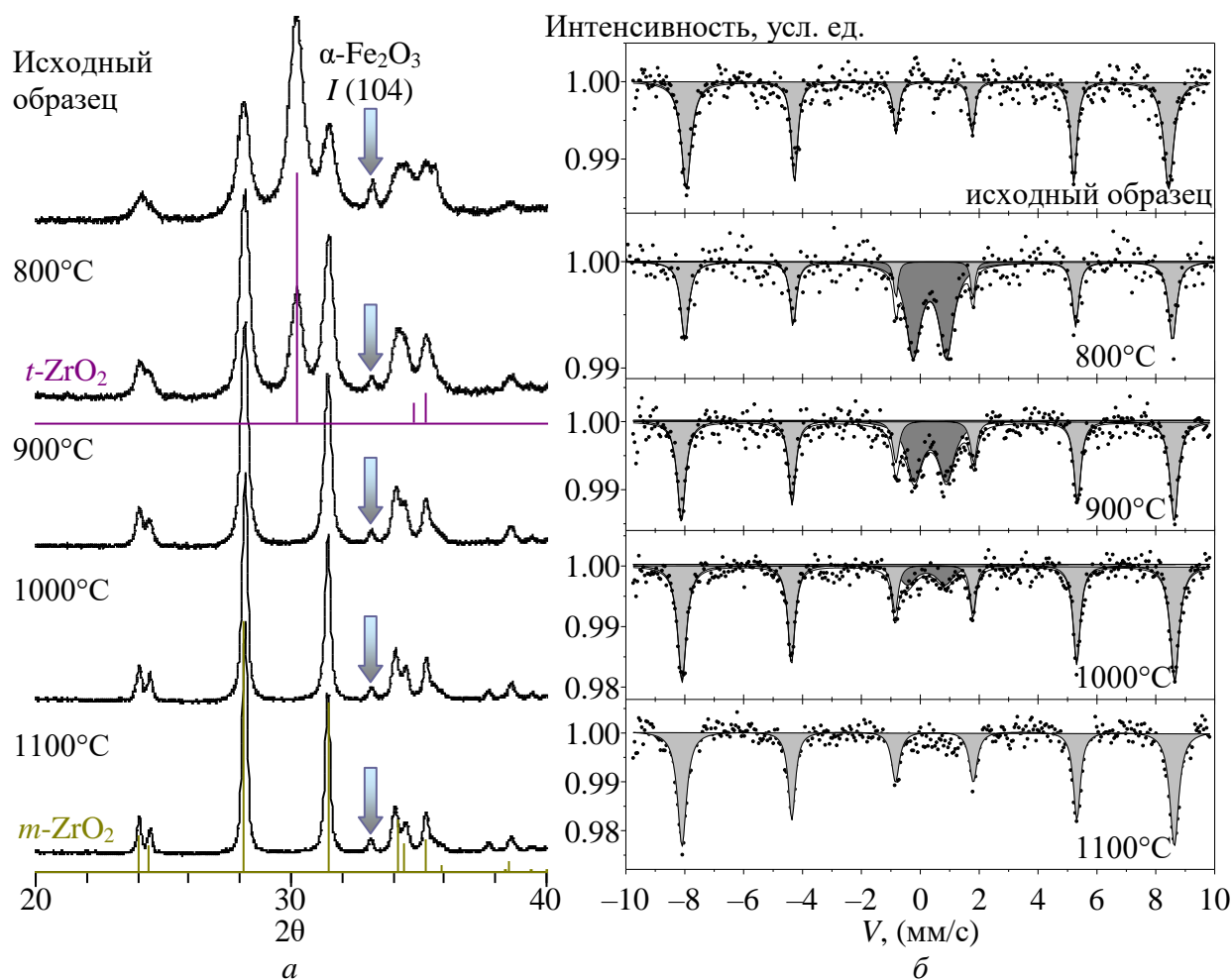


Рис. 3.25 Рентгеновские дифрактограммы (а) и мёсбауэровские спектры (измеренные при 25 °С) (б) образцов с содержанием  $9.0 \pm 0.6$  мол. %,  $\text{FeO}_{1.5}$  термообработанных при 800, 900, 1000, 1100°C в течение 30 мин

Следует отметить, что размер кристаллитов для  $m\text{-ZrO}_2$  при нагревании до 900°C изменяется незначительно как для образца с содержанием  $6.4 \pm 0.3$  мол.%  $\text{FeO}_{1.5}$  (рис. 3. 26), так и для образца  $9.0 \pm 0.6$  мол.%  $\text{FeO}_{1.5}$ . Анализ зависимости параметров элементарной ячейки  $m\text{-ZrO}_2$  от температуры термообработки показал, что в пределах

погрешности определений значения параметров элементарной ячейки остаются неизменными. Отсутствие изменений параметров элементарной ячейки, по-видимому, свидетельствует о том, что твердый раствор на основе  $m\text{-ZrO}_2$  не образуется при рассматриваемых параметрах термообработки даже при 1000 и 1100°C.

Мёссбауэровские спектры образцов с содержанием  $6.4 \pm 0.3$  и  $9.0 \pm 0.6$  мол. %  $\text{FeO}_{1.5}$  для исходных композиций и термообработанных при 800, 900, 1000, 1100°C представлены на рис. 3.24, б и 3.25, б. Также на этих рисунках приведены результаты разложения экспериментальных спектров. Результаты разложения мёссбауэровских спектров представлены в табл. 3.8. Количественная оценка относительного содержания железа в различных состояниях проведена в предположении равенства значений фактора Мёссбауэра ( $f_M$ ) в этих состояниях (равновероятность резонансного поглощения  $\gamma$ -квантов).

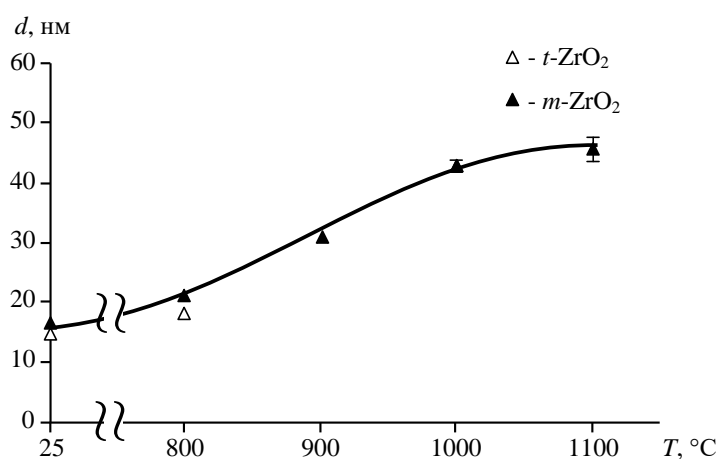


Рис. 3.26. Зависимость размера кристаллитов  $s(t)\text{-ZrO}_2$  и  $m\text{-ZrO}_2$  для образца с содержанием  $6.4 \pm 0.3$  мол. %  $\text{FeO}_{1.5}$  от температуры термообработки

Таблица 3.8

**Параметры мёссбауэровских спектров, измеренных при 25°C  
для исследуемых образцов**

Образец		Параметры мёссбауэровских спектров					
Содержание $\text{FeO}_{1.5}$ мол. %	Температура обработки, °C	секстет			дублет		доля дублета %
		ИС, мм/с	КР, мм/с	$H_{\text{эфф.}}$ , мм/с	ИС, мм/с	КР, мм/с	
6.4±0.3	-	0.38±0.01	0.22±0.03	50.9±0.1	-	-	0
	800	-	-	-	0.33	1.03	100
	900	0.38±0.01	0.22±0.04	51.7±0.1	0.33	1.09±0.01	85
	1000	0.38±0.01	0.19±0.01	51.7±0.1	0.34±0.01	1.15±0.03	42
	1100	0.38±0.01	0.19±0.01	51.6±0.1	0.34±0.02	1.12±0.04	23
9.0±0.6	-	0.36±0.01	0.23±0.01	51.0±0.1	-	-	0
	800	0.38±0.01	0.19±0.01	51.5±0.1	0.32±0.04	1.13±0.08	53
	900	0.38±0.01	0.24±0.01	52.0±0.1	0.34±0.04	1.1±0.1	35
	1000	0.37±0.01	0.19±0.01	52.0±0.1	0.2±0.1	1.3±0.2	14
	1100	0.37±0.01	0.21±0.01	52.0±0.1	0.2±0.1	1.3±0.3	~5



Мёссбауэровский спектр исходных образцов, которые представляют собой механическую смесь нанопорошков  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $m\text{-ZrO}_2$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , представляет собой секстет, параметры которого (см. табл. 3.8) соответствуют параметрам секстета  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [866].

Для образцов после термообработки при  $800^\circ\text{C}$  мёссбауэровский спектр представляет собой дублет ( $6.4\pm 0.3$  мол.%  $\text{FeO}_{1.5}$ ) или суперпозицию дублета и секстета ( $9.0\pm 0.6$  мол.%  $\text{FeO}_{1.5}$ ). Следует отметить, что дублетные компоненты характерны для состояния железа в степени окисления  $3+$ , причем находящегося в тонкопленочном состоянии на поверхности оксида основной фазы [131, 732]. С увеличением температуры термообработки вновь появляется секстет, и доля дублета в спектре уменьшается. После термообработки образца, содержащего  $6.4\pm 0.3$  мол.%  $\text{FeO}_{1.5}$  при  $1100^\circ\text{C}$ , доля парамагнитной фазы составляет около 23% (см. табл. 3.8). Для образца с содержанием  $9.0\pm 0.6$  мол.%  $\text{FeO}_{1.5}$  наблюдается наличие секстета для всего диапазона температур термообработки (см. табл. 3.8).

При сопоставлении данных рентгеновской дифрактометрии и мёссбауэровской спектроскопии можно заключить, что оксид железа при термообработке, начиная с температуры  $800^\circ\text{C}$ , трансформируется из антиферромагнитного состояния, характерного для  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в рентгеноаморфное суперпарамагнитное состояние, характерное для тонкопленочного состояния  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на поверхности диоксида циркония. При увеличении температуры термообработки нанокристаллические частицы диоксида циркония начинают расти (рис. 3.26), что приводит к уменьшению удельной поверхности  $\text{ZrO}_2$  и, следовательно, вызывает агрегирование поверхностного слоя оксида железа с образованием частиц объемной фазы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , что подтверждается данными рентгеновской дифрактометрии и мёссбауэровской спектроскопии (см. рис. 3.24 и 3.25 и табл. 3.8).

Следует отметить, что значение температуры  $800\dots 900^\circ\text{C}$  соответствует для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  температуре плавления поверхностной (двумерной неавтономной) фазы [126]. Переход двумерной неавтономной фазы в жидкое (жидкоподобное) состояние и инициирует, по-видимому, активный массоперенос железосодержащего компонента на поверхность наночастиц  $\text{ZrO}_2$ . Следует указать, что аналогичные процессы наблюдались ранее в системах  $\text{BeO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [131, 732]. Соответствующая описанным выше превращениям схема процессов в системе  $\text{ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , состоящей исходно из наночастиц  $\text{ZrO}_2$  с размером кристаллитов около 15 нм и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – около 40...50 нм, представлена на рис. 3.27.

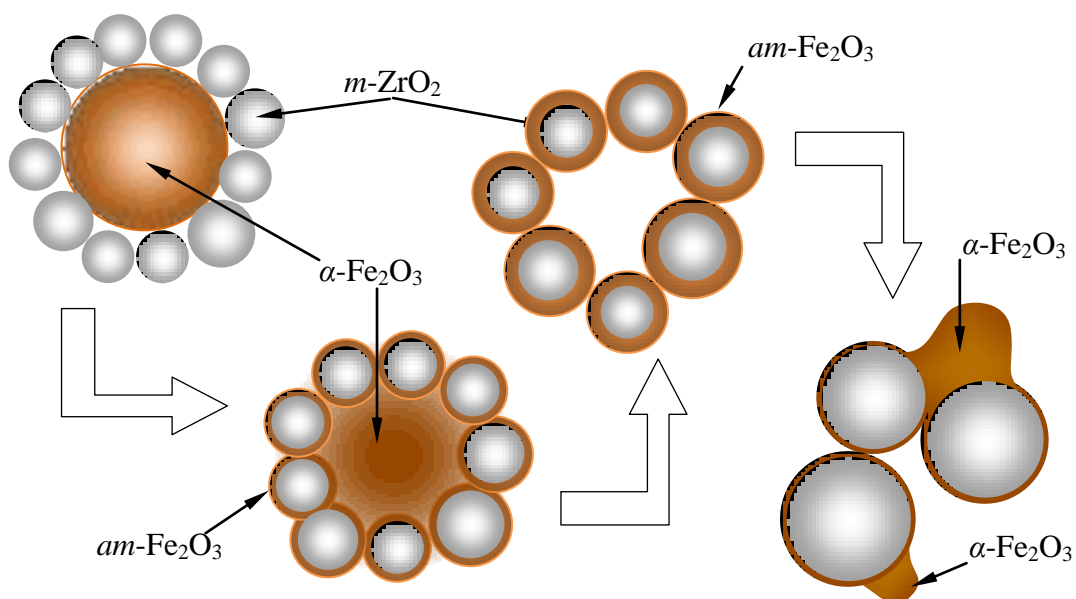


Рис. 3.27. Схема превращений в наноразмерной системе  $ZrO_2-Fe_2O_3$

Таким образом, в отличие от случаев, когда композиции на основе системы  $ZrO_2-Fe_2O_3$  получают путем совместного осаждения компонентов с последующим разложением гидроксидов термообработкой на воздухе или в гидротермальных условиях, а также использованием других методов, в ходе реализации которых возможно смешение компонентов на атомарном уровне, в данном случае не происходит стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония и образования твердого раствора. Кроме этого, ионы  $Fe^{3+}$  не входят в фазу на основе  $m-ZrO_2$ . Таким образом, при термообработке смеси наночастиц  $ZrO_2$  и  $Fe_2O_3$  по достижении определенного критического значения температуры –  $800...900^{\circ}C$ , наблюдается переход  $Fe_2O_3$  в тонкопленочное состояние на поверхности наночастиц  $m-ZrO_2$ , т. е. формирование композиционных наночастиц типа «ядро (наночастицы  $m-ZrO_2$ ) – оболочка (аморфный  $Fe_2O_3$ )».

### 3.1.5. Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах

Полученные в разделах 3.1.1–3.1.3 результаты показывают отчетливо выраженную зависимость возможности формирования нанокристаллов второй оксидной фазы в системах нанокристаллические оксидные частицы–гидроксид на основе второго компонента, от соотношения компонентов и размера, а возможно и формы зародышей оксидной фазы второго компонента. Сделанные по этому поводу в разделах 3.1.1–3.1.3 выводы носят качественный характер, что инициирует теоретическое рассмотрение процессов зародышеобразования в подобных наногетерогенных системах. Этому вопросу и будет посвящен данный раздел.

В качестве модельного объекта будет рассмотрен наноккомпозит, состоящий из матрицы – реакционной среды – и включений наночастиц другой фазы [206]. В первом приближении для простоты примем, что исходное вещество, образующаяся фаза и фаза наноразмерных включений изотропны. Если принять равномерное распределение наночастиц в реакционной среде и для простоты рассматривать их как шарообразные включения, расположенные в узлах кубической решетки (рис. 3.28), то для наноккомпозита с наночастицами диаметром  $d$  и с объемной долей  $v$  максимальное свободное, т. е. незаполненное наночастицами пространство для формирования частиц новой фазы будет иметь характеристический размер  $\delta$ , выражающийся зависимостью  $\delta = \delta(d, v)$  представленной на рис. 3.29. Следует учесть, что реально свободное пространство для формирования новой фазы всегда будет меньше из-за изменения состава при трансформации, наличия пор в исходном веществе и т. п.

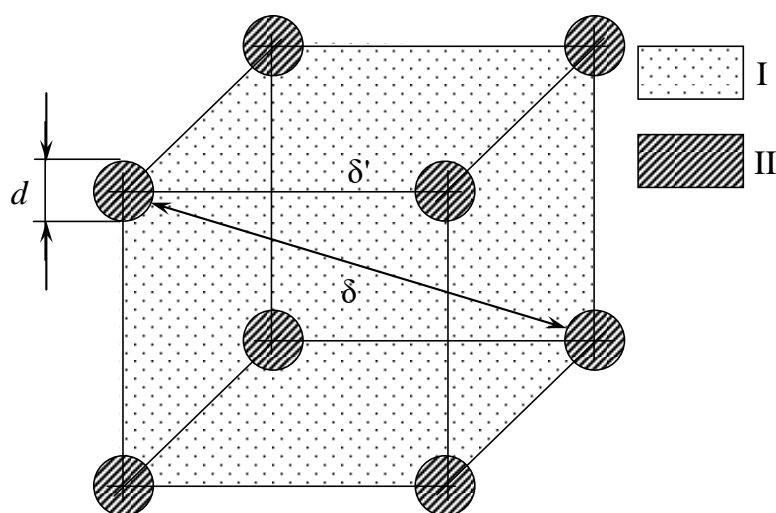


Рис. 3.28. Кубическая упаковка наночастиц в реакционной среде: I – вещество составляющее реакционную среду; II – вещество наночастиц – включений;  $d$  – диаметр наночастиц;  $\delta'$  – минимальное расстояние между наночастицами;  $\delta$  – максимальное расстояние между наночастицами

Область характеристических размеров, соответствующих наиболее типичным размерам критических зародышей, формирующихся в твердой фазе, составляет обычно единицы и десятки нанометров (см. раздел 2.2 и [141, 867]). Эта область выделена на рис. 3.29 цветом. Данная область является в определенной степени граничной, так как при бóльших значениях  $\delta$  для формирования зародышей наночастицы другой фазы заведомо не являются преградой, а для меньших значений  $\delta$  формирование критических зародышей по классической схеме [13] становится невозможным. Как можно заключить из анализа данных, приведенных на рис. 3.29, критичными для формирования зародышей новой фазы в реакционной среде являются именно наноккомпозиты с частицами включений размером менее 100 нм.

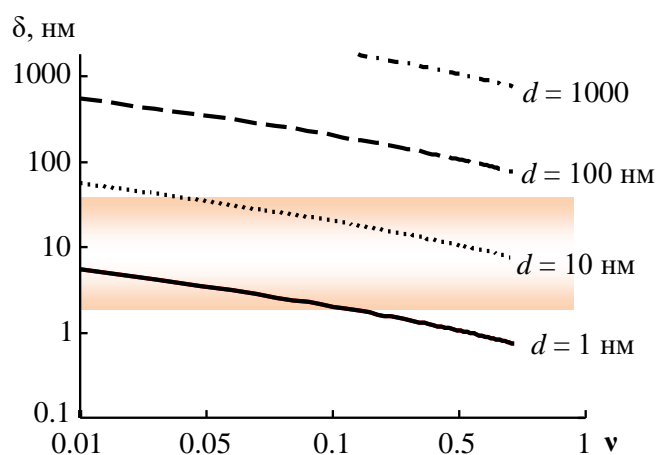


Рис. 3.29. Зависимость максимального расстояния между наночастицами ( $\delta$ ) от их размера ( $d$ ) и объемной доли ( $v$ ). Выделена область характерных значений размеров критических зародышей оксидных фаз

В работе [206] автором были рассмотрены возможности для фазообразования в случаях, когда размер изометрического критического зародыша равновесной фазы имеет значения больше размера  $\delta$ , т. е. максимального размера области, в которой он формируется. Так как образованию критического зародыша равновесной фазы с оптимальным соотношением объем/поверхность в этом случае препятствуют гетерофазные наноразмерные включения (см. рис. 3.29), то потенциально для фазообразования в такой среде остаются, как указывается в работах [206, 818], следующие возможности: 1) образование критического зародыша неизометрической формы (слоеобразного или вытянутого по одному направлению), располагающегося между частицами включений; 2) образование гетерогенного критического зародыша, т. е. такого, внутри которого будут расположены частицы другой фазы; 3) формирование критического зародыша фазы, не являющейся равновесной при рассматриваемых температуре и давлении, но обладающей таким соотношением удельных величин поверхностной энергии и энергии Гиббса образования этой фазы, что размер ее критического зародыша оказывается меньше  $\delta$ . Следует отметить, что на возможности реализации перечисленных вариантов образования критического зародыша могут сказываться как термодинамические, так и кинетические факторы.

Ниже будут проанализированы термодинамические ограничения, накладываемые на образование критических зародышей в изотропных средах с распределенными в них гетерофазными наноразмерными включениями. В случае первого из описанных выше вариантов образования зародышей анализ соотношения удельных величин поверхностной энергии  $\sigma_i$  и энергии Гиббса образования равновесной фазы  $i$   $g_{Vi} < 0$  показывает, что если для критического зародыша изометрической формы (шар) величина характеристического размера составляет  $d_{\text{кри}}^{(\text{шар})} = 4 \frac{\sigma_i}{|g_{Vi}|}$ , то для критического зародыша этой фазы в форме слоя

(плоского цилиндра) с максимальной толщиной, соответствующей зазору между наночастицами другой фазы ( $\delta'$ ), значение ширины (диаметра) выражается следующим образом:

$$h_{\text{кр}i} = \frac{\delta'}{2\delta'/d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})} - 1}. \quad (3.1)$$

Отметим, что приведенное выражение получено в предположении эквидистантности расположения наночастиц второй фазы в среде. Анализ выражения (3.1) показывает, что образование критического зародыша фазы  $i$  в виде слоя шириной  $h_{\text{кр}i}$  и толщиной, соответствующей расстоянию  $\delta'$  между частицами второй фазы, возможно только для случаев, когда величина

$$\delta' > \frac{d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}}{2}. \quad (3.2)$$

Так как  $d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}$  для различных фаз  $i$  имеет разные значения, то условие (3.2), вообще говоря, в некоторых случаях может выполняться при формировании кристаллизации метастабильных фаз и не выполняться при образовании равновесной фазы. Такие варианты возможны, если повышение  $g_{Vi}$  (уменьшение  $|g_{Vi}|$ ) для метастабильных фаз компенсируется одновременным уменьшением  $\sigma_i$ , так что  $d_{\text{кр}i}^{(\text{шар})}$  уменьшается до выполнения условия (3.2).

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

Анализ выражения для размеров критического зародыша вытянутой формы (длинного цилиндра) показывает, что для изотропных веществ удлинение зародыша не компенсирует уменьшения его поперечного сечения, т. е. значения  $d_{кри}^{(цил)}$  и  $d_{кри}^{(шар)}$  совпадают, независимо от его длины. В качестве следствия из данного результата, в частности, можно ожидать, что ряд оксидных веществ при локализации в гидросиликатных нанотрубках, внутренний диаметр которых, как правило, колеблется в диапазоне 1...5 нм, не будет кристаллизоваться, так как размер критических зародышей для многих оксидов превосходит указанные значения (см. раздел 2.2).

Другой возможностью образования критического зародыша в рассматриваемых средах с распределенными в них наночастицами, как указывалось ранее, является формирование гетерогенного зародыша, т. е. зародыша, включающего в себя наночастицы другой фазы. Предполагая, как указывалось, что формирующаяся фаза и наночастицы изотропны, для характерного размера (диаметра) шарообразного критического зародыша можно записать следующее выражение:

$$d_{кри}^{(гет)} = \frac{d_{кри}^{(шар)}}{1 - \left( 1 + \frac{3}{2} \frac{d_{кри}^{(шар)}}{d} \cdot \frac{\sigma_i'}{\sigma_i} \right) \cdot v}, \quad (3.3)$$

где  $d$  – размер (диаметр) наночастиц распределенных в среде;  $\sigma_i'$  – поверхностная энергия границы раздела фаз наночастица – формирующаяся фаза  $i$ ;  $v$  – объемная доля наночастиц в среде. Анализ выражения (3.3) показывает, что образование критического гетерогенного зародыша термодинамически возможно только при выполнении условия

$$v < \frac{1}{1 + \frac{3}{2} \frac{d_{кри}^{(шар)}}{d} \cdot \frac{\sigma_i'}{\sigma_i}}, \quad (3.4)$$

Отметим, что если значения  $d_{кри}^{(шар)}$  и  $d$  близки по величине, так же как  $\sigma_i'$  и  $\sigma_i$ , то, как следует из выражения (3.4),  $v \leq 0.4$ , а для случаев  $d_{кри}^{(шар)} \ll d$  и/или  $\sigma_i' \ll \sigma_i$  –  $v < 1$ , т. е. в последнем случае среда может быть достаточно плотно упакована наночастицами. Указанным предельным случаям отвечают настолько бóльшие значения  $d_{кри}^{(гет)}$ , чем  $d_{кри}^{(шар)}$ , что по кинетическим причинам их реализация, по-видимому, практически невозможна.

Анализ выражений (3.1) и (3.3) показывает достаточно резкое возрастание характеристических размеров критических зародышей при уменьшении значения  $d$  и увеличении параметра  $v$ . Данный факт показывает, что, так как сочетание таких значений

параметров, входящих в уравнения (3.1) и (3.3), которые дадут не сильно отличающиеся от  $d_{\text{кри}}^{(\text{шар})}$  значения характеристических размеров критических зародышей, может быть не частым, то образование зародышей рассмотренных типов по кинетическим причинам будет достаточно редким событием. Для формирования таких зародышей, по-видимому, потребуется длительная выдержка рассмотренных наногетерогенных сред в условиях, в которых в соответствии с выражениями (3.1)–(3.4) термодинамически возможно зародышеобразование.

Результаты проведенного термодинамического анализа процессов образования новой фазы в гетерогенной среде с равномерно распределенными в ней наночастицами другой фазы позволяют объяснить особенности фазообразования в системах гидроксид металла–наночастицы  $\text{ZrO}_2$ . В частности, при дегидратации аморфного  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в композиции с наночастицами  $\text{ZrO}_2$  формировались и устойчиво существовали нанокристаллы анатаза, в не равновесной модификации рутила. Это обеспечивалось пространственными ограничениями, создаваемыми наночастицами  $\text{ZrO}_2$ . Трансформации  $\text{TiO}_2$  (анатаз)  $\rightarrow$   $\text{TiO}_2$  (рутил) препятствовал тот факт, что, как было показано в разделе 2.2.2, равновесное существование  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила возможно только при условиях, когда частицы  $\text{TiO}_2$  превысят по своим размерам определенное критическое значение. А этому как раз и мешали пространственные ограничения, создаваемые наночастицами  $\text{ZrO}_2$ .

По этой причине при дегидратации гидроксида алюминия в системе  $\text{Al}(\text{OH})_3$ –наночастицы  $\text{ZrO}_2$  не образовывались кристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеющие достаточно большие значения размеров критического зародыша (см. раздел 2.2.3), иными словами, размер критического зародыша для которых был больше, чем характеристические размеры пространственных ограничений, создаваемых наночастицами  $\text{ZrO}_2$ .

Другая ситуация существует при дегидратации гидроксида хрома в системе  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ –наночастицы  $\text{ZrO}_2$ . Это связано с очень небольшим размером формирующихся кристаллов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , позволяющим относительно свободно разместиться в пространстве между наночастицами  $\text{ZrO}_2$ . Следует отметить, что неизометричная форма образующихся наночастиц  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в данном случае позволяет, по-видимому, лучше встроиться нанокристаллам  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в пространство между наночастицами диоксида циркония, как можно заключить из анализа выражения (3.2).

Таким образом, предложенные соотношения позволили теоретически описать экспериментально наблюдаемые особенности фазообразования в нанокompозитах типа реакционная среда–наноразмерные гетерофазные включения. Совпадение теоретических выводов и экспериментальных данных позволяет рассчитывать на прогностический характер выведенных модельных соотношений.

### **3.2. Органо-неорганические композиты с включениями на основе оксидных наночастиц**

Перспективный для практического применения класс композиционных материалов составляют полимер-неорганические нанокомпозиты (см. например, [868–972], представляющие собой полимерную матрицу с включениями наночастиц. Комбинации органических (полимерных) компонентов и неорганических наночастиц (наноразмерных наполнителей) могут быть основой как нанокомпозитов конструкционного назначения, так и функциональных полимерных нанокомпозитов с новыми и улучшенными свойствами, включая тепловые, магнитные, электрические свойства и другие желательные для приложений характеристики [13, 39, 377, 574, 873–882]. Вследствие определяющей роли поверхностных и межфазных эффектов многие свойства таких нанокомпозитов являются функцией формы, размерных параметров, структуры и состава наночастиц, а также характера их связи с матрицей [13, 39, 377, 574, 871, 874-878, 883]. Введение неорганических наночастиц в полимерную матрицу, в отличие от микроразмерного наполнителя, приводит зачастую к формированию принципиально новых функциональных свойств, не являющихся аддитивной суммой свойств матрицы и наполнителя.

Варьирование свойств полимер-неорганических композитов базируется на введении наполнителей различного химического состава, структуры, морфологии и дисперсности [377, 574, 877], на использовании химических модификаторов поверхности наночастиц, взаимодействующих с функциональными группами макромолекул [377, 883–888], введении олигомерных и полимерных компонентов, образующих сополимерные продукты и на модифицировании поверхности изделий антиоксидантами и стабилизаторами, защищающими материал от различных деструктивных процессов. Значительный интерес представляет анализ влияния перечисленных элементов варьирования на свойства полимер-неорганических нанокомпозитов.

В [377, 874, 877, 883] было показано, что при получении эффективных полимер-неорганических нанокомпозитов, наночастицы наполнителя должны отвечать определенным условиям. Прежде всего, желательно, чтобы наночастицы имели узкое распределение по размерам. Кроме этого наночастицы не должны агрегировать в полимерной матрице, предпочтительно до высоких степеней наполнения, размеры наночастиц и средние расстояния между ними должны быть сопоставимы с размерами радиусов инерции полимерных цепей или другими характерными размерами структурных элементов полимерной системы (например, такими, как размеры кристаллитов в аморфно-кристаллической структуре, размеры доменов в структуре с микрофазовым разделением,



расстояния между узлами сшивки в сетчатых структурах и т. п.), взаимодействие наночастиц с полимерной матрицей должно обеспечивать возможность их диспергирования, а также последующую иммобилизацию, исключаящую их агрегирование при обработке, хранении и использовании материала.

Тот факт, что значительное внимание при создании полимер-неорганических композитов уделяется введению и равномерному распределению наночастиц в полимерной матрице, обусловлен тем, что под действием ван-дер-ваальсовых и электростатических сил, водородных связей наночастицы склонны к формированию агломератов, ухудшающих свойства полимер-неорганических композитов.

Используя функциональные группы на поверхности наночастиц, можно формировать композиционные материалы таким образом, чтобы перераспределить внешние нагрузки от полимерного связующего к более прочному наполнителю. При этом наночастицы встраиваются в структуру полимерной системы, которая становится подобной системе, состоящей из макромолекул различного химического строения. Создание таких материалов обычно требует введения поверхностно-активных веществ предотвращающих агломерацию наночастиц, вводимых в полимерную матрицу.

Таким образом, создание полимер-неорганических нанокомпозитов, как отмечалось в работах [377, 883], требует решения следующих задач: 1. получение наноразмерных наполнителей различного химического состава, структуры, морфологии, размеров и распределения по размерам, обеспечивающим возможность придания нанокомпозитам определенных функциональных и конструкционных характеристик, 2. разработка методов анализа эффективности использования наноразмерных наполнителей при создании полимер-неорганических нанокомпозитов, 3. определение оптимального содержания наноразмерного наполнителя, вводимого в полимерную матрицу, 4. определение способа введения наночастиц наполнителя в нанокомпозит, обеспечивающего достижения требуемых характеристик композиционного материала.

Следует обратить внимание, что, как указывалось в ряде работ (см., например, [868–874]), свойства нанокомпозита не являются суперпозицией свойств его компонентов. Свойства композиционного материала зависят от химической предыстории компонентов, их состава, структуры, морфологии, размеров, состояния поверхности.

В связи с вышеперечисленными причинами является актуальным исследование влияния процессов формирования функциональных полимерных нанокомпозитов на их характеристики.

В качестве неорганического наполнителя в дальнейшем использовались в основном наночастицы на основе диоксида циркония различного состава, строения, морфологии и

размеров, полученные в гидротермальных условиях (см. раздел 2.2.1). Для равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице и улучшения межфазного взаимодействия органической и неорганической составляющих проводилась поверхностная модификация наночастиц на основе диоксида циркония поверхностно-активными веществами (ПАВ) и кремнийорганическими соединениями.

В качестве полимерной матрицы использовались в основном материалы на основе полиимидов и метакрилатов, широко применяемые в аэрокосмической технике, микроэлектронике и оптике.

### 3.2.1. Наночастицы – наноразмерные включения в полимерную матрицу

**Наночастицы на основе диоксида циркония.** Получение наночастиц на основе диоксида циркония различной морфологии (сферические частицы, стержни, полые сферы) подробно описано в работах [5, 32, 133] и в разделе 2.2.1.

Синтез наночастиц состава  $Zr_{1-x}Eu_xO_{(2-x/2)}$  ( $x = 0.001$  и  $0.01$  мол. д.) ( $ZrO_2(Eu_2O_3)$ ) проводился гидротермальной обработкой (при температуре  $250^\circ\text{C}$ , давлении  $15$  МПа и продолжительности изотермической выдержки  $6$  ч) композиции  $ZrO(OH)_2-Eu(OH)_3$ , предварительно полученной совместным осаждением из растворов хлорида циркониила и хлорида европия. В качестве гидротермальной среды использовалась дистиллированная вода.

**Наночастицы на основе гидросиликатных нанотрубок.** Получение, морфология и механические свойства наночастиц на основе гидросиликатных нанотрубок на основе  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  описаны в работах [171, 184, 185] и в разделе 2.4.3.

### 3.2.2. Поверхностная модификация наночастиц на основе диоксида циркония

Для поверхностного модифицирования наночастиц на основе диоксида циркония использовался ряд кремнийорганических соединений, таких как тетраэтоксисилан (ТЭОС),  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) и 3-метоксисилилметакрилат (МПС).

Процедура модификации состояла из следующих этапов:

I. Наночастицы при непрерывном перемешивании и ультразвуковой обработке ( $\nu = 3.5$  кГц) диспергировались в этаноле в течение  $30$  мин.

II. К дисперсии наночастиц добавлялись: 1) кремнийорганическое соединение, 2) дистиллированная вода и 3) раствор гидроксида аммония согласно [377, 889].

III. Смесь перемешивалась при комнатной температуре (в течение  $1$  ч) и затем при  $75^\circ\text{C}$  (в течение  $3$  ч).

IV. Дисперсия наночастиц отмывалась от избытка модификатора раствором этанола. Контроль остаточного содержания модификатора на стадии отмывания не осуществлялся. Растворитель (этанол) удаляли выпариванием на воздухе в течение 12 ч, после чего нанопорошок сушили при 60°C под вакуумом до постоянной массы.

В качестве ПАВ при модификации поверхности наночастиц на основе диоксида циркония использовались стеариновая кислота и додецилсульфат натрия. Методика обработки стеариновой кислотой состояла в смешении  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  с дистиллированной водой, рН среды при этом поддерживался около 10 за счет добавления 1 М раствора NaOH. После гомогенизации в полученную смесь добавлялись наночастицы и гомогенизация дисперсии продолжалась в течение 12 ч при температуре 90°C. Обработка дисперсии наночастиц на основе диоксида циркония в спирте додецилсульфатом натрия производилась механическим перемешиванием при комнатной температуре в течение 2 ч. Выбор приведенных процедур поверхностного модифицирования наночастиц основан на данных работ [39, 377, 574, 883].

### 3.2.3. Поверхностно модифицированные наночастицы

**Наночастицы на основе диоксида циркония.** Как показано в [355] и описано в разделе 2.2.1, состояние воды в синтезированных в гидротермальных условиях нанокристаллах на основе диоксида циркония различается по месту и способу локализации – кроме адсорбированной на поверхности наночастиц воды в нанокристаллическом диоксиде циркония вода находится еще в двух состояниях: в виде кристаллизационной воды (основная часть) и в виде конституционной.

В [142, 355] на основании данных ПМР-спектроскопии установлено, что на поверхности как наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , так и  $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{O}_{(2-x/2)}$  ( $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ) присутствует несколько типов OH-групп, как результат хемосорбции  $\text{H}_2\text{O}$  на ненасыщенных участках поверхности с образованием терминальных и мостиковых гидроксильных групп [890, 891], которые могут быть использованы для присоединения поверхностных кремнийорганических модификаторов.

На рис. 3.30. схематично представлен процесс модификации поверхности наночастиц  $\text{ZrO}_2$  кремнийорганическими соединениями. В дисперсию наночастиц в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  добавляется ТЭОС, АГМ-9 или МПС, затем этоксильные (метоксильные) группы кремнийорганического соединения гидролизуются под влиянием слабых кислот или оснований, следует отметить, что при этом также возможно протекание параллельной реакции поликонденсации  $\equiv\text{SiOR} + \text{HOZr}\equiv$  [892, 893]. Далее, по-видимому, образующиеся реакционно-активные орстано(гидрокси)(алкокси)силаны связываются в олигомеры и

адсорбируются на поверхности наночастиц, после чего в результате реакции конденсации происходит образование ковалентных связей Zr-O-Si [894].

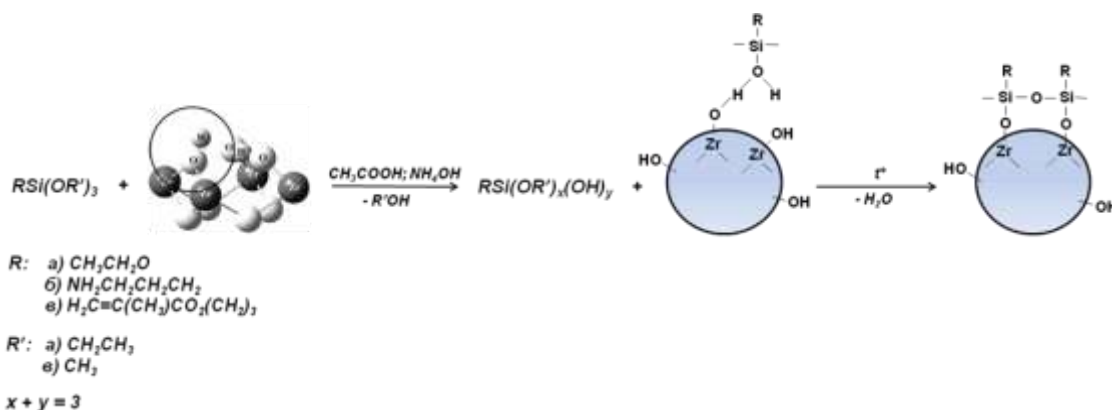


Рис. 3.30. Схема процесса модификации поверхности наночастиц  $\text{ZrO}_2$  кремнийорганическими соединениями

По данным термогравиметрии, для исходных наночастиц  $\text{ZrO}_2$  (рис. 3.31, а) основной эффект потери массы наблюдается до  $100^\circ\text{C}$  и связан, как показано в разделе 2.2.1, с удалением адсорбированной на поверхности частиц воды. На кривых потери массы для поверхностно модифицированных наночастиц  $\text{ZrO}_2$  в диапазоне температур  $60\dots 100^\circ\text{C}$  этот эффект также фиксируется, однако здесь он значительно меньшей интенсивности при обработке частиц АГМ-9 или МПС. Этот факт может свидетельствовать о том, что на поверхности обработанных частиц сорбированной воды значительно меньше, и позволяет предположить, что процессов поликонденсации  $\equiv\text{SiOR} + \text{HOZr}\equiv$ , сопровождающихся выделением воды, протекание которых возможно в этом температурном диапазоне, не наблюдается. Кроме того, на кривых термогравиметрии модифицированных наночастиц присутствует вторая ступенька потери массы в интервале температур  $200\dots 500^\circ\text{C}$ , наличие которой может быть обусловлено процессами разложения кремнийорганических соединений. Как показывают данные дифференциальной сканирующей калориметрии, приведенные на рис. 3.31, б, этот процесс проходит в две стадии.

Метод ИК-спектроскопии (см. рис. 3.32) позволил определить наличие ковалентных связей характерных для ТЭОС, АГМ-9 и МПС, а также зафиксировать существование ковалентной связи Zr-O-Si ( $1025\text{ см}^{-1}$ ) [895, 896]. ИК-спектры наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , обработанных кремнийорганическими соединениями, содержат пики, отвечающие длинам волн  $1450$  и  $1470\text{ см}^{-1}$ , что соответствует  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ - группам. В спектрах частиц модифицированных АГМ-9 и МПС присутствуют полосы, отвечающие функциональным группам данных кремнийорганических соединений:  $-\text{NH}_3^+$  ( $1517\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{CH}_3$  ( $1640$ ,  $1328\text{ см}^{-1}$ ) соответственно.

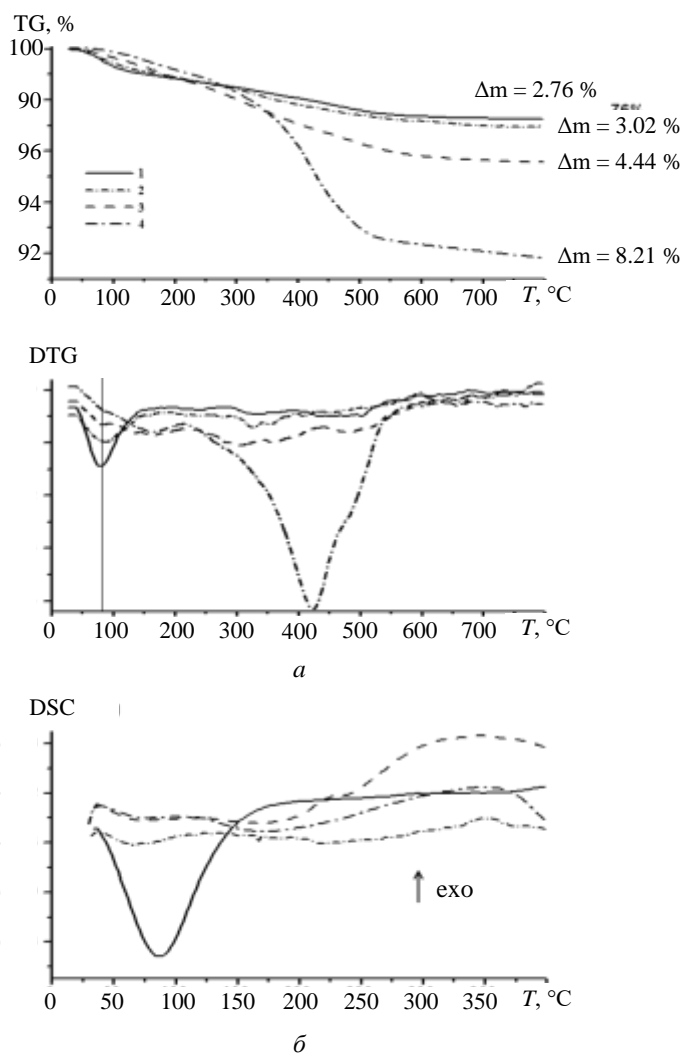


Рис. 3.31. Результаты комплексного термического анализа исходных и поверхностно модифицированных наночастиц  $ZrO_2$ : 1 –  $ZrO_2$ ; 2 –  $ZrO_2$  (ТЭОС); 3 –  $ZrO_2$  (АГМ); 4 –  $ZrO_2$  (МПС)

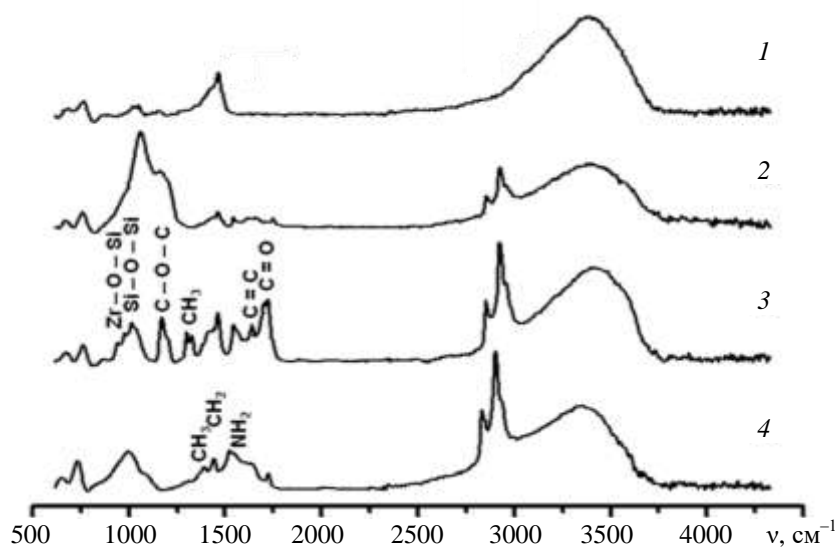


Рис. 3.32. Данные ИК-спектроскопии исходных и поверхностно модифицированных наночастиц  $ZrO_2$ : 1 –  $ZrO_2$ ; 2 –  $ZrO_2$  (ТЭОС); 3 –  $ZrO_2$  (МПС); 4 –  $ZrO_2$  (АГМ)

Анализ спектров твердотельной  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии рис. 3.33, *a*, *б*, *в* подтвердил наличие на поверхности наночастиц диоксида циркония ТЭОС, АГМ-9 и МПС.

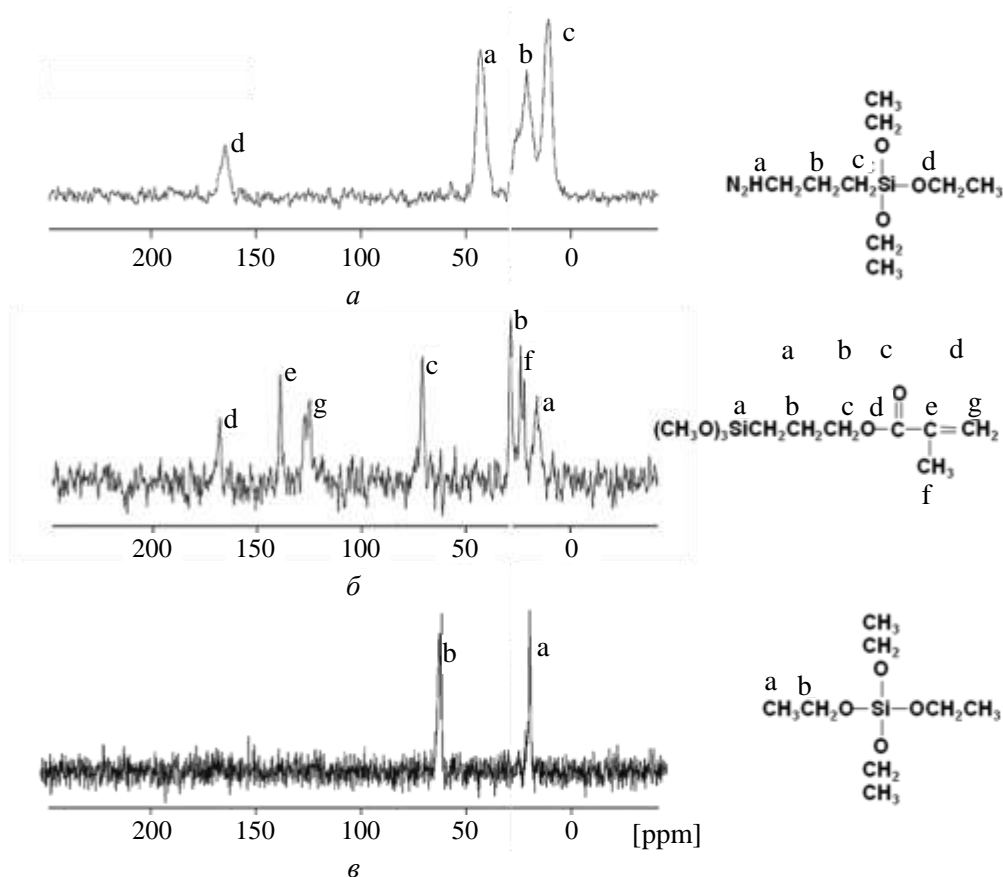


Рис. 3.33. Данные  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии поверхностно модифицированных наночастиц  $\text{ZrO}_2$ : *a* –  $\text{ZrO}_2$  (АГМ); *б* –  $\text{ZrO}_2$  (МПС); *в* –  $\text{ZrO}_2$  (ТЭОС)

По данным  $^{29}\text{Si}$  твердотельной ЯМР-спектроскопии, при обработке поверхности наночастиц диоксида циркония АГМ-9 и МПС происходит образование в основном двух ковалентных связей ( $-55\dots-60$  ppm) между кремнийорганическим соединением и поверхностью наночастицы (табл. 3.9, рис 3.34, *a*, *б*). При использовании ТЭОС образования ковалентных связей с поверхностью наночастиц не происходит (рис. 3.34, *в*). В данном случае, по-видимому, гидролизованные силаны конденсируются друг на друга и формируют вокруг частиц силоксановую сетку. Для анализа интегральных интенсивностей пиков и значений химических сдвигов в спектрах использовалось моделирование в программе Dmfit, разработанной специально для этих целей [897].

Анализ удельной поверхности по методу БЭТ (табл. 3.9) показал, что модификация поверхности наночастиц  $\text{ZrO}_2$  кремнийорганическими соединениями приводит к снижению их удельной площади поверхности  $S_{\text{уд}}$  по сравнению с исходными наночастицами, что косвенно подтверждает проведение модификации поверхности наночастиц.

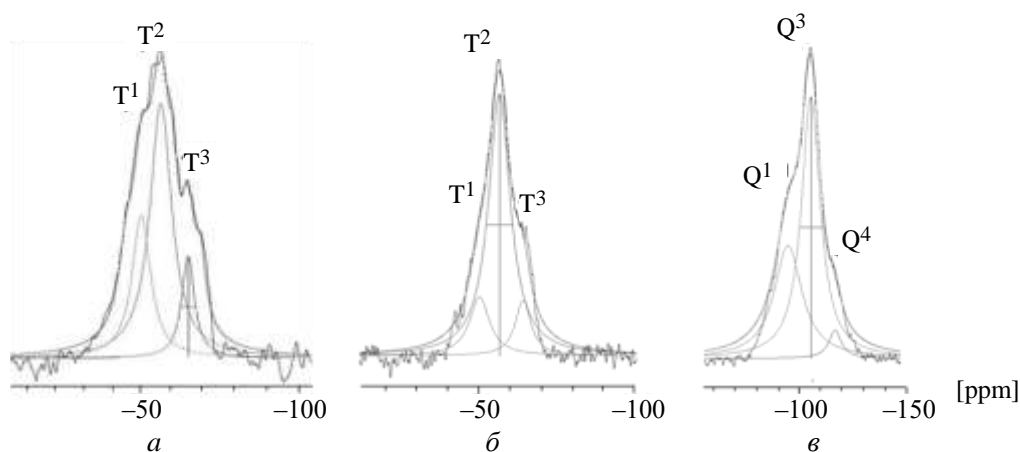


Рис. 3.34. Данные  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектроскопии поверхностно модифицированных наночастиц  $\text{ZrO}_2$ : а –  $\text{ZrO}_2$  (АГМ); б –  $\text{ZrO}_2$  (МПС); в –  $\text{ZrO}_2$  (ТЭОС)

Таблица 3.9

**Площадь удельной поверхности наночастиц  $\text{ZrO}_2$  (по методу БЭТ)**

БЭТ	$\text{ZrO}_2$	$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$ (стержни)	$\text{ZrO}_2$ (полые сферы)	$\text{ZrO}_2$ (МПС)	$\text{ZrO}_2$ (ТЭОС)	$\text{ZrO}_2$ (АГМ)
$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	87	1077	17	140	84	73	78

Используя данные электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной десорбции азота о размере и площади удельной поверхности наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , был проведен ориентировочный расчет толщины слоя кремнийорганического модификатора в приближении сферической формы частиц и близких значений плотности модифицированных и немодифицированных наночастиц:

$$h_{\text{сл}} = \frac{D_{\text{модиф}} - D}{2} = \frac{3}{\rho} \cdot \left( \frac{1}{S_{\text{модиф}}} - \frac{1}{S} \right),$$

где  $h_{\text{сл}}$  – толщина слоя кремнийорганического модификатора, м;  $\rho$  – плотность наночастиц  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{г}/\text{м}^3$ ;  $S$  – удельная площадь поверхности наночастиц  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  $S_{\text{модиф}}$  – удельная площадь поверхности наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , обработанных кремнийорганическим соединением,  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Приняв, что наночастицы  $\text{ZrO}_2$  имеют преимущественно тетрагональную структуру, рассчитав параметры элементарной ячейки для данной полиморфной модификации и используя данные об удельной площади поверхности наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , оценено количество ОН-групп, приходящееся на единицу поверхности наночастицы. Заклучив по данным  $^{29}\text{Si}$  твердотельной ЯМР-спектроскопии, что поверхностные гидроксильные группы наночастиц образуют с МПС и АГМ-9, как правило, две ковалентные связи, и зная значения удельной площади поверхности, а также пользуясь данными термогравиметрии о потере массы модифицированным диоксидом циркония, рассчитано количество модификатора, ковалентно связанного с поверхностью частицы.

Таблица 3.10

**Количество ОН- и R- групп на поверхности наночастиц**

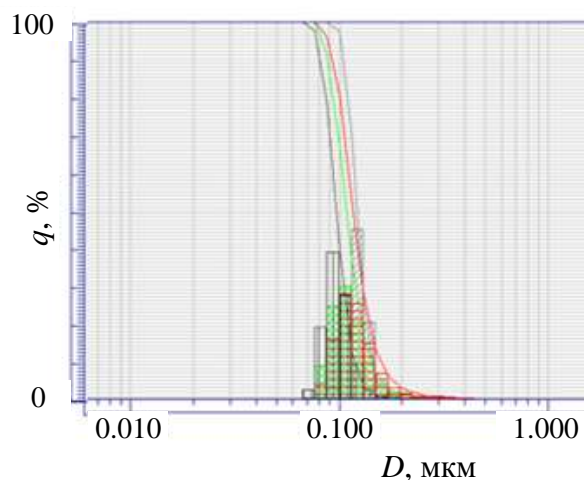
Состояние поверхности наночастиц	Наночастицы		
	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> (МПС)	ZrO <sub>2</sub> (АГМ-9)
Количество групп, ммоль/м <sup>2</sup>	1.1	9.5	4.1

Размеры агломератов как обработанных, так и не обработанных наночастиц в N-N-диметилацетамиде (ДМАА), а также устойчивость таких дисперсий во времени приведены в табл. 3.11, на рис 3.35. Обнаружено, что в случае использования в качестве растворителя ДМАА наиболее устойчивы и обладают наименьшей степенью агрегации дисперсии наночастиц ZrO<sub>2</sub>, обработанных ТЭОС и МПС. В случае водных дисперсий наиболее предпочтительно использовать обработку АГМ-9.

Таблица 3.11

**Размеры агломератов исходных и поверхностно модифицированных наночастиц ZrO<sub>2</sub> в ДМАА**

Растворитель	$d_{ZrO_2}$ , нм	$d_{ZrO_2}$ (МПС), нм	$d_{ZrO_2}$ (ТЭОС), нм	$d_{ZrO_2}$ (АГМ), нм
Дистиллированная вода	125	>1000	167	77
N-N-диметилацетамид	862	121	176	>1000

Рис. 3.35. Характеристика дисперсий наночастиц ZrO<sub>2</sub>

Методом электрофоретического светорассеяния был измерен дзета-потенциал исходных, обработанных АГМ-9 и МПС, а также допированных 3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наночастиц ZrO<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub>(3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) в дистиллированной воде и сильно разбавленном растворе NaCl (10<sup>-3</sup> моль/л). Дзета-потенциал исходных наночастиц ZrO<sub>2</sub> составил 37 и 25 мВ. Модификация кремнийорганическими соединениями приводит к снижению величины ζ-потенциала, а ζ-потенциал наночастиц ZrO<sub>2</sub>(3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), наоборот, повышается до 48 мВ (рис. 3.36). Это означает, что при использовании АГМ-9 и МПС часть приповерхностных ОН-групп взаимодействует с модификатором, образуя незаряженные участки поверхности и тем самым дестабилизируя дисперсию. В случае



введения в структуру  $ZrO_2$  более гидрофильных ионов  $Y^{3+}$   $ZrO_2(3 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$  увеличивается количество гидроксильных групп на поверхности частиц, уменьшается их размер за счет формирования структуры типа «ядро-оболочка» (см. раздел 2.4 и [597 598]), и, следовательно, повышается удельная площадь поверхности. Увеличение  $\zeta$ -потенциала дисперсных частиц  $ZrO_2(3 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$  приводит к формированию большего количества одноименных зарядов и повышению электростатических сил отталкивания, что препятствует агрегации наночастиц и обеспечивает устойчивость коллоидного раствора.

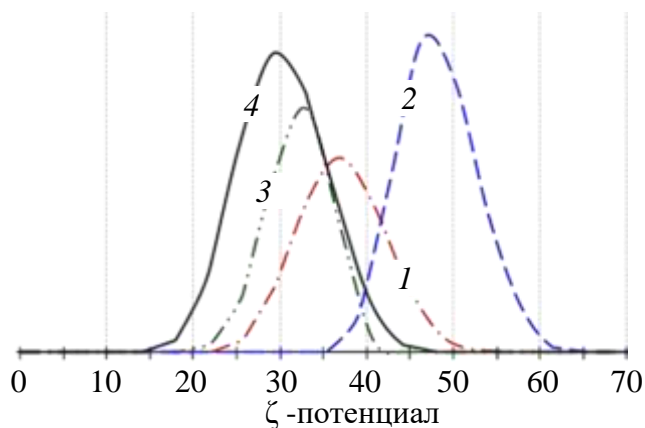


Рис 3.36.  $\zeta$ -потенциал дисперсий наночастиц  $ZrO_2$  в дистиллированной воде: 1 –  $ZrO_2$ ; 2 –  $ZrO_2(3 \text{ мол. \% } Y_2O_3)$ ; 3 –  $ZrO_2$  (АГМ-9), 4 –  $ZrO_2$  (МПС)

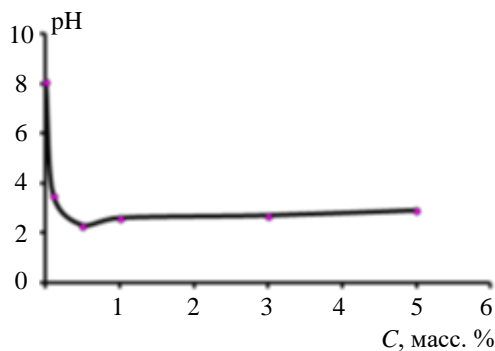


Рис. 3.37. Зависимость значений pH от количества частиц  $ZrO_2$

Помимо измерения потенциала поверхности скольжения частиц в коллоидном растворе была определена зависимость pH среды для дисперсий наночастиц  $ZrO_2$  в дистиллированной воде от их концентрации. Установлено, что добавление даже небольшого количества  $ZrO_2$  (0.1 мас.%) приводит к значительному снижению pH, что, по-видимому, связано с диссоциацией молекул воды на поверхности наночастиц с образованием иона гидроксония  $H_3O^+$  (рис. 3.27).

**Гидросиликатные нанотрубки со структурой хризотила.** Для улучшения совместимости наночастиц с полиимидной матрицей гидросиликатные нанотрубки  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  обрабатывали *m*-аминофенилтриметоксисилоном (Gelest. Inc.) в соответствии с процедурой, описанной в [898]. Количество *m*-аминофенилтриметоксисилана, необходимое для получения минимального однородного многослойного покрытия, оценивали по известным значениям удельной смачивающей поверхности *m*-аминофенилтриметоксисилана (т. е.  $\sim 350$  м<sup>2</sup>/г) и площади поверхности нанотрубок (т. е.  $\sim 100$  м<sup>2</sup>/г). *m*-аминофенилтриметоксисилан добавляли к суспензии нанотрубок, предварительно полученной путем ультразвуковой диспергации (40 кГц, 45 Вт) в этаноле в течение часа и проводили дополнительную ультразвуковую обработку в течение 10 мин. Полученную суспензию наночастиц центрифугировали и декантировали. Затем обработанные *m*-аминофенилтриметоксисилоном наночастицы дважды промывали этанолом и сушили до получения постоянного веса в вакуумной печи при 60°C в течение 5 ч.

### 3.2.4. Нанокompозиты с матрицей на основе гетеро- и карбоцепных полимеров

#### Получение полимерных нанокompозитов на основе поли-(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида с наночастицами на основе диоксида циркония

В ДМАА диспергировали наночастицы  $ZrO_2$  различного состава, структуры поверхности, размеров и морфологии, в количестве от 1 до 10 масс.%. К дисперсии наночастиц в амидном растворителе при непрерывном перемешивании добавляли ДАДФЭ и после его полного растворения – ПМДА. Реакцию образования ПАК – форполимера полиимида – в присутствии наночастиц  $ZrO_2$  проводили в токе аргона, в течение 6 ч. Характеристическая вязкость форполимера составила 1.2 дл/г. Далее из 15% раствора ПАК в ДМАА формировали пленочное покрытие на стеклянной подложке и удаляли растворитель при 60°C в течении 12 часов. Затем проводили процесс имидизации по режиму: 100°C – 0.5 ч, 150°C – 0.5 ч, 200°C – 0.5 ч, 250°C – 0.5 ч, 300°C – 0.5 ч, после чего пленки полиимида ПМ с наночастицами  $ZrO_2$  отделяли от подложки (рис. 3.38).

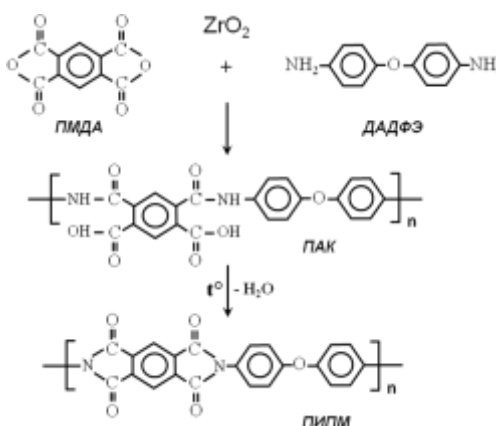


Рис. 3.38. Схема введения наночастиц  $ZrO_2$  в матрицу поли-(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида

**Получение полимерных нанокомпозитов на основе поли[4,4'-бис(4''-N-фенокси)дифенил]имид 1,3-бис(3,4-дикарбоксифенокси)бензола с наночастицами на основе диоксида циркония**

Наночастицы  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2$ (АГМ-9) и  $ZrO_2$ (3 мол. %  $Y_2O_3$ ) в матрицу частично кристаллического полиимида вводили на стадии образования ПАК и в уже готовый форполимер. В первом случае к дисперсии 3 масс.% наночастиц  $ZrO_2$  в МП добавили ОДФО и после его полного растворения – Р-ДА (эквимольное соотношение мономеров). Процесс поликонденсации проводили при непрерывном перемешивании в токе аргона в течение 6 ч. Во втором случае дисперсию наночастиц  $ZrO_2$  в МП добавили в 20 % раствор ПАК состава 1.03 моль Р-ДА и 0.97 моль ОДФО, после чего смесь интенсивно перемешивалась в течение 12 ч. Затем из 15 % и 20 % растворов ПАК, содержащих по 3 масс. % наночастиц формировали пленочные покрытия на стеклянной подложке, удаляли растворитель при 60°C в течении 12 ч и проводили процесс термической имидизации по следующему режиму: 280°C – 1 ч, 300°C – 1 ч, 360°C – 10 мин., 280°C – от 1 до 3 ч [377].

**Получение растворимых полимерных нанокомпозитов на основе ПММА с наночастицами  $ZrO_2(Eu_2O_3)$**

Ампулу, содержащую наночастицы  $Zr_{(1-x)}Eu_xO_{(2-x/2)}$ , 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил, ММА и толуол, продували аргон в течение 10 мин и запаивали. Затем полимеризационную смесь обрабатывали ультразвуком (3.5 кГц) на протяжении 30 мин. Полимеризацию вели при 60°C с периодической обработкой смеси ультразвуком в течении 15 мин. с интервалом в 2 ч. Продолжительность полимеризации составила 24 ч. В результате были получены растворимые системы ПММА –  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  (МПС) (рис. 3.39). Выход полимера составил 71 масс. %, содержание наночастиц – 1.4 масс. %.

Для получения пленки часть реакционной смеси отбирали по весу, разбавляли толуолом и методом полива наносили на стеклянную подложку, летучие компоненты удаляли при комнатной температуре в течение 24 ч. Толщина получаемой пленки составляла 70 мкм.

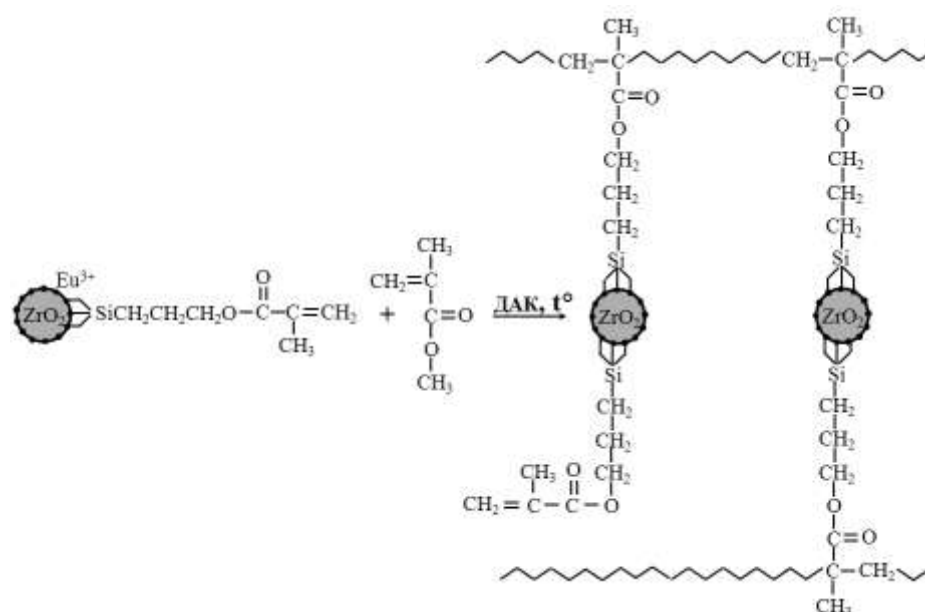


Рис. 3.39. Схема введения наночастиц ZrO<sub>2</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), обработанных МПС в матрицу полиметилметакрилата

### Получение нерастворимых (сшитых) полимерных нанокомпозитов на основе ПММА с наночастиц ZrO<sub>2</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

В данном случае использовали полученные на подготовительной стадии, поверхностно модифицированные за счет МПС наночастицы ZrO<sub>2</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Ампулу, содержащую нанопорошок ZrO<sub>2</sub>(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 5 % раствор ДАК в ММА, продували аргоном в течении 10 мин и затем запаивали. Полимеризационную смесь в течение 30 мин обрабатывали ультразвуком. Полимеризацию вели 55 мин при 75°C, 24 ч при 40°C и 1 ч при 100°C. Ампулу разбивали и полученный в виде блока полимер заливали толуолом. Из набухшего в толуоле полимера экстрагировали золь-фракцию, трижды меняя толуол. Золь- и гель- фракции выделяли осаждением в метанол. Выход сополимера, определенный по сумме весов золь- и гель-фракций, составил 98 %, содержание гель фракции – 10%. Содержание наночастиц в полимере – 1 масс. %.

### Получение полимерных нанокомпозитов на основе поли-(4,4'-оксидифенилен) пиромеллитимида и гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила

Нанокомпозитные пленки ПИ-ПМ с различными концентрациями наночастиц на основе гидросиликатных нанотрубок получали путем добавления желаемого количества наночастиц к NMP. Полученную суспензию частиц в NMP гомогенизировали с помощью ультразвукового диспергатора (40 кГц, 45 Вт) в течение 1 ч. Суспензию переносили в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, входом для газообразного азота и выходом для сушильной трубки, заполненной сульфатом кальция. После перемешивания дисперсии наночастиц в течение 10 мин к ней добавляли ПАА-РМ,

и перемешивание смеси продолжали еще 60 мин до получения постоянной вязкости. Соотношение наночастицы  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  ПАА-ПМ составляло 10 масс.%.

### 3.2.5. Наночастицы на основе диоксида циркония в матрице полиимида

По данным сканирующей электронной микроскопии была проведена оценка однородности распределения наночастиц и степени их агрегации в полимере (рис. 3.40, *a-e*). При введении немодифицированных наночастиц  $ZrO_2$  в матрицу полиимида (ПМ) наблюдаются их неравномерное распределение в объеме полимера, а также высокая степень агрегации – размер таких агломератов составляет примерно 130 нм (рис. 3.40, *a*).

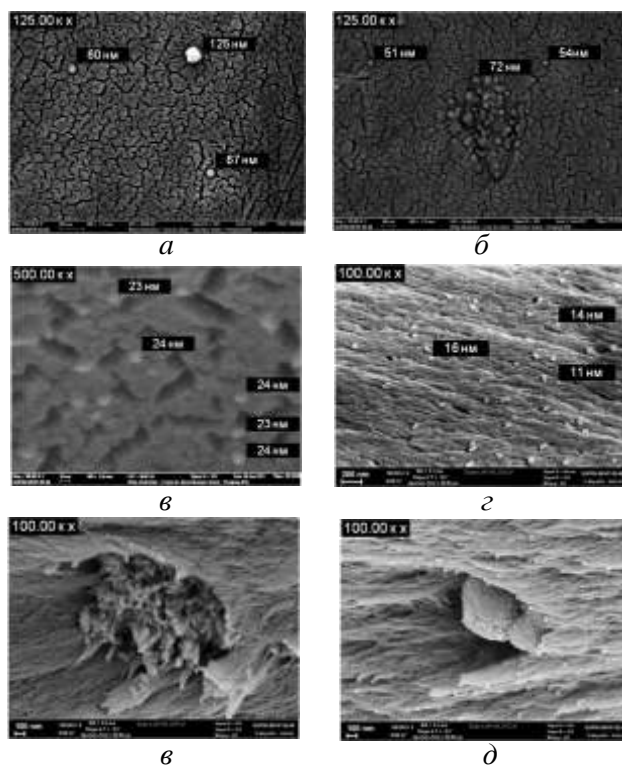


Рис. 3.40 Микрофотографии наноконкомпозитов на основе полиимида ПМ и наночастиц на основе диоксида циркония: *a* – ПМ –  $ZrO_2$ ; *б* – ПМ –  $ZrO_2$  (ТЭОС); *в* – ПМ –  $ZrO_2$  (АГМ); *г* – ПМ –  $ZrO_2(Y_2O_3)$ ; *д* – ПМ – наностержни  $ZrO_2$ ; *е* – ПМ – полые сферы  $ZrO_2$

При модификации наночастиц  $ZrO_2$  ТЭОС в объеме матричного полимера также наблюдаются крупные скопления агломератов из наночастиц, что, по-видимому, связано с формированием силоксановой сетки вокруг агрегированных частиц (рис. 3.40, *б*). В свою очередь, использование АГМ-9 для обработки диоксида циркония способствует равномерному распределению наночастиц в полиимиде ПМ и препятствует их агрегации, по-видимому, за счет взаимодействия функциональных аминогрупп поверхностного модификатора наночастиц с концевыми ангидридными группами образующихся олигомеров в процессе реакции поликонденсации. По микрофотографиям сканирующей электронной микроскопии, приведенным на рис. 3.40, размер частиц  $ZrO_2$ , обработанных АГМ-9 и введенных в полиимидную матрицу, коррелирует с исходным размером

наночастиц диоксида циркония с размером кристаллитов  $ZrO_2$  (см. раздел 2.2.1), вводимых в полимерную матрицу.

Введение в полиимид ПМ наночастиц  $ZrO_2$ , обработанных МПС, приводит к уменьшению степени их агрегации в объеме полимера, по сравнению с немодифицированными частицами, но не решает проблемы равномерного распределения наполнителя. Таким образом, можно заключить, что для предотвращения агрегации наночастиц  $ZrO_2$  и их равномерного распределения в полиимиде ПМ основополагающим фактором является ковалентное присоединение наноразмерного наполнителя к полимерным цепям, а не только стерический эффект при гидрофобизации поверхности.

При изменении химического состава наночастиц на основании диоксида циркония и их морфологии, по-видимому, происходит изменение структуры поверхности частиц за счет перераспределения поверхностных гидроксильных групп и увеличения/уменьшения границы межфазного взаимодействия с полимерной матрицей. Так, например, при введении  $Y_2O_3$  в наночастицы  $ZrO_2$  формируются структуры типа «ядро-оболочка», уменьшающие размер кристаллитов  $t-ZrO_2$  вследствие блокирования «оболочкой», обогащенной оксидом иттрия, роста «ядра» – кристаллита на основе тетрагонального диоксида циркония (см. раздел 2.4 и [597, 598]). Формирование таких структур приводит к однородному распределению наноразмерных частиц  $ZrO_2(Y_2O_3)$  в матрице полиимида ПМ без проведения какой-либо дополнительной модификации поверхности (рис. 3.40, *з*). А в случае введения наночастиц другой формы, в частности наностержней и полых сфер на основе  $ZrO_2$  по данным СЭМ, наоборот, требуется предварительная обработка поверхности, поскольку изменение морфологии наночастиц, а следовательно, изменение количества ОН-групп и характера их распределения на поверхности  $ZrO_2$  способствует интенсификации агрегационных процессов (рис. 3.40, *д, е*).

Обработка поверхности наночастиц  $ZrO_2$  ПАВ, в частности стеариновой кислотой или додецилсульфатом натрия, оказалась неэффективной для предотвращения процессов агрегации и однородного распределения нанонаполнителя в матрице поли-(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида.

Результаты атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о доменной структуре полиимида ПМ и подтверждают повышение степени дисперсности наполнителя в полиимидной матрице при проведении предварительной поверхностной обработки наночастиц. Кроме того анализ высоты профиля поверхности пленочных нанокомпозитов «полиимид ПМ –  $ZrO_2$ » косвенно позволяет оценить степень адгезии наночастиц к полимеру, так, в случае использования немодифицированных наночастиц размеры

наблюдаемых в полиимиде агрегатов и высота профиля значительно выше, чем для частиц  $ZrO_2$  предварительно обработанных АГМ-9 (рис. 3.41).

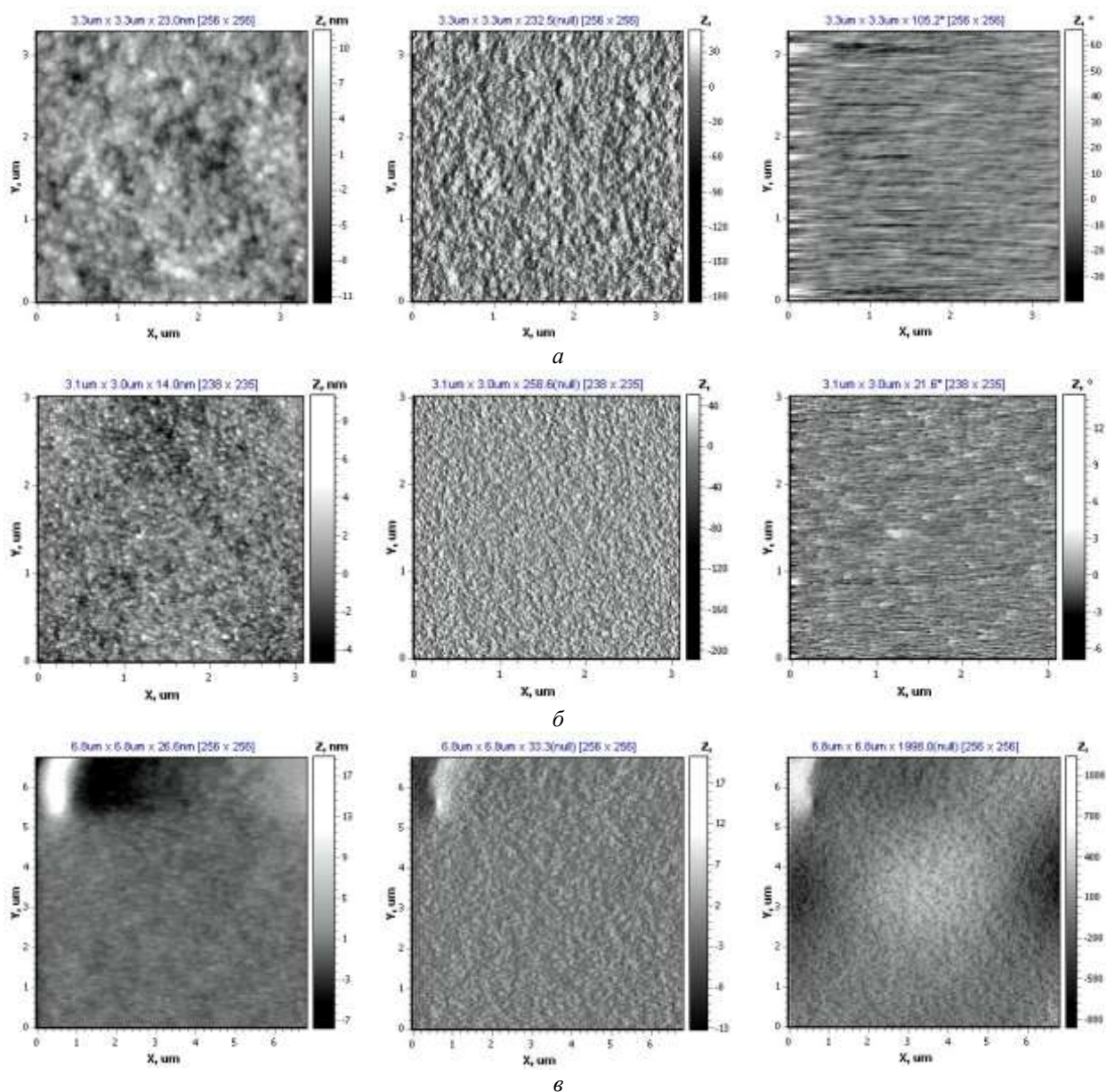


Рис. 3.41. Микрофотографии АСМ нанокompозитов на основе полиимида ПМ и наночастиц  $ZrO_2$ :  
*a* – ПМ; *б* – ПМ –  $ZrO_2$ ; *в* – ПМ –  $ZrO_2$  (АГМ-9)

Наночастицы  $ZrO_2$  (АГМ-9) погружены в полиимидную матрицу, поверхность пленочных образцов имеет более гладкий рельеф и меньшую высоту профиля в отличие от композиционного материала с нативными частицами.

### 3.3. Углерод-оксидные нанокompозиты

Прогресс в химии, физике и технологии кластерных наноразмерных форм углерода в последние годы инициировал исследования по разработке методов получения, изучению свойств углерод-оксидных нанокompозитов. При этом в качестве включений, модифицирующих свойства композиционного материала, могут выступать как углеродные наноструктуры (фуллерены, углеродные нанотрубки, графеновый слой и различные их производные) – см., например, работы [988-905], так и оксидные наночастицы.

Широкое распространение материалов на основе терморасширенного графита инициирует проведение исследований по изучению возможностей модификации терморасширенного графита оксидными наночастицами для получения оксид-углеродных нанокompозитов.

Для терморасширенного графита, характерен не только весь спектр характеристик присущих обычному графиту, таких как термическая и химическая стойкость, низкий коэффициент трения, достаточно высокая сорбционная емкость по отношению ко многим органическим веществам, но и чрезвычайно низкая насыпная плотность, относительно высокие значения удельной поверхности, высокая пластичность и способность к формованию без добавления связующего [906-909]. Терморасширенный графит, как правило, получают через стадию синтеза интеркалированного графита. Процесс интеркалирования сводится к внедрению в межслоевое пространство графита молекул серной кислоты в присутствии окислителя, что приводит к увеличению межслоевого расстояния. При этом появляется возможность, замещая анионы серной кислоты, какими-либо другими ионами модифицировать свойства терморасширенного графита и использовать его не только как уплотнительный материал, но и конструировать на его основе новые функциональные материалы [909], создавать наноструктуры, в том числе графеновые пленки [910], а так же нанокompозиты.

Следует отметить, что в отличие от оксид-оксидных и полимер-оксидных нанокompозитов, которые благодаря особенностям строения и свойств вещества в неавтономном состоянии [126, 911, 912] обладают рядом уникальных характеристик, например, [206, 574, 818, 878], для углерод-оксидных нанокompозитов можно ожидать еще большего разнообразия необычных свойств вследствие сопряжения веществ со столь различной природой химической связи. Важным представляется создание углерод-оксидных нанокompозитов, на основе углеродной матрицы с включениями наночастиц диоксида циркония, обладающих высокой каталитической активностью и сорбционной



способностью [378, 785]. При этом значительный интерес имеет определение влияния матрицы на строение наночастиц диоксида циркония, которые в зависимости от условий могут формироваться в виде различных модификаций [32].

В связи с этим в работе [913] проведено исследование возможности формирования C-ZrO<sub>2</sub> нанокompозита, в котором матрицей является терморасширенный графит.

Для интеркалирования в [913] использовали порошкообразный природный чешуйчатый графит Тайгинского месторождения Челябинской области РФ (ГОСТ 17022-81), который помещали в раствор интеркалята, выдерживали в течение 30-60 мин., отмывали до нейтрального pH и высушивали при температуре 110°C. Интеркалирование проводили в концентрированном растворе серной кислоты (96.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (ГОСТ 2184-77) в присутствии окислителей – бисульфата (ГОСТ 4223-75) и бихромата калия (ГОСТ 2652-78).

Нанокompозит C-ZrO<sub>2</sub> получали осаждением гидроксида циркония из раствора оксихлорида циркония (ТУ 6-09-3677-74) раствором гидроксида натрия (ГОСТ 2263-79) в водной суспензии ранее полученного интеркалированного графита (ИГ), с последующим термическим разложением. Порошок ИГ помещали в 1 М раствор ZrOCl<sub>2</sub>, смесь вакуумировали и при постоянном перемешивании приливали 0.05 М раствор NaOH. Полученный осадок промывали дистиллированной водой, высушивали при температуре 110°C и подвергали термолизу. Термообработку осуществляли в электропечи сопротивления с трубчатым графитовым нагревателем в среде аргона (ГОСТ 10157-79 аргона, объемная доля аргона 99.993 %). Температура измерялась ИК-пирометром Marathon MR1SCSF (фирма «Raytek», Германия). Для получения композита в виде изделий заданной формы и пористости термообработку проводили в замкнутом объеме.

Полученный композиционный материал исследовали комплексом методов. Адсорбционно-структурный анализ проводили путем снятия изотерм адсорбции азота при 77 К на приборе ASAP 2020 Micromeritics (США). Плотность как интеркалированного графита, так и полученных на его основе композиций измеряли с помощью газового пикнометра AccuPyc 1330 фирмы Micromeritics (США). Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 с энергодисперсионным анализатором EDAX.

Интеркалирование исходного графита, обладающего чешуйчатой морфологией, как можно заключить на основании данных сканирующей электронной микроскопии (рис.3.42, *a*), осуществляли выдерживанием его в интеркалирующем растворе в течение 30 мин. (образец ИГ-1) и 60 мин (образец ИГ-2). Сравнение характеристик порошков

исходного графита и образцов интеркалированного графита, приведенных в табл. 3.12 показывает наличие значительных изменений, как в химическом составе, так и значений удельной поверхности, пикнометрической плотности, удельного объема сравниваемых материалов.

Таблица 3.12

**Свойства порошков исходного и интеркалированного графита**

Наименование материала	$V_{уд}$ , $см^3/Г$	$d^п$ , $г/см^3$	$S_{уд}$ , $м^2/Г$	Состав, масс. %			
				С	О	S	Са
Графит	1.6	2.25	0.5	100	-	-	-
ИГ-1	4.0	1.80	2.5	76.6	18.9	4.53	-
ИГ-2	4.8	2.10	3.0	69.9	21.6	7.7	0.8

Следует отметить, что увеличение продолжительности выдержки графита в интеркаляте приводит к пропорциональному росту количества серы в образце, локализуемой, по-видимому, в виде аниона  $HSO_4^-$  в межслоевом пространстве [914] (табл. 3.12), тогда как в изменении удельного объема и удельной поверхности такой зависимости не наблюдается (табл. 3.12). Удельный объем графита увеличивается в 2.5 раза для 30 мин выдержки и в 3 раза – для 60 мин. Увеличение удельного объема, по-видимому, связано с расширением исходного графита на стадии интеркалирования, что приводит и к увеличению удельной поверхности. Подтверждением этого могут служить данные электронной сканирующей микроскопии (рис. 3.42, б), свидетельствующие о частичном расщеплении чешуек исходного графита.

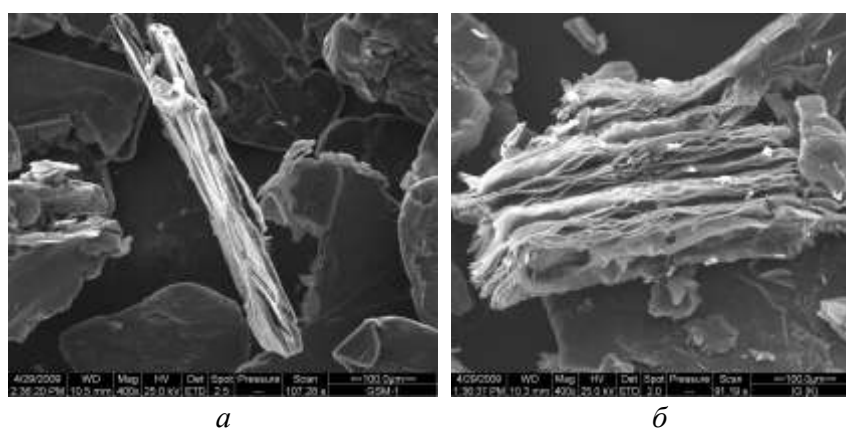


Рис.3.42. Микрофотографии графита  
а – исходный графит; б – интеркалированный графит

Для получения C-ZrO<sub>2</sub> композита на первой стадии осуществляли осаждение ZrO(OH)<sub>2</sub> в суспензии интеркалированного графита. После чего проводили термолиз в замкнутом объеме при температуре 1000°C в течение 5 мин, в результате которого были получены образцы композиционного материала на основе системы C-ZrO<sub>2</sub>.

Согласно результатам элементного анализа в случае использования ИГ-1, в котором содержание серы составляло приблизительно 4.5 масс. %, количество циркония достигает 9.5 масс.% (среднее значение 5 масс.%), тогда как количество циркония в

образце ИГ-2, находившегося в растворе-интеркаляте в два раза дольше и содержащего 7.7 масс.% серы, не превышает 4.2 масс.% (среднее значение 2 масс.%).

На основании данных рентгеновской дифракции (рис.3.43) можно заключить, что после термообработки во всех случаях диоксид циркония находится в кристаллическом состоянии, по-видимому, в виде кубической модификации ( $c\text{-ZrO}_2$ ) с размером кристаллитов около 20 нм. Следует обратить внимание на то, что термодинамически стабильной модификацией диоксида циркония в рассматриваемом температурном диапазоне является моноклинная, рентгеновских максимумов которой в данном случае не наблюдается (рис.3.43). Это может быть связано с тем, что термообработка композита углерод- $\text{ZrO}_2$  осуществляется в восстановительной атмосфере, это приводит к формированию дефектов в кислородной подрешетке  $\text{ZrO}_2$ , которые стабилизируют кубическую модификацию.

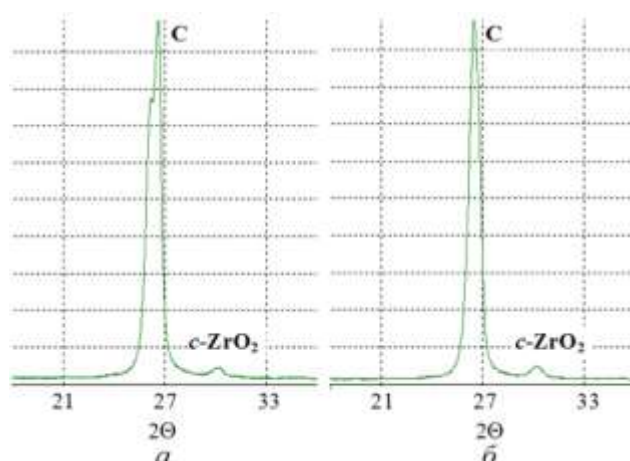


Рис. 3.43. Рентгеновские дифрактограммы образцов C- $\text{ZrO}_2$  после термоллиза  
а – ИГ-1- $\text{ZrO}_2$ ; б – ИГ-2- $\text{ZrO}_2$

Сравнение полученных значений размеров кристаллитов диоксида циркония с данными электронной микроскопии (рис. 3.44) показывает, что  $\text{ZrO}_2$  распределен на поверхности графитовой матрицы в виде агломератов наноразмерных частиц с широким распределением по размерам от десятков нанометров до сотен микрон.

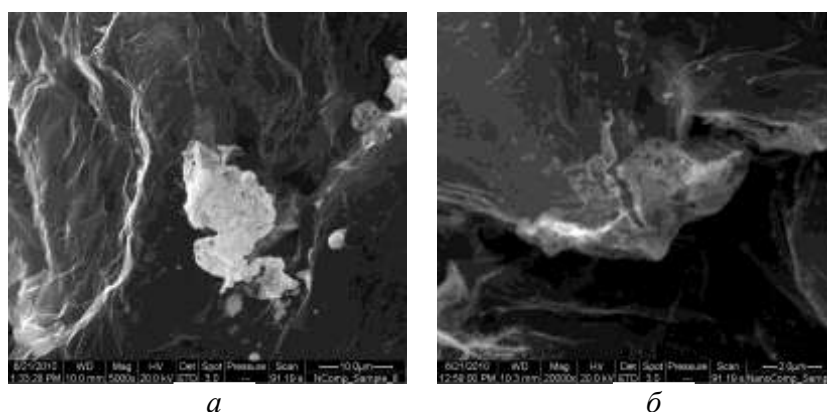


Рис. 3.44. Электронные микрофотографии образцов нанокompозита C- $\text{ZrO}_2$   
(области белого цвета – частицы  $\text{ZrO}_2$ ) а – ИГ-1- $\text{ZrO}_2$ ; б – ИГ-2- $\text{ZrO}_2$

На рис. 3.45 приведены полные изотермы адсорбции самоспрессованного терморасширенного графита и самоспрессованного терморасширенного графита модифицированного оксидом циркония. Полученные изотермы относятся к 4 типу по классификации предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером, с петлей гистерезиса, которая может быть связана с капиллярной конденсацией, в данном случае, в крупных мезопорах (500...600нм). Сравнительный анализ изотерм (рис. 3.45), показывает, что диоксид циркония практически не влияет на значения удельной поверхности материала на основе терморасширенного графита.

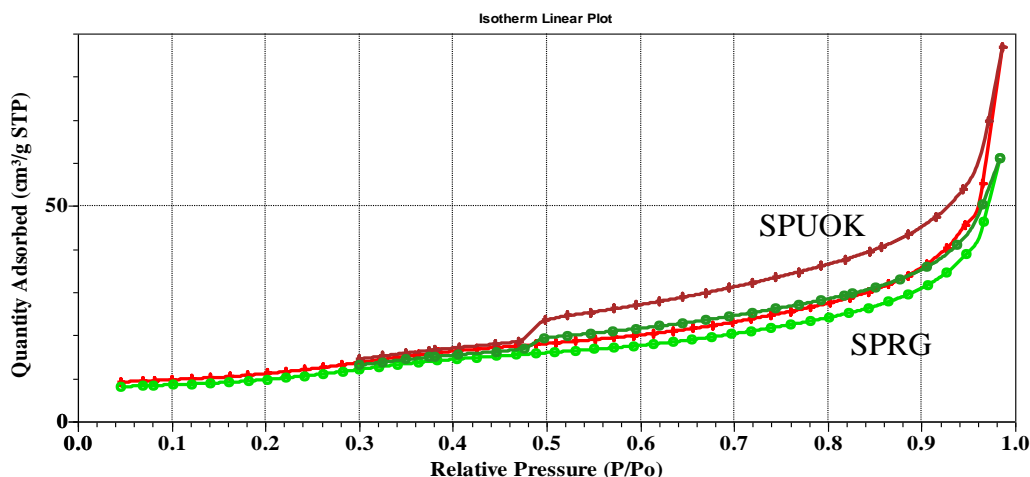


Рис. 3.45. Полные изотермы адсорбции азота при 77К.  
SPUOC – композит C-ZrO<sub>2</sub>; SPRG – терморасширенный графит

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить что в присутствии графитовой матрицы стабилизируется кубическая модификация диоксида циркония и замедляется рост наночастиц, размер кристаллитов которых составляет около 20 нм.

При получении композита C-ZrO<sub>2</sub> для предотвращения агломерации наночастиц диоксида циркония и распределения их в межслоевом пространстве графитовой матрицы, по-видимому, целесообразно вводить оксидные компоненты на стадии интеркаляции.

#### 4. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Большая доля межфазных образований и, в частности, высокие значения удельной поверхности нанопорошков, активное состояние функциональных групп на поверхности наночастиц делают перспективным их применение для получения функциональной и конструкционной нанокерамики, наножидкостей для повышения теплофизических характеристик теплообменной аппаратуры, высокоэффективных сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, мембранных материалов, а также для создания других материалов, в которых важную роль играет развитая и активная межфазная и межзеренная поверхность [370, 378, 379, 572, 576, 785–787, 915–924].

Оксидные нанокристаллические материалы такие, как нанопорошки, или компактные материалы на их основе – керамика, нанокомпозиты – представляют особый интерес в связи с широким использованием оксидных материалов в различных областях современной техники и технологии. Ниже будут рассмотрены свойства некоторых материалов на основе представленных в работе наноструктур и возможности их практического применения.

##### 4.1. Наножидкости на основе водных дисперсий наночастиц $ZrO_2$

Эффективным методом отвода тепла от поверхностей нагрева, используемым в различных областях техники, является кипение жидкости. Однако плотность теплового потока, отводимого кипящей жидкостью от теплообменной поверхности, ограничена значением критической плотности теплового потока ( $q_{cr}$ ), превышение значения  $q_{cr}$  приводит к резкому уменьшению коэффициента теплообмена [925].

В ряде работ (см., например, [924, 926–932]) было показано, что повышения  $q_{cr}$  можно достичь, используя в качестве теплоносителя водные дисперсии наночастиц различного химического состава, структуры, объемной концентрации, т. е. наножидкости. Вместе с тем причины и механизм повышения  $q_{cr}$  остаются в большой степени неопределенными. В [929] теоретически показано, что сделанные ранее рядом авторов выводы о формировании перколяционных кластеров из наночастиц, приводящих к увеличению теплопроводности наножидкости, не обоснованы. Тем самым вопрос о причинах повышения  $q_{cr}$  при диспергировании в воде наночастиц является актуальным. Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что даже очень малые объемные концентрации наночастиц в воде (0.001–0.1 об. %) приводят к значительному увеличению  $q_{cr}$  [924, 926–932]. При этом теплофизические свойства воды с наночастицами (поверхностное натяжение, теплопроводность, вязкость, теплота парообразования,

температура кипения), как показано во многих работах [926–932], слабо отличаются от теплофизических свойств дистиллированной воды.

В связи с этим был исследован кризис кипения водной дисперсии наночастиц на горизонтально расположенной нихромовой проволоке (марка Х20Н80) диаметром  $D = 0.2$  мм, которая нагревалась проходящим через нее переменным электрическим током. Погрешность измерения критической тепловой нагрузки не превышала 6 %. В качестве Наножидкости использовалась дисперсия наночастиц на основе диоксида циркония в дистиллированной воде. Содержание наночастиц ( $C$ ) в воде варьировалось в диапазоне 0.001...1 об. %. Исследование процесса кипения осуществлялось при давлении  $p = 0.1$  МПа и температуре  $T = 100 \pm 1^\circ\text{C}$ . Использовали наночастицы состава  $\text{ZrO}_2(3.5 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3)$  размером  $15 \pm 5$  нм, полученные гидротермальным методом (методика гидротермального синтеза описана в разделе 2.1).

Результаты экспериментов представлены на рис. 4.1 в виде зависимости  $q_{cr}^D = j(C)$  в диапазоне изменения объемной концентрации наночастиц от 0 до 1 об. %. Полученные данные отличаются от данных работ [926, 927], как можно заключить из анализа зависимости  $q_{cr}^D$  от объемного содержания наночастиц  $\text{ZrO}_2(3.5 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3)$  приведенной на рис. 4.1 При увеличении содержания наночастиц до 0.02 об. %  $q_{cr}^D$  в описанных выше условиях эксперимента возрастает, достигая увеличения критического теплового потока в 1.5 раза ( $q_{cr}^D = 3.3 \text{ МВт/м}^2$ ), и при дальнейшем увеличении объемного содержания до 1 об. %  $q_{cr}^D$  лишь незначительно уменьшается в отличие от данных работы [927] (рис. 4.1). В [924] такое «поведение» наножидкости при кипении было связано с образованием при длительном кипении дисперсии наночастиц, начиная с определенного их содержания в воде, предельного по степени влияния на  $q_{cr}$  слоя наночастиц на теплопередающей поверхности.

Анализ рельефа слоя наночастиц, формирующегося на поверхности при кипении наножидкости, показанного на рис. 4.2, свидетельствует о появлении регулярно расположенных в нем кратеров с характерным диаметром около 20 мкм. Электронно-микроскопическое исследование структуры этих кратеров (сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-570) показывает, что они, в свою очередь, сформированы из пористой матрицы с характерными размерами пор между стенками каркаса матрицы, соответствующими 2...5 мкм (рис. 4.2). Характерный размер стенок каркаса матрицы варьируется в том же диапазоне – 2...5 мкм. Так как размер основной доли агломератов наночастиц, находящихся в воде, по данным, полученным методом динамического рассеяния света (анализатор Malvern Zetasizer Nano ZS), изменяется в диапазоне

200...1000 нм (рис. 4.3), то можно ожидать высокой пористости каркаса, образованного укладкой таких агломератов в процессе кипения.

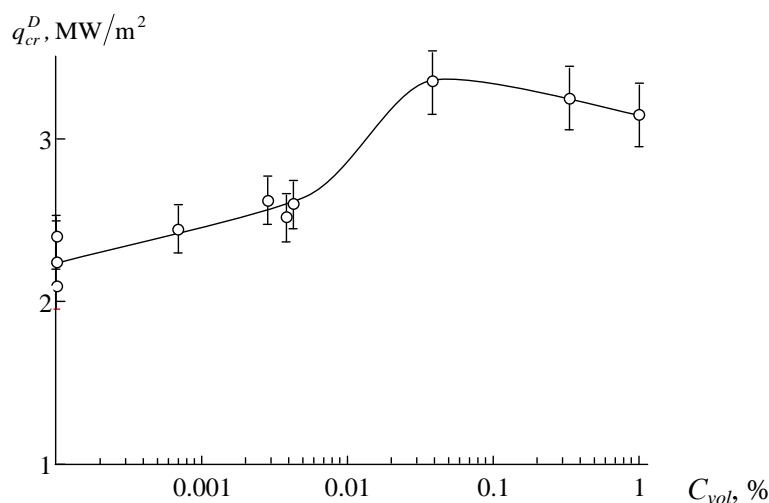


Рис. 4.1. Зависимость критической плотности теплового потока  $q_{cr}^D$  от содержания наночастиц  $ZrO_2$  (3.5 мол. %  $Y_2O_3$ ) в дистиллированной воде  $C$

При этом основная доля пор между агломератами будет иметь характерный размер – около 100 нм. В свою очередь, сами агломераты, как показывают результаты исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-125), состоят из наночастиц диаметром 10...20 нм, между которыми находятся поры размером 5...10 нм (рис. 4.2). Таким образом, формирующийся при кипении слой из наночастиц  $ZrO_2(3.5 \text{ мол.}\%Y_2O_3)$  обладает иерархическим пористым строением, что с учетом его высокой общей пористости и гидрофильности поверхности наночастиц обеспечивает более устойчивый приток жидкости к поверхности нагрева в пристенном слое по сравнению с пузырьковым кипением жидкости без наночастиц. Этот фактор и увеличение смачиваемости поверхности при образовании вышеописанного слоя вследствие его гидрофильности, по-видимому, и определяют увеличение в 1.5 раза  $q_{cr}$  в наножидкости.

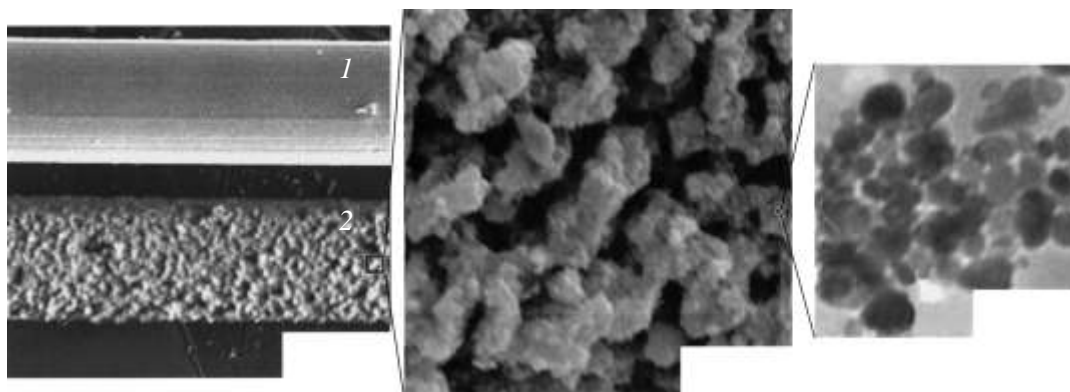


Рис. 4.2. Микрофотографии исходной проволоки (1) и проволоки после кипения в наножидкости (2): структура слоя наночастиц  $ZrO_2$  (3.5 мол. %  $Y_2O_3$ ) на поверхности проволоки

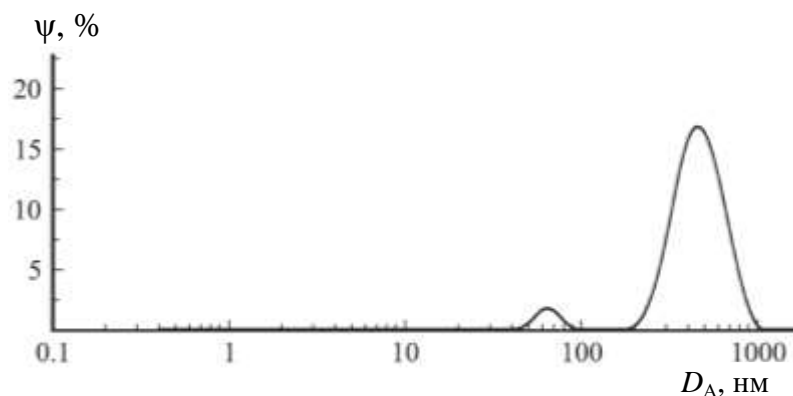


Рис. 4.3. Распределение агломератов наночастиц  $ZrO_2$  (3.5 мол.%  $Y_2O_3$ ) ( $\psi$  – плотность распределения) по размеру ( $D_A$ ) в наножидкости (при  $T = 60^\circ C$ )

Некоторое уменьшение значений  $q_{cr}$  в более концентрированных суспензиях, по-видимому, объясняется осаждением из таких дисперсий более толстого (по сравнению с оптимальным) слоя наночастиц на основе диоксида циркония, который начинает играть значительную роль как термическое сопротивление на теплопередающей поверхности. Этим же можно объяснить и характер имеющихся к настоящему времени литературных данных, показывающих проявление аналогичной тенденции  $q_{cr}$  с увеличением концентрации наночастиц в жидкости [926–932].

#### 4.2. Биологическое действие наночастиц $ZrO_2$

Систематические исследования биологического действия наночастиц различного состава, морфологии, размеров проводятся многими авторами [933–936]. Это связано и с возможностью медицинского применения наночастиц [937–943], и с их потенциальной опасностью для человека [944–947]. В значительной степени как перспективность биомедицинского применения, так и потенциальная опасность наночастиц определяются их свойством проникать через клеточные и межклеточные мембраны, а следовательно, распространяться по всему организму.

В работах [948–953] были показаны перспективность и потенциальная возможность использования наночастиц некоторых диоксидов металлов и твердых растворов на их основе в биомедицинских целях. В качестве примесного компонента в этих наночастицах часто используются добавки, обеспечивающие определенные функциональные свойства наноструктурированным материалам, в частности, люминесцентные свойства. Люминесцентные свойства наночастиц, предназначенных для биомедицинского применения, могут быть полезны для анализа локализации наночастиц в живых организмах.

Следует отметить, что если биологическому действию наночастиц на основе таких диоксидов металлов, как  $TiO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $CeO_2$ , и твердых растворов на их основе посвящено



большое число исследований [948–954], то информации о биологическом действии наночастиц на основе диоксида циркония существенно меньше [955-957]. Вместе с тем в связи с широким распространением в научных исследованиях и технологических разработках нанопорошков на основе диоксида циркония и его твердых растворов, нанокompозитов и других содержащих  $ZrO_2$  наноматериалов [379, 572, 924, 958, 930] важным является изучение их биологического действия.

Изучение биологических характеристик наночастиц  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(Eu_2O_3 \text{ 1 мол.}\%)$  проводили, используя препараты в виде водных суспензий наночастиц указанного состава. Исследования проводились в Российской Военно-медицинской академии имени С. М. Кирова, в научно-исследовательской лаборатории молекулярно-генетических исследований. Методика и процедура исследования приведены ниже.

Нанокристаллы  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  получали методом, описанным в разделе 1.1.2.

Изучение биологических характеристик наночастиц  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(Eu_2O_3 \text{ 1 мол.}\%)$  проводили, используя препараты в виде суспензий наночастиц указанного состава. Исследуемые препараты были представлены суспензиями наночастиц двух типов – сильно разбавленные суспензии нанокристаллов и концентрированные суспензии. Тестирование проводилось на монослой клеточной линии L-41 (клетки костного мозга человека, больного лейкемией) для всех четырех типов препаратов в широком диапазоне концентраций, отличающихся между собой почти в 100 раз. Ниже приведем описание процедуры исследования цитотоксичности и биологической активности наночастиц  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ .

Исследовались дисперсии наночастиц  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(1 \text{ мол.}\% \text{ Eu}_2\text{O}_3)$  в виде двух фракций – надосадочной жидкости и осадка. Все фракции были изучены по отдельности. Степень разведения дисперсий водой приведена в табл. 4.1. Всего исследовалось семь составов надосадочной жидкости и шесть составов осадка. Осадок  $ZrO_2$  был ресуспендирован в 3.0 мл надосадочной жидкости. Осадок  $ZrO_2(1 \text{ моль \% Eu}_2\text{O}_3)$  был ресуспендирован в 2.0 мл.

В качестве клеточной модели была использована постоянная клеточная линия L-41. Линию культивировали в среде MEM (Minimum Essential Medium) с добавлением 7 % сыворотки КРС (сыворотка крупного рогатого скота) (фирмы «Биолот») и гентамицина (Gentamicin) (100 ед./мл).

Исследовали следующие характеристики: цитотоксичность, пролиферативную активность и метаболическую активность, определяемую спектрофотометрическим анализом с помощью метода МТТ-теста.

Для определения цитотоксичности в прижизненном состоянии клетки заседали на 96-луночные пластиковые планшеты. Изменения регистрировали визуально в течение 1...10 суток с помощью инвертированного микроскопа (Leitz, Германия). Для приготовления цитологических препаратов клетки сеяли на покровные стекла, фиксировали метанолом (10 мин) и окрашивали по методу Романовского-Гимза. Исследуемые вещества вносили на суточный монослой клеточной линии L-41 в соответствующих концентрациях.

Для определения пролиферативной активности клетки в концентрации 50 000 в мл заседали в пластиковые флаконы объемом 30 мл с уже внесёнными в питательную среду исследуемыми веществами. Количество контрольных флаконов было 5, для каждой испытываемой концентрации – 3. Клетки для подсчёта снимали на четвёртые сутки культивирования. Влияние исследуемых соединений на клеточную пролиферацию определяли для концентраций 6 и 7 (табл. 4.1). Индекс пролиферации рассчитывали как отношение урожая опытных клеток к урожаю контрольных клеток.

Для изучения метаболической активности клетки заседали на 96-луночные планшеты и через сутки на монослой вносили исследуемые фракции в поддерживающей среде MEM без сыворотки.

Регистрацию с помощью МТТ-теста осуществляли на разных сроках культивирования в присутствии фракций исследуемых соединений.

Таблица 4.1

**Разведение фракций осадка и надосадочной дисперсии  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(Eu_2O_3)$**

Смешивание	№	Надосадочная фракция		№	Осадок	
		Объём питательной среды, мкл	Объём исследуемых соединений, мкл		Объём питательной среды, мкл	Объём исследуемых соединений, мкл
Смешивание	1	1000	300	8	1000	200
	2	1000	200	9	1000	100
	3	1000	50	10	1000	25
Разведение	4	1000	1000 (разведение 3)	11	1000	1000 (разведение 9)
	5	1000	1000 (разведение 4)	12	1000	1000 (разведение 10)
	6	1000	1000 (разведение 5)	13	1000	1000 (разведение 11)
	7	1000	1000 (разведение 6)			

В гидротермальных условиях были получены нанопорошки на основе  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(1 \text{ мол. \% } Eu_2O_3)$ . Анализ структурного состояния показал, что полученные нанокристаллы представлены преимущественно тетрагональной диоксида циркония ( $t-ZrO_2$ ) (см. раздел 2.2.1). В образцах на основе диоксида циркония соотношение

тетрагональной модификации и моноклинной модификаций диоксида циркония ( $m\text{-ZrO}_2$ ) составляет 80:20 мол% (рис. 4.4 и раздел 2.2.1). Введение 1 мол.%  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  приводит к тому, что в гидротермальных условиях формируются нанокристаллы на основе диоксида циркония только тетрагональной модификации (рис. 4.4).

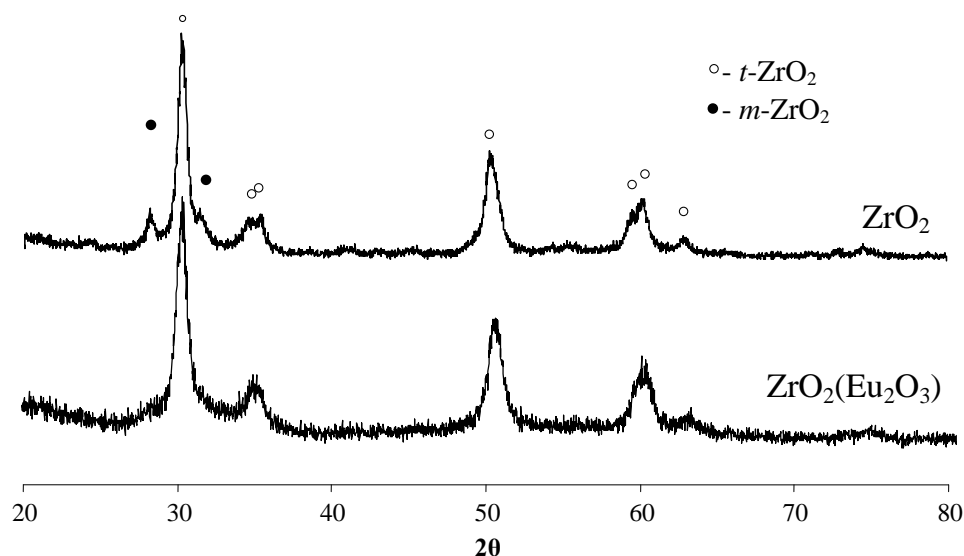


Рис.4.4. Рентгеновские дифрактограммы нанопорошков  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrO}_2(1 \text{ мол. \% Eu}_2\text{O}_3)$ .

Средний размер кристаллов моноклинной и тетрагональной модификаций  $\text{ZrO}_2$ , определенный по уширению линий рентгеновской дифракции, составляет 15 и 22 нм соответственно. Анализ уширения линий рентгеновской дифракции образца  $\text{ZrO}_2(1 \text{ мол. \% Eu}_2\text{O}_3)$  свидетельствует, что средний размер кристаллитов  $\text{ZrO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$  составляет 10 нм. Анализ результатов исследования нанопорошков методом просвечивающей электронной микроскопии свидетельствует, что средний размер частиц как  $\text{ZrO}_2$ , так и  $\text{ZrO}_2(1 \text{ мол. \% Eu}_2\text{O}_3)$  в основном лежит в диапазоне 10...15 нм с достаточно узким распределением частиц по размерам (рис. 4.5) (см. раздел 2.2.1). Таким образом, размер частиц в пределах погрешности методов совпадает с размером кристаллитов.

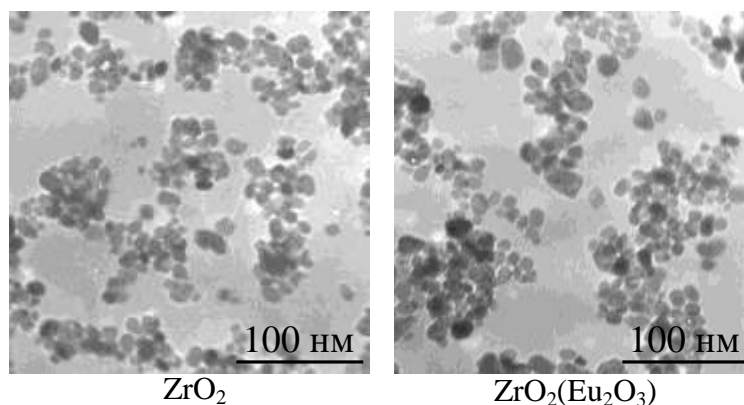


Рис. 4.5. Микрофотографии нанопорошков  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrO}_2(1 \text{ мол. \% Eu}_2\text{O}_3)$

Исследования цитотоксичности (прижизненные наблюдения) в течение 10 сут культивирования (5 опытов) показали отсутствие выраженных деструктивных и дегенеративных процессов как в структуре конфлуентного монослоя, так и в самих клетках, в том числе и при воздействии больших концентраций (табл. 4.1, позиции 1, 2, 8, 9). На цитологических препаратах в концентрациях 2 и 3 (фракция надосадка) и 9, 10 (осадок), т. е. в наибольших концентрациях, не было отмечено выраженного токсикоза, а также деструкции и полиморфизма клеток. В концентрациях 9 и 10 следует отметить наличие на клеточном монослое чётко просматривающегося значительного количества твёрдофазной фракции исследуемых препаратов. Тем не менее и в этом случае существенных изменений основных морфофункциональных характеристик клеток отмечено не было.

Для оценки пролиферативной активности клеток L-41, культивировавшихся в присутствии исследуемых фракций надосадка на основе нанокристаллов  $ZrO_2$  и надосадка на основе нанокристаллов  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ , был определён индекс пролиферации. Были использованы концентрации 6 и 7 (табл. 4.2).

Как следует из представленных в табл. 4.2 данных, наночастицы  $ZrO_2$  оказывают стимулирующее влияние на пролиферативную активность клеток, причём в небольших концентрациях (1000:6.25, 1000:3.12).

Таблица 4.2.

**Результаты определения пролиферативной активности наночастиц**

Наночастицы $ZrO_2$		Наночастицы $ZrO_2(Eu_2O_3)$	
Концентрации вещества	Индекс пролиферации	Концентрации вещества	Индекс пролиферации
6	1.7	6	1.1
7	1.26	7	0.95
Контроль	1	Контроль	1

Как следует из представленных в табл. 4.2 данных, наночастицы  $ZrO_2$  оказывают стимулирующее влияние на пролиферативную активность клеток, причём в небольших концентрациях (1000:6.25, 1000:3.12). Значения индекса пролиферации для образцов на основе твёрдого раствора  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  оказались сравнимы с контрольными значениями. Такое различие может быть связано с тем, что в наночастицах  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  значительная часть оксида европия может концентрироваться на поверхности наночастиц, образуя структуру типа «ядро-оболочка». Возможность формирования такой структуры следует из результатов раздела 2.3 и [652, 653], где показано, что структуры типа «ядро-оболочка» образуются при синтезе в аналогичных условиях наночастиц на основе близких по химической природе к  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  твёрдых растворов  $ZrO_2(Y_2O_3)$ ,  $ZrO_2(Gd_2O_3)$ . Другим подтверждением являются результаты работы [39], посвященной анализу

люминесцентных свойств  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ , в которой делается вывод о частичной локализации оксида европия на поверхности наночастиц. В связи с полученными данными можно заключить, что пролиферативной активностью обладают именно поверхностные атомы диоксида циркония, а поверхность, обогащённая оксидом европия, в этом плане оказывается биоинертной.

Оценка метаболической активности с помощью МТТ-теста (спектрофотометрический анализ) была проведена в 4-х опытах на 96-луночных панелях. Анализ всех полученных данных МТТ-тестов для каждой из 4-х фракций исследуемых образцов показал, что все исследуемые составы не угнетают метаболическую активность клеток L-41 в широком диапазоне концентраций (1000:300...1000:3.12), т. е. при концентрациях дисперсной фазы, отличающихся между собой почти в 100 раз. МТТ-тест проведенный на третьи сутки культивирования клеток L-41 с каждой из 4-х вновь полученных фракций, свидетельствовал о существенных стимулирующих свойствах этих фракций, особенно выраженных в меньших концентрациях. Таким образом, как следует из данных МТТ-теста, все исследуемые составы не только не угнетают метаболическую активность клеток L-41, но и в небольших концентрациях повышают ее в 1.4...1.6 раза. По мере хранения исходных фракций эти свойства утрачивались, что, возможно, объясняется изменением со временем состояния поверхности наночастиц и нарушением стерильности фракций.

В результате анализа цитотоксичности исследуемых составов установлено отсутствие выраженной цитотоксичности как в структуре конфлуэнтного монослоя, так и в самих клетках, в том числе и при воздействии больших концентраций наночастиц (соотношение питательной среды и испытуемой фракции составило 10:3). Изменений основных морфофункциональных характеристик клеток отмечено не было даже в случае наличия на клеточном монослое значительного количества дисперсной фазы на основе наночастиц  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ .

Таким образом, обобщая все полученные данные, можно сделать вывод о позитивном характере воздействия наночастиц  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(1 \text{ мол. \% } Eu_2O_3)$  на клетки *in vitro*. Об этом свидетельствуют отсутствие токсичности, стимуляция метаболической и пролиферативной активности. Проведённое исследование показывает, что наночастицы  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  являются перспективными в качестве объектов для дальнейшего изучения их биологических свойств с последующим возможным применением в фармакологии.

### 4.3. Нанокристаллы $ZrO_2$ как сорбционные тепловые аккумуляторы

Материалы, обладающие избыточной энергией, в процессе необратимого перехода в равновесное состояние выделяют тепло. Несмотря на способность таких материалов аккумулировать достаточно большое количество тепла, их применение ограничено в связи с необратимостью этого превращения и, как следствие, однократностью действия подобного аккумулятора. Следует отметить, что на возможность саморазогрева вещества, обладающего избыточной энергией, при его структурной трансформации указывал еще Д. И. Менделеев на примере кристаллизации аморфного  $Fe_2O_3$  [960]. Материал на основе наночастиц  $ZrO_2$  также способен в результате необратимой структурной трансформации выделять значительное количество тепла (см. раздел 2.2.1 и работы [356, 380]).

Однако больший интерес представляют материалы, позволяющие обратимо аккумулировать и выделять тепло, которые в связи с этим могут быть использованы и для создания собственно устройств теплоаккумулирования, и в качестве компонентов тепловых насосов [960, 961]. Порошкообразные материалы на основе наночастиц  $ZrO_2$  имеют большую удельную поверхность (см. раздел 2.2.1) с гидрофильными функциональными группами [377, 883, 963], т. е. потенциально могут активно адсорбировать воду и другие полярные молекулы. В связи с этим подобные материалы могут быть перспективны для использования в качестве сорбционных аккумуляторов тепловой энергии.

Эффективность использования нанопорошков на основе  $ZrO_2$  для обратимого аккумулирования тепла за счет сорбционных процессов прежде всего определяется величиной теплового эффекта адсорбции (десорбции) и температурными интервалами адсорбции-десорбции адсорбатов (в том числе и воды). Кроме этого, материалы для сорбционного аккумулирования тепла должны удовлетворять условиям устойчивости к деградации и функциональной эффективности при работе тепловых аккумуляторов.

Для анализа возможности использования наночастиц на основе диоксида циркония как сорбционных тепловых аккумуляторов автором проведено термохимическое исследование процессов десорбции и адсорбции различных соединений, и в том числе воды, на поверхности нанокристаллических порошков на основе диоксида циркония [378].

Для проведения таких исследований были использованы нанокристаллические порошки на основе  $ZrO_2$ , полученные гидротермальным методом в соответствии с процедурой, описанной в разделе 2.2.1. Нанопорошки состояли преимущественно из частиц тетрагональной модификации  $ZrO_2$  (около 80 %) и небольшого количества частиц моноклинной модификации  $ZrO_2$  (около 20%) (см. рис. 2.7, а. Как отмечалось ранее,

подобное соотношение кристаллических модификаций  $ZrO_2$  характерно для данного метода и режимов гидротермального синтеза нанокристаллов  $ZrO_2$  (см. раздел 2.2.1). Средний размер частиц, определенный статистической обработкой данных просвечивающей электронной микроскопии составлял  $20 \pm 3$  нм (рис. 2.7, б) и соответствовал размеру кристаллитов, определенному на основании данных об уширении линий рентгеновской дифракции (рис. 2.7, а) по формуле Шеррера, т. е. исследуемый нанопорошок состоял из монокристаллитных наночастиц  $ZrO_2$ .

Результаты термохимического исследования процессов адсорбции и десорбции воды наночастицами  $ZrO_2$ , приведенные на рис. 4.6, показали значительную зависимость указанных процессов от скорости нагрева и охлаждения. Так, если общее количество адсорбированной воды составляющее около 3 масс. % (рис. 4.6), десорбируется практически полностью при достижении температуры около  $200^\circ\text{C}$ , то темп десорбции в зависимости от скорости нагрева существенно отличается.

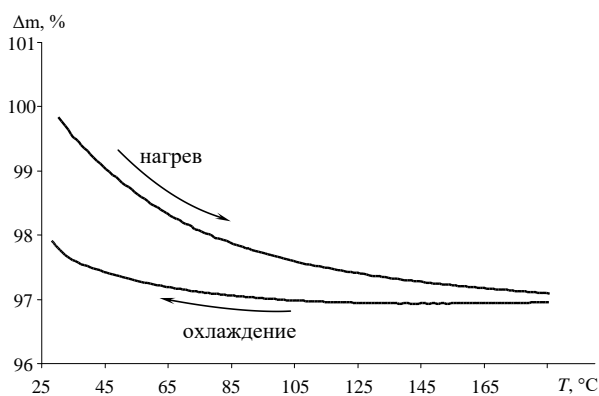


Рис. 4.6. Результаты исследования процессов адсорбции-десорбции воды на поверхности нанокристаллического  $ZrO_2$  методом термогравиметрии (скорость нагрева и охлаждения –  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ )

Максимальная скорость десорбции и максимальный темп теплопоглощения наблюдаются, как можно заключить из анализа дифференциальных кривых выделения воды и поглощения тепла, при близких значениях температуры, составляющих (для скорости нагрева  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ )  $60$  и  $80^\circ\text{C}$  соответственно (рис.4.7). Таким образом, для обеспечения наибольшей скорости процесса десорбции воды с поверхности нанопорошка на основе диоксида циркония при заданной влажности воздуха необходимо поддерживать температуру в диапазоне  $60 \dots 80^\circ\text{C}$ . При этом, так как скорость нагрева  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$  обеспечивает практически равновесный процесс десорбции, при выдержке нанопорошка при  $70^\circ\text{C}$  десорбируется около  $2.08$  масс.% воды, и, как следует из количественного анализа данных дифференциальной сканирующей калориметрии, при этом поглотится  $34.2$  кДж/(моль  $\text{H}_2\text{O}$ ) тепла.

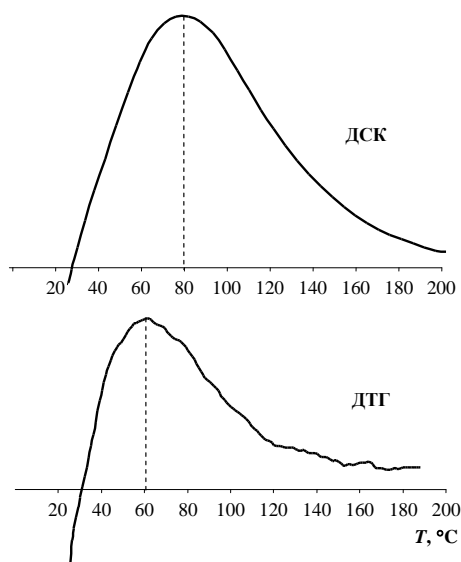


Рис. 4.7. Результаты исследования процессов адсорбции-десорбции воды на поверхности нанокристаллического  $ZrO_2$  методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (скорость нагрева –  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ )

С учетом величины удельной поверхности нанопорошка, равной  $61 \pm 1 \text{ м}^2/\text{г}$  (см. раздел 2.2.1), и количества десорбирующейся воды при нагреве до  $70^\circ\text{C}$ , можно ожидать, что аккумулирующая способность за счет процессов десорбции-адсорбции воды нанопорошком на основе нанокристаллов  $ZrO_2$  при рассматриваемых условиях составит около  $0.7 \text{ Дж}/\text{м}^2$ . Если проводить нагрев до  $200^\circ\text{C}$ , можно увеличить аккумулирующую способность данного материала до  $\sim 1 \text{ Дж}/\text{м}^2$ , однако при этом понизится эффективность использования материала, так как десорбция будет протекать в режимах, неоптимальных с точки зрения скорости процесса потери массы нанопорошком  $ZrO_2$  режимах.

Процесс адсорбции воды на поверхности нанопорошка на основе  $ZrO_2$  при заданном содержании паров воды в воздухе ( $P_{H_2O} = 0.0312 \text{ атм}$ ), как следует из анализа термограммы (рис. 4.6), происходит с заметной скоростью при достаточно низкой температуре. Этот факт, по-видимому, связан с тем, что на скорость адсорбции воды из воздуха в большей степени влияет не само значение температуры в системе и не абсолютное значение концентрации паров воды, а относительная влажность воздуха, которая в данном случае повышается с понижением температуры.

Учитывая, что насыпная плотность рассматриваемого нанопорошка  $ZrO_2$  составляла около  $5 \text{ кг}/\text{дм}^3$ , можно оценить максимальную теплоаккумулирующую способность свободно насыпанного нанопорошка  $ZrO_2$  как  $\sim 300 \text{ кДж}/\text{дм}^3$ . Вместе с тем в силу кинетических причин оптимальным температурным интервалом использования данного материала, по крайней мере для исследованного значения влажности воздуха, является  $20\dots 70^\circ\text{C}$ , но при этом аккумулирующая тепловая способность его может оказаться несколько пониженной и составить около  $200 \text{ Дж}/\text{дм}^3$ .



Таким образом, полученные данные показали потенциальную возможность использования нанопорошка на основе диоксида циркония для применения в сорбционных устройствах аккумуляции тепловой энергии, так как, по данным [962], низкотемпературные сорбционные аккумуляторы тепла обычно находят практическое применение при аккумуляющей способности от 280 кДж/дм<sup>3</sup> и выше.

#### 4.4. Люминесценция нанокристаллов $ZrO_2 (Eu_2O_3)$

Изучение люминесценции оксидных нанокристаллов важно, в частности, с точки зрения получения новых люминесцентных материалов. Нанолюминофоры имеют широкий спектр применения. Как отмечалось в 4.2, люминесцирующие наночастицы могут быть использованы в том числе и в медицинских целях.

Диоксид циркония может рассматриваться как оптимальная матрица для ионов редкоземельных элементов. Наночастицы на основе твердых растворов  $ZrO_2$  с лантаноидами широко используются в фотонике при разработке светоизлучающих объемных дифракционных элементов [964, 965] из-за узких полос люминесценции, высокого квантового выхода, термолюминесцентной чувствительности и низкого концентрационного тушения таких материалов [966, 968].

В связи с этим представляет интерес изучение люминесцентных свойств нанокристаллов на основе твердых растворов  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ .

Нанокристаллические твердые растворы с содержанием  $Eu_2O_3$  0.1 и 1 мол. % получали в гидротермальных условиях по методике, описанной в разделах 2.2.1, 3.2. Для варьирования размера наночастиц и их структурного состояния в соответствии с полученными в [356, 380] результатами проводили термообработку нанопорошков при 350, 650, 750 и 850°C, варьируя продолжительность изотермической выдержки от 20 до 40 мин.

Анализ изменения структурного состояния, т.е. определение соотношения моноклинной и кубической модификаций и размеров нанокристаллитов, проводили на основании данных рентгеновской дифрактометрии образцов (рис. 4.8, 4.9). Приведенные на рис. 4.10, 4.11 данные свидетельствуют, что, в зависимости от температуры и продолжительности изотермической выдержки, можно получить нанокристаллы, варьирующиеся в широком диапазоне по структурному состоянию и размеру кристаллитов различных структурных модификаций твердого раствора  $ZrO_2 (Eu_2O_3$  1 мол. %).

Люминесцентные спектры излучения полученных образцов измеряли на установках RAMANOR-100 (источники возбуждения – гелий-неоновый лазер ( $\lambda = 488$  нм), титан-сапфировый лазер ( $\lambda = 980$  нм)), СДЛ-1 (источник излучения – ртутная лампа ДРШ-250 ( $\Delta\lambda = 280...380$  нм)). Спектры люминесценции, измеренные для исходных

нанокристаллов на основе  $ZrO_2$  ( $Eu_2O_3$  1 и 0.1 мол. %), полученных методом гидротермального синтеза, показали наличие в обоих случаях набора узких полос в зелено-красной области спектра (рис. 4.12), характерного для  $Eu^{3+}$ . Согласно существующей интерпретации эти полосы соответствуют переходам с возбужденного метастабильного уровня  $^5D_0$  на уровни терма  $^7F_{0,1,2}$  основного состояния.

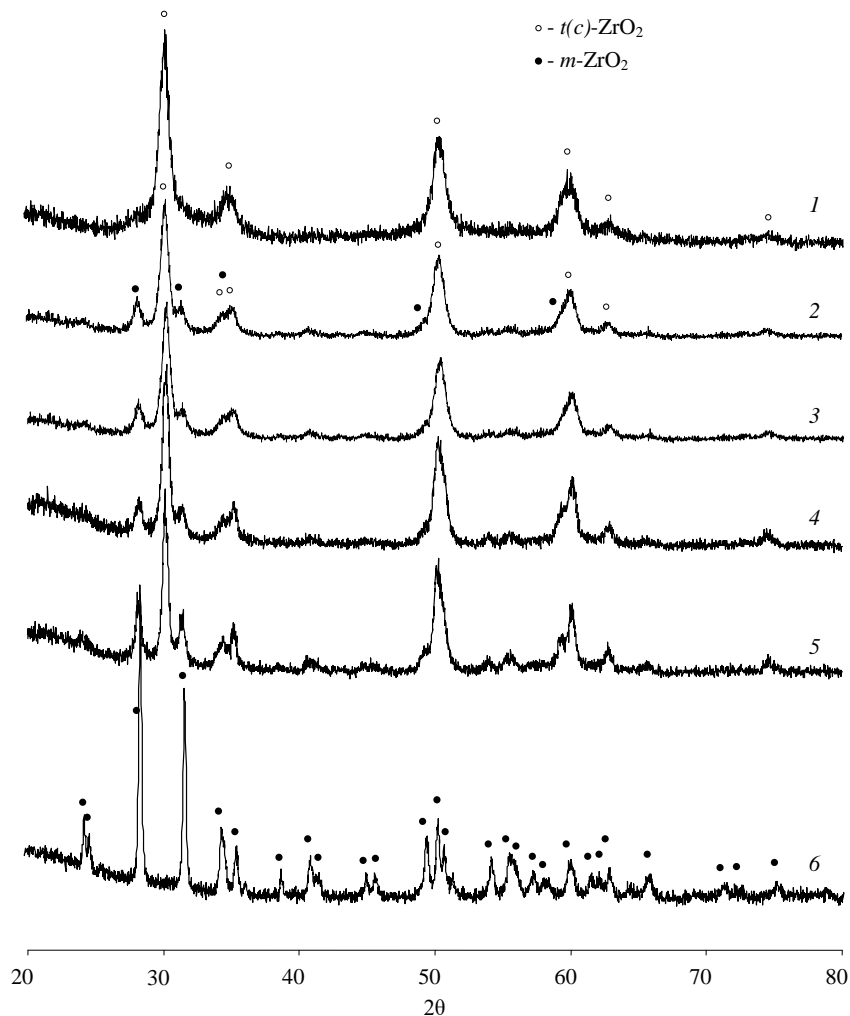


Рис. 4.8. Рентгеновские дифрактограммы образца  $ZrO_2(1 \text{ мол. \% } Eu_2O_3)$ :  
 1 – образец, полученный гидротермальной обработкой смеси гидроксидов;  
 2 – 6 – нанокристаллы после термообработки в течение 60 мин при температурах 350, 650, 750, 850, 1200°C  
 соответственно

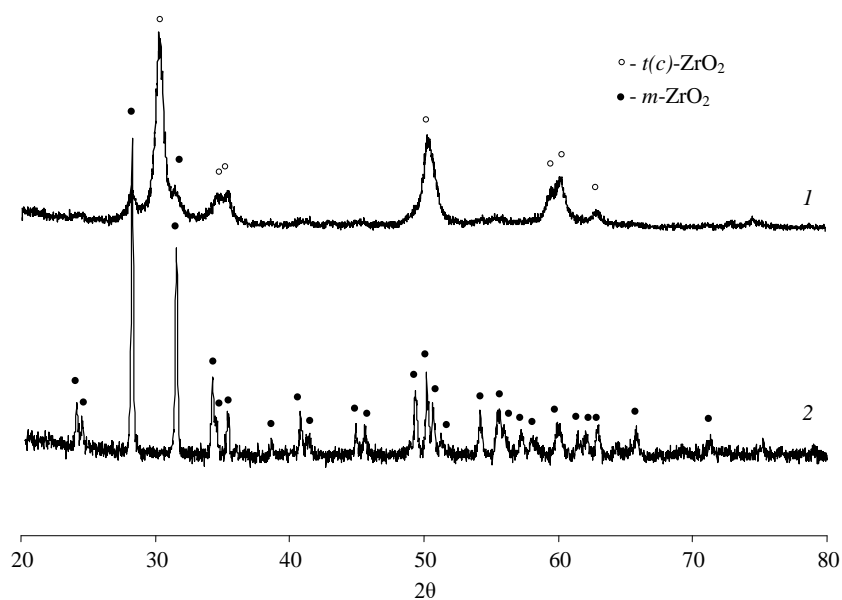


Рис. 4.9. Рентгеновские дифрактограммы образца  $ZrO_2(0.1 \text{ мол. \% } Eu_2O_3)$ :  
 1 – образец, полученный гидротермальной обработкой смеси гидроксидов;  
 2 – нанокристаллы твердого раствора  $ZrO_2(0.1 \text{ мол. \% } Eu_2O_3)$   
 после термообработки в течение 60 мин при температуре  $1200^\circ C$

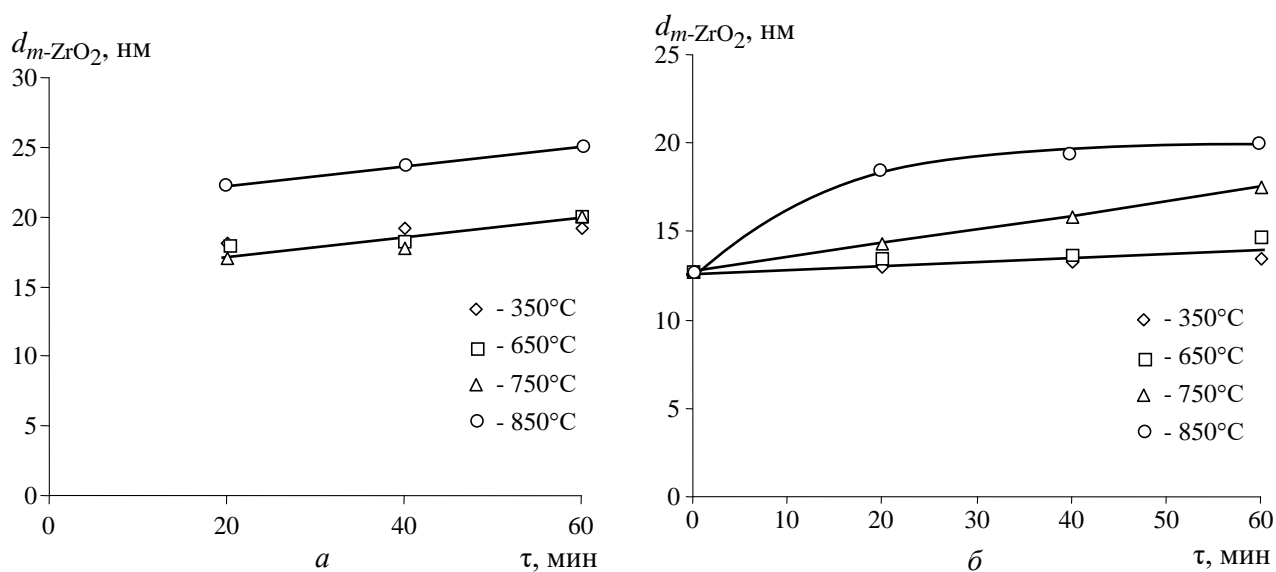


Рис. 4.10. Зависимость размера наночастиц  $ZrO_2(1 \text{ мол. \% } Eu_2O_3)$  от температуры и продолжительности термической обработки: а – наночастицы  $m-ZrO_2(Eu_2O_3)$ ; б – наночастицы  $t-ZrO_2(Eu_2O_3)$

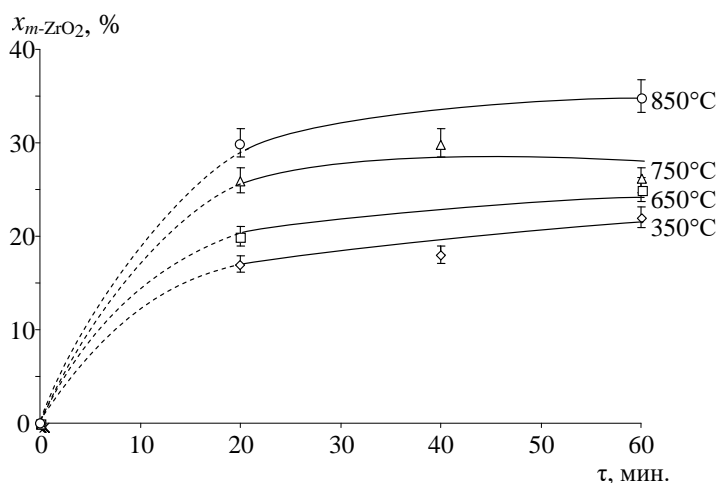


Рис. 4.11. Зависимость доли наночастиц  $ZrO_2$  (1 мол. %  $Eu_2O_3$ ) моноклинной модификации от температуры и продолжительности термообработки

Для  $ZrO_2$  ( $Eu_2O_3$  0.1 мол. %) наблюдалось практически полное расщепление термов, что свидетельствует о низкой симметрии положения иона  $Eu^{3+}$ . Так  ${}^5D_0-{}^7F_1$  расщепляется на две полосы, а  ${}^5D_0-{}^7F_2$  – на четыре. Следует отметить отсутствие полосы  ${}^5D_0-{}^7F_0$ . Такое поведение полос не исключает возможность вхождения  $Eu^{3+}$  в поверхностные слои нанокристалла, что вполне вероятно в связи с результатами, полученными в работах [597, 598] и описанными в разделе 2.3 для наночастиц состава  $ZrO_2(Y_2O_3, Gd_2O_3)$ , т. е. сходными по своей природе с наночастицами  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ .

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

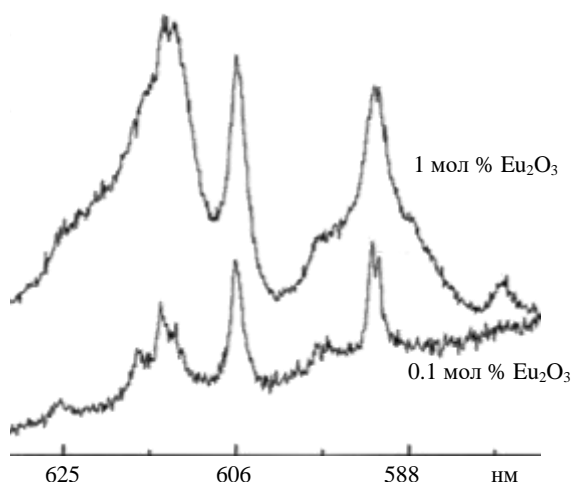


Рис. 4.12. Спектры люминесценции нанокристаллических порошков составов  $ZrO_2-Eu_2O_3$  1 и 0.1 мол. %  $Eu_2O_3$

Сравнение спектров люминесценции макроразмерных частиц  $ZrO_2$  ( $Eu_2O_3$  1 мол. % и 0.1 мол. %) показывает их принципиальное отличие. Происходит перераспределение интенсивности полос основных переходов, связанное с уменьшением симметрии окружения иона  $Eu^{3+}$ , о чем свидетельствует увеличение отношения  $I(^5D_0-^7F_2)/I(^5D_0-^7F_1)$ . Важным моментом является существование двух неэквивалентных сильно отличающихся положений  $Eu^{3+}$  в частицах больших размеров. Основанием для такого заключения является двойной пик, наблюдаемый в диапазоне полосы, соответствующей переходу  $^5D_0-^7F_0$  (582 и 581 нм для больших частиц, в отличие от 579 нм – для наночастиц).

Тенденция сдвига полосы  $^5D_0-^7F_0$  в сторону меньших длин волн свидетельствует об увеличении степени ионности связи Eu-O. Уменьшение суммарной ширины пика в наночастицах является следствием малого разброса  $Eu^{3+}$  по близким, но не эквивалентным положениям. Такое поведение может быть обусловлено значительным уменьшением вклада поверхностных состояний в общий сигнал. Помимо появления двойного пика в области  $^5D_0-^7F_0$  – перехода существование двух неэквивалентных положений подтверждается избыточным числом полос в области магнитодипольного перехода  $^5D_0-^7F_1$  (табл. 4.3).

Таблица 4.3

#### Люминесцентные характеристики $ZrO_2(Eu_2O_3)$

Образец	Положение полосы, нм									
	$^5D_0-^7F_0$	$^5D_0-^7F_1$	$^5D_0-^7F_1$	$^5D_0-^7F_1$	$^5D_0-^7F_1$	$^5D_0-^7F_2$	$^5D_0-^7F_2$	$^5D_0-^7F_2$	$^5D_0-^7F_2$	$^5D_0-^7F_2$
$t-ZrO_2$ (0.1 мол % $Eu_2O_3$ ) <sup>*)</sup>	582.0	589.3	-	596.0	598.6	612.0	614.7	624.5	-	-
$t-ZrO_2$ (1 мол % $Eu_2O_3$ ) <sup>*)</sup>	581.7	589.2	591.4	596.1	598.0	599.7	614.7	616.7	624.4	631.7
$ZrO_2$ (1 мол % $Eu_2O_3$ ) <sup>**)</sup>	-	590.0	-	-	599.2	-	614.0	-	625.0	632.1

Примечание: \*) – наночастицы, полученные гидротермальным синтезом;

\*\*) – макрочастицы (данные [968]).

Спектры люминесценции нанокристаллов  $ZrO_2$  (1 мол. %  $Eu_2O_3$ ) после термообработки при температуре 350, 650, 750 и 850°C сравнивались со спектрами люминесценции для макрочастиц, полученных твердофазным синтезом, для составов с большими концентрациями оксида европия [968]. Известно, что для устойчивого состояния диоксида циркония в виде кубической модификации необходимо содержание не менее 5 мол. % оксида европия в твердом растворе  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  [968]. Сопоставление результатов анализа спектров люминесценции (рис. 4.13) с данными рентгеновской дифракции (рис. 4.8) и модельными построениями возможных центров люминесценции с разной симметрией положения иона европия [968] позволяет выделить несколько видов характеристических центров люминесценции. Согласно [968] при введении 1 мол. %  $Eu_2O_3$  образуется моноклинная фаза, 2.5 мол % – моноклинная и тетрагональная фазы, 5 мол. %  $Eu_2O_3$  – кубическая и моноклинная и только при 7.5 мол. % присутствует лишь кубическая модификация диоксида циркония.

Для характеристики изменения симметрии окружения в месте нахождения ионов европия в наночастицах  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  были использованы отношения интегральных интенсивностей магнитодипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_1$  и электродипольного перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$   $A_{int} = I_{5D_0-7F_1} / I_{5D_0-7F_2}$ . Согласно [968] в рассматриваемых составах могут образовываться три вида центров свечения: А, В, С. Для моноклинной модификации характерно вхождение  $Eu^{3+}$  в положения с симметрией  $C_{2v}$ ,  $C_2$  или  $C_s$  (характерным моментом является отношение  $A_{int} = I_{5D_0-7F_1} / I_{5D_0-7F_2} = 0.38 \dots 0.55$ ). Самая интенсивная полоса в спектре – 614 нм. Для кубической модификации  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  характерно формирование окружения иона европия с симметрией положения  $D_{2h}$  и  $D_{4h}$  ( $A_{int} = 0.75 \dots 1$ , самая интенсивная полоса – 606 нм. Аналогичные спектры характерны для наночастиц тетрагональной модификации  $ZrO_2$  (0.1 мол. %  $Eu_2O_3$ ). Третий вид центров с симметрией положения  $C_s$ ,  $C_{2v}$  или  $C_n$  ( $A_{int} = 0.5$ ) характерен для системы  $Zr-O-Eu-N$  в кубической форме [968]. Сопоставление полученных спектров с интерпретацией [968] позволяет заключить, что при синтезе наночастиц на  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  гидротермальным методом ионы европия входят в состав структур с характеристиками, близкими к характеристикам  $Eu^{3+}$ , формирующих центры типа «С» с низкосимметричными состояниями иона. Сравнительные характеристики спектров представлены в табл. 4.4.

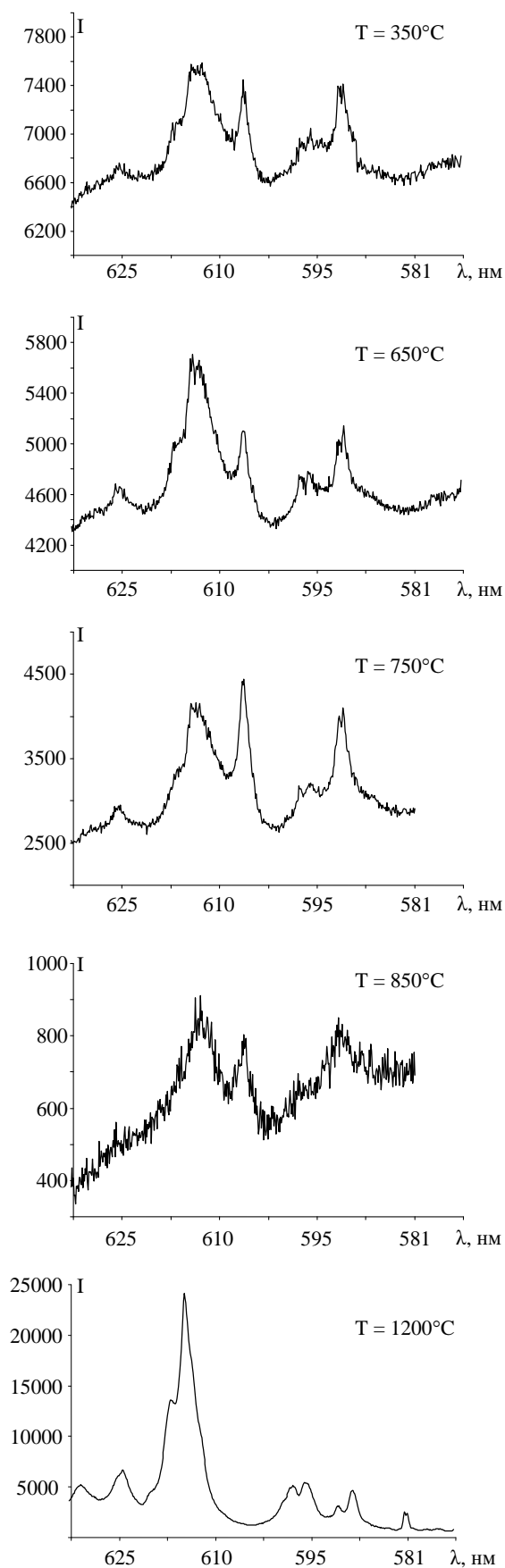


Рис. 4.13. Спектры люминесценции нанокристаллов на основе  $ZrO_2$  (1 мол. %  $Eu_2O_3$ ) после термообработки

Таблица 4.4

## Сравнительные характеристики центра свечения «С»

Образец	Положение полосы, нм			Отношение интенсивностей ( $A_{int}$ )
	${}^5D_0-{}^7F_0$	${}^5D_0-{}^7F_1$	${}^5D_0-{}^7F_2$	
$c(t)-ZrO_2(0.1 \text{ мол } \% Eu_2O_3)^{*}$	-	592, 597	606, 616, 617, 625	0.5
$c(t)-ZrO_2(1 \text{ мол } \% Eu_2O_3)^{*}$	580	589, 593, 598	606, 612, 617, 625	0.5-0.57
$ZrO_2(1 \text{ мол } \% Eu_2O_3)^{**}$	579	589, 591, 598	606, 614, 617, 622	0.5

Примечание:  $^{*}$  – наночастицы полученные гидротермальным синтезом;

$^{**}$  – макрочастицы (данные [968]).

На основании сопоставления спектров люминесценции наночастиц  $ZrO_2(Er_2O_3)$ , полученных методом гидротермальной обработки, с приведенными в работах [355–357] можно предположить, что формируются центры свечения с низкой симметрией положения иона европия. Согласно существующим на сегодняшний день представлениям об оптимальных центрах с точки зрения создания люминофоров подобное вхождение является оптимальным, так как заметно увеличивает их излучательную способность.

Следует отметить некоторые различия в спектрах люминесценции в зависимости от концентрации  $Eu_2O_3$  в наночастицах  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ . Если частоты переходов сохраняются, что говорит о сходстве шариковой структуры, то соотношение интенсивностей испытывает определенные изменения. Так, для малой концентрации ионов  $Eu^{3+}$  самой интенсивной является полоса 606 нм, что характерно для центров «В», в то время как при увеличении концентрации  $Eu_2O_3$  самой интенсивной становится полоса 617 нм. Наличие полосы 579 нм, принадлежащей «сверхчувствительному» переходу  ${}^5D_0-{}^7F_0$ , свидетельствует о заметном взаимодействии иона европия с окружением.

Термообработка при различных температурах приводит к нескольким заметным изменениям. Несмотря на то, что после термообработки наночастиц при температурах 350°C, 650°C, 750°C сохраняется хорошо выраженная шариковая структура термов, после термообработки при  $T=750^\circ\text{C}$  происходит некоторое перераспределение интенсивности полосы шариковой структуры перехода  ${}^5D_0-{}^7F_2$ . Самой интенсивной становится полоса 606 нм, как и для образцов с малой концентрацией оксида европия. Увеличение температуры отжига до 850°C приводит к размыванию резкой шариковой структуры, увеличению полуширин полос люминесценции и, по-видимому, уменьшению интегральной интенсивности излучения.

На основании анализа спектров люминесценции  $Eu^{3+}$  в  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  можно заключить, что  $Eu^{3+}$  при рассмотренных условиях получения наночастиц  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ , даже при малых концентрациях  $Eu^{3+}$ , находится преимущественно в кристаллической структуре наночастиц. При увеличении концентрации  $Eu^{3+}$  симметрия его окружения в среднем растет, однако уширение полос в спектре может свидетельствовать об

увеличении числа его неэквивалентных положений. Таким образом, потенциально, полученные наночастицы  $ZrO_2(Eu_2O_3, 0.1 \text{ мол.}\% \text{ и } 1 \text{ мол.}\%)$  могут использоваться в качестве люминофоров в композиционных материалах или в виде дисперсий наночастиц для биомедицинского применения как благодаря своим люминесцентным свойствам, так и вследствие относительной биоинертности, показанной в разделе 4.2.

#### 4.5. Полимер-неорганические нанокомпозиты

Нанокомпозиты на основе термостойкой полиимидной матрицы с включениями наночастиц  $ZrO_2$  получали по методике, описанной в работе [565]. Образцы приготавливали в виде пленок. Исследование механических характеристик образцов (см. данные, приведенные в таблице 4.5) показало, что введение 1 мас. % нанокристаллического  $ZrO_2$  в матрицу приводит к повышению модуля упругости ( $E$ ) и предела вынужденной эластичности ( $\sigma_n$ ). Однако при этом наблюдается понижение разрывной прочности ( $\sigma_p$ ) и относительного удлинения при разрыве ( $\epsilon_p$ ) (табл. 4.5). Увеличение концентрации наночастиц  $ZrO_2$  в нанокомпозите приводит к резкому снижению деформационно-прочностных характеристик (см. табл. 4.5). Это, по-видимому, происходит вследствие активации процессов агрегирования наночастиц. Использование в качестве наполнителя модифицированных АГМ наночастиц  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(Y_2O_3)$  приводит к повышению эластичности композиционных материалов по сравнению с полиимидными нанокомпозитами с включениями наночастиц немодифицированного диоксида циркония. Изменение формы наночастиц  $ZrO_2$ , в том числе и их осевого отношения, а следовательно, и предела перколяции, как можно заключить на основании данных табл. 4.5, существенным образом не сказывается на механических характеристиках нанокомпозита. По-видимому, это связано с отсутствием сильных химических связей и превалированием слабых взаимодействий между полимером и наполнителем.

Следует отметить, что механические свойства, в частности значения модуля Юнга, нанокомпозитов на основе полиимида с наполнителем в виде гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила, как было показано в [571], в существенно большей степени зависят от включения в полимер-неорганический нанокомпозит неорганических наночастиц. Так как значения модуля Юнга гидросиликатных нанотрубок, как показано в [969], хотя и колеблются в очень широких пределах (в основном от  $\sim 100$  до  $\sim 400$  ГПа), но сопоставимы со значениями модуля Юнга материалов на основе диоксида циркония ( $\sim 200$  ГПа) [970], то обнаруженное в [571] значительное увеличение модуля Юнга нанокомпозита с включениями нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  по сравнению с



наноккомпозитом, содержащим наночастицы на основе  $ZrO_2$ , может быть связано с существенно большей величиной осевого отношения у нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , чем у диоксидциркониевых наночастиц различной морфологии.

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

Таблица 4.5

**Механические свойства пленок полиимида ПМ с наночастицами на основе  $ZrO_2$** 

Образец	$E$ , ГПа	$\sigma_{11}$ , МПа	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
ПМ	$2.8 \pm 0.1$	$105 \pm 1$	$199 \pm 5$	$98 \pm 2$
ПМ + 1 мас. % $ZrO_2$	$3.0 \pm 0.1$	$108 \pm 3$	$126 \pm 4$	$45 \pm 6$
ПМ + 3 мас. % $ZrO_2$	$2.9 \pm 0.1$	$101 \pm 2$	$124 \pm 5$	$35 \pm 10$
ПМ + 10 мас. % $ZrO_2$	$2.6 \pm 0.1$	$98 \pm 1$	$114 \pm 3$	$27 \pm 3$
ПМ + 1 мас. % $ZrO_2$ (АГМ)	$2.6 \pm 0.1$	$96 \pm 2$	$125 \pm 5$	$52 \pm 6$
ПМ + 1 мас. % $ZrO_2(Y_2O_3)$	$2.8 \pm 0.1$	$102 \pm 2$	$139 \pm 4$	$68 \pm 3$
ПМ + 1 мас. % $ZrO_2$ (стержни)	$2.5 \pm 0.1$	$99 \pm 2$	$126 \pm 3$	$60 \pm 4$
ПМ + 1 мас. % $ZrO_2$ (полые сферы)	$2.9 \pm 0.1$	$104 \pm 3$	$134 \pm 5$	$55 \pm 6$

*Примечания:*

1. Методика модифицирования наночастиц АГМ описана в [377].
2. Получение наночастиц  $ZrO_2(Y_2O_3)$  описано в разделе 2.3.
3. Методика получения стержневидных наночастиц  $ZrO_2$  описана в [32] и в разделе 2.2.
4. Методика получения агломератов наночастиц  $ZrO_2$  в виде полых сфер описана в [32] и в разделе 2.2.

По полученным на основании термогравиметрического исследования данным [377, 571, 883], введение в полиимидную матрицу даже 1 мас. % наночастиц на основе диоксида циркония приводит к повышению термостойкости композиционного материала (повышение температуры потери 5% массы образца вследствие термодеструкции), по сравнению с аналогичными характеристиками исходного полиимида на 20 и 35°C при введении в матрицу  $ZrO_2$  и  $ZrO_2(Y_2O_3)$  соответственно.

При введении в полиимидную матрицу гидросиликатных нанотрубок на основе хризотила (синтез описан в разделе 2.4.3 и [185]), как показано в [571], так же как и при введении наночастиц на основе диоксида циркония, заметно повышается термостойкость наноккомпозита.

Исследование устойчивости наноккомпозитов на основе полиимида с включениями наночастиц  $ZrO_2$  к воздействию коронного разряда осуществляли на пленках толщиной 20 мкм методом фотоиндуцированного спада поверхностного потенциала. Исследования проводили, варьируя значения зарядных напряжений и концентрации наночастиц  $ZrO_2$ . Зависимость скорости затухания коронного разряда от концентрации нанокристаллического диоксида циркония в наноккомпозите для различной степени заряженности представлена на рис. 4.14. Как следует из приведенных на рис. 4.14 данных,

скорость затухания коронного разряда повышается с увеличением доли наночастиц диоксида циркония в нанокompозите. Увеличение доли нанокристаллического  $ZrO_2$ , как можно заключить на основании анализа данных, приведенных на рис. 4.15, интенсифицирует процесс снижения поверхностного потенциала. Таким образом, нанокompозиты на основе полиимидной матрицы с включениями наночастиц  $ZrO_2$  могут быть перспективными для применения в качестве электроизоляционных материалов.

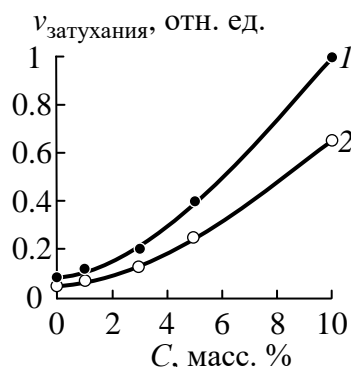


Рис. 4.14. Зависимость скорости затухания коронного разряда от содержания наночастиц  $ZrO_2$  в полиимиде при разных исходных напряжениях:  
1 –  $-6\text{кВ}$ , 3 мин; 2 –  $-4\text{кВ}$ , 3 мин

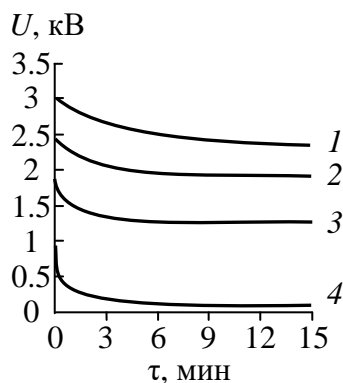


Рис. 4.15. Затухание поверхностного потенциала образцов со временем при исходном напряжении  $-6\text{кВ}$  (3 мин) для исходной полиимидной пленки и нанокompозитов различного состава: 1 – ПМ; 2 – ПМ + 1 мас.%  $ZrO_2$ (АГМ); 3 – ПМ + 3 мас.%  $ZrO_2$ (АГМ); 4 – ПМ + 10 мас.%  $ZrO_2$ (АГМ)

Изучение люминесцентных свойств нанокompозитов на основе полиметилметакрилата ПММА и наночастиц  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  проводили на образцах в виде пленок и блоков. Наночастицы  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ , модифицированные  $\gamma$ -(триметоксисилил)пропилметакрилатом, вводились непосредственно в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата, причем винильные группы кремнийорганического соединения вступали в процесс радикальной сополимеризации с мономером, образуя ковалентные связи с полимерной матрицей ПММА [39].

Проведено сравнительное исследование спектров люминесценции дисперсий исходных и модифицированных с помощью МПС наночастиц  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  в воде, этаноле и диоксане, а также этих наночастиц в нанокompозитах с матрицей на основе ПММА и наночастиц твердых растворов. Данные люминесцентной спектроскопии по исследованию

дисперсий наночастиц  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  показали наличие набора узких полос в видимой области спектра, характерных для  $Eu^{3+}$ . Модификация поверхности наночастиц  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  МПС приводила к снижению интенсивности их люминесценции (см. рис. 4.16).

Анализ спектров нанокомпозитов показал равномерное распределение наночастиц в объеме ПММА, по-видимому, вследствие их ковалентного присоединения к макромолекулам полимера, что и привело к усилению интенсивности люминесценции по сравнению с аналогичными характеристиками частиц, модифицированных МПС в дисперсии (рис. 4.16, *a*).

Спектры возбуждения дисперсий наночастиц на основе  $ZrO_2$ , с содержанием 1 мол. %  $Eu_2O_3$ , также заметно отличаются от спектров возбуждения дисперсий наночастиц  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ , модифицированных МПС, и от нанокомпозитов ПММА –  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  (рис. 4.16, *б*). При функционализации наночастиц  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  наблюдается перераспределение интенсивностей полос возбуждения, соответствующих длинам волн 231, 247 и 261 нм, а в случае введения этих наночастиц в матрицу ПММА на стадии полимеризации возникает новая полоса в области 273 нм. Это, по-видимому, определяется образованием ковалентных связей между винильными группами кремнийорганического соединения и метилметакрилата (рис. 4.16, *б*).

Изменение характера спектров возбуждения и люминесценции наночастиц  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ , по-видимому, связано с изменением ближнего порядка люминесцирующих центров, вследствие удаления сорбированной воды с поверхности наночастиц при их модификации МПС.

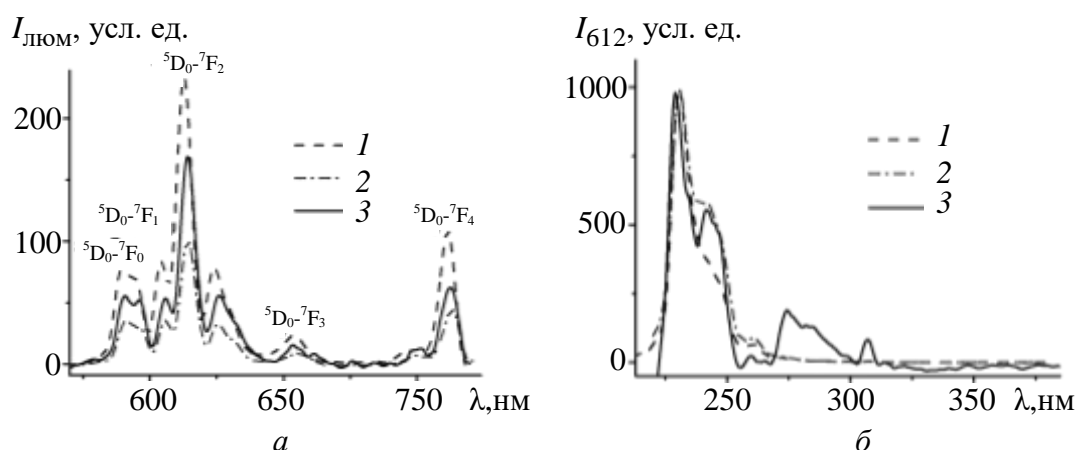


Рис. 4.16. Спектры люминесценции (*a*) и возбуждения (*б*) дисперсий наночастиц: 1 – наночастицы  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ ; 2 – наночастицы  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ , модифицированных МПС в спирте (концентрация 2.5 мг/мл); 3 – пленок нанокомпозита ПММА –  $ZrO_2(Eu_2O_3)$

Методом сканирующей электронной микроскопии проведен сравнительный анализ микроструктуры пленок нанокомпозитов, полученных механическим смешением ПММА

с наночастицами на основе диоксида циркония, модифицированными МПС и введенными в полимерную матрицу в процессе ее радикальной полимеризации.

Микрофотографии поперечных сколов пленок нанокомпозитов показывают равномерное распределение наночастиц  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  в полимерной матрице при введении их в процессе радикальной полимеризации (рис. 4.17, *a*). При этом следует отметить, что частицы монодисперсны, и их средний размер варьируется около значений 10-20 нм. При механическом смешении компонентов наблюдается значительная агломерация наночастиц (рис. 4.17, *б*).

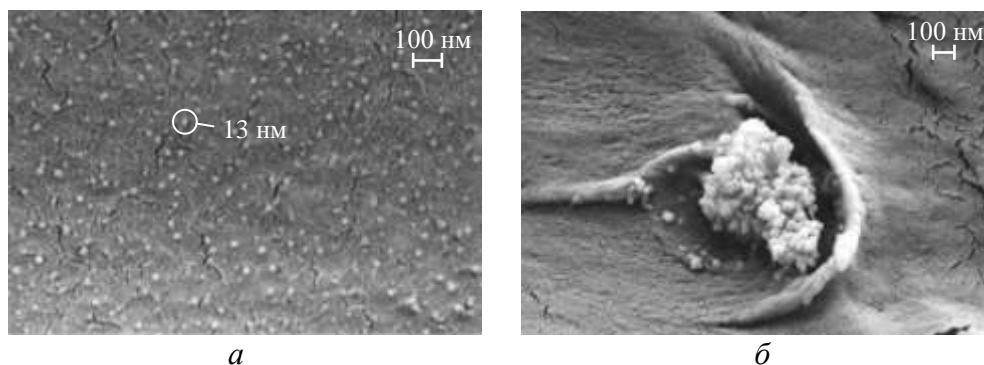


Рис. 4.17. Микрофотографии поперечных сколов пленок нанокомпозитов на основе ПММА наночастиц  $ZrO_2(Eu_2O_3)$ , полученных путем радикальной полимеризации (*a*) и механического смешения компонентов (*б*).

Таким образом, проведенное исследование показывает перспективность использования полимер-неорганических нанокомпозитов с включениями в полимерную матрицу наночастиц на основе  $ZrO_2(Eu_2O_3)$  в качестве люминесцентных материалов. При этом введение оксидных наночастиц в матрицу в процессе ее радикальной полимеризации позволяет добиться равномерного неагломерированного распределения наноразмерных включений в полимер-неорганическом нанокомпозите.

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

#### 4.6. Катализаторы на основе

##### нанокompозита «нанокристаллический $ZrO_2$ – аморфный $Al_2O_3$ »

Композиционные материалы на основе системы  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  широко используются в качестве носителей и катализаторов различных процессов [473, 475, 478, 971–979]. Вместе с тем использование в каталитических процессах наиболее активных, но неравновесных форм оксида алюминия  $\gamma$ - и  $\eta$ - $Al_2O_3$  сталкивается с проблемой их устойчивости. Для стабилизации неравновесных модификаций  $Al_2O_3$  используют различные способы, описанные, например, в работах [16, 378, 502, 980, 981] – совместное осаждение гидроксидов алюминия и циркония с их последующей дегидратацией [16, 378], введение в состав носителя (оксида алюминия) оксидов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов [1050], покрытие поверхности пористых гранул слоем кокса, нанесение  $SiO_2$  на поверхность  $\gamma$ - $Al_2O_3$  методом молекулярного наслаивания [980] и др.

Применение наноразмерных частиц в качестве катализаторов, как известно, значительно повышает активность катализаторов [982–985]. Это в полной мере относится и к наночастицам диоксида циркония. Вместе с тем использование наночастиц в катализе имеет ряд ограничений по температуре и продолжительности эффективной работы катализаторов в связи со склонностью нанокристаллов к агломерации и росту зерен.

Таким образом, эффективность работы катализаторов, связанная с использованием веществ в неравновесном структурном состоянии, а также в виде наноразмерных частиц, вступает в противоречие с их устойчивостью к деградации, особенно при повышенных температурах. Поэтому разработка катализаторов, продолжительно сохраняющих при повышенных температурах фазовое состояние, микроструктуру, а особенно – сохраняющих размер наиболее каталитически активных (наноразмерных) компонентов композиции, является актуальной проблемой.

В разделе 3.1 была описана процедура получения нанокompозита «аморфный оксид алюминия – наночастицы диоксида циркония» и предложен механизм высокой устойчивости как аморфного состояния оксида алюминия, так и размера наночастиц  $ZrO_2$  к воздействию высоких температур. Так как аморфное состояние оксида алюминия является, по-видимому, самым неравновесным его твердофазным состоянием по сравнению со всеми известными его кристаллическими модификациями, то, учитывая аномально высокую устойчивость аморфного состояния  $Al_2O_3$  в рассматриваемом композите, а также стабильность размеров наночастиц диоксида циркония в нанокompозите при высоких температурах, представляет интерес изучение каталитических свойств данного материала. Это связано с тем, что подобные материалы

потенциально могут проявлять, с одной стороны, высокую каталитическую активность, а с другой стороны, обладать термостабильным фазовым и дисперсным составом.

Наноккомпозит на основе системы «нанокристаллический  $ZrO_2$  – аморфный  $Al_2O_3$ » получали в соответствии с методикой, описанной в разделе 3.1 и в [5, 379], путем осаждения гидроксида алюминия из 1.5 М раствора хлорида алюминия в суспензии предварительно полученных наночастиц диоксида циркония. Осаждение проводили 25 % раствором гидроксида аммония ( $NH_4OH$ ) при постоянном перемешивании при  $pH = 9$ . Полученный осадок промывали дистиллированной водой до нейтрального  $pH$  и отрицательной реакции на ионы хлора, а затем высушивается при температуре  $110^\circ C$ . Для формирования наноккомпозита дегидратацию гидратированного оксида алюминия проводили двумя способами: 1) термообработкой на воздухе и 2) гидротермальной обработкой. Термообработка на воздухе проводилась при температуре  $600^\circ C$  и продолжительности изотермической выдержки 3 ч. Гидротермальная обработка указанных композиций проводилась при температуре  $475^\circ C$ , продолжительность изотермической выдержки – 5 ч и давление – 2 МПа. Методом рентгеновской дифракции (дифрактометр Shimadzu XRD-700) показано, что как в случае термообработки на воздухе, так и при гидротермальной обработке образующийся при дегидратации оксид алюминия находится в рентгеноаморфном состоянии, размеры кристаллитов  $ZrO_2$  остаются на одном уровне (см. раздел 3.1.2 и [379, 811]).

В дальнейшем исследовались образцы, полученные после термообработки системы  $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$  на воздухе, так как данный способ технологически более простой. В этом состояло основное отличие наноккомпозита, исследуемого в данном разделе, от способа получения наноккомпозита, описанного в разделе 3.1.2, основанного на дегидратации гидроксида алюминия путем гидротермальной обработки системы.

Плотность образцов определяли методом пикнометрии по воде (ГОСТ 2211–65), удельную площадь поверхности – по тепловой десорбции азота на установке «Сорбтометр». Зависимость степени окисления водорода с исходной концентрацией 0.98 об. % от температуры определяли на проточной установке в адиабатическом реакторе при объемной скорости подачи сухой (относительная влажность не более 3 %) газовой смеси  $0.76...3.61\text{ с}^{-1}$  с хроматографическим анализом продуктов на приборе «Цвет-500». Объем катализатора составлял  $2.3\text{ см}^3$ .

Для образцов №1 и №2 (табл. 4.6) определялись следующие параметры: размер кристаллитов ( $D_{кр}$ ), удельная площадь поверхности ( $S_{уд}$ ), пикнометрическая плотность ( $d$ ), объем пор ( $V_{пор}$ ).

Таблица 4.6

**Размер кристаллитов и параметров пористой структуры  
порошкообразных композитов в системе  $ZrO_2-Al_2O_3$**

№ обр.	Состав образцов, мол. %	$D_{кр}$ , нм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г
1	$ZrO_2:Al_2O_3=50:50$	15	108	3.55	0.25
2	$ZrO_2:Al_2O_3=30:70$	17	110	3.40	0.23

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

Сферические гранулы образцов состава №1 и №2 (табл. 4.6) – №1-Сф и №2-Сф – получены окаткой на планетарном грануляторе формовочных масс из исходных порошков на основе нанокompозита из наночастиц  $ZrO_2$  и аморфного оксида алюминия заданного состава (№1 и №2 соответственно) с введением связующего и затворяющей жидкости (содержание дисперсной фазы составляло 60...65 масс. %).

Пластины с оксидным покрытием – образцы №1-П и №2-П – получены нанесением на оксидированные металлические пластины (нарезка гладкой и гофрированной холоднокатаной ленты из сплава Х15Ю5, ГОСТ 10994–75 с толщиной 0.05 мм) покрывной суспензии из порошков на основе нанокompозита из наночастиц  $ZrO_2$  и аморфного оксида алюминия заданного состава (№1 и №2 соответственно) с введением связующего и затворяющей жидкости (содержание дисперсной фазы в покрывной суспензии составляло 15...25 масс. %).

Блоки сотовой структуры с оксидным покрытием – образцы №1-Б и №2-Б – получены нанесением на оксидированные металлические первичные носители (блоки сотовой структуры, полученные скруткой гладкой и гофрированной холоднокатаной ленты из сплава Х15Ю5, ГОСТ 10994–75 с толщиной 0.05 мм) покрывной суспензии, аналогичной использованной для изготовления образцов №1-П и №2-П.

На рис. 4.18 показан внешний вид приготовленных для испытаний гранулированного (№1-Сф) и пластинчатых (№1-П, гладких и гофрированных) образцов. При изготовлении блочных образцов на первичном носителе за три операции «пропитка–центрифугирование–дегидратация» сформировано покрытие толщиной около 20 мкм, что соответствует нанесению 18...20 масс. % нанокompозита на основе  $ZrO_2-Al_2O_3$  по отношению к массе первичного носителя.



Рис. 4.18. Внешний вид образцов катализатора в виде сферических гранул, гладкой и гофрированной пластин

Полученные образцы испытывались на устойчивость к термоциклированию. Один цикл процесса термоциклирования состоял из следующих операций: 1) прокаливание в муфеле, разогретом до 1000 °С, в течение 20 мин; 2) охлаждение образцов на воздухе при комнатной температуре в течение 20 мин.

Количество циклов – 8 для каждого образца и до 16 – выборочно. Контроль устойчивости при термоциклировании осуществлялся так: 1) взвешивание образцов после последнего цикла и определение потери массы, а также визуальный контроль состояния гранул и покрытия пластин – определение наличия сколов и трещин с помощью микроскопа; 2) определение механической прочности на раздавливание гранул исходных сферических образцов и после их термоциклирования; 3) определение кинетических кривых влагопоглощения при заданной влажности для исходных сферических образцов и после их термоциклирования; 4) определение величины удельной поверхности (по низкотемпературной десорбции аргона) для образцов до и после термоциклирования; 5) определение степени рекомбинации водорода (при  $C_{H_2} = 3$  % об. в сухой газовой смеси и соответствующем расходе) для образцов сферических гранул после термоциклирования и сопоставление с результатами испытаний исходных образцов.

В табл. 4.7 приведены результаты исследования пористой структуры, сорбционных свойств по отношению к парам воды и прочности синтезированных образцов катализаторов – после изготовления и после их термоциклирования.



Таблица 4.7.

**Характеристики структурно-прочностных и сорбционных свойств оксидных композиций, синтезированных в виде гранул и тонкослойных покрытий**

Состав оксидной композиции $ZrO_2:Al_2O_3$	Вид образца и его №	$S, м^2/г$	Плотность ( $d$ ), $г/см^3$	Объем пор, $см^3/г$			$a_{H_2O}$ , % масс. при $P/P_s$ $=0.55$	$P_p$ , МПа
				$V_{\Sigma}$	$V_{пор}$	$V_{<3.1нм}$		
50:50	<b>Дробленый №1 (прессованный)</b>							
	исходный	108	3.55	0.28	0.25	0.03	4.2	-
	после т/ц (8 циклов)	63	3.58				2.5	-
	после т/ц (16 циклов)	-	-				1.8	-
	<b>Гранулы №1-Сф</b>							
	исходный	128	3.41	0.39	0.32	0.07	4.8	13
	после т/ц (8 циклов)	67	3.44				2.8	15
	<b>Отвержденная суспензия №1-П, -Б</b>							
	исходный	114	3.43	0.43	0.29	0.04	4.8	-
	после т/ц (8 циклов)	61	3.45				2.8	-
30:70	<b>Гранулы №2-Сф</b>							
	исходный	138	3.34	0.40	0.33	0.07	6.8	11
	после т/ц (8 циклов)	84	3.37				3.7	12
	<b>Отвержденная суспензия №2-П, -Б</b>							
	исходный	129	3.35	0.46	0.41	0.05	6.9	-
	после т/ц (8 циклов)	77	3.36				3.8	-

Формованные образцы – как в виде гранул, полученных окаткой на планетарном грануляторе, так и в виде тонкослойных покрытий – характеризуются по сравнению с образцом, полученным сухим прессованием исходного кристаллического порошка, большими значениями объема пор – как суммарного объема пор ( $V_{\Sigma}$ ), так и объема пор порометрического ( $V_{пор}$ ) и пор размером менее 3.1 нм ( $V_{<3.1нм}$ ). Причиной этого, по-видимому, является вклад вторичных пор, формирующихся при упаковке частиц со связующим, которое после дегидратации также образует пористый композит. В свою очередь, значительные уплотняющие усилия при формовании окаткой в большей степени уплотняют частицы в гранулах, чем стягивающие усилия при отверждении суспензий на оксидированной поверхности металлического носителя. Сопоставление значений удельной поверхности образцов и величин их равновесной сорбционной емкости по парам воды  $a_{H_2O}$  при  $P/P_s = 0.55$  в статических условиях не противоречит этому. Определение механической прочности сферических гранул на раздавливание  $P_p$  показало достаточно высокие ее значения – 11...13 МПа. Этот факт подтверждает возможность формирования высококачественного тонкослойного покрытия из предварительно диспергированного исходного нанокompозита.

Сопоставление данных по влагопоглощению (табл. 4.7) показывает близость исходных прессованных порошков, образцов гранул и отвержденных покрывных суспензий.

В табл. 4.7 приведены результаты оценки свойств синтезированных образцов после их термоциклирования (8 и 16 циклов, 1000°C). Установлено закономерное снижение величин удельной площади поверхности как для прессованных порошков, так и для гранулированного образца. Наблюдаемое снижение адсорбции паров воды у термоциклированных образцов согласуется с изменением величины поверхности.

При этом в результате термоциклирования не установлено ухудшение прочностных свойств гранул и покрытий. Визуальное наблюдение (микроскопия) не выявило появления трещин или сколов, а фиксирование массы пластин до и после термоциклирования подтвердило это.

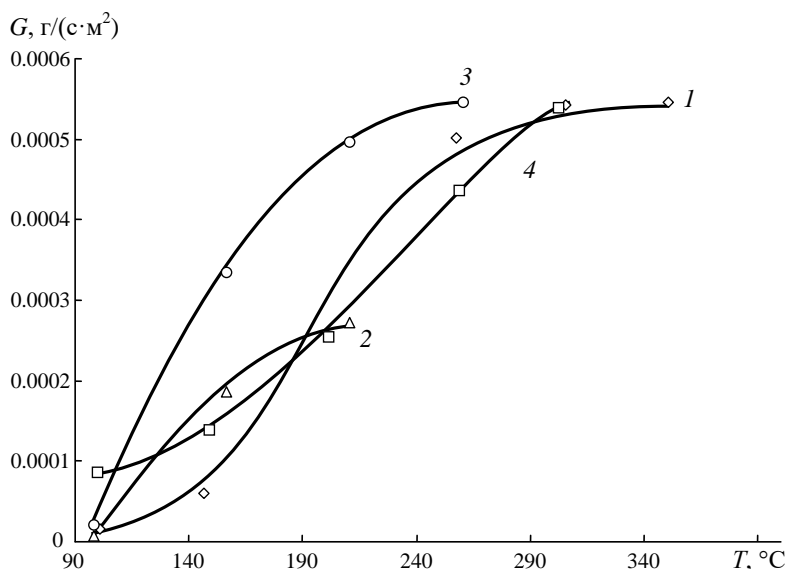


Рис. 4.19. Зависимость удельной производительности от температуры для гранулированного катализатора (соотношение  $ZrO_2:Al_2O_3=50:50$  мол.%)

1 – расход водородовоздушной смеси 0.0033 дм<sup>3</sup>/с, концентрация водорода 3 об.%, газ осушенный;  
 2 – расход водородовоздушной смеси 0.00165 дм<sup>3</sup>/с, концентрация водорода 3 об.%, газ осушенный;  
 3 – расход водородовоздушной смеси 0.0033 дм<sup>3</sup>/с, концентрация водорода 3 об.%, относительная влажность газа 40%;  
 4 – расход водородовоздушной смеси 0.0033 дм<sup>3</sup>/с, концентрация водорода об. 3%, газ осушенный, катализатор термоциклирован

На рис. 4.19. представлены зависимости удельной производительности ( $G$ ) от температуры для гранулированных катализаторов состава  $ZrO_2-Al_2O_3 = 50:50$  мол. %. На основании анализа представленных зависимостей можно заключить, что наибольшая производительность достигается при максимальном расходе газовой смеси с содержанием водорода 3 %, причем в случае использования влажной газовой смеси (относительная влажность 40 %) выход на максимальную удельную производительность (рис. 4.19, кривая 3) происходит с большей скоростью, чем при использовании сухой газовой смеси (рис. 4.19, кривая 1). Изменение расхода

газовоздушной смеси практически не сказывается на зависимости удельной производительности гранулированного катализатора от температуры и скорости выхода на максимальное значение (рис. 4.19, кривая 2).

Необходимо отметить, что термоциклирование образца (8 циклов нагрева до  $1000^{\circ}\text{C}$  и охлаждения до комнатной температуры) приводит к тому, что на начальном этапе при низких температурах удельная производительность катализатора несколько выше (рис. 4.19, кривая 4), чем у исходного образца (рис. 4.19, кривая 1), однако достигаемая в итоге удельная производительность не превышает показателей других образцов (рис. 4.19, кривые 1, 2, 3).

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

Изменение химического состава гранулированного катализатора в сторону уменьшения содержания  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 = 70:30$  мол. %) не приводит к значительному изменению значений удельной производительности при температуре около  $300^{\circ}\text{C}$  и выше (ср. рис. 4.19 и 4.20), но существенно отличается в области низких температур, особенно для случаев сухого газа и термоциклированного катализатора (ср. кривые 4 на рис. 4.19 и 4.20).

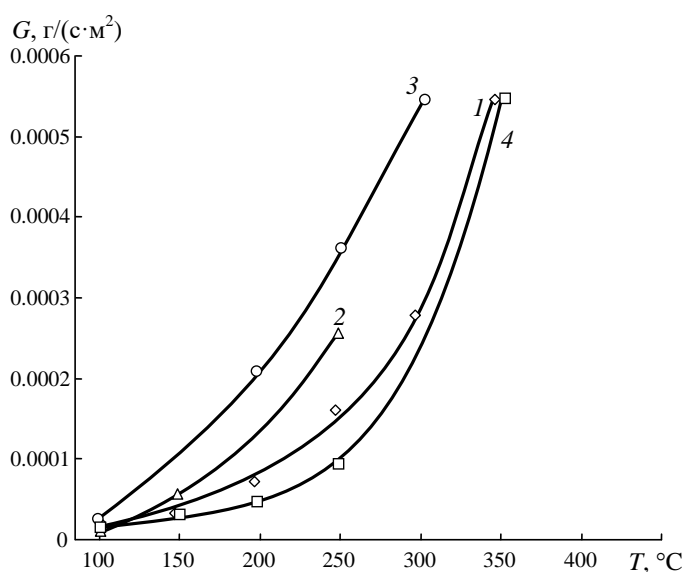


Рис. 4.20. Зависимость удельной производительности от температуры для гранулированного катализатора (соотношение  $\text{ZrO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 70/30$ ):

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

Проведенные исследования показали, что температура зажигания и блочного и гранулированного катализатора, полученного с использованием одностадийной гидротермальной обработки, т. е. при разложении гидроксида алюминия термообработкой на воздухе, составляет около  $100^{\circ}\text{C}$ . В то время как температура зажигания катализаторов,

полученных с использованием двухстадийной гидротермальной обработки т.е. при дегидратации гидроксида алюминия в гидротермальных условиях, составляет приблизительно 60°C (рис. 4.21).

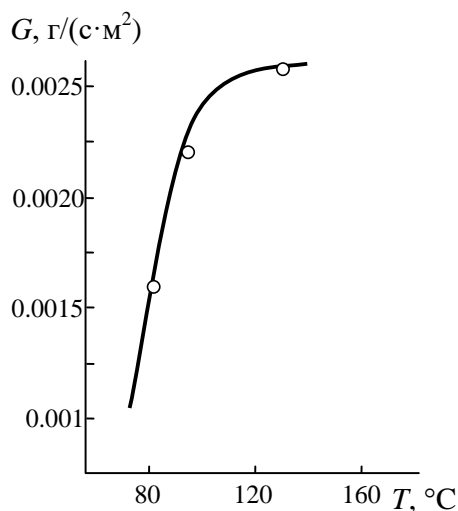


Рис. 4.21. Зависимость удельной производительности (масса переработанного водорода в единицу времени на единицу площади поверхности катализатора) катализаторов от температуры (гранулированный катализатор с соотношением  $ZrO_2:Al_2O_3 = 30:70$ , полученный с применением двухстадийной гидротермальной обработки, расход газа 0.083 л/с

На основании полученных экспериментальных данных проведен расчет степени превращения водорода, обеспечивающей производительность катализатора, сопоставимую с производительностью известных промышленных аналогов (рис. 4.22).

Следовательно, при расходах от 50 до 70  $см^3/с$  (рис. 4.23) обеспечиваются и требуемая линейная скорость, и производительность (степень превращения 40 % при 70  $см^3/с$  и 55% при 50  $см^3/с$ ).

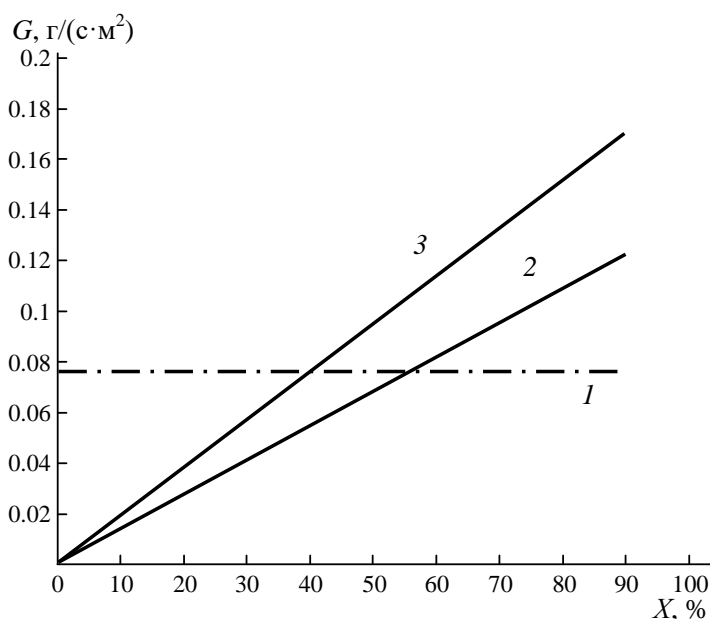


Рис. 4.22. Зависимость степени превращения при различных расходах смеси, необходимой для достижения определенной удельной производительности:

1 – уровень производительности, обеспечиваемый известными Pt/Pd-катализаторами;  
2 – расход смеси 50  $см^3/с$ ; 3 – расход смеси 70  $см^3/с$

Результаты исследования каталитической активности катализаторов на основе нанокompозита «нанокристаллический  $ZrO_2$ –аморфный  $Al_2O_3$ » при значениях расхода газоздушных смесей, сопоставимых со значениями расхода газового потока при испытании известного промышленного Pt/Pd-катализатора, свидетельствуют о том, что использование предложенного в [379, 574, 785] разрабатываемого катализатора более перспективно (рис. 4.23).

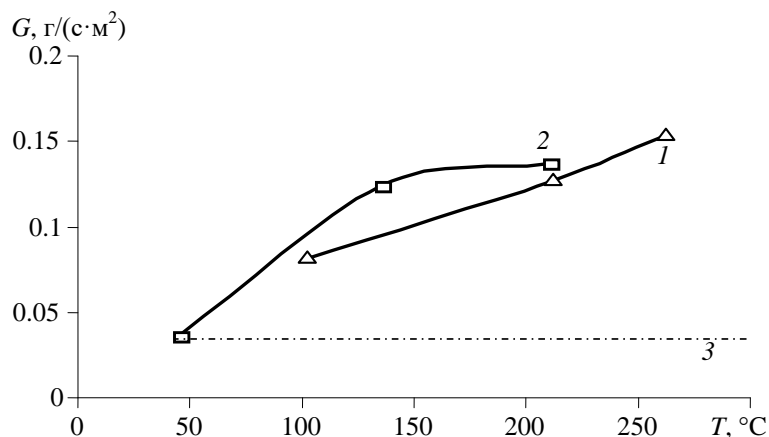


Рис. 4.23. Экспериментальная зависимость удельной производительности каталитического блока от температуры: 1 – каталитический блок: площадь  $0.001 \text{ м}^2$ ; расход смеси  $0.1 \text{ л/с}$ ; 2 – каталитический блок: площадь  $0.001 \text{ м}^2$ ; расход смеси  $0.07 \text{ л/с}$ ; 3 – уровень производительности, обеспечиваемый известными Pt/Pd-катализаторами: площадь  $0.1568 \text{ м}^2$ ; расход смеси  $6.6 \text{ л/с}$

Производительность исследуемого катализатора при скорости газового потока  $89 \text{ см/с}$  и концентрации водорода  $3 \text{ об. \%}$  составляет  $0.123 \text{ г H}_2/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ , тогда как производительность промышленного Pt/Pd-катализатора составляет  $0.076 \text{ г H}_2/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ , т. е. почти в два раза меньше, чем катализаторы на основе нанокompозита «наночастицы  $ZrO_2$ –аморфный  $Al_2O_3$ ». Общий ресурс работы катализатора в ходе проведения испытаний (в том числе и в среде насыщенного водяного пара) составил приблизительно  $100 \text{ ч}$ . Таким образом, анализ полученных данных о катализаторе на основе предложенного в [379, 574, 785] нанокompозита «нанокристаллический  $ZrO_2$ –аморфный  $Al_2O_3$ » позволяет заключить, что данный катализатор соответствует лучшим промышленным катализаторам окисления водорода, а по ряду показателей превосходит их.

Проведенные исследования свидетельствуют также о потенциальной возможности существенного улучшения параметров катализатора путем оптимизации технологии и незначительного варьирования его состава и структуры.

Следует отметить, что полученные результаты показали перспективность использования катализатора в рекомбинаторах водорода для систем водородной безопасности АЭС [785].

Высокая каталитическая активность катализаторов на основе нанокompозита «нанокристаллический  $ZrO_2$ –аморфный  $Al_2O_3$ » в реакции окисления водорода позволила

опробовать этот материал как катализатор в реакции горения пылеугольного топлива [986]. Проведенное исследование, подробно описанное в [986], показало значительную каталитическую активность данного катализатора (см. табл. 4.8).

Таблица 4.6.3.

	Оборудование для сжигания	Параметры состава выхлопных газов								
		$T$ , °C	$P$ , бар	$CO$ , млн <sup>-1</sup>	$O_2$ , %	$NO$ , млн <sup>-1</sup>	$SO_2$ , млн <sup>-1</sup>	$NO_x$ , млн <sup>-1</sup>	$CO_2$ , %	$\alpha$ , отн.ед
Дизельное топливо без каталитических присадок	Топка водогрейного котла	127	1.1	2000	18.3	942	0	95	11.6	1.3
	Двигатель дизель-генератора	110	1.2	12000	10.5	1500	0	71	2.6	1.8
Жидкое угольное топливо с каталитической присадкой «наночастицы $ZrO_2$ –аморфный $Al_2O_3$ » ( $ZrO_2:Al_2O_3=30:70$ ), удельное содержание в топливе ~0.1%	Топка водогрейного котла	109	1.1	180	14.1	76	0	5.7	14.4	1.3
	Двигатель дизель-генератора	98	1.2	990	5.4	143	0	4.1	6.2	1.8

Результаты исследований показывают, что низкотемпературное сжигание жидкого угольного топлива, приготовленного по методике, описанной в [986], из низкокалорийного угольного сырья, производившееся в присутствии каталитических наноструктурных добавок с удельным их содержанием в топливе ~0.1 % в режиме как водогрейного котла, так и дизельного двигателя, позволяет существенно уменьшить эмиссию  $NO_x$  (до 4...6 ppm), на порядок снизить выбросы оксида углерода  $CO$ , практически исключить выбросы оксидов серы  $SO_2$  и зольных остатков.

Таким образом, катализаторы «наночастицы  $ZrO_2$ –аморфный  $Al_2O_3$ » проявляют каталитическую активность в реакциях окисления, одновременно обладая термической устойчивостью благодаря особенностям своего строения.

Таким образом, проведенное исследование показало, что на настоящий момент наиболее перспективным представляется использование наноразмерных частиц в виде порошков, дисперсий в жидких или твердых средах (наножидкостей и нанокомпозитов), полученных при относительно низких температурах, позволяющих сохранить размер частиц в нанометровом диапазоне, следовательно, сохранить и особенности структуры, свойств и поведения наноразмерных объектов. Повышение температуры сверх определенного граничного значения приводит, с одной стороны, к консолидации нанопорошков в компактный материал, а с другой – к активному перекристаллизационному росту нанокристаллов, приводящему к потере всех

особенностей поведения наноструктурированных материалов. Перспективным направлением создания консолидированных наноструктурированных материалов может быть использование двух и более фазных композиций, в которых эти фазы служат барьером для переноса вещества между одноименными наночастицами, блокируя тем самым перекристаллизационную деградацию наноматериала.

#### **4.7. Спекание нанопорошков и получение керамических материалов на основе диоксида циркония**

Керамика на основе диоксида циркония нашла широкое применение в качестве конструкционных и функциональных материалов. Большой интерес представляют материалы на основе системы  $ZrO_2$ - $In_2O_3$ , так как реализующиеся в ней фазы переменного состава являются уникальными по диапазону варьирования значений электрических свойств. Использование наноразмерных порошков для получения керамических материалов на основе диоксида циркония приводит к повышению прочностных и функциональных характеристик материала [141]. В связи с этим автором в работе [370] проведено исследование спекания нанопорошков на основе системы  $ZrO_2$ - $In_2O_3$  и изучение микроструктуры и свойств образующихся керамических материалов.

В качестве исходных веществ использовали нанопорошки твердых растворов на основе диоксида циркония, содержащих 10...15 мол. %  $In_2O_3$ , полученные по методике, описанной в работах [605, 606] и разделе 2.3, и, как показано в [565] и разделе 2.3, являющиеся однородными по фазовому и дисперсному составу. Размер кристаллитов нанопорошка  $ZrO_2(In_2O_3)$ , определенный по уширению линий рентгеновской дифракции в пределах погрешности метода, соответствовал результатам исследований методом просвечивающей электронной микроскопии и составил  $10 \pm 2$  нм.

Образцы для спекания готовили путем формования нанопорошков в таблетки диаметром 5 мм. Для удаления адсорбированной и слабосвязанной воды таблетки подвергались термообработке при  $300^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Полученные таким образом образцы термообработывали на воздухе в режиме «отжиг–закалка» в диапазоне температур  $1050...1350^\circ\text{C}$  и при продолжительности изотермической выдержки от 1 до 3 ч.

Для исследования влияния температуры и продолжительности обжига на спекание материала определяли его общую пористость по методике, описанной ГОСТ 2409–95 (ИСО 5017–88).

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

Анализ данных по изменению общей пористости материалов в зависимости от температуры и продолжительности обжига (рис. 4.24) показал, что после термообработки при  $1350^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч может быть получен практически беспористый материал (общая пористость составляла менее 0.5 %). При этом размер кристаллов увеличивался приблизительно в 100 раз (от  $\sim 10$  нм до  $\sim 1$  мкм – см. рис. 4.25). Следует отметить, что при обжиге происходил также распад твердого раствора  $\text{ZrO}_2(\text{In}_2\text{O}_3)$  с выделением фазы на основе оксида индия (рис. 4.26). Образцы, термообрабатывавшиеся при  $1350^{\circ}\text{C}$ , как правило, покрывались трещинами. Это может быть связано как с высокой скоростью спекания при этой температуре (см. рис. 4.24), приводящей к неравномерности усадки образца и, как следствие, к его разрушению, так и с распадом твердого раствора на основе нанокристаллов диоксида циркония, сопровождающимся изменением объема. Кроме того, причиной растрескивания может быть удаление воды из объема образца, которая как показано в [141, 355, 356, 380], может входить в структуру нанокристаллов на основе  $\text{ZrO}_2$  и выделяться при относительно высоких температурах.

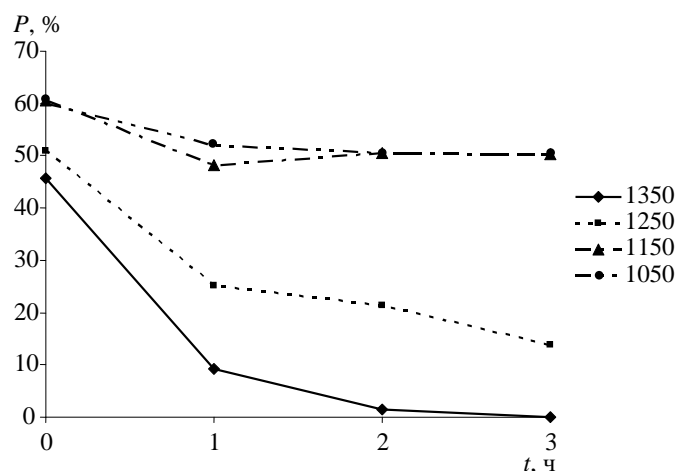


Рис. 4.24. Зависимости общей пористости ( $P$ , %) образцов керамического материала на основе нанопорошков  $\text{ZrO}_2$  (15 %  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) от температуры и продолжительности термообработки  $t$ , ч

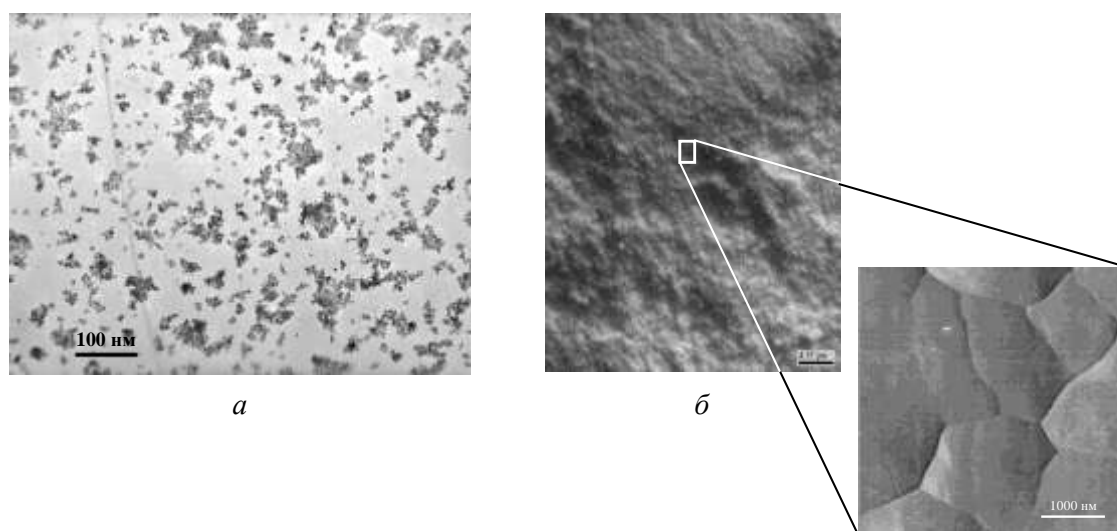


Рис. 4.25. Микрофотографии образцов:  
 а – нанопорошок  $\text{ZrO}_2$  (10 %  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) – до спекания;  
 б – керамический материал, спеченный при температуре  $1250^{\circ}\text{C}$  и продолжительности обжига 3 ч из нанопорошка  $\text{ZrO}_2$  (10 %  $\text{In}_2\text{O}_3$ )



Термическая обработка при температуре 1050...1150°C не приводит к изменению значений пористости, что свидетельствует о слабой выраженности процесса спекания в данном температурном диапазоне. В связи с тем, что характер изменения пористости материалов от температуры практически не зависит от содержания оксида индия в исследуемом диапазоне концентраций, на рис. 4.24 приведены характеристики для образца, содержащего 15 мол. %  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, на основании анализа зависимости пористости образцов от температуры обжига (рис. 4.24) можно считать, что оптимальной температурой спекания является 1250°C.

Результаты анализа микрофотографий образцов (рис. 4.25) позволяют сделать вывод, что в исследованных материалах размер зерна меньше 1 мкм, то есть они представляют собой керамику с субмикронным размером зерна.

Полученные материалы на основе композиции  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  (10, 15 мол. %) обладают высокими значениями микротвердости (до 172 кПа), трещиностойкости (более  $25 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  и прочности на сжатие (700...900 МПа) по сравнению с керамикой из наночастиц чистого диоксида циркония, которая характеризуется следующими значениями: микротвердость более – 10 кПа, трещиностойкость – от 15 до  $20 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , прочность на сжатие – 50 МПа [141, 987, 988].

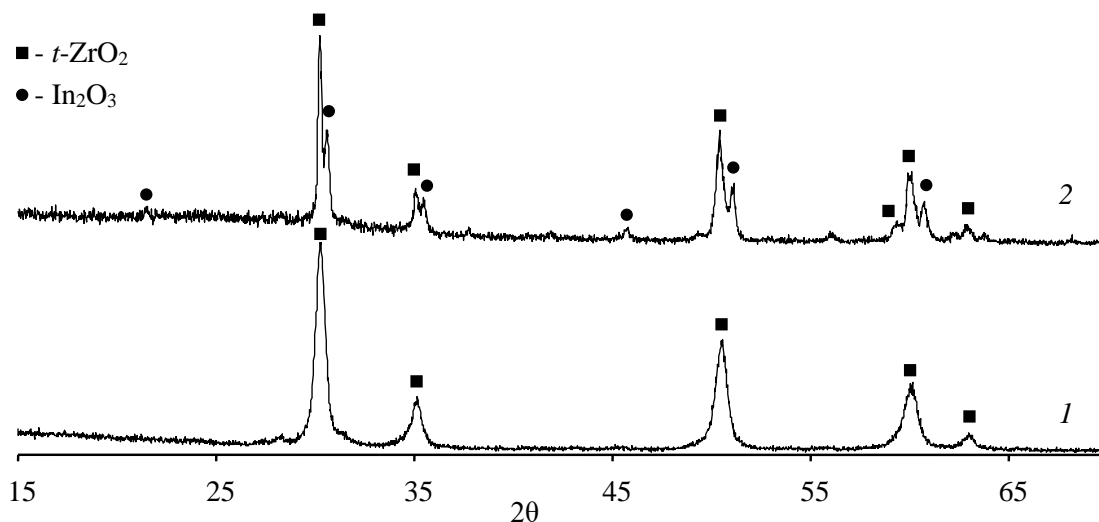


Рис. 4.26. Дифрактограммы образцов  $\text{ZrO}_2$  (10 %  $\text{In}_2\text{O}_3$ ): 1 – до спекания; 2 – и спекленных при температуре 1250°C и продолжительности обжига 3 ч

Необходимо отметить, что значения  $K_{\text{IC}}$  для керамики в системах на основе диоксида циркония, легированного оксидом иттрия, с размером зерен 10...100 мкм, составляют  $2...5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , причем в этом диапазоне размеров зерен наблюдается некоторый рост значений  $K_{\text{IC}}$  с увеличением размера частиц [989]. В керамике на основе системы  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  независимо от состава и условий термообработки при проведении микроиндентирования образца образование трещин не наблюдалось даже при

максимально возможной нагрузке на индентор, что может свидетельствовать о том, что величина  $K_{Ic}$  во всех случаях превышает значение  $25 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . С увеличением размера зерна трещиностойкость уменьшается. Величина прочности на сжатие исследуемых материалов также имеет значения  $700\dots 900 \text{ МПа}$ , существенно превышающие прочность на сжатие известных керамических материалов на основе диоксида циркония. Это свидетельствует о перспективности использования полученных материалов как конструкционных в условиях повышенных нагрузок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

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

7. Обнаружена перспективность использования нанокompозитов «аморфный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – наночастицы на основе  $\text{ZrO}_2$ » в качестве катализаторов окисления водорода, устойчивых к деградации до температуры  $\sim 1200^\circ\text{C}$ .

8. Впервые выявлен механизм повышения критической величины теплового потока перехода от пузырькового режима кипения к плёночному при кипении дисперсий наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , определяющийся самоорганизацией наночастиц на поверхности кипения в виде высокопористого иерархически организованного покрытия. Показано, что использование дисперсии наночастиц  $\text{ZrO}_2$  позволяет на 30-50% повысить критическую величину теплового потока перехода от пузырькового кипения к плёночному режиму кипения, что делает перспективным применение этих частиц в теплоэнергетике.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Byrappa K., M. Yoshimura* Handbook of Hydrothermal Technology. Published in the United States of America by Noyes Publications. 2001. NY.
2. *Suchanek W.L., Riman R.E.* Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders // *Advances in Science and Technology*. 2006. V. 45. P. 184-193.
3. *Pyda W., Haberko K., Bucko M.M.* Hydrothermal crystallization of zirconia and zirconia solid solutions // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. № 10. P. 2622-2629. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb06810.x)
4. *Somiya S., Akiba T.* Hydrothermal zirconia powders: a bibliography // *J. Europ. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. № 1. P. 81-87. (doi: 10.1016/S0955-2219(98)00110-1)
5. *Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // *Журн. общей химии*. 1999. Т.69. №8. С.1265-1269.
6. *Мескин П.Е., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Афанасьев Д.Р., Гаврилов А.И., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н.* Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  при ультразвуковом воздействии // *Неорган. матер.* 2004. Т. 40. №10. С. 1208-1215. (doi: 10.1023/V:INMA.0000046468.73127.f5)
7. *Коленько Ю.В., Максимов В.Д., Гаршев А.В., Олейников Н.Н., Чурагулов Б.Р.* Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида циркония, синтезированного из водных растворов хлорида и нитрата цирконила гидротермальным методом // *Журн. неорган. химии*. 2004. Т. 49. №8. С.1237-1242.
8. *Демьянец Л.Н., Ли Л.Е., Уварова Т.Г., Мининзон Ю.М., Брискина Ч.М., Жиличева О.М., Титков С.В.* Гидротермальный синтез и спектроскопические свойства кристаллических порошков и пленок  $ZnO$  // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40. № 11. С. 1337-1344. (doi: 10.1023/V:INMA.0000048217.41184.c8)
9. *Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В.* Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // *Неорган. матер.* 2005. Т. 41. №5. С. 540-547. (doi: 10.1007/s10789-005-0152-7)
10. *Шариков Ф.Ю., Мескин П.Е., Иванов В.К., Чурагулов Б.Р.* Исследование процесса гидротермального синтеза нанодисперсного диоксида циркония методом калориметрии теплового потока // *ДАН*. 2005. Т. 403. №5. С. 181-184. (doi: 10.1007/s10631-005-0059-5)
11. *Kimel R.A., Adair J.H.* Aqueous synthesis at 200°C of sub-10 nanometer yttria tetragonally stabilized zirconia using a metal-ligand approach // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. №5. P. 1133-1138. (doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00226.x)
12. *Гаврилов А.И., Гаршев А.В., Ковнир К.А., Чурагулов Б.Р., Коленько Ю.В., Третьяков Ю.Д.* Гидротермальный синтез одномерных (1D) наноструктур  $NaTiO_2$  // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2005. № 1. С. 71-73.

13. *Голубева О.Ю., Корыткова Э.Н., Гусаров В.В.* Гидротермальный синтез магнезио-силикатного монтмориллонита для полимер-неорганических нанокомпозитов // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 1. С. 28-35. (doi: 10.1007/s11167-005-0225-z)
14. *Meskin P.E., Ivanov V.K., Baranchicov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Yu.D.* Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $NiFe_2O_4$  and  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  powders // Ultrasonics Sonochemistry. 2006. V. 13. № 1. P. 47-53. (doi: 10.1016/j.ultsonch.2004.12.002)
15. *Zhu H., Yang D., Xi Z., Zhu L.* Hydrothermal synthesis and characterization of zirconia nanocrystallites // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. №4. P 1334-1338. (doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01494.x)
16. *Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе  $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$  в гидротермальных условиях // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 8. С. 1194-1196. (doi: 10.1134/S0036023607080062)
17. *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Семенова О.Е., Дроздова И.А., Повинич В.Ф., Гусаров В.В.* Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg-Fe-гидросиликатов // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 388-394. (doi: 10.1134/S0036023607030084)
18. *Хвостенков С.И.* О химизме процесса взаимодействия в  $Ca(OH)_2 - SiO_2 - H_2O$  в условиях гидротермального синтеза // Строительные материалы. 2008. № 5. С. 76-86.
19. *Мазалов Ю.А., Федотов А.В., Щеглов Е.В., Берш А.В., Лисицын А.В., Судник Л.В.* Гидротермальный синтеза нанокристаллического гидроксида алюминия и технологии его применения в различных областях // Нанотехника. 2008. №4(16). С. 16-20.
20. *Степанова Л.И., Ивашкевич Л.С., Браницкий Г.А.* Гидротермальный синтез смешанных оксидов вольфрама и молибдена // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1628-1633. (doi: 10.1134/S003602360910009X)
21. *Кузнецова В.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Влияние микроволновой и ультразвуковой обработки на образование  $CoFe_2O_4$  в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2009. Т.35. №2. С. 266-272. (doi: 10.1134/S1087659609020138)
22. *Иванов В.К., Щербаков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В.* Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2013. 284с.
23. *Аникеев В.И.* Гидротермальный синтез нано- и микрочастиц оксидов металлов в сверхкритической воде // Журнал физической химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 440-445. (doi: 10.1134/S0036024411030034)
24. *Бугров А.Н., Альмяшева О.В.* Формирование наночастиц  $Cr_2O_3$  в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011.Т.2. №4. С. 126-132.
25. *Гаврилов А.И., Капитанова О.О., Баранов А.Н., Чурагулов Б.Р.* Особенности гидротермального синтеза ориентированных наностержней оксида цинка на подложке из металлического цинка // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1264-1268. (doi: 10.1134/S0036023612090069)
26. *Кушниц С.Е., Гаврилов А.И., Григорьева А.В., Зайцев Д.Д., Чурагулов Б.Р., Казин П.Е.* Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция // Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 11. С. 45-48.

27. *Зима Т.М., Бакланова Н.И., Уткин А.В.* Гидротермальный синтез наноструктурированного материала на основе  $\text{TiO}_2$  в присутствии хитозана // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 935-941. (doi: 10.1134/S0020168512080171)
28. *Zhang L., Liang H.* Быстрый синтез наночастиц  $\text{LiFePO}_4$  гидротермальным методом с применением СВЧ-облучения // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 5. С. 555-558. (doi: 10.1134/S1023193513050169)
29. *Qiao Y., Guo H., Liu G., Gao J.* Оптимизация наночастиц  $\text{LiFePO}_4$ , полученных гидротермальным синтезом для использования в литий-ионных аккумуляторах // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 5. С. 525. (doi: 10.7868/S0424857013050095)
30. *Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М., Дзидзигури Э.Л.* Механизм регулирования свойств диоксида хрома в гидротермальном синтезе // Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Т. 4. № 6. С. 535-538. (doi: 10.1134/S2079562913060109)
31. *Popkov V.I., Almjasheva O.V.* Formation mechanism of  $\text{YFeO}_3$  nanoparticles under the hydrothermal condition // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014, V. 5, № 5, P. 703-708. (doi: )
32. *Bugrov A.N., Almjasheva O.V.* Effect of hydrothermal synthesis conditions on the morphology of  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2013. V.4, № 6. P.810.
33. *Ezeh C.I., Tomatis M., Yang X., He J., Sun C.* Ultrasonic and hydrothermal mediated synthesis routes for functionalized Mg-Al LDH: Comparison study on surface morphology, basic site strength, cyclic sorption efficiency and effectiveness // Ultrasonics Sonochemistry. 2018. V. 40. Part A. P. 341-352 (doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.07.013)
34. *Guo M.Y., Liu F., Tsui J., Voskanyan A.A., Ng A.M.C., Djurišić A.B., Chan W.K., Chan K.-Y.* Indium oxide cubes prepared by hydrothermal synthesis as catalysts for CO oxidation // Materials Chemistry and Physics. 2015. V. 153. P. 243-247. (doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.009)
35. *Архинов Д.И., Гордеев С.В., Дзидзигури Э.Л., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.* Оптимизация магнитных характеристик в гидротермальном синтезе  $\text{CrO}_2$  с помощью зародышеобразователей сложной структуры // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 4. С. 716-718. (doi: 10.1134/S107036321604037X)
36. *Chu J., Kong Z., Lu D., Zhang W., Wang X., Yu Y., Li S., Wang X., Xiong S., Ma J.* Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanorods and their electrochromic performance // Materials Letters. 2016. V. 166. P. 179-182. (doi: 10.1016/j.matlet.2015.12.067)
37. *Cheng W., Xu X., Wu F., Li J.* Synthesis of cavity-containing iron oxide nanoparticles by hydrothermal treatment of colloidal dispersion // Materials Letters. 2016. V. 164. P. 210-212 (doi: 10.1016/j.matlet.2015.10.170)
38. *Li Y., Xu S.* Hydrothermal synthesis of lanthanide (hydr)oxide micro/nanorods in presence of tetrabutylammonium hydroxide // Journal of Rare Earths. 2016. V. 34. № 6. P. 618-625. ([https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60070-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60070-4))
39. *Bugrov A.N., Rodionov I.A., Zvereva I.A., Smyslov R.Yu., Almjasheva O.V.* Photocatalytic activity and luminescent properties of Y, Eu, Tb, Sm and Er-doped  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles obtained by hydrothermal method // Int. J. Nanotechnology. 2016. V. 13 №. 1/2/3, P. 147-157. (doi: 10.1504/IJNT.2016.074530)

40. *Масленникова Т.П., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Гатина Э.Н., Кучаева С.К., Уголков В.Л.* Гидротермальный синтез калий-титанатных нанотрубок допированных магнием, никелем и алюминием // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 2. С. 171-175.  
(doi: 10.1134/S1070427217020057)
41. *de Prado N.T., Oliveir L.C.A.* Nanostructured niobium oxide synthesized by a new route using hydrothermal treatment: High efficiency inoxidation reactions // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 205, P. 481-488 (doi: 10.1016/j.apcatb.2016.12.067)
42. *Bhavani P., Rajababu C.H., Arif M.D., Venkata Subba Reddy I., Ramamanohar Reddy N.* Synthesis of high saturation magnetic iron oxide nanomaterials via low temperature hydrothermal method // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. V. 426. P. 459-466. (doi: 10.1016/j.jmmm.2016.09.049)
43. *Li J., Luo S., Ding X., Wang Q., He P.* Hydrothermal synthesis of LiAlO<sub>2</sub> nanostructures with high specific surface area by using anodized aluminum oxide template // Materials Letters. 2017. V. 196. P. 183-186 (doi: 10.1016/j.matlet.2017.03.051)
44. *Phuruangrat A., Thongtem S., Thongtem T.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanowires for using as a photocatalytic material // Materials Letters. 2017. V. 196. P. 61-63. (doi: 10.1016/j.matlet.2017.03.013)
45. *Livage J.* Vanadium pentoxide gels // Chemistry of Materials. 1991. V. 3. № 4. P. 578.  
(doi: 10.1021/cm00016a006)
46. *Агафонов А.В., Афанасьев Д.А., Борило Л.П., Краев А.С., Герасимова Т.В.* Синтез наноструктурированных титанатов железа методами «мягкой химии» // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 5. С. 588-594. (doi: 10.1134/S0036023616050028)
47. *Виноградов А.В., Виноградов В.В., Агафонов А.В.* Получение высокоактивных гетероструктур TiO<sub>2</sub>-CuO методом «мягкой химии», обладающих высокой фотоактивностью и магнитными свойствами // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 11-12. С. 53-56.
48. *Трусова Е.А., Загайнов И.В., Вохминцев К.В.* Приемы мокрой химии в синтезе наноструктур // Перспективные материалы. 2011. № 13. С. 164-173.
49. *Almatoun O., Ma S.Y.* Effect of Mn doping on the structural, morphological and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sol-gel method // Materials Letters. 2017. V 199. P. 172-175  
(doi: 10.1016/j.matlet.2017.04.075)
50. *Mahdavi R., Ashraf Talesh S.S.* The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method // Ultrasonics Sonochemistry. 2017. V. 39. P. 504-510 (doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.05.012)
51. *Yu J., Tian N., Deng Y.F., Zhang H.H.* Ultraviolet photodetector based on sol-gel synthesized MgZnO nanoparticle with photoconductive gain // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 667. P. 359-362 (doi: 10.1016/j.jallcom.2016.01.169)
52. *Salavati-Niasari M., Soofivand F., Sobhani-Nasab A., Shakouri-Arani M., Bagheri S.* Synthesis, characterization, and morphological control of ZnTiO<sub>3</sub> nanoparticles through sol-gel processes and its



- photocatalyst application // *Advanced Powder Technology*. 2016. V. 27. № 5. P. 2066-2075. (doi: 10.1016/j.appt.2016.07.018)
53. *Шабанова Н. А., Саркисов П. Д.* Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 328 с.
54. *Симоненко Н. П., Николаев В.А., Симоненко Е.П., Генералова Н.Б., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.* Получение тонких наноструктурированных пленок диоксида титана с применением золь-гель технологии // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61. № 12. С. 1566-1572. (doi: 10.1134/S0036023616120184)
55. *Popkov V.I., Almjashaeva O.V., Nevedomskiy V.N., V.V. Sokolov V.V., Gusarov V.V.* Crystallization behaviour and morphological features of  $\text{YFeO}_3$  nanocrystallites obtained by glycine-nitrate combustion // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2015. V. 6. № 6. P.866-874. (doi: 10.17586/2220-8054-2015-6-6-866-874)
56. *Василевская А.К., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Формирование нанокристаллов в системе  $\text{ZrO}_2\text{-H}_2\text{O}$  // *Журнал общей химии*. 2015. Т. 85, № 12, С. 1937-1942. (doi: 10.1134/S1070363215120014)
57. *Конькова Т.В., Гордиенко М.Г., Просвиринов И.П., Колесников В.А.* Золь-гель синтез, модифицирование и каталитические свойства нанопористых алюмосиликатов // *Стекло и керамика*. 2017. № 1. С. 29-32.
58. *Попков В.И., Альмяшева О.В., Шмидт М.П., Изотова С.Г., Гусаров В.В.* Особенности формирования наночастиц  $\text{YFeO}_3$  при термообработке продуктов глицин-нитратного горения // *Журнал неорганической химии*. 2015. Т. 60. № 10. С. 1308–1314. (doi: 10.1134/S0036023615100162)
59. *Ni H., Zhang L., Xiaolin X., Mao Z., Wang J.* Supercritical fluids at subduction zones: Evidence, formation condition, and physicochemical properties // *Earth-Science Reviews*. 2017. V. 167. P. 62-71. (10.1016/j.earscirev.2017.02.006)
60. *Nadjiba B., Nawel O. Hassen M.A.* Modeling and optimization of phenol hydrothermal oxidation in supercritical water // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 17. P. 12926-12932. (doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.046)
61. *Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Muravieva G.P., Tyablikov A.S.* Crystalline barium titanate synthesized in sub- and supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2016. V. 117. P. 194-202. (doi: 10.1016/j.supflu.2016.06.018)
62. *Becker J., Hald P., Bremholm M., Pedersen J.S., Chevallier J., Iversen S.B., Iversen B.B.* Critical size of crystalline  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles synthesized in near- and supercritical water and supercritical isopropyl alcohol // *ACS NANO*. 2008. V. 2. №. 5. P. 1058–1068. (doi:10.1021/nl7002426 CCC)
63. *Hayashi H., Hakuta Y.* Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water // *Materials*. 2010. V. 3. P. 3794-3817. (doi:10.3390/ma3073794)
64. *Jin H., Zhao X., Zhu C., Cao C., Guo L.* Supercritical water synthesis of bimetallic catalyst and its application in hydrogen production by furfural gasification in supercritical water // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 8. P. 4943-4950. (doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.096)

65. *Masoodiyeh F., Mozdianfard M.R., Karimi-Sabet J.* Modeling zirconia nanoparticles prepared by supercritical water hydrothermal synthesis using population balance equation // *Powder Technology*. 2017. V. 317. P. 264-274. (doi: 10.1016/j.powtec.2017.05.013)
66. *Masoodiyeh F., Karimi-Sabet J., Khanchi A.R., Mozdianfard M.R.* Zirconia nanoparticle synthesis in sub and supercritical water – particle morphology and chemical equilibria // *Powder Technology*. 2015. V. 269. P. 461-469. (doi: 10.1016/j.powtec.2014.09.043)
67. *Kim M., Hong S.-A., Shin N., Chae K. H., Lee H.-S., Choi S., Shin Y.* Synthesis of manganese oxide microparticles using supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2016. V. 112. P. 114-118. ([https://doi. 10.1016/j.supflu.2016.03.004](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.03.004) )
68. *Zhou L., Wang S. Ma H., Ma S. Xu D., Guo Y.* Size-controlled synthesis of copper nanoparticles in supercritical water // *Chemical Engineering Research and Design*. 2015. V. 98. P. 36-43. (doi: /10.1016/j.cherd.2015.04.004 )
69. *Kim M., Hong S.-A., Shin N., Lee Y.H., Shin Y.* Synthesis of strontium titanate nanoparticles using supercritical water // *Ceramics International*. . 2016. V. 45. № 15. P. 17853-17857 (doi: 10.1016/j.ceramint.2016.08.120)
70. *Балахонов С.В.* Новые катодные материалы на основе оксидов ванадия, полученные с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов // диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.21 / Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ). Химический факультет. Москва, 2013.
71. *Türk M.* Particle formation with supercritical fluids: challenges and limitations (Chapter 7) // Elsevier. 2014. 152 p.
72. *Kim J.-R., Lee K.-Y., Suh M.-J., Ihm S.-K.* Ceria–zirconia mixed oxide prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water as catalyst support // *Catalysis Today*. 2012. V. 185. № 1. P. 25-34. (doi: 10.1016/j.cattod.2011.08.018)
73. *Nugroho A., Kim J.* Effect of KOH on the continuous synthesis of cobalt oxide and manganese oxide nanoparticles in supercritical water // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. V. 20. № 6. P. 4443-4446. (doi: 10.1016/j.supflu.2014.03.012)
74. *Hakuta Y., Hayashi H., Arai K.* Fine particle formation using supercritical fluids // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2003. V. 7. № 4–5. P. 341-351 (doi: 10.1016/j.cossms.2003.12.005)
75. *Xu Q., Li R., Wang C., Yuan D.* Visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI) using nano-sized delafossite (CuFeO<sub>2</sub>) synthesized by hydrothermal method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 723. P. 441-447 (doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.243)
76. *Kale R.B.* Morphological evolution of hydrothermally derived ZnO nano and microstructures // *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. 2016. V. 127. № 11. P. 4621-4624. (doi: 10.1016/j.ijleo.2016.02.006)
77. *Kim I.Y., Ohtsuki C.* Hydroxyapatite formation from calcium carbonate single crystal under hydrothermal condition: Effects of processing temperature // *Ceramics International*. 2016. V. 42, № 1, Part B, P. 1886-1890. (doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.156)

78. *Sabry R.S., Azeez O.A.* Hydrothermal growth of ZnO nano rods without catalysts in a single step // *Manufacturing Letters*. 2014. V. 2. № 2. P. 69-73. (doi: 10.1016/j.mfglet.2014.02.001)
79. *Moieni M., Malekzadeh A., Ahmadi S.J., Hosseinpour M.* Synthesis of thoria nanoparticles via the hydrothermal method in supercritical condition // *Materials Letters*. 2012. V. 81. P. 99-101. (doi: 10.1016/j.matlet.2012.04.125)
80. *Li M., Liu X., Xu T., Nie Y., Zhang C.* Synthesis and characterization of nanosized MnZn ferrites via a modified hydrothermal method // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 439. P. 228-235. (doi: 10.1016/j.jmmm.2017.04.015)
81. *Shen G., Wang Q., Wang Z., Chen Y.* Hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nano-octahedrons // *Materials Letters*. 2011. V. 65. № 8. P. 1211-1214. (doi: 10.1016/j.matlet.2011.01.057)
82. *Гаврилов А.И., Балахонов С.В., Гаврилова Д.Ю., Чурагулов Б.Р., Гудилин Е.А.* Гидротермальный синтез титанатов натрия и калия и исследование их фотокаталитических свойств в реакции разложении воды и водно-метанольной смеси // *Доклады Академии наук*. 2014. Т. 455. № 5. С. 540-543. (doi: 10.1134/S0012500814050012)
83. *Балахонов С.В., Лучинкин Д.С., Ефремова М.В., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д.* Синтез и физико-химические свойства литированных наносвистков на основе оксида ванадия // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2011. Т. 2. № 3. С. 102-112.
84. *Маерле А.А., Касьянов И.А., Московская И.Ф., Романовский Б.В.* Мезопористый MgO: синтез, физико-химические и каталитические свойства // *Журнал физической химии*. 2016. Т. 90. № 6. С. 902-906. (doi: 10.1134/S0036024416060108)
85. *Supercritical fluid science and technology. Volume 5 - Hydrothermal and Supercritical Water Processes (Chapter 11) / Edited by G. Brunner. Elsevier. 2014. 569-589 p.*
86. *Zielke P., Xu Y., Simonsen S.B., Norby P., Kiebach R.* Simulation, design and proof-of-concept of a two-stage continuous hydrothermal flow synthesis reactor for synthesis of functionalized nano-sized inorganic composite materials // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2016. V. 117. P. 1-12. (doi: 10.1016/j.supflu.2016.06.008)
87. *Aimable A., Muhr H., Gentric C., Bernard F., Le Cras F., Aymes D.* Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanopowders in supercritical water: Towards a better control of the process // *Powder Technology*. 2009. V. 190. P. 99–106 (doi: 10.1016/j.powtec.2008.04.064)
88. *Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reverón H., Garrabos Y., Cansell F.* Review of supercritical fluids in inorganic materials science // *Journal of Supercritical Fluids*. 2006. V. 38. P. 242–251 (doi: 10.1016/j.supflu.2006.03.019)
89. *Byrappa K., Adschiri T.* Hydrothermal technology for nanotechnology // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2007. V. 53. P. 117–166. (doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001)
90. *Knez Z., Weidner E.* Particles formation and particle design using supercritical fluids // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2003. V. 7. P. 353–361 (doi:10.1016/j.cossms.2003.11.002)

91. *Lester E., Blood P., Denyer J., Giddings D., Azzopardi B., Poliakov M.* Reaction engineering: The supercritical water hydrothermal synthesis of nano-particles // *Journal of Supercritical Fluids*. 2006. V. 37. P. 209–214 (doi:10.1016/j.supflu.2005.08.011)
92. *Рамбиди Н.Г., Берёзкин А.В.* Физические и химические основы нанотехнологий. М.: Физматлит, 2008. 456 с.
93. *Ремпель А.А., Валеева А.А.* Материалы и методы нанотехнологий. Екатеринбург: Издательство Уральского университета. 2015. 136 с.
94. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2009. 416 с.
95. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит. 2001. 224 с.
96. *Колмаков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И.* Основы технологии и применения наноматериалов. М.: Физматлит. 2012. 208.
97. *Глейзер А.М., Пермякова И.В.* Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.:Физматлит. 2012. 360 с.
98. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы / под ред. Ю.Д.Третьякова // М.: Физматлит. 2010. 456 с.
99. *Поволоцкая А.В., Поволоцкий А.В., Маньшина А.А.* Гибридные наноструктуры: синтез, морфология, функциональные свойства // *Успехи химии*. 2015. Т.84. № 6. 579 – 600. (doi: 10.1070/RCR4487)
100. *Лякишев Н.П., Алымов М.И.* Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: ЭЛИЗ. 2007. 148 с.
101. *Алымов М.И.* Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука. 2007. 169с.
102. *Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / под. ред. А.Б.Ярославцева.* М.: Изд-во «Научный мир». 2014. 449 с.
103. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2005. 336 с.
104. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига. 2006. 309 с.
105. *Nanostructured Materials and Nanotechnology. Edited by:H.S. Nalwa.* Academic Press. 2002. 834 p. (ISBN: 978-0-12-513920-5)
106. *Bandyopadhyay A. K.* Nano Materials. NewAge International (P) Ltd., Publishers. New Delhi. 2008. 321с. (ISBN (13) : 978-81-224-2321-1)
107. *Петрий О.А.* Электросинтез наноструктур и наноматериалов // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 2. С. 159-193. (doi: 10.1070/RCR4438)
108. *Товстун С.А., Разумов В.Ф.* Получение наночастиц в обратных микроэмульсиях // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 10. С. 996-1012. (doi: 10.1070/RC2011v080n10ABEN004154)
109. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И.* Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокompозитов // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 10. С. 272-307. (doi: 10.1070/RC2011v080n03ABEN004079)

110. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокompозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 303-332. (doi: 10.1070/RC2013v082n04ABEH004322)
111. Тверьянович Ю.С., Маньшина А.А., Тверьянович А.С. Получение нанодисперсных материалов и тонких пленок методами лазерной абляции в жидкости и в вакууме // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 12. С. 1091-1116. (doi: 10.1070/RC2012v081n12ABEH004285)
112. Ostroushko A.A., Russkikh O.V. Oxide material synthesis by combustion of organic-inorganic compositions // Nanosystem: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. Т. 8. № 4. Р. 476–502. (doi: 10.17586/2220-8054-2017-8-4-476-502)
113. Кожевин В.М., Горохов М.В., Явсин Д.А., Дементьев П.А., Гуревич С.А. Стабилизация процесса электрогидродинамического диспергирования металлов с электронно-лучевым нагревом // Письма в журнал технической физики. 2010. Т. 36. № 7. С. 96-102.
114. Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки – метод получения слабоагрегированных нанопорошков // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1-2. С. 40-51.
115. Котов Ю.А., Багазеев А.В., Медведев А.И., Мурзакаев А.М., Демина Т.М., Штольц А.К. Характеристики нанопорошков оксида алюминия, полученные методом электрического взрыва проволоки. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 7-8. С. 109-115.
116. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Теоретическая оценка условий получения наноразмерных систем в механохимических реакторах. // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 662-672.
117. Miyazaki C.M., Riul A. Low-Dimensional Systems: Nanoparticles // Nanostructures. 2017. Chapter 5. P. 125-146. (doi: 10.1016/B978-0-323-49782-4.00005-X)
118. Giannelis E.P. Polymer layered silicate nanocomposites // Advanced Materials. V. 8. № 1. P. 29-35. (doi: 10.1002/adma.19960080104)
119. Wang Z., Wang X., Li G., Zhang Z. Enhanced exfoliation of montmorillonite prepared by hydrothermal method // Applied Clay Science. 2008. Т. 42. № 1-2. P. 146–150. (doi: 10.1016/j.clay.2008.01.003)
120. Sreedhara M.B., Prasad B.E., Monali Moirangthema, Murugavel R., Rao C.N.R. Isolation and characterization of nanosheets containing few layers of the Aurivillius family of oxides and metal-organic compounds // Journal of Solid State Chemistry. 2015. V. 224. P. 21-27. (doi: 10.1016/j.jssc.2014.02.020)
121. Кириллова С.А., Альмяшев В.И., Гусаров В.В. Спинодальный распад в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  и формирование иерархически организованных наноструктур // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3, № 2. С. 100-115.
122. Кириллова С.А., Альмяшев В.И. Формирование сложноорганизованных наноструктур на основе системы  $\text{FeO}_x\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3, № 6. С. 98-104.
123. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.

124. *Prigogin I.* Time, structure, and fluctuations // *Science*. 1978. V. 201. № 4358. P. 777-785. (doi: 10.1126/science.201.4358.777)
125. *Гусаров В.В.* Быстропротекающие твердофазные химические реакции // *Журнал общей химии*. 1997. Т. 67, N 12. С.1959–1964.
126. *Гусаров В.В., Суворов С.А.* Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // *Журн. прикл. химии*. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689–1694.
127. *Gusarov V.V.* The thermal effect of melting in polycrystalline systems // *Thermochim. Acta*. 1995. V. 256. № 2. P. 467– 472. (doi: 10.1016/0040-6031(94)01993-Q)
128. *Гусаров В.В., Суворов С.А.* Трансформация неавтономных фаз и уплотнение поликристаллических систем // *Журн. прикл. химии*. 1992. Т. 65. № 7. С. 1478–1488.
129. *Гусаров В.В., Суворов С.А.* Высокоскоростное термическое уплотнение материалов // *Журн. прикл. химии*. 1993. Т. 66. № 3. С. 525–530.
130. *Гусаров В.В., Суворов С.А.* Трансформационно-транспортные процессы в поликристаллических системах и ползучесть материалов // *Журн. прикл. химии*. 1992. Т. 65. № 10. С. 2377–2380.
131. *Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А.* Термически стимулированные трансформации 2-мерных неавтономных фаз и уплотнение оксидных поликристаллических материалов // *Неорган. материалы*. 1995. Т. 31. № 3. С. 346–350.
132. *Третьяков Ю.Д.* Процессы самоорганизации в химии материалов // *Успехи химии*. 2003. № 72(8). С.731-763.
133. *Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В.* Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // *Журн. общей химии*. 2002. Т.72. №6. С. 910-914
134. *Ишутина Ж.Н.* Фазообразование и свойства материалов в наноконпозициях на основе системы  $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ : диссертация ... кандидата химических наук 05.17.11. Санкт-Петербург. 1997. 191 с.
135. *Levin I., Brandon D.* Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 8. P. 1995–2012. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x)
136. *Sun Z., Feng X., Hou W.* Morphology-controlled synthesis of  $\alpha$ -FeOOH and its derivatives // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. № 45. 455607. (doi: 10.1088/0957-4484/18/45/455607)
137. *Smith F.G. Kidd D.* Hematite-goethite relation in neutr. and alkalin solution under pressure // *J. Amer. Mineralogist*. 1949. V.34. №5. P 403. ([http://www.minsocam.org/ammin/AM34/AM34\\_403.pdf](http://www.minsocam.org/ammin/AM34/AM34_403.pdf))
138. *Sahoo S.K., Agarwal K., Singh A.K., Polke B.G., Raha K.C.* Characterization of  $\gamma$ - and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *International Journal of Engineering, Science and Technology*. 2010. V. 2. № 8. P. 118-126. ([http://www.ijest-ng.com/vol2\\_no8/ijest-ng-vol2-no8-pp118-126.pdf](http://www.ijest-ng.com/vol2_no8/ijest-ng-vol2-no8-pp118-126.pdf))

139. *Pardo P., Calatayud J. M., Alarcón J.* Chromium oxide nanoparticles with controlled size prepared from hydrothermal chromium oxyhydroxide precursors // *Ceramics International*. 2017. V. 43. № 2. P. 2756-2764. (doi: 10.1016/j.ceramint.2016.11.104)
140. *Dae-Wook Kim, Seung-II Shin, Jong-Dae Lee, Seong-Geun Oh.* Preparation of chromia nanoparticles by precipitation–gelation reaction // *Materials Letters*. 2004. V. 58. P. 1894-1898. (doi: 10.1016/j.matlet.2003.11.023)
141. *Альмяшева О.В.* Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокomпозитов на основе системы  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ . диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. Санкт-Петербург, 2007
142. *Calvache-Muñoz J., Prado F.A., Rodríguez-Páez J.E.* Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. V. 529. P. 146-159. (doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.05.059)
143. *Иванов В.К., Максимов В.Д., Шапорев А.С., Баранчиков А.Е., Чурагулов Б.Р., Зверева И.А., Третьяков Ю.Д.* Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе  $TiO_2$  // *Журнал неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 2. С. 154-159. (doi: 10.1134/S0036023610020026)
144. *Pedraza F., Vazquez* Obtention of  $TiO_2$  rutile at room temperature through direct oxidation of  $TiCl_3$  // *J. Phys. Chem. Solids*. 1999. V. 60. P. 445–448
145. *Jayakumar G., Irudayaraj A.A., Raj A.D., Anusuya M.* Investigation on the preparation and properties of nanostructured cerium oxide // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2016. V. 7. № 4. P. 728-731. (doi: 10.17586/2220-8054-2016-7-4-728-731)
146. *Lupo F., Cockcroft J.K., Barnes P., Stukas P., Vickers M., Norman C. Bradshaw H.* Hydrothermal crystallisation of doped zirconia: An in situ X-ray diffraction study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. P.1837 – 1841. (doi: 10.1039/b315219g)
147. *Becker J., Bremholm M., Tyrsted C., Pauw B., Jensen K. M., Eltzholt J., Christensen M., Iversen B.B.* Experimental setup for in situ X-ray SAXS/WAXS/PDF studies of the formation and growth of nanoparticles in near- and supercritical fluids // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 729–736. (doi: 10.1107/S0021889810014688)
148. *Tyrsted C., Becker J., Hald P., Bremholm M., Pedersen J.S., Chevallier J., Cerenius Y., Iversen S.B., Iversen B.B.* In-situ synchrotron radiation study of formation and growth of crystalline  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  nanoparticles synthesized in supercritical water // *Chem. Mater.* 2010. V. 22, P. 1814–1820. (doi: 10.1021/cm903316s)
149. *Федоров П.П., Иванов В.К.* Кооперативный механизм образования кристаллов путем агрегации и сращивания наночастиц. // *Докл. РАН*. 2011. Т. 437. № 4. С.468-471. (doi: 10.1134/S1028335811040021)
150. *Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В.* Ориентированное сращивание частиц: 100 лет исследований неклассического механизма роста кристаллов // *Успехи химии*. 2014. Т. 83. №12. С. 1204-1222.(doi: 10.1070/RCR4453)

151. *Lee B.-T., Lee K.H., Hiraga K.* Stress-induced phase transformation of  $ZrO_2$  in  $ZrO_2$  (3 mol%  $Y_2O_3$ )-25 vol%  $Al_2O_3$  composite studied by transmission electron microscopy // *Scripta Mater.* 1998. V. 38. №7. P. 1101-1107. (doi: 10.1016/S1359-6462(98)00003-7)
152. *Япрынец А.Д., Баранчиков А.Е., Заболотская А.В., Борило Л.П., Иванов В.К.* Синтез слоистого гидроксонитрата гадолиния в условиях гидротермально-микроволновой обработки // *Журнал неорганической химии.* 2014. Т. 59. № 12, С. 1633-1640. (doi: 10.1134/S0036023614120286)
153. *Лебедев В.А., Гаврилов А.И., Шапорев А.С., Иванов В.К., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д.* Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез ориентированных наностержней оксида цинка на ИТО-подложке // *Доклады Академии наук.* 2012. Т. 444. № 1. С. 47-49. (doi: 10.1134/S0012500812050011)
154. *Балахонов С.В., Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Чурагулов Б.Р.* Сравнительный анализ физико-химических свойств наноматериалов на основе оксидов ванадия, получаемых гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2012. Т. 3. № 4. С. 66-74.
155. *Иванов В.К., Полежаева О.С., Щербakov А.Б., Гиль Д.О., Третьяков Ю.Д.* гидротермально-микроволновой синтез стабильных золь нанокристаллического диоксида церия для медицинских применений // *Журнал неорганической химии.* 2010. Т. 55. № 1. С. 3-8. (doi: 10.1134/S0036023610010018)
156. *Иванов В.К., Полежаева О.С., Гиль Д.О., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д.* Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия // *Доклады Академии наук.* 2009. Т. 426. № 5. С. 632-634. (doi: 10.1134/S0012500809060056)
157. *Мескин П.Е., Гаврилов А.И., Максимов В.Д., Иванов В.К., Чурагулов Б.Р.* Гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния // *Журнал неорганической химии.* 2007. Т. 52. № 11. С. 1755-1764. (doi: 10.1134/S0036023607110022)
158. *Коротков Р.Ф., Баранчиков А.Е., Бойцова О.В., Гольдт А.Е., Курзеев С.А., Иванов В.К.* Селективный гидротермально-микроволновой синтез различных полиморфных модификаций диоксида марганца // *Журнал неорганической химии.* 2016. V. 61. № 2. P. 139-144. (doi: 10.7868/S0044457X16020094)
159. *Meng L.-Y., Wang B., Ma M.-G., Lin K.-L.* The progress of microwave-assisted hydrothermal method in the synthesis of functional nanomaterials // *Materials Today Chemistry.* 2016. V. 1-2, P. 63-83. (doi: 10.1016/j.mtchem.2016.11.003)
160. *Montoya-Cisneros K.L., Rendón-Ángeles J.C., Matamoros-Veloz Z., Yanagisawa K.* Rapid synthesis and characterization of Zn substituted hydroxyapatite nanoparticles via a microwave-assisted hydrothermal method // *Materials Letters.* 2017. V. 195. P. 5-9. (doi: 10.1016/j.matlet.2017.02.080)
161. *Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Ю.Д.Третьяков* Сонохимический синтез неорганических материалов // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 2. С. 147-168. (doi: 10.1070/RC2007v076n02ABEH003644)



162. *Honghui T., Shukun X., Jiku W.* Ultrasonication-assisted hydrothermal synthesis of ultralong TiO<sub>2</sub> nanotubes // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2014. V. 43. № 10. P. 2326-2329. (doi: 10.1016/S1875-5372(14)60163-6)
163. *Roy D.M., Roy R.* An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals // *American mineralogist*. 1954. V. 53. № 11-12. P. 957-975.
164. *Yang J.C.-S.* The growth of synthetic chrysotile fiber // *American mineralogist*. 1961. V. 46. № 5-6. P. 748-752.
165. *Saito H., Yamai I.* Synthesis of chrysotile fibers with addition of alkali halides especially potassium and magnesium bromides under hydrothermal condition // *Journal of the ceramic association*. 1968. V. 76. № 875. P. 224-230.
166. *Yamai I., Saito H.* The effects of starting components on the hydrothermal synthesis of chrysotile fibers // *Journal of crystal growth*. 1974. V. 24-25. P. 617-620.
167. *Yada K., Iishi K.* Serpentine minerals hydrothermally synthesized and their microstructures // *Journal of crystal growth*. 1974. V. 24-25. P. 627-630.
168. *Yada K., Iishi K.* Growth and microstructure of synthetic chrysotile // *American mineralogist*. 1977. V. 62. P. 958-965.
169. *Devouard B., Baronnet A., Van Tendeloo G., Amelinckx S.* First evidence of synthetic polygonal serpentines / B. Devouard [et al.] // *European journal of mineralogy*. 1997. V. 9. № 3. P. 539-546. (doi: 10.1127/ejm/9/3/0539)
170. *Perbost R., Amouric M., Olives J.* Influence of cation size on the curvature of serpentine minerals: HRTEM-AEM study and elastic theory // *Clays and clay minerals*. 2003. V. 51. № 4. P. 430-438. (doi: 10.1346/CCMN.2003.0510409)
171. *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* Формирование нанотрубок состава Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла*. 2004. Т. 30. Вып. 1. С. 72-78. (doi: 10.1023/B:GPAC.0000016397.29132.21)
172. *Falini G., Foresti E., Gazzano M., Gualtieri A.F., Leoni M., Lesci I.G., Roveri N.* Tubular-shaped stoichiometric chrysotile nanocrystals // *Chemistry*. 2004. V. 10. № 12. P. 3043-3049. (doi: 10.1002/chem.200305685)
173. *Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Полеготченкова Ю.В., Повинич В.Ф., Гусаров В.В.* Образование нанотрубчатых гидросиликатов системы Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>-Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> при повышенных температурах и давлениях // *Неорганические материалы*. 2005. Т. 41. Вып. 7. С. 849-855. (doi: 10.1007/s10789-005-0202-1)
174. *Jancar B., Suvorov D.* The influence of hydrothermal-reaction parameters on the formation of chrysotile nanotubes // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. № 1. P. 25-29. (doi: 10.1088/0957-4484/17/1/005)
175. *Xu J., Li X., Zhou W., Lei D., Jin Z., Li Y.* The preparation of Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> nanotubes under solvothermal conditions // *Journal of Porous materials*. 2006. V. 13. № 3-4. P. 275-279. (doi: 10.1007/s10934-006-8016-3)

176. *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В.* Гидротермальный синтез Со-Мг-гидросиликатов со структурой хризотила // Журнал общей химии. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 1600-1607. (doi: 10.1134/S1070363207100039)
177. *Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н., Семенова О.Е., Дроздова И.А., Повинич В.Ф., Гусаров В.В.* Гидротермальный синтез нанотубулярных Mg-Fe-гидросиликатов // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. Вып. 3. С. 388-394. (doi: 10.1134/S0036023607030084)
178. *Olson B.G., Decker J.J., Nazarenko S., Yudin V.E., Otaigbe J.U., Korytkova E.N., Gusarov V.V.* Aggregation of synthetic chrysotile nanotubes in the bulk and in solution probed by nitrogen adsorption and viscosity measurements // Journal of physical chemistry C. 2008. V. 112. № 33. P. 12943-12950. (doi: 10.1021/jp801522q)
179. *Bloise A., Belluso E., Barrese E., Miriello D., Apollaro C.* Synthesis of Fe-doped chrysotile and characterization of the resulting chrysotile fibers // Crystal research and technology. 2009. V. 44. № 6. P. 590-596. (doi: 10.1002/crat.200900135)
180. *McDonald A., Scott B., Villemure G.* Hydrothermal preparation of nanotubular particles of a 1:1 nickel phyllosilicate // Microporous and mesoporous materials. 2009. V. 120. № 3. P. 263-266. (doi: 10.1016/j.micromeso.2008.11.013)
181. *Bloise A., Barrese E., Apollaro C.* Hydrothermal alteration of Ti-doped forsterite to chrysotile and characterization of the resulting chrysotile fibers // Neues jahrbuch für mineralogie. Abhandlungen. 2009. V. 185. № 3. P. 297-304. (doi: 10.1127/0077-7757/2009/0130)
182. *Bloise A., Belluso E., Fornero E., Rinaudo C., Barrese E., Capella S.* Influence of synthesis conditions on growth of Ni-doped chrysotile // Microporous and mesoporous materials. – 2010. – V. 132, Iss. 1-2. – P. 239-245. (doi: 10.1016/j.micromeso.2010.03.003)
183. *Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н.* Водные растворы солей и гидроксида цезия в гидросиликатных нанотрубках состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. Вып. 3. С. 427 - 432. (doi: 10.1134/S1087659610030119)
184. *Корыткова Э.Н., Бровкин А.С., Масленникова Т.П., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А.* Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  на затравках в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. Вып. 2. С. 215-228. (doi: 10.1134/S1087659611020076)
185. *Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Влияние строения исходной композиции на формирование нанотубулярного гидросиликата магния // Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 10. С 1222-1226. (doi: 10.1134/S002016851110013X)
186. *Yang Y., Liang Q., Li J., Zhuang Y., He Y., Bai B., Wang X.*  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  multi-walled nanotubes with tunable magnetic properties and their application as anode materials for lithium batteries // Nano research. 2011. V. 4. № 9. P. 882-890. (doi: 10.1007/s12274-011-0144-7)
187. *Cheng L., Yu S., Zha C., Yao Y., Pan X.* Removal of simulated radionuclide Ce(III) from aqueous solution by as-synthesized chrysotile nanotubes // Chemical engineering journal. 2012. V. 213. P. 22-30. (doi: 10.1016/j.cej.2012.09.083)

188. *Кряжева К.С., Корыткова Э.Н., Масленникова Э.Н., Уголков В.Л.* Взаимодействие нанотрубок хризотила с водно-спиртовыми растворами при различных температурно-временных параметрах // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. Вып. 1. С. 144-155. (doi: 10.1134/S1087659612010087)
189. *Масленникова Т.П., Корыткова Э.Н.* Влияние физико-химических параметров синтеза на рост нанотрубок  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и заполнение их растворами гидроксидов и хлоридов щелочных металлов // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, Вып. 1. С. 99-107. (doi: 10.1134/S1087659613010082)
190. *Корыткова Э.Н., Семяшкіна М.П., Масленникова Т.П., Пивоварова Л.Н., Альмяшев В.И., Уголков В.Л.* Синтез и рост нанотрубок состава  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH},\text{F})_4$  в гидротермальных условиях // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. Вып. 3. С. 294-300. (doi: 10.1134/S1087659613030103)
191. *Lafay R., Montes-Hernandez G., Janots E., Chiriac R., Findling N., Toche F.* Nucleation and growth of chrysotile nanotubes in  $\text{H}_2\text{SiO}_3/\text{MgCl}_2/\text{NaOH}$  medium at 90 to 300°C // Chemistry. 2013. V. 19. № 17. P. 5417-5424. (doi: 10.1002/chem.201204105)
192. *Qu S., Pei S., Zhang S., Song P.* Preparation of silicate nanotubes and its application for electrochemical sensing of clozapine // Materials letters. 2013. V. 102-103. P. 56-58. (doi: 10.1016/j.matlet.2013.03.108)
193. *White R.D., Bavykin D.V., Walsh F.C.* Morphological control of synthetic  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  nanotubes in an alkaline hydrothermal environment // Journal of materials chemistry A. 2013. Vol. 1. № 3. P. 548-556. (doi: 10.1039/C2TA00257D)
194. *Smolnikov A., Vezentsev A., Beresnev V., Kolesnikov D., Solokha A.* Morphology of synthetic chrysotile nanofibers (Mg-hydro silicate) // Journal of materials science and engineering A. 2013. V. 3. № 8. P. 523-530. (doi: 10.17265/2161-6213/2013.08.001)
195. *Красилин А.А., Супрун А.М., Гусаров В.В.* Влияние соотношения компонентов в соединении  $(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  на формирование нанотубулярных и пластинчатых частиц // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 11. С. 1681-1685. (doi: 10.1134/S1070427213110013)
196. *Красилин А.А., Гусаров В.В.* Энергетика образования наносвитков со структурой хризотила // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. № 12. С. 1937-1941. (doi: 10.1134/S1070363214120019)
197. *Cheng L.L., Wei X.D., Hao X.L., Ruan D., Yu S.M.* The removal of strontium(II) and neodymium(III) from their aqueous solutions on chrysotile nanotubes // Advanced materials research. 2014. V. 881-883. P. 519-524. (doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.881-883.519)
198. *Cheng L., Ren X., Wei X., Sun X., Yu S.* Facile synthesis and characterization of chrysotile nanotubes and their application for lead(II) removal from aqueous solution // Separation science and technology. 2014. V. 50. № 5. P. 700-709. (doi: 10.1080/01496395.2014.960936)
199. *Lafay R., Montes-Hernandez G., Janots E., Auzende A.-L., Chiriac R., Lemarchand D., Toche F.* Influence of trace elements on the textural properties of synthetic chrysotile: complementary insights from macroscopic and nanoscopic measurements // Microporous and mesoporous materials. 2014. V. 183. P. 81-90. (doi: 10.1016/j.micromeso.2013.08.032)
200. *Krasilin A.A., Semenova A.S., Kellerman D.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V.* Magnetic properties of synthetic  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  nanotubes // EPL. 2016. V. 113 № 4. 47006. (doi: 10.1209/0295-5075/113/47006)

201. *Красилин А.А., Гусаров В.В.* Управление морфологией магний-алюминиевых гидросиликатных наносвитков // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 12, С.1681-1688. (doi: 10.1134/S10704272150120046)
202. *Красилин А.А., Гусаров В.В.* Энергетическая модель сворачивания бислоистой нанопластины: образование наносвитка хризотила // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 10. С. 1605-1608. (doi: 10.1134/S1070363215100047)
203. *Красилин А.А., Супрун А.М., Неведомский В.Н., Гусаров В.В.* Формирование конических наносвитков  $(\text{Mg,Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  // Доклады академии наук. 2015. Т. 460. № 5. С. 558-560. (doi: 10.1134/S0012501615020049)
204. *Krasilin A.A., Suprun A.M., Ubyivovk E.V., Gusarov V.V.* Morphology vs. Chemical Composition of Single Ni-doped Hydrosilicate Nanoscroll // Mater. Lett., 2016. V. 171. 68-71. (doi: 10.1016/j.matlet.2016.01.152)
205. *Красилин А.А., Гусаров В.В.* Энергетика радиального роста нанотубулярного кристалла // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 2. С. 1-8.
206. *Anupama A.V., Keune W., Sahoo B.* Thermally induced phase transformation in multi-phase iron oxide nanoparticles on vacuum annealing // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. V. 439. P. 156-166. (doi: 10.1016/j.jmmm.2017.04.094)
207. *Nishida N., Amagasa S., Kobayashi Y., Yamada Y.* Synthesis of superparamagnetic  $\delta$ -FeOOH nanoparticles by a chemical method // Applied Surface Science. 2016. V. 387. P. 996-1001. (doi: 10.1016/j.apsusc.2016.06.179)
208. *Gabe A., García-Aguilar J., Berenguer-Murcia A., Morallón E., Cazorla-Amorós D.* Key factors improving oxygen reduction reaction activity in cobalt nanoparticles modified carbon nanotubes // Applied Catalysis B: Environmental. 2017. V. 217. P. 303-312. (doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.096)
209. *Rao L. Srinivasa, T. Venkatappa Rao, Naheed Sd, P. Venkateswara Rao* Structural and optical properties of zinc magnesium oxide nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation // Materials Chemistry and Physics. 2018. V. 203. P. 133-140. (doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.09.048)
210. *Nicula R., Stir M., Schick C., Burkel E.* High-temperature high-pressure crystallization and sintering behavior of brookite-free nanostructured titanium dioxide: in situ experiments using synchrotron radiation // Thermochemica Acta. 2003. V. 403. P. 129-136. (doi:10.1016/S0040-6031(03)00158-8)
211. *Sang L., Liu T.* The enhanced specific heat capacity of ternary carbonates nanofluids with different nanoparticles // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2017. V. 169. P. 297-303. (doi: 10.1016/j.solmat.2017.05.032)
212. *Zi-Zhen Lin, Cong-Liang Huang, Zun Huang, Wen-Kai Zhena* Surface/interface influence on specific heat capacity of solid, shell and core-shell nanoparticles // Applied Thermal Engineering. 2017. V. 127. P. 884-888. (doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.08.104)
213. *Hemalatha M., Suriyanarayanan N., Prabakar S.* Nanoscale synthesis and optical features of nickel nanoparticles // Optik-International Journal for Light and Electron Optics V. 125. № 8. 2014. P. 1962-1966. (doi: 10.1016/j.ijleo.2013.09.069)

214. *Dahman Y.* Nanoparticles (Chapter 5) // *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers A* volume in *Micro and Nano Technologies* 2017. 93–119 p. (doi: 10.1016/B978-0-323-51256-5.00005-8)
215. *Levitas V.I.* Effect of the ratio of two nanosize parameters on the phase transformations // *Scripta Materialia*. Available online 30 August 2017 (doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.035)
216. *Wilson C.T.R.* Condensation of water vapour in the presence of dust-free air and other gases. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1897. 189. 256-307.
217. *Tammann G.* Über die abhängigkeit der zahl der kerne, welche sich in verschiedenen unterkühlten flüssigkeiten bilden, von der temperature. *Zeit. f. Physik. Chemie.* 1898. 25. 441.
218. *Wilson C.T.R.* On the condensation nuclei produced in gases by the action of Rontgen rays, uranium rays, ultra-violet light, and other agents. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A,* 1899, 192, 403-453.
219. *Wilson C.T.R.* On the comparative efficiency as condensation nuclei of positively and negatively charged ions // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1900. V. 93. P. 289-308.
220. *Tammann G.* *Aggregatzustände.* Verlag von Leopold Voss. Leipzig. 1922. 237 p.
221. *Volmer M., Weber A.* Keimbildung in übersättigten gebilden // *Z. Phys. Chem.* 1926. V. 119. P. 277.
222. *Becker R., Döring W.* Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen // *Ann. Phys.* 1935. V. 416. № 8. P. 719-752.
223. *Volmer M.* *Kinetik der Phasenbildung.* Steinkopff, Dresden-Leipzig, 1939.
224. *Frenkel J.* A general theory of heterophase fluctuations and pretransition phenomena // *J. Chem. Phys.* 1939. V. 7. №7. P. 538-546.
225. *Зельдович Я.Б.* К теории образования новой фазы. Кавитация // *Журнал технической физики.* 1942. Т. 12. № 11/12. С. 525-538.
226. *Pound G.M., La Mer V.K.* Kinetics of crystalline nucleus formation in supercooled liquid tin // *J. Amer. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 2323.
227. *Hillert M.* A Theory of nucleation for solid metallic solutions // *Sc. D. Thesis, MIT,* 1955.
228. *Cahn J.W., Hilliard J.E.* Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. №3. P. 688-700.
229. *Courtney W.G.* Remarks on homogeneous nucleation // *J. Chem. Phys.* 1961. V. 35. № 6. P. 2249.
230. *Lothe J., Pound G.M.* Reconsideration of nucleation theory // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. № 8. 2080-2085.
231. *Reiss H., Katz J.L.* Resolution of the translation-rotation paradox in the theory of irreversible condensation // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 46. № 7. P. 2496-2499.
232. *Fletcher N.H.* *The physics of rainclouds* // University Press, Cambridge. 1962.
233. *Reiss H., Katz J.L., Cohen E.R.* Translation-rotation paradox in the theory of nucleation // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. № 12. P. 5553-5560.
234. *Lothe J.* Concentration of clusters in nucleation and the classical phase integral // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. № 4. P. 1849-1852.

235. *Abraham F.F.* Re-examination of homogeneous nucleation theory: statistical thermodynamics aspects // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. № 2. P. 732-740.
236. *Lin J.* Equilibrium distribution of droplets in the theory of nucleation // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. № 9. P. 4128-4130.
237. *Stillinger F.H.* Comment on the translation-rotation paradox in the theory of irreversible condensation // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. № 3. P. 1430-1431.
238. *Kuni F.M., Rusanov A.I.* The homogeneous nucleation theory and the fluctuation of the center of mass of a drop // *Phys. Letters.* 1969. V. 29A. № 6. P. 337-338.
239. *Wood G.R., Walton A.G.* Homogeneous nucleation kinetics of ice from water // *J. Appl. Phys.* 1970. V. 41. № 7. P. 3027-3036.
240. *Reiss H.* Treatment of droplike clusters by means of the classical phase integral in nucleation theory // *J. Stat. Phys.* 1970. V. 2. № 1. P. 83-104.
241. *Blander M., Katz J.L.* The thermodynamics of cluster formation in nucleation theory // *J. Stat. Phys.* 1972. V. 4. № 1. P. 55-59.
242. *Abraham F.F.* Homogeneous nucleation theory. Academic Press. NY. 1974.
243. *Bendig L.L., Larson M.A.* Nuclei generation from repetitive contacting // *AIChE Symposium Series.* 1976. V. 25. P. 57.
244. *Katz J.L.* Nucleation theory without Maxwell Demons // *J. Coll. Interface Sci.* 1977. V. 61. № 2. P.351–355.
245. *Khambaty S., Larson M.A.* Crystal regeneration and growth of small crystals in contact nucleation // *I&EC Fundamentals.* 1978. V. 17. P. 160.
246. *Katz J.L., Donohue M.D.* A kinetic approach to homogeneous nucleation theory // *Adv. Chem. Phys.* 1979. V. 40. P. 137.
247. *Слезов В.В., Сагалович В.В.* Диффузионный распад твердых растворов // *Успехи физически наук.* 1987. Т. 151. № 1. P. 67-104. (doi: 10.3367/UFNr.0151.198701c.0067)
248. *Garnier J.P., Mirabel P., Rabeony H.* Experimental results of homogeneous nucleation of supersaturated vapors // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 4. P. 2097-2098.
249. *Ruth V., Hirth J.P., Pound G.M.* On the theory of homogeneous nucleation and spinodal decomposition in condensation from the vapor phase // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. № 11. P. 7079.
250. *Larson M.A.* Solute clustering and secondary nucleation // *Conference on Advances in Industrial Crystallization.* 1990. College of Engineering Iowa State University. Preprint 91130.
251. *Girshick S.L., Chiu C.P.* Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. № 2. P. 1273-1278.
252. *Zeng X.C., Oxtoby D.W.* Gas-liquid nucleation in Lennard-Jones fluids // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. №6. P. 4472-4478.

253. *Cahn R.W., Haasen P. Kramer E.J.* Materials Science and technology V.5 (Phase transformation in materials). VCH. 1991.
254. *Brener E.A., Marchenko V.I.* Formation of nucleation centers in a crystal // JETP Lett. 1992. V. 56. № 7. P. 368-372.
255. *Adachi M., Okuyama K., Seinfeld J.H.* Experimental studies of ion-induced nucleation // J. Aerosol. Sci. 1992. V. 23. № 4. P. 327-337.
256. *Girshick S.L.* Comment on: «Self-consistency correction to homogeneous nucleation theory» // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 1. P. 826-828.
257. *Olemskoi A.I., Kopyk I.V.* The theory of spatiotemporal evolution of nonequilibrium thermodynamic systems. Phys. Usp., 1995, 38(10), 1061-1097.
258. *Oxtoby D.W.* Nucleation of first-order phase transitions // Acc. Chem. Res. V. 1998. V. 31. № 2. P. 91-97.
259. *Antonov N.M., Popov I.Yu., Gusarov V.V.* Model of spinodal decomposition of phases under hyperbolic diffusion // Phys. Solid State. 1999. V. 41. № 5. P. 824-826.
260. *Горбачев Ю.Е., Никитин И.С.* Эволюция распределения кластеров по размерам в процессе нуклеации при быстром изменении газодинамических процессов // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. № 12. P. 28-38. (doi: 10.1134/1.1333190)
261. *Yau S.-T., Vekilov P.G.* Quasi-planar nucleus structure in apoferritin crystallization // Nature. 2000. V. 406. P. 494-497.
262. *Oxtoby D.W.* Phase transitions: Catching crystals at birth // Nature. 2000. V. 406. P. 464-465.
263. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П.* Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара // Успехи физически наук. 2001. Т. 171. № 4. С. 345–385. (doi: 10.3367/UFNr.0171.200104a.0345)
264. *Radhakrishnan R., Trout B.L.* A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: application to CO<sub>2</sub> hydrate clathrates // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. № 4. P. 1786-1796.
265. *Auer S., Frenkel D.* Numerical predication of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 6. P. 3015-3029.
266. *Xu D., Johnson W.L.* Geometric model for the critical-value problem of nucleation phenomena containing the size effect of nucleating agent // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 052101.
267. *Бушуев Ю.Г., Давлетбаева С.В.* Молекулярно-динамическое моделирование кинетики нуклеации кластеров переохлажденного расплава NaCl // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 4. С. 733-740.
268. *Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах // Журн. общей химии. 2010. Т. 80. № 3. С. 359-364. (doi: 10.1134/S1070363210030023)
269. *Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы // Доклады академии наук. 2009. Т. 424. №5. 641-643. (doi: 10.1134/S0012501609020031)

270. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Размерные эффекты при фазовых превращениях в расслаивающихся системах // Журнал физической химии. 2014. V. 88. № 3. P. 446-451.  
(doi: 10.7868/S0044453714020083)
271. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Состояния пересыщенного раствора в системах ограниченного размера // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. № 7. С. 473-478. (doi: 10.7868/S0370274X13070072)
272. *Almjasheva O.V., Gusarov V.V.* Metastable clusters and aggregative nucleation mechanism // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2014. V. 5. № 3. P. 405-417.
273. *Ebeling W., Engel A., Feistel R.* Physik der Evolutionsprozesse. Akademie-Verlag, Berlin. 1990. 371 p.
274. Пригожин И. От существующего к возникающему: Время и сложность в физических науках // М.: Наука, 1985. 328 с.
275. Климонтович Ю.Л. Статистическая теория открытых систем. Т.1. 1995. М.: Янус. 624с.
276. Климонтович Ю.Л. Относительный критерий упорядочения в открытых системах // Успехи физических наук. 1996. V. 166. № 11. С. 1231-1243. (10.3367/UFNr.0166.199611f.1231).
277. Русанов А. И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд. ЛГУ, 1960.
278. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
279. Русанов А.И. Термодинамические основы механохимии. СПб: Наука, 2006.
280. Гринфельд М.А. Методы механики сплошных сред в теории фазовых превращений. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1990. 312 с.
281. Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). 1996.
282. *Lomanova N.A., Gusarov V.V.* Influence of synthesis temperature on BiFeO<sub>3</sub> nanoparticles formation // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2013. V. 4. № 5. P. 696-705.
283. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Влияние поверхностного плавления на образование и рост нанокристаллов в системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Журнал общей химии. 2013. Т. 83. № 12. С. 1964-1967.
284. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. Влияние фазового состава исходных компонентов на формирование соединения Bi<sub>7</sub>Fe<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>21</sub> со слоистой перовскитоподобной структурой // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1634-1638.
285. *Rao C. N. R., Raveau B.* Transition metal oxides: structure, properties, and synthesis of ceramic oxides. Wiley, NY. 1998. 392p.
286. *Svensson G.* HREM Studies of intergrowth between NbO and perovskite in the Ba-, Sr and K-Nb-O systems // *Microsc. Microanal. Microstruct.* 1990. V. 1. № 5-6. P. 343-356.  
(doi: 10.1051/mmm:0199000105-6034300)
287. *Magnéli A.* On heterogeneous crystalline compounds and the phasoid concept // *Microsc. Microanal. Microstruct.* 1990. V. 1. № 5-6. P. 299-302. (doi: 10.1051/mmm:0199000105-6029900)



288. *Bernuy-Lopez C., Pelloquin D., Raveau B., Allix M., Claridgea J.B., Rosseinskya M. J., Wangc P., Blelochc A.* Phasoid intergrowth between the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$  and the  $n=2$  R-P phase  $\text{Sr}_3\text{Mo}_2\text{O}_7$  // *Solid State Ionics*. 2010. V. 181. № 19-20. P. 889-893.
289. *Русанов А.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* О теории дисперсий. I. Термодинамика монодисперсных систем // *Коллоидный журнал*. 1968. Т. 30. № 4. С. 573-580.
290. *Русанов А.И., Куни Ф.М., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* О теории дисперсий // *Коллоидный журнал*. 1968. Т. 30. № 5. С. 746-764.
291. *Rebinder P.A., Shchukin E.D.* Surface phenomena in solids during the course of their deformation and failure. *Sov. Phys. Usp.* 1973. V. 15. № 5. 533.
292. *Shchukin E.D., Pertsov A.V.* Thermodynamic criterion of spontaneous dispersion. *Colloid and interface science series*. V. 1. *Colloid stability: The role of surface forces. Part 1.* Wiley, NY. 2007. P. 23.
293. *Samsonov V.M., Murav'ev S.D., Bazulev A.N.* Surface characteristics, structure and stability of nanosized particles. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2000. V. 74. № 11. P.1791-1795.
294. *Щукин Е.Д.* Воспоминания о П.А.Ребиндере // [www.chem.msu.su/rus/history/Rebinder/17.html](http://www.chem.msu.su/rus/history/Rebinder/17.html)
295. *Ребиндер П.А.* Современные проблемы коллоидной химии // *Коллоидный журнал*. 1958. Т. 20. № 5. С. 527-538.
296. *Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* Формирование новых поверхностей при деформации и разрушении твердого тела в поверхностно-активной среде // *Коллоидный журнал*. 1958. Т. 20. №5. С. 645-654.
297. *Клигман Ф.И., Русанов А.И.* О термодинамически равновесных состояниях дисперсных систем с твердыми частицами // *Коллоидный журнал*. 1977. Т. 39. № 1. С. 44-47.
298. *Куни Ф.М., Русанов А.И.* Статистическая теория агрегативного равновесия // *Теор. матем. физика*. 1970. Т. 2. № 2. С.265-285.
299. *Русано А.И.* О термодинамических условиях спонтанной дисперсии твердых тел. // *Вестник ленинградского государственного университета*. 1983. Т. 10. С. 38-49.
300. *Rusanov A.I.* Thermodynamics of solid surface // *Surf. Sci. Rep.* 1996. V. 23. № 6-8. P.173-247. (doi: 10.1016/0167-5729(95)00007-0)
301. *Ubbelode A.R.* *The Molten State of Matter* // London University. London. 1978. 384 p.
302. *Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Пастухов Е.А.* Строение и свойства расплавленных оксидов // Екатеринбург: УрО РАН. 1999. 498с.
303. *Ватоли Н.А., Пастухов Е.А.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов // М.: Наука. 1980. 188 с.
304. *Ватолин Н.А., Керн Э.М., Лисин В.Л.* Рентгенографическое исследование структуры силикатных расплавов // *Структура и физико-химические свойства металлургических и оксидных расплавов*. Свердловск, 1986. С. 38-56.
305. *Полухин В.А.* Моделирование наноструктуры и прекурсорных состояний. Екатеринбург: УрО РАН. 2004. 207с.

306. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 333.
307. Bykov T.V., Shchekin A.K. Surface tension, tolman length, and effective rigidity constant in the surface layer of a drop with a large radius of curvature // Inorganic Materials. 1999. T. 35. № 6. P. 641-644.
308. Magomedov M.N. Dependence of the surface energy on the size and shape of a nanocrystal // Physics of the Solid State. 2004. V. 46. № 5. P. 954-968
309. Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V. On the size dependence of the surface tension // Technical Physics. 2011. V. 56. № 1. P. 143-146.
310. Ostwald W. Ober die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester.// Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1900, 34, 495-503. (doi: 10.1515/zpch-1900-3431)
311. Шариков Ф.Ю., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Термический анализ процесса образования наночастиц  $ZrO_2$  в гидротермальных условиях // Журн. неорганической химии. 2006. Т. 51. №10 С. 1636-1640. (doi: 10.1134/S0036023606100044)
312. Penn R. Lee, Banfield J.F Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999 V. 63. № 10. P. 1549-1557.
313. Banfield J.F., Veblen D.R. Conversion of perovskite to anatase and  $TiO_2$  (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the  $TiO_2$  minerals // American Mineralogist. 1992. V. 77. P. 545-557.
314. Lee Penn R. , Banfield J.F. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline  $TiO_2$  // American Mineralogist. 1998. V. 83. P. 1077-1082.
315. Lee Penn R., Banfield J.F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals // Science. 1998. P. 969-971.
316. Mitsuhashi T., Ichihara M., Tatsuke U. Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal  $ZrO_2$  // J. Am. Ceram. Soc. 1974. V. 57. №2. P. 97-101.
317. Chaim R., Heuer A.H., Brandon D.G. Phase equilibration in  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  alloys by liquid film migration // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. № 3. P. 243 – 248.
318. Шарипов Х.Б., Япрынцев А.Д., Баранчиков А.Е., Бойцова О.В., Курзеев С.А., Иванова О.С., Борило Л.П., Гильмутдинов Ф.З., Козик В.В., Иванов В.К. Синтез диоксида марганца методом гомогенного гидролиза в присутствии меламин // Журнал неорганической химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 143-154
319. Zhang M., An T., Liu X., Hu X., Fu J. Preparation of a high-activity  $ZnO/TiO_2$  photocatalyst via homogeneous hydrolysis method with low temperature crystallization // Materials Letters. 2010. V. 64. № 17. P. 1883-1886. (<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.05.054>)
320. Tani E., Yoshimura M., Somiya S. Hydrothermal Preparation of Ultrafine Monoclinic  $ZrO_2$  Powder // J. Am. Cream.Soc. 1981. V. 64, №12. P. 181.

321. Guo G.-Y., Chen Y.-L. A nearly pure monoclinic nanocrystalline zirconia // Solid State Chem. 2005. V. 178. № 5. P. 1675-1682.
322. Пентин И.В., Олейников Н.Н., Муравьева Г.П. Елисеев А.А., Третьяков Ю.Д. Стабильность тетрагонального  $ZrO_2$  при внешних воздействиях // Неорган. матер. 2002. Т. 38. №10. С.1203-1206.
323. Denkwicz R.P., TenHuisen K.S., Adair J.H. Hydrothermal crystallization kinetics of *m*- $ZrO_2$  and *t*- $ZrO_2$ . // J. Matr. Res., 1990. V. 5. № 11. P. 2698- 2705.
324. Nishizawa H. Yamasaki N., Mitsuoka K., Mitsushio H. J. Crystallization and transformation of zirconia under hydrothermal condition // Am. Ceram. Soc. 1983. V. 66. № P. 11-17.
325. Cheng H.-M., Wu L.-J., Ma J.-M., Zhang Z.-Y., Qi L.-M. The pH and alkaline earth ions on the formation of nanosized zirconia phases under hydrothermal conditions // J. Europ. Ceram. Soc. 1999. V.19. P. 1675-1681.
326. Gundiah G., Mkhopadhyay S., Tomkurkar U.G., Govindaraj A., Maitra U., Rao C.N.R. Hydrogel route to nanotubes of metal oxides and sulfates // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2118-2122.
327. Taguchi M., Nakaneb T., Matsushita A., Sakkab Y., Uchikoshi T., Funazukuria T., Nakab T. One-pot synthesis of monoclinic  $ZrO_2$  nanocrystals under subcritical hydrothermal conditions // The Journal of Supercritical Fluids. 2014. V. 85. P. 57-61 (doi: 10.1016/j.supflu.2013.11.001)
328. Глушкова В.Б. Лапшин А.Е. Подзорова Л.И., Поликанова А.С., Уголков В.Л. Новый прекурсор для синтеза тетрагонального диоксида циркония // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. №6. С. 849-859.
329. Глушкова В.Б. Лапшин А.Е. Подзорова Л.И., Поликанова А.С. Образование фаз твердых растворов на основе диоксида циркония синтезированных из пероксидов // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. №6. С. 849-855.
330. Стенина И.А., Воропаева Е.Ю., Вересов А.Г., Капустин Г.И., Ярославцев А.Б. Влияние величины pH осаждения и термообработки на свойства гидратированного оксида циркония // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 3. С. 397-403.
331. Альмяшева О.А., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез наночастиц и нанокомпозитов в системе  $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$  // Альтернативная энергетика и экология. 2007. №1. С. 113-115.
332. Карапетянц М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965.
333. Iorish V.S, Belov G.V. IVTANTHERMO/WIN - database and software for high temperature chemical processes modeling. // 9th Int. Conf. on High Temperature Materials Chemistry: Proceedings. - Pennsylvania (USA), 1997. P. 42.
334. Гусаров В.В. Слоистые соединения и слоистые гетеронаноструктуры // Тез. докл. XV Междунар. конф. по химической термодинамике в России. 27 июня – 2 июля 2005 г. М., 2005. Т. I. С. 26.
335. Garvie R.C. Occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystal size effect // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1238-1243.
336. Nishizawa H., Yamasaki N., Mitsuoka K., Mitsushio H. Crystallization and transformation of zirconia under hydrothermal condition // J. Amer. Ceram. Soc. 1982. V. 65, № 7. P. 343-346.

337. *Tani E., M. Yoshimura, S. Somiya.* Formation of ultrafine tetragonal ZrO<sub>2</sub> powder under hydrothermal condition // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1983. V. 66, № 1. P. 11-14.
338. *Ghoneim N.M., Hanati S., Ado-El-Eniem S.A.* Characteristics and effect of thermal treatment on surface texture of ultrafine zirconia powders // *J.Mater.Sci.* 1987. V. 22. №. 3. P. 791-797.  
(doi: 10.1007/BF01103513)
339. *Kato E., Nagai A., Hirano M., Kobayashi Y.* Growth of whiskered ZrO<sub>2</sub> crystals by hydrothermal decomposition of zirconium oxide sulphate pseudocrystals // *J. Mater. Sci.* 1997. V. 32. № 4. P. 1789-1794.
340. *Ch. Li. I.Yamai, Y. Murase, E. Kato* Formation of acicular monoclinic zirconia particles under hydrothermal condition // *J. Am. Ceram. Soc.* 1989. V. 72. № 8. P. 1479-1482.
341. *Tsukada T., Venigalla S., Morrone A.A., Adair J.H.* Low-temperature hydrothermal synthesis of yttrium-doped zirconia powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. № 5. P. 1169-1174.
342. *Garvie R.G., Swain M.V.* Thermodynamic of the tetragonal to monoclinic transformation in constrained zirconia microcrystals // *J. Mater. Sci.* 1985. V. 20. P. 1193-1200.
343. *Garvie R.G.* Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 82. P. 218-224.
344. *Murase Y., Kato E.* Role of water vapour in crystallite growth and tetragonal – monoclinic phase transformation of ZrO<sub>2</sub> // *J. Am. Ceram.Soc.* 1983. V. 66, №3. P. 196-200.
345. *Бурухин А.А* Синтез нанокристаллических оксидных материалов из гидротермальных и сверхкритических растворов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. МГУ. 2001.
346. *Almjasheva O.V.* Formation and structural transformations of nanoparticles in the TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2016, 7 (6), P. 1031–1049.
347. *Tsoga A., Nicolopoulos P.* Surface and grain-boundary energies in yttria stabilized zirconia (YSZ – 8 mol %) // *J. Mater.Sci.* 1996. V.31. № 20. P. 5409-5413.
348. *Sotiropoulou D., Nikolopoulos P.* Surface and grain-boundary energies of cubic zirconia // *J. Mater.Sci.* 1991. V.26. № 5. P. 1395-1400.
349. *Holmes H.F., Fuller E.L., Cammage R.B.* Heat of immersion in the zirconium oxide – water system // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. № 10. P. 1497-1502.
350. *Navrotsky A., Ma C., Lilova K., Birkner N.* Nanophase Transition Metal Oxides Show Large Thermodynamically Driven Shifts in Oxidation-Reduction Equilibria // *Science*.2010. V. 330. P.199  
(doi: 10.1126/science.1195875)
351. *Navrotsky A.* Calorimetry of nanoparticles, surfaces, interfaces, thin films, and multilayers // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2007. V. 39. № 1. P. 1-9. (doi: 10.1016/j.jct.2006.09.011)
352. *Molodetsky I., Navrotsky A., Paskowitz M.J., Leppert V.J., Risbud S.H.* Energetics of X-ray-amorphous zirconia and the role of surface energy in its formation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 262. № 1-3. P. 106-113. (doi: 10.1016/S0022-3093(99)00690-0)

353. *Shukla S., Seal S.* Mechanism of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia // International materials reviews. 2005. Vol. 50. № 1. P. 45-64.
354. *Rashad M.M., Baioumy H.M.* Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes // Journal of Materials Processing Technology. 2008. V. 195. № 1-3. P. 178–185. (doi: 10.1016/j.jmatprotec.2007.04.135)
355. *Альмяшева О.В., Денисова Т.А.* Состояние воды в нанокристаллах диоксида циркония, полученных в гидротермальных условиях, и ее влияние на структурные превращения // ЖОХ. 2017. Т. 87. №1. С. 3-10.
356. *Almjasheva O.V.* Heat-stimulated transformation of zirconium dioxide nanocrystals produced under hydrothermal conditions // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2015. V. 6. № 5. P. 697-703. (doi: 10.17586/2220-8054-2015-6-5-697-703)
357. *Vasilevskay A.K., Almjasheva O.V., Gusarov V.V.* Peculiarities of structural transformations in zirconia nanocrystals // Journal of Nanoparticle Research. 2016. 18:188. (doi: 10.1007/s11051-016-3494-y)
358. *Srinivasan R., Rice L., Davis B.H.* Critical particle size and phase transformation in zirconia: transmission electron microscopy and x-ray diffraction studies // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. №11. P. 3528-3530.
359. *Hu M.Z.-C., Zielke J.T., Lin J.-S., Byers C.H.* Small-angle x-ray scattering studies of early-stage colloid formation by thermohydrolytic polymerization of aqueous zirconil salt solutions // J. Mater. Res. 1999. №1. P. 103-113.
360. *Петрунин В.Ф., Ермолаев А.Г., Бурханов А.В. и др.* Нейтроноструктурное исследование ультрадисперсных порошков диоксида циркония // Порошковая металлургия. 1989., №3, С. 46-50
361. *Brinker C. J., Scherer G.W.* Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press. 1990. 908 p.
362. *Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А., Белканова М.Ю., Потемкин В.А.* Направления структурообразования оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. №1. С. 152-156.
363. *Mondal A., Ram S.* Reconstructive phase formation of  $ZrO_2$  nanoparticles in a new orthorhombic crystal structure from an energized porous  $ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O$  precursor // Ceramics International. 2004. V. 30. № 2. P. 239-249.
364. *Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В.* Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. Т. 1. №1. С. 26-37.
365. *Li F., Li Y., Song Z., Ma F., Xu K., Cui H.* Evolution of the crystalline structure of zirconia nanoparticles during their hydrothermal synthesis and calcination: Insights into the incorporations of hydroxyls into the lattice // J. of the European Ceramic Society. 2015. V. 35. № 8. P. 2361-2367. (doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.017)
366. *Srdi'c V.V., Winterer M.* Comparison of nanosized zirconia synthesized by gas and liquid phase methods // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. № 15. P. 3145–51. (doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.10.006)

367. *Dwivedi R., Maurya A., Verma A., Prasada R., Bartwal K.S.* Microwave assisted sol-gel synthesis of tetragonal zirconia nanoparticles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. P. 6848–6851. (doi: 10.1016/j.jallcom.2011.03.138)
368. *Isfahani T.D., Javadpour J., Khavandi A., Dinnebier R., Rezaie H.R., Goodarzi M.* Mechanochemical Synthesis of Zirconia Nanoparticles: Formation Mechanism and Phase Transformation // *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2012. V. 31. P. 21–27. (doi: 10.1016/j.ijrmhm.2011.08.011)
369. *Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Особенности строения и свойств наночастиц. Перспективы применения // *Международное аналитическое обозрение Alitinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2009. № 4-5(11). С. 12-17
370. *Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Муттова И.Я., Гусаров В.В.* Спекание нанопорошков и свойства керамики в системе  $ZrO_2 - In_2O_3$  // *Перспективные материалы*. 2009. №1. С. 91-94.
371. *Yoshimura M.* Phase stability of zirconia // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1988. V. 67. P. 1950–55.
372. *Олейников Н.Н., Пентин И.В., Муравьева Г.П., Кецо В.А.* Исследование метастабильных высокодисперсных фаз, формируемых на основе  $ZrO_2$  // *Журнал неорганической химии*. 2001. Т. 46. № 9. С. 1413–1420.
373. *Guo X., Schober T.* Water-Incorporation in tetragonal zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. № 4. P. 746–48. (doi: 10.1111/j.1551-2916.2004.00746.x)
374. *Коллонг Р.* Нестехиометрия // М.: «Мир» 1974. с. 289.
375. *Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Малков А.А., Гусаров В.В.* Синтез и свойства нанокристаллических порошков и нанокерамики на основе диоксида циркония // *Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем. Сб. научных трудов. С-Петербург*. 2002. с.13-20.
376. *Murase Y., Kato E.* Phase transformation of zirconia by ball-milling // *J. Am. Ceram. Soc.* 1979.V. 62. № 9-10. P. 527. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1979.tb19121.x)
377. *Бугров А.Н., Власова Е.Н., Мокеев М.В., Попова Е.Н., Иванькова Е.М., Альмяшева О.В., Светличный В.М.* Распределение наночастиц диоксида циркония в матрице поли-(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида // *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*. 2012. Т.54. №10. С. 1566-1575. (doi: 10.1134/S1560090412100041)
378. *Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Данилевич Я.Б., Коваленко А.Н., Уголков В.Л.* Нанокристаллы  $ZrO_2$  как сорбционные тепловые аккумуляторы // *Физика и химия стекла* 2007. Т.33. №6. С. 517-520. (doi: 10.1134/S1087659607060090)
379. *Альмяшева О.В., Власов Е.А., Хабенский В.Б., Гусаров В.В.* Термическая устойчивость и каталитическая активность композита аморфный  $Al_2O_3$ -нанокристаллы  $ZrO_2$  // *Журнал прикладной химии*. 2009. Т. 82, № 2. С. 224-229. (doi: 10.1134/S1070427209020104)
380. *Альмяшева О.В., Уголков В.Л., Гусаров В.В.* Термохимический анализ процессов десорбции и адсорбции воды на поверхности наночастиц диоксида циркония // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. № 4. С. 571-575. (doi: 10.1134/S1070427208040071)

381. *Кульков С.Н., Буякова С.П.* Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония // Российские нанотехнологии. 2007. № 1-2. С. 119-132
382. *Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Клещев Д.Г., Денисова Т.А., Бурмистров В.А.* Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. М.: Наука, 1986. 186 с.
383. *Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Журавлёв Н.А., Бакланова Я.В., Леонидова О.Н., Бакланова И.В.* // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 7(51). С. 29-31.
384. *Keramidas V.G., White W.B.* Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of  $ZrO_2$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 1974. V. 57. № 1. P. 22–24. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1974.tb11355.x)
385. *Gutzov S., Ponahlo J., Lengauer C.L., Beran A.* Phase Characterization of Precipitated Zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. V. 77. № 6. P. 1649–1652. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb09769.x)
386. *Bondioli F., Ferrari A. M., Leonelli C., Siligardi C., Pellacani G.C.* Microwave-Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Zirconia Powders // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001. V. 84. № 11. P. 2728–2730. (doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01084.x)
387. *Zhang H., Banfield J.* Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline  $TiO_2$  // *Chemical Reviews*. 2014. V. 114. №. 19. P. 9613–9644. (doi: 10.1021/cr500072j)
388. *Zhang H., Banfield J.* Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. P. 2073–2076. (doi:10.1039/A802619J)
389. *Reyes-Coronado D., Rodriguez-Gattorno G., Espinosa-Pesqueira M.E., Cab C., de Coss R., Oskam G.* Phase-pure  $TiO_2$  nanoparticles: anatase, brookite and rutile // *Nanotechnology*. 2008. V. 19. №. 14. P. 145605. (doi: 10.1088/0957-4484/19/14/145605/0957-4484/19/14/145605)
390. *Zhang H., Banfield J.* New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles // *American Mineralogist*. 1999. V. 84. №. 4. P. 528–535. (doi: 0003–004X/99/0004–0528\$05.00)
391. *Lee Penn R., Banfield J.* Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases; insights from nanocrystalline  $TiO_2$  // *American Mineralogist*. 1998. V. 83. № 9-10. P. 1077–1082. (0003–004X/98/0910–1077\$05.00)
392. *Zhang H., Banfield J.* Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from  $TiO_2$  // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. V. 104. №. 15. P. 3481–3487. (doi: 10.1021/jp000499j)
393. *Zhang H., Banfield J.* Kinetics of Crystallization and crystal growth of nanocrystalline anatase in nanometer-sized amorphous titania // *Chemistry of Materials*. 2002. V. 14. №. 10. P. 4145–4154. (doi: 10.1021/cm020072k)
394. *Lim S.H., Ritter C., Ping Y. et al.* Nonstoichiometry, amorphicity and microstructural evolution during phase transformations of photocatalytic titania powders // *Journal of Applied Crystallography*. 2009. V. 42. № 5. P. 917–924. (doi: 10.1107/S0021889809031021)
395. *Zhou Y., Fichtorn K.A.* Microscopic view of nucleation in the anatase-to-rutile transformation // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012. V. 116. №. 14. P. 8314–8321. (doi: 10.1021/jp301228x)

396. Zhang H., Banfield J. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation // *Journal of Materials Research*. 2000. V. 15. № 2. P. 437–448. (doi: 10.1557/JMR.2000.0067)
397. Zhang H., Banfield J. Size dependence of the kinetic rate constant for phase transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles // *Chemistry of Materials*. 2005. V. 17. № 13. P. 3421–3425. (doi: 10.1021/cm0508423)
398. Lebedev V.A., Kozlov D.A., Kolesnik I.V., A.S.Poluboyarinova, Beceriklib A.E., Grünertb W., Garshev A.V. The amorphous phase in titania and its influence on photocatalytic properties // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. V. 195. P. 39 – 47. (doi: 10.1016/j.apcatb.2016.05.010)
399. Nishikiori H., Fujiwara S., Miyagawa S, Zettsu N., Teshima K. Crystal growth of titania by photocatalytic reaction // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 217. P. 241-246 (doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.076)
400. Grulke E.A., Yamamoto K., Kumagai K., Häusler I., Österle W., Ortel E., Hodoroaba V.-D., Brown S.C., Chan C., Zheng J., Yamamoto K., Yashiki K. Size and shape distributions of primary crystallites in titania aggregates // *Advanced Powder Technology*. 2017. V. 28. № 7. P. 1647-1659 (doi: 10.1016/j.appt.2017.03.027)
401. Elbasuney S. Sustainable steric stabilization of colloidal titania nanoparticles // *Applied Surface Science*. 2017. V. 409. P. 438-447. (doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.013)
402. Sadriyeh S., Malekfar R. The effects of hydrolysis level on structural properties of titania aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 457. P. 175-179.
403. Guettaï N., Amar H. Ait. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study // *Desalination*. 2005. Vol. 185. №. 1. P. 427 – 437. (doi: 10.1016/j.desal.2005.04.048)
404. Liu Y., Tian L., Tan X., Li X., Chen X. Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials // *Science Bulletin*. 2017. (doi: 10.1016/j.scib.2017.01.034)
405. Ken-ichi O., Yasunori Y., Hiroki T. et al. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO<sub>2</sub> powder / *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1985. V. 58. №. 7. P. 2015–2022. (doi: 10.1246/bcsj.58.2015)
406. Ken-ichi O., Yasunori Y., Hiroki T., Akira I. Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO<sub>2</sub> powder// *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1985. V. 58. №. 7. P. 2023–2028. (doi: 10.1246/bcsj.58.2023)
407. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // *Progress in Solid State Chemistry*. 2004. V. 32. №. 1-2. P. 33 – 177. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678604000123>)
408. Pelizzetti E., Maurino V., Minero C. et al. Photocatalytic degradation of bentazon by TiO<sub>2</sub> particles // *Chemosphere*. 1989. V. 18, №. 7. P. 1437 – 1445. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0045653589900350>).



409. *Landmann M., Köhler T., Köppen S. et al.* Fingerprints of order and disorder in the electronic and optical properties of crystalline and amorphous TiO<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 064201. (<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.064201>).
410. *Vargas M. A., Rodriguez-Páez J.E.* Amorphous TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2017. V. 459. P. 192–205. ([doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.018](https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.018))
411. *Tsvetkov N.A., Larina L.L., Shevaleevskiy O., Ahn B.T.* Design of conduction band structure of TiO<sub>2</sub> electrode using Nb doping for highly efficient dye-sensitized solar cells // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications.* 2012. V. 20. P. 904-911.
412. *Tsvetkov N., Larina L., Shevaleevskiy O., Ahn B.T.* Electronic structure study of lightly Nb-doped TiO<sub>2</sub> electrode for dye-sensitized solar cells // *Energy & Environmental Science.* 2011. V. 4. P. 1480-1486.
413. *Иванов В.К., Копица Г.П., Баранчиков А.Е., Григорьев С.В., Гарамус В.М.* Закономерности изменения состава и фрактальной структуры ксерогелей гидратированного диоксида циркония при термическом ожиге // *Журнал неорганической химии.* 2010. Т. 55. № 2. С. 190-196
414. *Денисова Т.А.* Состояние воды в гидратированных диоксидах титана и олова. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Екатеринбург. 1985. 148с.
415. *Денисова Т.А.* Состояние протонсодержащих групп в сорбентах на основе оксигидратных, гетерополиметаллных и цианоферратных фаз. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Екатеринбург. 2009. 397с.
416. *Макарова Е.Д., Белинская Ф.А.* К вопросу о строении и ионообменных свойствах гидроокиси титана. // В кн.: *Ионный обмен и ионометрия.* Л.: Изд-во ЛГУ. 1976. Вып. 1. С. 3-43.
417. *Хазин Л.Г.* Двуокись титана. Л.: Химия, 1970. 176 с.
418. *Горощенко Я.Г.* Химия титана. Киев: Наук. думка. Ч. 1, 1970. 415 с; Ч. 2, 1972. 287 с.
419. *Wajima T., Umata Y., Narita S., Sugawara K.* Adsorption behavior of fluoride ions using a titanium hydroxide-derived adsorbent // *Desalination.* 2009. V. 249. № 1. P. 323-330/ ([doi: 10.1016/j.desal.2009.06.038](https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.038))
420. *Kobayakawa K., Murakami Y., Sato Y.* Visible-light active N-doped TiO<sub>2</sub> prepared by heating of titanium hydroxide and urea // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2005. V. 170. № 2. P. 177-179 ([doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.07.010](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.07.010))
421. *Reverchon E., Caputo G., Corraera S., Cesti P.* Synthesis of titanium hydroxide nanoparticles in supercritical carbon dioxide on the pilot scale // *The Journal of Supercritical Fluids.* 2003. V. 26. № 3. P. 253-261. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00163-8](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00163-8)
422. *Егоров Ю.В.* Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат 1975, 275 с.
423. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М.: Мир, 1974. Т. 2, 775 с.
424. *El-Akkad T.M.* Effect of thermal dehydration on surface characteristics of titania gel. // *Thermochim. Acta.* 1980. V. 37. No 3. P. 269-277.
425. *Лебедев В.А.* Методы повышения фотокаталитической активности TiO<sub>2</sub> и нанокompозитов на его основе. Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук. Москва. 2016. 123 с.

426. *Kolen'ko Y.V., Burukhin A.A., Churagulov B.R. Oleynikov N.N.* Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders from aqueous TiOSO<sub>4</sub> solutions under hydrothermal conditions // *Materials Letters*. 2003. V. 57. №. 5-6. P. 1124-1129. (doi: 10.1016/S0167-577X(02)00943-6)
427. *Maksimov V. D., Shaporev A. S., Ivanov V. K. et al.* Hydrothermal synthesis of nanocrystalline anatase from aqueous solutions of titanyl sulfate for photocatalytic applications // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2009. V. 43. №. 5. P. 713. (doi: 10.1134/S0040579509050169)
428. *Sugimoto T., Zhou X., Muramatsu A.* Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel-sol method. 1. Solution chemistry of Ti(OH)<sub>n</sub><sup>(4-n)+</sup> complexes // *J. Colloid Interf. Sci.* 2002. V. 252. № 2. P. 339–346 (doi: 10.1006/jcis.2002.8454)
429. *Osborn E. F.* Subsolidus Reactions in Oxide Systems in the Presence of Water at High Pressures // *J. Am. Ceram. Soc.* 1953. V. 36 №5. 147-151. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1953.tb12855.x)
430. *Dachille F., Roy R.* A new high pressure form of titanium dioxide (abstr.) // *Armer. Ceram. Soc. Bwll.* 1962. V.41. P. 225.
431. *Simons P.Y, Dachille F.* The structure of TiO<sub>2</sub>II, a high pressure phase of TiO<sub>2</sub> // *Acta Crystallogr.* 1962. V. 23 (Pt. 2). P. 334-335.
432. *Bendelianny N. A., Popova S.V., Vereschagin L.F.* A new modification of titanium dioxide stable at high pressure // *Geokhimiya*. 1966. V. 5. P. 499-502 (Transl. *Geochem. Internal.* 1966, 387-3901.
433. *McQueen R.G., Jamieson J.C. Marsh S.P.* Shock wave compression and X-ray studies of titanium dioxide. // *Science*. 1967. V. 155(3768). P. 1401-1404. (doi: 10.1126/science.155.3768.1401)
434. *Carli P.S, Linde R.K.* Residual effects of shock waves in rutile (abstr). // *Meteorit. Soc., 30th Ann Meet., Mofett Field, Calif, October, 1967.*
435. *Vahldiek F.W.* Phase transitions of titanium dioxide under various pressures // *J. Less Common Metals*. 1966. V. 11. P. 99-110.
436. *White W.B., Dachille F., Roy R.* High pressure high temperature polymorphism of the oxides of lead –I // *Am.er. Ceram. Soc.* 1961. V. 44. P. 170-175.
437. *Azzaria L., Dachille F* High pressure polymorphism of manganous fluoride // *J. Phys. Chem.* 1061. V. 65. P. 889 890.
438. *Dachille F., Simons P.Y, Roy R.* Pressure-temperature studies of anatase, brookite, rutile and TiO<sub>2</sub>-II // *Am. Mineralogist*.1968. V. 53. P. 1929-1938.
439. *Хаконов А.И., Конторович С.И., Щукин Е.Д.* Термическое изучение процессов старения «титановых кислот» в маточном растворе // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1974. Т. 10. № 11. С. 2095–2096.
440. *Денисова Т.А., Максимова Л.Г., Поляков Е.В., Журавлев Н.А., Ковязина С.А., Леонидова О.Н., Хабибулин Д.Ф., Юрьева Э.И.* Синтез и физико-химические свойства метатитановой кислоты // *Журнал неорганической химии*. 2006. Т. 51. № 5. С. 757-766.
441. *Chemseddine A., Moritz T.* Nanostructuring titania: control over nanocrystal structure, size, shape, and organization. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, 2, 235-245.

442. Zhang S., Peng L.-M., Chen Q., Du G.H., Dawson G., Zhou W.Z. Formation mechanism of  $H_2Ti_3O_7$  nanotubes // Phys. Rev. letters 2003. V.91. № 25. P. 256103.
443. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975.
444. Мусеев Г.К., Ватолин Н.А., Маришук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997, 230 с.
445. Термические константы веществ. Справочник в 10 выпусках (Вып. VII) / под ред. Акад. В.П. Глушко. М.: 1974.
446. Hishman M.W., Benson S.W. Thermochemistry of inorganic solids. 7. Empirical relations among enthalpies of formation of halides // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 5. P. 5998-6009. (doi: 10.1021/j100297a033)
447. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик в сб. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Novosibirsk: «Наука». 1987. 108-128.
448. Резницкий Л.А., Филиппова С.Е. Энтальпии кристаллизации аморфного диоксида циркония и его тверды растворов с  $M_2O_3$  (M-Y, Sc, Pr, Nd, Eu, Tb, Yb) // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. №9. С. 1841-1844.;
449. Резницкий Л.А. Химическая связь и превращения окислов. М.: Изд-во МГУ. 1978. с. 168.
450. Мионов С.Г., Резниченко В.А. Проблемы металлургии титана: Сборник статей. 1967. М.: «Наука» 215 p.
451. Brace W.F., Walsh J.B. Some direct measurements of the surface energy of quartz and orthoclase // The American Mineralogist. 1962. V. 47. P. 1111-1122.
452. Terwilliger C.D., Chiang Y. Measurements of excess enthalpy in ultrafine-grained titanium dioxide // J. of the Amer. Ceram. Society. 1995. V. 78. P. 2045-2055.
453. Gribb A.A., Banfield J.F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline  $TiO_2$  // American Mineralogist. 1997. V. 82. P. 717-728.
454. Barnard A.S., Zapol P., Curtiss L.A. Modeling the morphology and phase stability of  $TiO_2$  nanocrystals in water. // J. Chem. Theory Comput. 2005. V. 1. P. 107-116.
455. Hoang V.V. The glass transition and thermodynamics of liquid and amorphous  $TiO_2$  nanoparticles // Nanotechnology. 2008. V. 19. № 10. P. 105706.
456. Самсонов В.М., Базулев А.Н., Сдобников Н.Ю. О линейной формуле Русанова для поверхностного натяжения малых объектов // Доклады Академии наук. 2003. Т. 389. № 2. С. 211-213.
457. NIST-JANAF Thermochemical Tables. <http://kinetics.nist.gov/janaf/>
458. Ranade M.R., Navrotsky A., Zhang H.Z., Banfield J.F., Elder S.H., Zaban A. Borse P.H., Kulkarni S.K., Doran G.S., Witfield H.J. Energetic of nanocrystalline  $TiO_2$  // PNAS. 2002. V. 99. № 2. P. 6476-6481.
459. Rao C. N. R. Kinetics and thermodynamics of the crystal structure transformation of spectroscopically pure anatase to rutile // Can. J. Chem. 1961. V. 39. P. 498-500.

460. *Mitsuhashi T., Kleppa O.J.* Transformation enthalpies of the TiO<sub>2</sub> polymorphs // J. Am. Ceram. Soc. 1979. V. 62. № 7-8. P. 356–357.
461. *Navrotsky A., Kleppa O.J.* Enthalpy of the anatase-rutile transformation // J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. № 11. P. 626.
462. *Margrave J.L., Kybett B.D.* Tech.Rep. №.AFMO-TR-65. 1965. P. 123.
463. *Robie R.A., Waldum D.R.* Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298.15°K(25.0°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperature // U.S. Geol. Surv. Bull. V. 1968. 1259. 256 p.
464. *Cammarata R.C., Sieradzki K.* Surface and interface stresses // Annu. Rev. Mater. Sci. 1994. V. 24. P. 215-234.
465. *Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А.* Образования титаната алюминия в композициях с высоким уровнем пространственного и структурного сопряжения компонентов // Журн. общей химии. 1994. Т. 64. № 4. С. 554.
466. *Wang C., Ying J.* Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals // Chem. Mater. 1999. Vol. 11. № 19. P. 3113–3120.
467. *Kumar K.* Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites // Scr. Metall. Mater. 1995. Vol. 32. № 6. P. 873–877.
468. *Rohrera J., Vojvodicb A., Rubertob C., Hyldgaard P.* Coarse-grained model for growth of  $\alpha$ - and  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on TiC and TiN(111): thin alumina films from density-functional calculations // Journal of Physics: Conference Series. 2008. V. 100. P. 082010. (doi: 10.1088/1742-6596/100/8/082010)
469. *Souza Santos P., Souza Santos H., Toledo S.P.* Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies // Materials Research. 2000. V. 3. № 4. P. 104-114, 2000
470. *Данчевская М.Н., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П., Зуй А.И.* Об особенностях превращений механически активированного гидрагиллита в условиях термопаровой обработки // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 1997. Т. 38. №1. С. 21-25.
471. *Данчевская М.Н., Овчинникова О.Г., Ивакин Ю.Д., Муравьева Г.П.* Структурные превращения в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O // Журнал физической химии. 2000. Т.74. №8. С. 1391-1396.
472. *Chen R., Li Y., Zhao Y., Li S., Xiang R., Xu N., Liu F.* Effect of inorganic acid on the phase transformation of alumina // Journal of Alloys and Compounds 2017. V. 699 P. 170-175 (10.1016/j.jallcom.2016.12.390)
473. *Lee J., Jeon H., Oh D. G., Szanyi J., Kwak J. H.* Morphology-dependent phase transformation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 500. P. 58-60 (doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.040)
474. *Busca G.* The surface of transitional aluminas: A critical review // Catal. Today. 2014. V. 226. P. 2–13. (10.1016/j.cattod.2013.08.003)
475. *Trueba M., Trasatti S.P.*  $\gamma$ -alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. № 17. P 3393–3403. (doi: 10.1002/ejic.200500348)

476. *Lamouri S., Hamidouche M., Bouaouadja N., Belhouchet H., Garnier V., Fantozzi G., Trelkat J.F.* Control of the  $\gamma$ -alumina to  $\alpha$ -alumina phase transformation for an optimized alumina densification // *Boletin de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2017. V. 56. P. 47–54. (doi: 10.1016/j.bsecv.2016.10.001)
477. *Wefers K., Misra C.* Oxides and hydroxides of aluminium // *Alcoa Technical Paper №19*. Aluminium Company of America Pittsburgh. PA. 1987.
478. *Hirayama T.* High-temperature characteristics of transition  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder with ultrafine spherical particles // *J. Am. Ceram. Soc.* 1987. V. 70. № 6. P. C-122–C-124. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1987.tb05666.x)
479. *Karouia F., Boudalleg M., Digne M., Alphonse P.* The impact of nanocrystallite size and shape on phase transformation: Application to the boehmite/alumina transformation // *Advanced Powder Technology*. 2016. V. 27. № 4. P. 1814-1820. (doi: 10.1016/j.appt.2016.06.014)
480. *Chen C.L., Arakawa K., Lee J.-G., Mori H.* Electron-irradiation-induced phase transformation in alumina // *Scr. Mater.* 2010. V. 63. № 10. P. 1013 (doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.07.028)
481. *Adachi S., Ishimaru M., Sina Y., McHargue C.J., Sickafus K.E., Alves E.* Corundum-to-spinel structural phase transformation in alumina // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2015. V. 358. P. 136–141 (doi: 10.1016/j.nimb.2015.06.005)
482. *Zuzjaková S., Zeman P., Kos S.* Non-isothermal kinetics of phase transformations in magnetron sputtered alumina films with metastable structure // *Thermochimica Acta*. 2013. V. 572. P. 85–93 (doi: 10.1016/j.tca.2013.09.019)
483. Минералы (справочник) Том II. Вып.2. Простые окислы. / под ред. акад. Чухрова Ф.В., Бронштедт-Куплетской Э.М. М.: Наука. 1965. 514 с.
484. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып.1. Л.: Наука. 1965. 546 с.
485. *Murin I.V., Smirnov V.M., Vorinkov G.P., Semenov V.G., Povarov V.G., Sinel'nikov B.M.* Structural-chemical transformations of  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  upon transport reduction // *Solid State Ionic*. 2000. V. 133. P. 203-210.
486. *Zhang Z., Zhou S., Chen Z.* Preparation and morphology of single crystal  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nano- particles by combustion chemical deposition // *Procedia Engineering*. 2012. V. 27. P. 1284-1291. (doi: 10.1016/j.proeng.2011.12.583)
487. *Калинина А.М.* О полиморфизме и ходе термического превращения окиси алюминия // *Журн. неорганической химии*. 1959. Т. 4. С. 1261-1269.
488. *Рубинштейн А.М., Словецкая К.И., Акимов В.М. и др.* Полиморфизм и каталитические свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 1960. № 1. С. 31-37.
489. *Sasvari K., Zalai A.* The crystal structure and thermal decomposition of alumina hydrates as regarded from the point of view of lattice geometry // *Acta geol. Hungary*. 1957. Vol. 4. P. 415-465.
490. *Дзисько В.А., Иванова А.С.* Основные методы получения активного оксида алюминия // *Изв. СО АН СССР. Сер. Хим.* 1985. Т. 15. № 5. С. 110-119.

491. *Криворучко О.П., Буянов Р.А., Федотов М.А., Плясова М.Н.* О механизме формирования байерита и псевдобемита // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23, № 7. С. 1796-1803.
492. *Шкрабина Р.А., Мороз Э.М., Левицкий Э.А.* Полиморфные превращения окисей и гидроокисей алюминия // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1293-1299.
493. *Yanagida H., Yamaguchi G.* Thermal effect on the lattices of g- and h-aluminium oxide // Bull. Chem. Soc. Japan. 1964. V. 37. № 8. P. 1229-1230.
494. *Lippens B.C., De Boer J.H.* Study of phase transformations during calcinations of aluminium hydroxides by selected area electron diffraction // Acta Crystallogr. 1964. V. 17. P. 1312-1321.
495. *Saalfeld H.* Structure phases of dehydrated gibbsite // Reactivity of solid. ed. De Boer J.H. N-Y: Elsevier Publ. Co. 1961. P. 310-316.
496. *Рябов Н.А., Кожина И.И., Козлов И.Л.* Влияние условий получения окиси алюминия на ее полиморфные превращения // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15, № 3. С. 602-606.
497. *Sharma P.K., Jilavi M.H., Bugard D., Nass R., Schmidt H.* Hydrothermal synthesis of nanosize  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from seeded aluminum hydroxide // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. V.81. №10. P.2732-2734.
498. *Shirai T., Watanabe H., Fuji M., Takahashi M.* Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders// Annual report of the ceramics research laboratory Nagoya Institute of technology. 2009. V. 9. P. 23-31 ([http://www.crl.nitech.ac.jp/ar/2009/2331\\_crl\\_ar2009\\_review.pdf](http://www.crl.nitech.ac.jp/ar/2009/2331_crl_ar2009_review.pdf))
499. *Hou H., Xie Y., Yang Q., Guo Q., Tan C.* Preparation and characterization of  $\gamma$ -AlOOH nanotubes and nanorods // Nanotechnology. 2005. V.16. №6. P. 741-745. (doi: 10.1088/0957-4484/16/6/019)
500. *Yi C., Zhiyuan L., Yi L., Xing H.* Hydrothermal synthesis of aluminum oxy-hydroxide nanorod and nanotube arrays // Electrochimica Acta. 2013. V. 93. P. 241-247. (doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.113)
501. *Mikkola P., Ylha P., Levanen E., Rosenholm J.B.* Effect of impurities on dispersion properties of alpha-alumina powder // Ceram. International. 2004. V.30. pp. 291-299.
502. *Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А., Малыгин А.А.* Особенности твердофазной химической реакции образования муллита в наноразмерной пленочной композиции // ДАН. 1997. Т. 357, № 2. С. 203-205.
503. *Saito Y., Takei T., Hayashi S., Yasumori A., Okada K.* Effect of Amorphous and Crystalline SiO<sub>2</sub> Additives on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-to- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase Transitions // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V.81. №8. P. 2197-2200.
504. *Torkar K., Krischner H.* Untersuchungen über Aluminiumhydroxyde und-oxyde, 6. Mitt.: Das Zustandsdiagramm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O // Monatshefte für Chemie. 1960. V. 91. № 5. P. 764 - 773. (doi: 10.1007/BF00929548)
505. *Laubengayer A.W., Weiss R.S.* A hydrothermal study of equilibria in the system alumina-water // J. Amer. Chem. Soc. 1943 V.65. №2. P.247-250 (doi: 10.1021/ja01242a031)
506. *Erwin G., Osborn E.F.* The System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O // J. Geology. 1951. V. 59. № 4. P.381-394
507. *Kennedy G.C.* Phase relations in the system of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -; h<sub>2</sub> O at high temperatures and pressures // Amer. J.Sci. 1959. V.257. №8. P.563 (doi: 10.2475/ajs.257.8.563)

508. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лалин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып.3. Л.: Наука. 1972. 447 с.
509. *Buerger M.J.* Polymorphism and phase transformation // *Fortscher. Miner.* 1961. V.39. P.9-24.
510. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 359 с.
511. *Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я.* Образование наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при окислении алюминия водой при суб- и сверхкритических параметрах // *Сверхкритические флюиды: Теория и Практика.* 2010. Т. 5. № 1. С. 12-25.
512. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The iron oxides. Structure, properties, reactions occurrences and uses // *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.* 2003. Ch. 2.P. 11.
513. *Birch W.D., Pring A., Reller A.* Bernalite Fe(OH)<sub>3</sub>, a new mineral from Broken Hill, New South Wales: Description and structure. // *Am. Min.* 1993. V.78 P. 827-834
514. *Kim Do K., Mikhaylova M., Zhang Yu., Muhammed M.* Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles // *Chem. Mater.* 2003, V. 15, P. 1617-1627.
515. *Simpson A.W.* Some superparamagnetic properties of fine particles δ-FeOOH. // *J. Appl. Phys.* 1962. V.33. № 3. P. 1203-1205.
516. *Van Oosterhout G.W, Rooijmans C.J.M.* A new superstructure in gamma ferric oxide // *Nature.* 1958. V. 181. P. 44-45.
517. *Bechta S.V., Krushinov E.V., Almjashv V.I., Vitol S.A., Mezentseva L.P., Petrov Yu.B., Lopukh D.B., Khabensky V.B., Barrachin M., Hellmann S., Froment K., Fischer M., Tromm W., Bottomley D., Defoort F., Gusarov V.V.* Phase diagram of the ZrO<sub>2</sub>-FeO system // *J. Nucl. Mater.* 2006. V 348. № 1-2. P. 114-121.
518. *Jones T.S., Kimura Sh., Muan A.* Phase relations in the system FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> // *J. Am. Ceram. Soc.* 1967. V. 50. № 3. P. 137-142.
519. *Petrov Yu.B., Udalov Yu.P., Slovak J., Morozov Yu.G.* Liquid immiscibility phenomena in melts of the ZrO<sub>2</sub>-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // *Glass Phys. Chem.* 2002. V. 28. № 3. P. 139-146.  
(doi: 10.1023/A:1016043117024)
520. *Стрелов К.К.* Структура и свойства огнеупоров. М.: Металлургия. 1972. 215 с.
521. *Jacyna-Onyszkiewicz I, Grunwald-Wyspianska M, Kaczmarek W.A.* IR studies of the phase transformation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> double right arrow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by magnetomechanical activation // *Journal de Physique IV.* 1997. 07 (C1). P. C1-615-C1-616. (doi: 10.1051/jp4:19971255)
522. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5083.html>
523. *Shafer M.W., Roy R., Anorg Z.* Verbindungsbildung und phasengleichgewicht in den systemen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O und Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O // *Allg. Chem.* 1954. V. 276. № 5-6. P. 275-288.  
(doi: 10.1002/zaac.19542760508)
524. *Laubengayer A.W., McCune H.W.* New crystalline phases in the system chromium(III) oxide - water // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. № 9. P. 2362-2364. (doi: 10.1021/ja01129a054)
525. *Федоров П.И.* <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/5083.html>

526. *Ocana M.* Nanosized Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrate spherical particles prepared by the urea method. // J. European Ceram. Soc. 2001. V. 21. P. 931-939.
527. *Li T., Brook R. J., Derby B.* Fabrication of reaction-bonded Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics // J. European Ceram. Soc. 1999. V. 19. P. 1651-1664.
528. *He N., Li H., Ji L., Liu X., Zhou H., Chen J.* Reusable chromium oxide coating with lubricating behavior from 25 to 1000 °C due to a self-assembled mesh-like surface structure // Surface and Coatings Technology Volume 321, 15 July 2017, Pages 300-308 (doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.12.082)
529. *Wang S., Cao J., Li X., Li D.* Facile fabrication of chromium oxide micro/nanospheres and enhanced ethanol gas sensing performances // Materials Letters. 2017. V. 188. P. 228-231 (doi: 10.1016/j.matlet.2016.11.004)
530. *Канцеровая М.Р., Грабовая Н.В., Колотилов С.В., Орлик С.Н.* Влияние размера и морфологии наночастиц оксида хрома (III) на их каталитические свойства в реакции глубокого окисления метана // Теоретическая и экспериментальная химия. 2009. Т. 45. № 6. С. 353-357.
531. *Zhao Q., Yang D., Shi P., Jiang M., Li B., Saxén H., Zevenhovenc R.* A cleaner method for preparation of chromium oxide from chromite // Process Safety and Environmental Protection. 2017. V. 105. P. 91-100 (doi: 10.1016/j.psep.2016.09.017)
532. *Lima M.D., Bonadimann R., de Andrade M.J., Toniolo J.C., Bergmann C.P.* Nanocrystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and amorphous CrO<sub>3</sub> produced by solution combustion synthesis. // J. European Ceram. Soc. 2006. V. 26. P. 1213-1220.
533. *Андреевский П.А.* Наностекла и аморфнонанокристаллические материалы: некоторые новые подходы // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 1. С. 44.
534. *Tsuzuki T., McCormick P. G.* Synthesis of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by mechanochemical processing. // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 2795-2801.
535. *Колоницкий П.Д., Суходолов Н.Г.* Микроволновый синтез оксида хрома // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия. 2015. Т. 2. № 1. С. 93-97.
536. *Kawabata A., Yoshinaka M., Hirota K., Yamaguchi O.* Hot isostatic pressing and characterization of sol-gel-derived chromium(III) oxide // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. P. 2271-2273.
537. *Liang S.T., Zhang H.L., Luo M.T., Luo K.J., Li P., Xu H.B., Zhang Y.* Colour performance investigation of a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> green pigment prepared via the thermal decomposition of CrOOH // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 4367-4373.
538. *Ziemniak S.E.* Solubility behavior and phase stability of transition metal oxides in alkaline hydrothermal environments // LM-00KO35. May 18 2000.
539. *Ziemniak S.E., Jones M. E., Combs K.E.S.* Solubility and phase behavior of Cr(III) oxides in alkaline media at elevated temperatures // J Solution Chem. 1998. V. 27. № 1 P. 33-66
540. *Schmidt R.L.* Thermodynamic properties and environmental chemistry of chromium: Richland Washington, Pacific Northwest Laboratories. 1984. Report PNL-4881



541. *Ball J.W., Nordstrom D.K.* Critical evaluation and selection of standard state thermodynamic properties for chromium metal and its aqueous ions, hydrolysis species, oxides, and hydroxides // *J. Chem. Eng. Data* 1998, 43, 895-918
542. *Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovskiy I.L.* Handbook of Thermodynamic Data. Natl. Tech. Information Service 1974, PB-226 722.
543. *Latimer W.M.* The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solution, 2nd edition. 1952. New Jersey. Prentice Hall. USA.
544. *Bhandage G.T., Tareen J.A.K., Basavalingu B.* Gibbs free energy and enthalpy of formation of MOOH (M  $\equiv$  Sc, Cr, Y) phases from hydrothermal studies of  $M_2O_3-H_2O$  systems // *Journal of the Less Common Metals*. 1989. V. 154. № 2. P. 355-360. (doi: 10.1016/0022-5088(89)90219-1)
545. *Patnaik P* Handbook of inorganic chemicals. 2002. McGraw-Hill, New York.
546. *Mah A. D.* Heats of formation of chromium oxide and cadmium oxide from combustion calorimetry // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. 76. 3363-3365.
547. *Anderson C.T.* The heat capacities of chromium, chromic oxide, chromous chloride and chromic chloride at low temperatures // *J. Am. Chem. Soc.* 1937. V. 59. № 3. P. 488-491. (doi: 10.1021/ja01282a019)
548. *Sun J., Stirner T. Matthews A.* Structure and surface energy of low-index surfaces of stoichiometric  $\alpha-Al_2O_3$  and  $\alpha-Cr_2O_3$  // *Surface & Coatings Technology*. 2006. V. 201. P. 4205-4208. (10.1016/j.surfcoat.2006.08.061)
549. *Lawrencaen P.J., Parker S.C.* Computer simulation studies of perfect and defective surfaces in  $Cr_2O_3$  // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988. V. 71. № 8. P. 389-C-391.
550. *Rehbein C., Harrison N. M., Wander A.* Structure of the  $\alpha-Cr_2O_3$  .0001. surface: An ab initio total-energy study // *Physical review B*. 1996. V. 54. (doi: 0163-1829/96/54~19/14066~5)
551. *Pei Z., Zhang Y.* A novel method to prepare  $Cr_2O_3$  nanoparticles // *Materials Letters*. 2008. V. 62. P. 504-506.
552. *Суворов С.А., Мигаль В.П., Гусаров В.В.* Изменение состава и структуры материалов системы  $La_{1-x}Ca_xCrO_3-YO_{1.5}$  при термообработке на воздухе // *Журн. прикл. химии*. 1989. Т. 62. № 12. С. 2649-2653.
553. *Choi H. C., Ahn H., Jung Y. M., Lee M. K., Shin H. J., Kim S. B., Sung Y.* Characterization of the structures of size-selected  $TiO_2$  nanoparticles using x-ray absorption spectroscopy // *Appl. Spectrosc.* 2004. V. 58. № 5. P. 598-602.
554. *Ding X.-Z., Liu X.-H.* Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders // *J. Mater. Res.* 1998. V. 13. №. 9. P. 2556-2559. (doi: 10.1557/JMR.1998.0356)
555. *Davar F., Hassankhani A., Loghman-Estarki M.R.* Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method // *Ceramics International*. 2013. V. 39. № 3. P. 2933-2941. (doi: 10.1016/j.ceramint.2012.09.067)

556. Zenga Y., Lee S.W., Dinga C.X. Plasma spray coatings in different nanosize alumina // Mater. Lett. 2002. V. 57. № 2. P. 495-501. (doi: 10.1016/S0167-577X(02)00818-2)
557. Dell'Agli G., Mascolo G. Hydrothermal synthesis of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid solutions at low temperature // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 2. P. 139-145. (doi: 10.1016/S0955-2219(99)00151-X)
558. Jang J.-W., Kim H.-K., Lee D.-Y. The effect of tetravalent dopants on the unit cell volume of 2Y-TZP and 8Y-SZ // Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 1160-1163. (doi: 10.1016/j.matlet.2003.08.038)
559. Feighery A.J., Irvine J.T.S., Zheng C. Phase relations at 1500°C in the ternary system  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$ - $TiO_2$  // J. Solid State Chem. 2001. V. 160 P. 302-306. (doi: 10.1006/jssc.2001.9201)
560. Fabregas I.O., Craievich A.F., Fantini M.C.A., Millen R.P., Temperini M.L.A., Lamas D.G. Tetragonal-cubic phase boundary in nanocrystalline  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid solutions synthesized by gel-combustion // J. of Alloys and Compounds. 2011. V. 509. P. 5177-5182. (doi: 10.1016/j.jallcom.2011.01.213)
561. Reyes-Rojas A., Esparza-Ponce H., De la Torre S.D., Torres-Moye E. Compressive strain-dependent bending strength property of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  (1.5 mol%  $Y_2O_3$ ) composites performance by HIP // Materials Chemistry and Physics. 2009. V. 114. P.756-762. (doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.10.044)
562. Fagg D.P., Frade J.R., Mogensen M., Irvine J.T.S. Effects of firing schedule on solubility limits and transport properties of  $ZrO_2$ - $TiO_2$ - $Y_2O_3$  fluorites // J. of Solid State Chem. 2007. V. 180. № 8. P.2371-2376. (doi: 10.1016/j.jssc.2007.06.016)
563. Kim D.-J. Lattice parameters, ionic conductivities, and solubility limits in fluorite-structure  $MO_2$  oxide [ $M = Hf^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}$ ] solid solutions // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 8. 1415-1421. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1989.tb07663.x)
564. Комлев А.А., Велижанинов Е.Ф. Глицин-нитратный синтез нанопорошков на основе нестехиометрических магний-алюминиевой шпинели // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 9. P. 1373-1380. (doi: 10.1134/S1070427213090059)
565. Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Муттова И.Я., Гусаров В.В. Смешанные нанокристаллы на основе диоксида циркония в системе  $ZrO_2$ - $In_2O_3$  // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 10. С. 1178-1181.
566. Томкович М.В., Андриевская Е.Р., Гусаров В.В. Образование в гидротермальных условиях и особенности строения наночастиц на основе системы  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$  // Наносистемы: физика, химия, математика. 2011. Т. 2. № 2. С. 6-14.
567. Li S., Izui H., Okano M., Zhang W., Watanabe T. Microstructure and mechanical properties of  $ZrO_2$ ( $Y_2O_3$ )- $Al_2O_3$  nanocomposites prepared by spark plasma sintering // Particuology. 2012. V. 10. № 3. P. 345-351. (doi: 10.1016/j.partic.2011.05.002)
568. Ye Y., Li J., Zhou H., Chen J. Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized  $ZrO_2/Al_2O_3$  nanocomposite ceramics // Ceramics International. 2008. V. 34. № 8. P. 1797-1803. (doi: 10.1016/j.ceramint.2007.06.005)
569. Muccillo E.N.S., Rocha R.A., Muccillo R. Preparation of  $Gd_2O_3$ -doped  $ZrO_2$  by polymeric precursor techniques // Materials letters. 2002. V. 53. № 4-5. P. 353-358. (doi: 10.1016/S0167-577X(01)00506-7)

570. Zhang H., Lu H., Zhu Y., Li F., Duan R., Zhang M., Wang X. Preparations and characterizations of new mesoporous ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> spherical powder // Powder Technology. 2012. V. 227. P. 9-16. (doi: 10.1016/j.powtec.2012.02.007)
571. Yudin V.E., Otaigbe J.U., Svetlichnyi V.M., Korytkova E.N., Almjashveva O.V., Gusarov V.V. Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on the rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites // Express Polymer Letters. 2008. V. 2. № 7. P. 485–493. (doi: 10.3144/expresspolymlett.2008.58)
572. Альмяшева О.В., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В., Власов Е.А. Термостабильный катализатор окисления водорода на основе нанокompозита ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т.3. № 6. С. 75-82.
573. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 78-82.
574. Liao J., Zhou D., Yang B., Liu R., Zhang Q. Sol-gel preparation and photoluminescence properties of tetragonal ZrO<sub>2</sub>:Y<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> nanophosphors // Optical Materials. 2012. V. 35. № 2. P. 274–279. (doi: 10.1016/j.optmat.2012.08.016)
575. Rivera T., Sosa R., Azorín J., Zarate J., Ceja A. Synthesis and luminescent characterization of sol-gel derived zirconia–alumina // Radiation Measurements. 2010. V. 45. № 3-6. P. 465-467. (doi: 10.1016/j.radmeas.2010.01.046)
576. Almjashveva O.V., Garabadzhiu A.V., Kozina Yu.V., Litvinchuk L.F., Dobritsa V.P. Biological effect of zirconium dioxide-based nanoparticles // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2017. V. 8. № 3. P. 391-396. (doi: 10.17586/2220-8054-2017-8-3-391-396)
577. Спивак Н.Я., Носенко Н.Д., Жолобак Н.М., Щербаков А.Б., Резников А.Г., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Нанокристаллический диоксид церия повышает функциональную активность репродуктивной системы стареющих самцов крыс // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 72–77.
578. Фан Фу-канг, Кузнецов А.К., Келер Е.К. Фазовые соотношения в системе Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Часть II Твердые растворы) // Известия Академии наук СССР. Сер. Химическая. 1964. № 4. С. 601-610.
579. Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia-oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1971. Т.8. №2. P. 161- - 180.
580. Skaggs S.R. Zirconia-yttria system above 2000 // U.S.A.E.C. 1972. Report № SC-RR-720031. Sandia Laboratories. Albuquerque. New Mexico. pp. 1-119.
581. Горелов В.П., Пальгуев С.Ф. Проверка модели кислородных вакансий для твердых растворов в системе ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O // Неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 1. С. 181.
582. Noguchi T., Mizuno M., Yamada T. Discussion on the phase diagram of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-partially stabilized zirconia and interpretation of the structures // Bull. Chem. Soc. Jpn., 1970. V. 43. № 8. P. 2614-2616.
583. Pascual C., Duran P. Subsolidus Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Am. Ceram. Soc. 1983. V. 66. № 1. P. 23-27. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb09961.x)

584. *Ruh R., Mazdiyasi K. S., Valentine P. G., Bielstein H.O.* Phase relations in the system  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  at low  $Y_2O_3$  contents // *J. Am. Ceram. Soc.* 1984. V. 67. № 9. P. C190-C192.  
(doi: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb19618.x)
585. *Suto H., Sakuma T., Yoshikawa N.* Discussion on the phase diagram of  $Y_2O_3$ -partially stabilized zirconia and Interpretation of the structures // *Trans. Jpn. Inst. Met.* 1987. V. 28. № 8. P. 623-630.  
(doi: 10.2320/matertrans1960.28.623)
586. *Yoshikawa N., Suto H.* Phase diagram and microstructures of yttria partially stabilized zirconia // *Nippon Kinzoku Gakkaishi.* 1986. V. 50. № 12. P. 1101-1108. (doi: 10.2320/jinstmet1952.50.12\_1101)
587. *Дегтярев С.А., Воронин Г.Ф.* Решение некорректных задач термодинамики фазовых равновесий I. Система  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  // *Журнал физической химии.* Т. 61. № 3. С. 617-622.
588. *Du Y., Jin Z. P., Huang P.Y.* Phase equilibria in the quasiternary system  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $MgO$  // *Chin. J. Met. Sci. Technol.* 1990. V.6. № 1. P. 13-20.
589. *Du Y., Jin Z. P., Huang P.Y.* Thermodynamic assessment of the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  system // *J. Am. Ceram. Soc.* V. 74. № 7. P. 1569-1577.
590. *Suzuki Y.* Phase transition temperature of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid solutions (2.4-6 mol%  $Y_2O_3$ ) // *Solid State Ionics.* 1997. V. 95. № 3-4. P. 227-230. (doi: 10.1016/S0167-2738(96)00606-6)
591. *Steele D., Fender B. E. F.* The structure of cubic  $ZrO_2:YO_{1.5}$  solid solutions by neutron scattering // *J. Phys. C.* 1974. V. 7. № 1. P. 1-11.
592. *Duwez P. S., Jr. Brown F. H., Odell F.* The zirconia-yttria system // *J. Electrochem. Soc.* 1951. V. 98. № 9. 356-362.
593. *Srivastava K. K., Patil R. N., Choudhary C. B., Gokhale K. V. G. K., Subbarao E. C.* Revised phase diagram of the system  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$  // *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 1974. V. 73. № 5. P. 85-91.
594. *Stubican V.S., Hink R.C., Ray S.P.* Phase equilibria and ordering in the system  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 1978. V. 61. № 1-2. P. 17-21.
595. *Stubican V. S., Hellmann J.R.* // *Adv. Ceram.* 1981. № 3. P. 25-36.
596. *Stubican V.S., Hellmann J.R., Ray S.P.* Defects and ordering in zirconia crystalline solutions // *Mater. Sci. Monogr.* 1982. 10 [React. Solids, V. 1] 257-261.
597. *Альмяшева О.В., Смирнов А.В., Федоров Б.А., Томкович М.В., Гусаров В.В.* Особенности строения наночастиц переменного состава с флюоритоподобной структурой на основе систем  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ , сформированных в гидротермальных условиях // *Журнал общей химии.* 2014. Т. 84. № 5. С. 710-716.
598. *Смирнов А.В., Федоров Б.А., Томкович М.В., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Наночастицы со строением типа «ядро-оболочка», формирующиеся в системе  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$ - $H_2O$  в гидротермальных условиях // *Доклады академии наук.* 2014. Т. 456. № 2. С. 171-172.
599. *Katz G.* X-Ray diffraction powder pattern of metastable cubic  $ZrO_2$  // *J. Am. Ceram. Soc.* V. 54. № 10. P. 531.

600. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. A32. P. 751-767.
601. *Морозова Л.В., Тихонов П.А., Глушкова В.Б.* Фазовые соотношения в системе  $ZrO_2$ - $In_2O_3$ . Синтез и физико-химические свойства твердых растворов // *Доклады академии наук.* 1983. Т. 273. № 1. С. 140-144.
602. *Морозова Л.В., Попов В.П., Тихонов П.А., Глушкова В.Б.* // *Журнал прикладной химии.* 1986. Т. 59. № 11. С. 2454-2457.
603. *Sasaki K., Bohac P., Gauckler L.J.* Phase Equilibria in the System  $ZrO_2$ - $InO_{1.5}$  // *J. of Amer. Ceram. Society.* 1993. V. 76. № 3. P. 689-698.
604. *Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я., Гусаров В.В.* Смешанные нанокристаллы на основе диоксида циркония в системе  $ZrO_2$ - $In_2O_3$  // *Неорганические материалы.* 2006. Т. 42. № 10. С. 1072-1076.
605. *Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я., Лаврушина С.С., Гусаров В.В.* Кинетика образования нанокристаллов в системе  $ZrO_2$ - $In_2O_3$ - $H_2O$  в гидротермальных условиях // *Физика и химия стекла.* 2005. Т. 31, №2. С. 318-319.
606. *Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я., Лаврушина С.С., Мурзина С.С., Гусаров В.В.* Гидротермальный синтез нанокристаллов на основе  $ZrO_2$  в системе  $ZrO_2$ - $In_2O_3$  // *Журн. неорганической химии.* 2004. Т. 49. № 11. С. 1657-1651.
607. *Hu-min C., Li-jun W., Ji-ming M., Zhi-yiang Z., Li-min Q.* The effects of pH and alkaline earth ions on the formation of nanosized zirconia phases under hydrothermal condition // *J. Europ. Ceram. Soc.* 1999. № 19. P. 1675-1681.
608. *Yokota O., Yashima M., Kahikana M., Shmofuki A., Yoshimira M.* Synthesis of metastable tetragonal ( $t'$ )  $ZrO_2$ -12 mol%  $YO_{1.5}$  by the organic polymerized complex method // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V.82. №5. P 1333-1335.
609. *Ohvichi N., Kamioka K., Ueda K., Matsui K., Ohagai M.* Phase transformation of zirconia ceramics by annealing in hot water (part 2) // *J. Ceram. Soc. of Japan.* 1999. V. 107. № 9. P. 820-826.
610. *Štefanić G., Štefanić I.I., Musić S., Ivanda M.* Structural and microstructural changes in the zirconium–indium mixed oxide system during the thermal treatment // *Journal of Molecular Structure.* 2011. V. 993. № 1-3. P. 277-286.
611. *Ringuedé A., Mourot P., Alvarez Lugano C., Badot J-C., Cassir M.* Elaboration, characterisation and electrical properties of  $ZrO_2$ - $In_2O_3$  compounds with different compositions for intermediate temperature SOFC // *Journal of New Materials for Electrochemical Systems.* 2006. V. 9. P. 201-208.
612. *Hohnke D.K.* Ionic conductivity of  $Zr_{1-x}In_{2x}O_{2-x}$  // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 1980. V. 41. № 7. P. 777-784.
613. *Rouanet A., Foex M., Hebd C.R.* // *Seances Acad. Sci., Ser. C,* 19968. V. 267. № 15. P. 873-876.
614. *Rouanet A.* Zirconium diosid –lanthanide oxide systems close to the melting point // *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 1971. V. 8. №2. P. 161-180.

615. *Zinkevich M., Wang Ch., Morales F.M., R'uhle M., Aldinger F.* Phase equilibria in the  $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}$  system at 1400–1700 °C // *Journal of Alloys and Compounds*. 2005. V. 398. P. 261-268.  
(doi: 10.1016/j.jallcom.2005.02.022)
616. *Uehara T., Koto K., Kanamaru F., Horiuchi H.* Stability and antiphase domain structure of the pyrochlore solid solution in the  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  system // *Solid State Ionics*. 1987. V. 23. № 1-2. P. 137-143.  
(doi: 10.1016/0167-2738(87)90093-2)
617. *Perez Y., Jorba M.*  $\text{ZrO}_2\text{-rare earth oxides}$  systems // *Ann. Chim. (Paris)*. 1962. V.7. № 7-8. P. 479-511.
618. *Lefevre J.* Some Structural Modifications in Fluorite Type Phases in Systems. Based on Zirconia and Hafnium Oxide // *Ann. Chim. (Paris)*. 1963. V. 8. № 1-2. P. 117-149.
619. *Yokokawa H., Sakai N., Kawada T., Dokiya M.* Phase diagram calculations for  $\text{ZrO}_2$  based ceramics: thermodynamic regularities in zirconate formation and solubilities of transition metal oxides. // *Sci. Technol. Zirconia V [Int. Conf.]*. Melbourne, Australia, August 16-21, 1992. Edited by S. P. S. Badwal, pp. 59-68
620. *Bannister M. J., Hannink R. H. J.* Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Pennsylvania, 1993.
621. *Foex M., Traverse J.P.* *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 1966. V. 3. № 4. 429-453.
622. <http://resource.npl.co.uk/mtdata/gdzro.htm>
623. *Saunders N., Miodownik A.P.* CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. – Pergamon. 1998. 479 p.
624. *Кауфман Л., Бернштейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. Пер. с англ. А.Л. Удовского, Г.И. Хохловой, Д.Б. Чернова / Под ред. И.Л. Аптекаря, А.Я. Шиняева. М.: Мир, 1972. 326 с.
625. *Guinier A., Fournet G.* Small-angle scattering of X-rays. New-York: Wiley, 1955. 268 p.
626. *Abbas H. A., Hamad F.F., Mohamad A.K., Hanafi Z.M., Kilo M.* Structural properties of zirconia doped with some oxides // *Diffusion Fundamentals*. 2008. V. 8. 7.1-7.8.
627. *Wanga J., Nakamura A., Takedaa M.* Structural properties of the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  system  $x\text{GdO}_{1.5-(1-x)}\text{ZrO}_2$  with  $0.18 \leq x \leq 0.62$  // *Solid State Ionics*. 2003. V. 164. P. 185-191. (doi: 10.1016/j.ssi.2003.09.003)
628. *Grover V., Tyagi A.K.* Phase relation studies in the  $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  system // *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. V. 177. P. 4197-4204. (doi: 10.1016/j.jssc.2004.07.052)
629. *Shafer M. W., Roy R.* Rare-earth polymorphism and phase equilibria in rare-earth oxide-water systems // *J. Am. Ceram. Soc.* 1959. V.42. № 11. P. 563-570. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1959.tb13574.x)
630. *Mohamed I., Tareen J A K, Kuty T R N.* Hydrothermal phase equilibria in  $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  and  $\text{Tm}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  systems // *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*. 1984. V. 93. № 5. P. 785–793.
631. *Динь Ван так, Миттова В.О., Альмяшева О.В., Миттова И.Я.* Синтез и магнитные свойства нанокристаллов  $\text{Y}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_3 - \delta$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) // *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47. № 10. С. 1251-1156.

632. *Cheng Z., Cui Y., Yang H.* Effect of lanthanum ions on magnetic properties of  $Y_3Fe_5O_{12}$  nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* 2009. V. 11. № 5. P. 1185-1192.
633. *В. С. Урусов.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука. 1977. 251 с.
634. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть I. 3-е изд., испр. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1976. 584 с. (т. V).
635. *Брусенцова Т.Н., Кузнецов В.Д., Никифоров В.Н.* Синтез и исследование наночастиц ферритов для магнитной гипертермии // *Медицинская физика.* 2005. № 3. С.58-68.
636. *Amiri S., Shokrollahi H.* The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science// *Mater. Sci. Eng. C Mater.* 2013. V. 33. №1. P. 1-8. (doi: 10.1016/j.msec.2012.09.003)
637. *Kumbhar V.S., Jagadale A.D., Shinde N.M., Lokhande C.D.* Chemical synthesis of spinel cobalt ferrite ( $CoFe_2O_4$ ) nano-flakes for supercapacitor application // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 259. P. 39-43. (doi: 10.1016/j.apsusc.2012.06.034)
638. *Chu X., Jiang D., Zheng C.* Ethanol gas sensor based on  $CoFe_2O_4$  nano-crystallines prepared by hydrothermal method // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2006. V. 120. № 1. P. 177-181. (doi: 10.1016/j.snb.2006.02.008)
639. *Munjala S., Kharea N., Nehateb C., Koul V.* Water dispersible  $CoFe_2O_4$  nanoparticles with improved colloidal stability for biomedical applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2016. V. 404. P. 166–169. (doi: 10.1016/j.jmmm.2015.12.017)
640. *Wang G., Ma Y., Mu J., Zhang Z., Zhang X., Zhang L., Che H., Bai Y. Hou J., Xie H.* Monodisperse polyvinylpyrrolidone-coated  $CoFe_2O_4$  nanoparticles: Synthesis, characterization and cytotoxicity study // *Applied Surface Science.* 2016. V. 365. P.114–119. (doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.031)
641. *Joshi H.M., Lin Y.P., Aslam M., Prasad P.V., Schultz-Sikma E.A., Edelman R., Meade T., Dravid V.P.* Effects of shape and size of cobalt ferrite nanostructures on their MRI contrast and thermal activation // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. P.17761-17767. (doi: 10.1021/jp905776g)
642. *Verde E.L., Landi G.T., Gomes J.A., Sous M.H., Bakuzis A.F.* Magnetic hyperthermia investigation of cobalt ferrite nanoparticles: Comparison between experiment, linear response theory, and dynamic hysteresis simulations // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. P. 123902. (doi: 10.1063/1.4729271)
643. *Park B.J., Choi K.H., Nam K.C., Ali A., Min J.E., Son H., Uhm H.S., Kim H.J., Jung J.S., Choi E.H.* Photodynamic anticancer activities of multifunctional cobalt ferrite nanoparticles in various cancer cells // *J. Biomed. Nanotechnol.* 2015. V. 11. P. 226-235. (doi: 10.1166/jbn.2015.2031)
644. *Kefeni K.K., Msagati T.A.M., Mamba B.B.* Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device // *Materials Science and Engineering: B.* 2017. 215. P. 37-55 (doi: 10.1016/j.mseb.2016.11.002)
645. *Jia H., Liu W., Zhang Z., Chen F., Li Y., Liu J., Nie Y.* Monodomain  $MgCuZn$  ferrite with equivalent permeability and permittivity for broad frequency band applications // *Ceramics International.* 2017. V. 43. № 8. P. 5974-5978. (doi: 10.1016/j.ceramint.2017.01.129 )

646. *Ahmad T., Lone I.H., Ansari S.G., Ahmed J., Ahamad T., Alshehri S.M.* Multifunctional properties and applications of yttrium ferrite nanoparticles prepared by citrate precursor route // *Materials & Design*. 2017. V. 126. P. 331-338. (doi: doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.034)
647. *Anantharaman A., Priya S.G. H, Vinosha P.A., George M.* Structural, optical and photocatalytic activity of cerium titanium ferrite // *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. 2017. V. 143. P. 71-83 (doi: 10.1016/j.ijleo.2017.06.059)
648. *Washburn C., Brown D., Cabacungan J., Venkataraman J., Kurinec S.K.* Application of magnetic ferrite electrodeposition and copper chemical mechanical planarization for on-chip analog circuitry // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2005. V. 869. P. D2.3.1.-D2.3.6.(doi: 10.1557/PROC-869-D2.3)
649. *Chu X., Jiang D., Zheng C.* The gas-sensing properties of thick film sensors based on nano-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by hydrothermal method // *Materials Science and Engineering: B*. 2006. V. 129. № 1-3. P. 150-153 (doi: 10.1016/j.mseb.2006.01.006)
650. *Sandu I., Presmanes L., Alphonse P., Tailhades P.* Nanostructured cobalt manganese ferrite thin films for gas sensor application // *Thin Solid Films*. 2006. V. 495. № 1-2. P. 130-133. (doi: 10.1016/j.tsf.2005.08.318)
651. *Komarneni S., Tsuji M., Wada Y., Tamaura Y.* Nanophase ferrites for CO<sub>2</sub> greenhouse gas decomposition // *J.Mater.Chem*. 1997. V. 7. № 12. P. 2339-2340.
652. *Кнурова М.В., Миттова И.Я., Перов Н.С., Альмяшева О.В., Нгуен А.Т., Миттова В.О., Самсонова В.В., Вирютина Е.Л.* Влияние степени допирования на размер и магнитные свойства нанокристаллов La<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>, синтезированных золь-гель методом // *Журнал неорганической химии*. 2017. Т. 62, № 3. С. 275-282. (doi: 10.1134/S0036023617030081)
653. *Нгуен Ань Тьен, Солодухин Д.О., Демидова С.Ю., Альмяшева О.В., Миттова И.Я.* Золь-гель формирование и свойства нанокристаллов твердых растворов Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> // *Журн. неорган. химии*. 2014. Т. 59. № 2. С. 166-171. (doi: 10.1134/S0036023614020156)
654. *Динь Ван Так, Миттова В.О., Альмяшева О. В., Миттова И.Я.* Синтез, структура и магнитные свойства нанокристаллического Y<sub>3-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (0 ≤ x ≤ 0.6) // *Неорганические материалы*. 2012. Т. 48. № 1. С. 81-86. (doi: 10.1134/S0020168512010050)
655. *Нгуен Ань Тьен, Миттова И. Я., Альмяшева О.В.* Влияние условий синтеза на размер и морфологию частиц ортоферрита иттрия, полученного из водных растворов // *Журн. прикл. химии*. 2009. Т. 82. № 11. С. 1766–1769 (doi: 10.1134/S1070427209110020)
656. *Нгуен Ань Тьен, Альмяшева О.В., Миттова И. Я., Стогней О.В., Солдатенко С.А.* Синтез и магнитные свойства нанокристаллов YFeO<sub>3</sub> // *Неорганические материалы*. 2009. Т. 45. № 11. С. 1392–1397 (doi: 10.1134/S0020168509110211)
657. *Нгуен Ань Тьен, Миттова И.Я., Альмяшева О.В., Кириллова С.А., Гусаров В.В.* Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана // *Физика и химия стекла*. 2008. Т. 34. №6. С. 992-998.



658. *Kim Y.I., Kim D., Lee C.S.* Synthesis and characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method // *Phys. B Condens. Matter.* 2003. V. 337. P 42-51.  
(doi: 10.1016/S0921-4526(03)00322-3)
659. *Manova E., Kunev B., Paneva D., Mitov I., Petrov L., Estourns C., D'Orlans C., Rehspringer J.L., Kurmoo M.* Mechano-synthesis, characterization, and magnetic properties of nanoparticles of cobalt ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. №. 26. P.5689-5692. (doi: 10.1021/cm049189u)
660. *Lavela P., Tirado J.L.*  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  synthesized by sol-gel procedures for their use as anode materials for Li ion batteries // *J. Power Sources.* 2007. V. 172. № 1. P. 379-387.  
(doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.055)/
661. *Saffari J., Ghanbari D., Mir N., Khandan-Barani K.* Sonochemical synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and their application in magnetic polystyrene nanocomposites // *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. V. 20. P. 4119-4123.  
(doi: 10.1016/j.jiec.2014.01.010)
662. *Solanki N., Khatri H., Jotania R.B.* Influence of various surfactants on magnetic property of cobalt ferrite prepared by Co-precipitation technique // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1728. P. 020035-1–020035-4  
(doi: 10.1063/1.4946085)
663. *Ahmed M.A., Okasha N., Mansour S.F., El-dek S.I.* Bi-modal improvement of the physico-chemical characteristics of PEG and  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  subnanoferrite // *J. Alloys Compd.* 2010.V. 496. P. 345-350.  
(doi: 10.1016/j.jallcom.2010.02.009)
664. *Япрынец А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д.* Синтез оксигидроксида хрома (III) в условиях мощного ультразвукового воздействия // *Докл. Акад. наук.* 2012. Т. 446. №2. С. 172-174.
665. *Япрынец А.Д., Баранчиков А.Е., Губанова Н.Н., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д.* Синтез нанокристаллического  $\text{ZrO}_2$  с заданным фазовым составом и микроструктурой в условиях мощного ультразвукового воздействия // *Неорган. матер.* 2012. Т. 48, №5, С. 576–582.
666. *Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Копица Г.П., Григорьев С.В., Pranzas P.K.* Особенности мезоструктуры аморфных ксерогелей гидроксида железа (III), синтезированного в ультразвуковом поле // *Физика твердого тела.* 2010. Т.52. вып. 5. С. 917-922.
667. *Gubanova N.N., Baranchikov A.Ye., Kopitsa G.P., Almásy L., Angelov B., Yapyrintsev A.D., Rosta L., Ivanov V.K.* Combined SANS and SAXS study of the action of ultrasound on the structure of amorphous zirconia gels // *Ultrasonics Sonochemistry.* 2015. (doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.11.012)
668. *Komarneni S.* Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods // *Current Science.* 2003. V. 85. №. 12.
669. *Krishnaveni T., Rajini Kanth B., Seetha Rama Raju V., Murthy S.R.* Fabrication of multilayer chip inductors using Ni-Cu-Zn ferrites // *Journal of Alloys and Compounds.*2006. V. 414. № 1-2. P. 282-286.
670. *Bousquet-Berthelin C., Chaumont D., Stuerger D.* Flash microwave synthesis of trevorite nanoparticles // *Journal of Solid State Chemistry.* 2008. V. 181. № 3. P. 616-622.
671. *Lee J.H., Kim C.K., Katoh S., Murakami R.* Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders // *Journal of Alloys and Compounds* 2001. V. 325. № 1-2. P. 276-280.

672. *Verma S., Joy P.A., Kholam Y.B., Potdar H.S., Deshpande S.B.* Synthesis of nanosized  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  powders by microwave hydrothermal method // *Materials Letters*. 2004. V. 58. № 6. P. 1092-1095.
673. *Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Роль предзародышевых образований в управлении синтезом нанокристаллических порошков  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  // *Журнал Прикладной химии* 2016. V. 89, № 6, С. 689-695. (doi: 10.1134/S107042721606001X)
674. *Mendonça E.C., Tenório M.A., Mecena S.G., Zucolotto B., Silva L.S., Jesus C.B.R., Meneses C.T., Duque J.G.S.* Intrinsic dependence of the magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared via chemical methods with addition of chelating agents // *J.Magn.Magn. Mater.* 2015. V. 395. P.345-349. (doi: 10.1016/j.jmmm.2015.07.108)
675. *Mathew D.S., Juang R.-S.* An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions // *Chemical Engineering Journal*.2007. V. 129. № 1-3. P. 51-65. (doi: 10.1016/j.cej.2006.11.001)
676. *Kalpanadevi K., Sinduja C.R., Manimekalai R.* A facile thermal decomposition route to synthesise  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanostructures // *Mater Sci-Pol.* 2014. V. 32. № 1. P. 34-38 (doi: 10.2478/s13536-013-0153-1)
677. CRC Handbook of Chemistry and Physics. *W.M. Haynes.* (95 edition). Boca Raton: CRC Press. 2014. P. 4-60.
678. *Абиев Р.Ш., Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Изотова С.Г.* Способ получения нанопорошков феррита кобальта и микрореактор для его реализации. Патент на изобретение № RU 2625981 С1. Дата публикации: 20.07.2017 Бюл. № 20. Дата начала отсчета действия патента: 16.09.2016.
679. *Комлев А.А., Гусаров В.В.* Формирование нанопорошков нестехиометрической магний-железистой шпинели методом глицин-нитратного горения // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 12. С. 1346-1351.
680. *Комлев А.А., Илхан С.* Формирование наночастиц железо-магниевого шпинели при дегидратации соосажденных гидроксидов магния и железа // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012. Т. 3. № 4. С. 114-121.
681. *Ilhan S., Izotova S.G., Komlev A.A.* Synthesis and characterization of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by hydrothermal decomposition of co-precipitated magnesium and iron hydroxides // *Ceramics International*. 2015. V. 41. № 1. P. 577-585.
682. *Комлев А.А., Семенова А.С.* Магнитные характеристики  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ -содержащих нанопорошков, полученных гидротермальным методом // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012. Т. 3. № 6. С. 105-111.
683. *Комлев А.А.* Формирование шпинелеподобных структур в системах  $\text{Me}^*\text{O}-\text{Me}^{**}\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me}^*=\text{Mg},\text{Sr}$ ;  $\text{Me}^{**}=\text{Al},\text{Fe}$ ), строение и свойства материалов на их основе. диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.21, 02.00.04. Санкт-Петербургский государственный технологический институт. Санкт-Петербург, 2013
684. *Жерновой А.И., Комлев А.А., Дьяченко С.В.* Определение магнитных характеристик наночастиц  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , полученных глицин-нитратным синтезом // *Журнал технической физики*. 2016. Т. 86. № 2. С. 146-148.

685. *Комлев А.А., Панчук В.В., Семенов В.Г., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Влияние последовательности химических превращений на пространственную сегрегацию компонентов и образование периклазо-шпинельных нанопорошков в системе  $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. Вып. 12. С. 1930-1936.
686. *Huerta A., Calderon A., Yee-Madeira H., Umemoto M., Tsuchiya K.* Nanocomposites in the systems  $\text{Fe}_{1-x}\text{O-Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{MgO-MgFe}_2\text{O}_4$  Produced by Mechanical Alloying // MRS Online Proceedings Library Archive. 1999. V. 581. P. 253. (doi: 10.1557/PROC-581-253)
687. *Huerta A., Calderon H.A., Umemoto M.* Production and sintering of  $\text{MgO-MgFe}_2\text{O}_4$  powder ceramics by mechanical alloying // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials. 2000. V. 10. P. 631-636. (doi: 10.4028/www.scientific.net/JMNM.10.631)
688. *Khot V.M., Salunkhe A.B., Phadatare M.R., Pawar S.H.* Formation, microstructure and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  // Materials Chemistry and Physics. 2012. V. 132. P. 782-787. (doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.12.012)
689. *Thant A.A., Srimala S., Kaung P., Itoh M., Radzali O., Ahmad Fauzi M.N.* Low temperature synthesis of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  soft ferrite nanocrystallites // Journal of the Australian Ceramic Society. 2010. V. 46. № 1. P. 11-14.
690. *Köfestein R., Walther T., Hesse D., Ebbinghaus S.G.* Preparation and characterization of nanosized magnesium ferrite powders by a starch-gel process and corresponding ceramics // Journal of Materials Science. 2013. V. 48. № 19. P. 6509-6518. (doi: 10.1007/s10853-013-7447-x)
691. *Li F., Yang Q., Evans D.G., Duan X.* Synthesis of magnetic nanocomposite  $\text{MgO/MgFe}_2\text{O}_4$  from Mg-Fe layered double hydroxides precursors // Journal of Materials Science. 2005. V. 40. P. 1917-1922. (doi: 10.1007/s10853-005-1211-9)
692. *Rives V.* Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products // Materials Chemistry and Physics. 2002. Vol. 75. P. 19-25. (doi: 10.1016/S0254-0584(02)00024-X)
693. *Kovanda F., Jindová E., Doušová B., Koloušek D., Pleštil J., Sedláková Z.* Layered double hydroxides intercalated with organic anions and their application in preparation of LDH/polymer nanocomposites // Acta Geodyn. Geomater. 2009. V. 6. № 1 (153). P. 111-119. ([https://www.irsm.cas.cz/materialy/acta\\_content/2009\\_01/8\\_Kovanda.pdf](https://www.irsm.cas.cz/materialy/acta_content/2009_01/8_Kovanda.pdf))
694. *Gouveia D.X., Ferreira O.P., Souza Filho A.G., da Silva M.G., de Paiva J. A. C., Alves O.L., Mendes Filho J.* Probing the thermal decomposition process of layered double hydroxides through in situ  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer and in situ X-ray diffraction experiments // Journal of Materials Science 2007. V. 42. № 2. P. 534-538. (doi: 10.1007/s10853-006-1143-z)
695. *Shen S.T., Weng H.S.*, Comparative study of catalytic reduction of nitric oxide with carbon monoxide over the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$  (B = Mn, Fe, Co, Ni) // Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 2654-2661.
696. *Niu X.S., Li H.H., Liu G.G.* Preparation, characterization and photocatalytic properties of  $\text{REFeO}_3$  (RE = Sm, Eu, Gd) // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 232. № 1-2. P. 89-93; (doi: 10.1016/j.molcata.2005.01.022)

697. Wu L., Yu J.C., Zhang L.Z., Wang X.C., Li S.K. Selective self-propagating combustion synthesis of hexagonal and orthorhombic nanocrystalline yttrium iron oxide // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 10. P. 3666–3674. (doi: 10.1016/j.jssc.2004.06.020)
698. Yamanaka S., Maekawa T., Muta H., Matsuda T., Kobayashi S., Kurosaki K. Thermophysical properties of SrHfO<sub>3</sub> and SrRuO<sub>3</sub> // *Journal of Solid State Chemistry.* 2004. V. 177. № 10. P. 3484–3489. (doi: 10.1016/j.jssc.2004.05.039)
699. Gemmill W.R., Smith M.D., Loye H.-C. Synthesis and magnetic properties of the double perovskites Ln<sub>2</sub>NaRuO<sub>6</sub> (Ln=La, Pr, Nd) // *Journal of Solid State Chemistry.* 2004. V. 177. № 10. P. 3560–3567. (doi: 10.1016/j.jssc.2004.06.050)
700. Ju L.L., Chen Z.Y., Fang L., Dong W., Zheng F.G., Shen M.R. Sol–gel synthesis and photo-fenton-like catalytic activity of EuFeO<sub>3</sub> nanoparticles // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 3418–3424. (doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04522.x)
701. Li X., Tang C.J., Ai M., Dong L., Xu Z. Controllable synthesis of pure-phase rare-earth orthoferrites hollow spheres with a porous shell and their catalytic performance for the CO+NO reaction // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 4879–4889. (doi: 10.1021/cm101419w)
702. Grabowska E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties – A review // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2016. V. 186. P. 97–126 (doi: 10.1016/j.apcatb.2015.12.035)
703. Abdellahi M., Abhari A.S., Bahmanpour M. Preparation and characterization of orthoferrite PrFeO<sub>3</sub> nanoceramic // *Ceramics International.* 2016. V. 42. № 4. P. 4637–4641 (doi: 10.1016/j.ceramint.2015.12.027)
704. Mehmood S., Ali Z., Khan I., Ahmad I. Effects of cobalt substitution on the physical properties of the perovskite strontium ferrite // *Materials Chemistry and Physics.* 2017. V. 196. P. 222–228 (/10.1016/j.matchemphys.2017.04.065)
705. Ling Y., Niu J., Chen H., Ding Y., Ou X., Zhao L. Antimony doped barium strontium ferrite perovskites as novel cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells // *Journal of Alloys and Compounds.* 2016. V. 666. P. 23–29. (doi: 10.1016/j.jallcom.2016.01.122)
706. Tokunaga Y., Taguchi Y., Arima T., Tokura Y. Electric-field-induced generation and reversal of ferromagnetic moment in ferrites // *Nat. Phys.* 2012. V. 8. P. 838–844. (doi: 10.1038/nphys2405)
707. Zhao Z.Y., Wang X.M., Fan C., Tao W., Liu X.G., Ke W.P., Zhang F.B., Zhao X., Sun X.F. Magnetic phase transitions and magnetoelectric coupling of GdFeO<sub>3</sub> single crystals probed by low-temperature heat transport // *Phys. Rev.* 2011. B 83. P. 014414 (doi: 10.1103/PhysRevB.83.014414)
708. Acharya S., Mondal J., Ghosh S., Roy S.K., Chakrabarti P.K. Multiferroic behavior of lanthanum orthoferrite (LaFeO<sub>3</sub>) // *Mater. Lett.* 2010. V. 64. P. 415–418. (doi: 10.1016/j.matlet.2009.11.037);
709. Tokunaga Y., Furukawa N., Sakai H., Taguchi Y., Arima T., Tokura Y. Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite // *Nat. Mater.* 2009. V. 8. P. 558–562. (doi: 10.1038/nmat2469)
710. Zhou Z., Guo L., Yang H., Liu Q., Ye F. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of multiferroic rare-earth orthoferrites // *Journal of Alloys and Compounds* 2014. V. 583. P. 21–31. (doi: 10.1016/j.jallcom.2013.08.129)

711. Shang M., Zhang C., Zhang T., Yuan L., Ge L., Yuan H., Feng S. The multiferroic perovskite  $\text{YFeO}_3$  // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102. № 6. P. 062903. (doi: 10.1063/1.4791697)
712. Zhang C., Shang M., Liuc M., Zhangd T., Gea L., Yuana H., Fenga S. Multiferroicity in  $\text{SmFeO}_3$  synthesized by hydrothermal method // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 665. P. 152–157 (doi: 10.1016/j.jallcom.2016.01.042)
713. Downie L.J., Goff R.J., Kockelmann W., Forder S.D., Parker J.E., Morrison F.D., Lightfoot P. Structural, magnetic and electrical properties of the hexagonal ferrites  $\text{MFeO}_3$  (M=Y, Yb, In) // Journal of Solid State Chemistry. 2012. V. 190, P. 52-60. (doi: 10.1016/j.jssc)
714. Deka B., Ravi S., Perumal A., Pamu D. Effect of Mn doping on magnetic and dielectric properties of  $\text{YFeO}_3$  // Ceramics International. 2017. V. 43. № 1. Part B. P. 1323-1334 (doi: 10.1016/j.ceramint.2016.10.087)
715. Rai A., Thakur A.K. Effect of co-substitution on structural, optical, dielectric and magnetic behavior of  $\text{LaFeO}_3$  // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 695. P. 3579-3588. (doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.407)
716. Coutinho P.V., Cunha F., Barrozo P. Structural, vibrational and magnetic properties of the orthoferrites  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{YFeO}_3$ : A comparative study // Solid State Communications. 2017. V. 252. P. 59-63 (doi:10.1016/j.ssc.2017.01.019)
717. Wu A., Shen H., Xu J., Wang Z., Jiang L., Luo L., Yuan S., Cao S. Zhang H. Crystal growth and magnetic property of  $\text{YFeO}_3$  crystal // Bull. Mater.Sci. 2012. V. 35. № 2. P.259–63. (doi: 10.1007/s12034-012-0278-6)
718. Houa D., Fenga L., Zhanga J., Donga S., Zhoua D., Limb T.-T. Preparation, characterization and performance of a novel visible light responsive spherical activated carbon-supported and  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{YFeO}_3$ -doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst // J. Hazard Mater. 2012. V. 199-200. P.301-308. (doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.011)
719. Markova-Velichkova M., Lazarova T., Tumbalev V., Ivanov G., Naydenov A. Complete oxidation of hydrocarbons on  $\text{YFeO}_3$  and  $\text{LaFeO}_3$  catalysts // Chemical Engineering Journal. 2013. V. 231. P. 236-244. (doi: 10.1016/j.cej.2013.07.029)
720. Wang W., Li S., Wen Y., Gong M., Chen Y. Synthesis and Characterization of  $\text{TiO}_2/\text{YFeO}_3$  and Its Photocatalytic Oxidation of Gaseous Benzene // Acta Physico-Chimica Sinica. 2008. V. 24. № 10. P. 1761-1766. (doi: 10.1016/S1872-1508(08)60072-8)
721. Zhang Y., Yang J., Xu J., Gao Q., Hong Z. Controllable synthesis of hexagonal and orthorhombic  $\text{YFeO}_3$  and their visible-light photocatalytic activities // Mater Lett. 2012. V. 81. P. 1-4. (doi: 10.1016/j.matlet.2012.04.080)
722. Laudise R.A., Crockett J.H., Ballman A.A. The hydrothermal crystallization of yttrium iron garnet and yttrium gallium garnet and a part of the crystallization diagram  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{CO}_3$  // J. Phys. Chem. 1961, V. 65. № 2. P. 359-61. (doi: 10.1021/j100820a043)
723. Mathur S., Veith M., Rapalaviciute R., Shen H., Goya G.F., Martins Filho W.L., Berquo T.S. Molecule derived synthesis of nanocrystalline  $\text{YFeO}_3$  and investigations on its weak ferromagnetic behavior // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 10. P. 1906-1913. (doi: 10.1021/cm0311729)

724. *Maiti R., Basu S., Chakravorty D.* Synthesis of nanocrystalline  $\text{YFeO}_3$  and its magnetic properties // *J Magn Mater.* 2009. V. 321. № 19. P. 3274–7. (doi: 10.1016/j.jmmm.2009.05.061)
725. *Попков В.И., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Исследование возможностей управления структурой нанокристаллического ортоферрита иттрия при его получении из аморфных порошков // *Журнал прикладной химии.* 2014. Т. 87. № 10. С. 1416-1420
726. *Попков В.И., Альмяшева О.В., Шмидт М.П., Гусаров В.В.* Механизм образования нанокристаллического ортоферрита иттрия при термообработке соосажденных гидроксидов // *Журнал общей химии.* 2015. Т. 85. №6. С. 901-907.
727. *Chen X., Liang S.-J., Bi J.-H., Gao J., Wu L.* Self-propagating Combustion Synthesis of nanocrystalline yttrium iron oxide solid solution photocatalysts // *Chinese J. Inorg.Chem.* 2009. V. 25. № 11. P. 1922–1927.
728. *Popkov V.I., Almjashcheva O.V., Semenova A.C., Kellerman D.G., Nevedomskiy V., Gusarov V.V.* Magnetic properties of  $\text{YFeO}_3$  nanocrystals obtained by different soft-chemical methods // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics (JMSE).* 2017. (doi: 10.1007/s10854-017-6676-1)
729. *Попков В.И., Альмяшева О.В.* Формирование нанопорошков ортоферрита иттрия  $\text{YFeO}_3$  в условиях глицин-нитратного горения // *Журн. прикладной химии.* 2014. Т. 87. № 2. С. 185-189.
730. *Tang P., Sun H., Chen H., Cao F.* Hydrothermal processing-assisted synthesis of nanocrystalline  $\text{YFeO}_3$  and its visible-light photocatalytic activity // *Curr. Nanosci.* 2012. V. 8. № 1. P. 64-7. (doi: 10.2174/1573413711208010064)
731. *Racu A.V., Ursu D.H., Kuliukova O.V., Logofatu C., Leca A., Miclau M.* Direct low temperature hydrothermal synthesis of  $\text{YFeO}_3$  microcrystals // *Materials Letters.* 2015. V. 140. P. 107-110. (doi: 10.1016/j.matlet.2014.10.129)
732. *Гусаров В.В., Егоров Ф.К., Екимов С.П., Суворов С.А.* Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа // *Журн. физ. и химии.* 1987. Т.61, №6. С. 1652-1654.
733. *Чебраков Ю.В., Гусаров В.В.* Магнетохимический анализ фаз переменного состава в системе  $\text{AlO}_{1.5}$  -  $\text{MeO}_{1.5}$  (Me - Cr, Fe) // *Журн. прикл. химии.* 1988. Т. 61, № 7. С. 1694.
734. *Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Новичихин С.В., Матвеев В.В., Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А., Малыгин А.А., Соснов Е.А.* Иерархия строения и магнитные свойства наноструктуры оксидов железа // *Российские нанотехнологии.* 2006. Т. 1. № 1-2. С. 34-141.
735. *Левин Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М.* Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. 470 с.
736. *Белоус А. Г., Пащикова Е. В., Елианский В. А., Иваницкий В. П.* Влияние условий осаждения гидроксидов железа (III, II) на фазовый состав, морфологию частиц и свойства оксидов // *Неорган. материалы.* 2000. Т. 36. № 4. С. 431 – 439.
737. *Tugova E.A., Zvereva I.A.* Formation mechanism of  $\text{GdFeO}_3$  nanoparticles under the hydrothermal conditions // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics.* 2013. V. 4. № 6. P. 851-856.

738. *Christensen A.N., Hazell R.G.* Hydrothermal investigation of the systems  $Y_2O_3-H_2O-Na_2O$ ,  $Y_2O_3-D_2O-Na_2O$ ,  $Y_2O_3-H_2O$ , and  $Y_2O_3-H_2O-NH_3$ . The crystal structure of  $Y(OH)_3$  // *Acta Chem. Scand.* 1967. V. 21. P. 481-492.
739. *Christensen A.N., Hazell R.G.* The crystal structure of  $Ho_2(OH)_4CO_3$  // *Acta Chem. Scand.* 1984. V. 38(A). P. 157-161.
740. *Шестак Я.* Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ. М.: Мир. 1987. 456 с.
741. *Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я., Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е.* Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты / Отв. редакторы В.П. Орловский, Н.Н. Чудикова. М.: Наука. 1984. 235 с.
742. *Kozo N., Wakita H., Mochizuki A.* The synthesis of crystalline rare earth carbonates // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1973. V. 46. P. 152-156.
743. *Caro P., Lemaitre-Blasé M.* Hydroxycarbonates de terres rares  $Ln_2(CO_3)_x(OH)_{2(3-x)} \cdot nH_2O$  // *C.R. Acad. sci.* C. 1969. t. 269. P. 687-690.
744. *Krasilin A.A., Gusarov V.V.* Comparative energy modeling of multi-walled  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  and  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$  nanoscrolls growth // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. № 22. P. 12495-12502.
745. *Шарииков Ф. Ю., Корыткова Э. Н., Гусаров В. В.* Влияние термической предыстории компонентов на процесс гидратации и кристаллизацию нанотрубок  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  в гидротермальных условиях // *Физ. и хим. стекла.* 2007. Т. 33. № 5. С. 710-717.
746. *Чивилихин С. А., Попов И. Ю., Богданов М. С., Лесничий В. В., Гусаров В. В.* Гидродинамика скручивания наносвитка // *Изв. вузов. Физика.* 2009. № 11. С. 3-6.
747. *Чивилихин С. А., Попов И. Ю., Свитенков А. И., Чивилихин Д. С., Гусаров В. В.* Формирование и эволюция ансамбля наносвитков на основе соединений со слоистой структурой // *ДАН.* 2009. Т. 429. № 2. С. 185-186.
748. *Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В.* Динамика скручивания нанотрубок в вязкой жидкости // *ДАН.* 2007. Т. 412. № 2. С. 201-203.
749. *Андрианов К. А.* Кремнийорганические соединения. М.: Госхимиздат. 1955. 520 с.
750. *Чухров Ф. В.* Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Выпуск 1. М.: «Наука». 1974. 513 с.
751. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд. МГУ. 1967. 190 с.
752. *Balan E., Lazzeri M., Mauri F.* Infrared spectrum of hydrous minerals from first-principles calculations // *Psi-k newsletters.* 2006. № 75. P. 143-150.
753. *Войтылов В. В., Войтылов А. В., Корыткова Э. Н., Романов В. П., Ульянов С. В., Гусаров В. В.* Строение водных дисперсий нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  // *Журнал прикладной химии.* 2008. Т. 81. № 2. С. 218-222.

754. Гусаров В.В., Малков А.А., Ишутина Ж.Н., Малыгин А.А. Фазообразование в кремнийоксидной наноразмерной пленке на поверхности оксида алюминия // Письма в Журн. техн. физики. 1998. Т. 24, N 1. С. 3–8.
755. Brown F J., Duwez P. The Zirconia-Titania System // J. Amer. Ceram. Soc. 1954. V. 37. № 3. P. 129-132. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1954.tb14010.x)
756. Coughanour L.W., Roth R.S., DeProsse V.A. Phase equilibrium relations in the systems lime-titania and zirconia-titania // J. Res. Natl. Bur. Std. 1954. V. 52. № 1. P. 37-42. (doi: 10.6028/jres.052.007)
757. Cocco A., Torriano G. Reaction between the solid phase in the system  $ZrO_2-TiO_2$  // Ann. Chim. 1965. V. 55. P. 153.
758. Nogouchi T., Mizimo M. Phase changes in the  $ZrO_2-TiO_2$  system // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. V. 41. № 12. P. 2895. (doi: 10.1246/bcsj.41.2895)
759. Ono A. Solid solutions in the system  $ZrO_2-TiO_2$  // Mineralogical Journal. 1972. V. 6. P. 433-441. (doi: 10.2465/minerj1953.6.433)
760. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Маустер И.М., Горбунов О.С. Система  $TiO_2-ZrO_2$  // Журнал неорганической химии. 1980. Т. 25. С. 1379
761. McHale A., Roth R. Low-temperature phase relationships in the system  $ZrO_2-TiO_2$  // J. Amer. Ceram. Soc. 1986. V. 69. № 11 827-832. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07368.x)
762. Гусаров В.В., Семин Е.Г., Суворов С.А. О расчете термодинамических параметров твердых растворов на основе оксидов металлов // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 8. С. 1911–1914.
763. Wolfram G., Göbel H.E Existence range, structural and dielectric properties of  $Zr_xTi_ySn_zO_4$  ceramics ( $x+y+z=2$ ) // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. № 11. P. 1455-1463 (doi: 10.1016/0025-5408(81)90066-0)
764. Troitzsch, U., Christy, A.G., Ellis, D.J. The crystal structure of disordered  $(Zr,Ti)O_2$  solid solution including srilankite: evolution towards tetragonal  $ZrO_2$  with increasing Zr // Phys. Chem. Miner. 2005. V. 32. № 7. P. 504-514. (doi: 10.1007/s00269-005-0027-0)
765. Azough F., Wright A., Freer R. The microstructure and dielectric properties of  $Zr_5Ti_7O_{24}$  ceramics // J. Solid State Chem. 1994. V. 108. № 2. 284-290. (doi: 10.1006/jssc.1994.1044);
766. Azough F., Freer R., Wang C.-L., Lorimer G.W. The relationship between the microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. № 10. P. 2539-2549. (doi: 10.1007/BF00687279)
767. Wang C., Lee H., Azough F., Freer R. The microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics in the solid solution system  $ZrTiO_4-Zr_5Ti_7O_{24}$  // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. № 7. P. 1693–1701. (doi: 10.1023/A:1018563630617)
768. Zhang S.X., Li J.B., Cao J., Zhai H.Z., Zhang B. Effect of composition on sinterability, microstructure and microwave dielectric properties of  $Zr_xTi_{1-x}O_4$  ( $x=0.40-0.60$ ) ceramics // Mater. Sci. Lett. 2001. V. 20. № 15. P. 1409–1411. (doi: 10.1023/A:1011647611924)
769. von Wartenberg H., Gurr W. Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. III // Z. Anorg. Allg. Chem. 1931. V. 196. № 1. P. 374-383. (doi: 10.1002/zaac.19311960134)



770. Buesssem W., Schusterius C., Ungewiss A. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 1937. V. 18. №10. P. 433-443.
771. Sowman H.G., Andrews A.I. A Study of the phase relations of  $ZrO_2-TiO_2$  and  $ZrO_2-TiO_2-SiO_2$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 1951. V. 34. № 10. P. 298-301. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1951.tb13471.x)
772. Sugai T., Hasegawa S. Growth of zirconium titanate ( $ZrTiO_4$ ) single crystals from molten salts // *Yogyo Kyokai Shi (J. Ceram. Soc. Jpn)*. 1968. V. 76. [880]. P. 429-430.
773. Willgallis A., Seigmann E., Hettiarachi T. Srilankite, a new Zr-Ti-oxide mineral // *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* 1963. № 4. P. 151-157
774. Boysen H., Frey F., Vogt T. Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia // *Acta Crystallogr.* 1991. B47. P. 881-886. (doi: 10.1107/S010876819100856X)
775. Frey F., Boysen H., Vogt T. Neutron powder investigation of the monoclinic to tetragonal phase transformation in undoped zirconia // *Acta Crystallogr.* 1990. B46. P. 724-730. (doi: 10.1107/S0108768190007509)
776. Wilson G., Glasser F. Solid solution in the  $ZrO_2-SnO_2-TiO_2$  system // *Brit. Ceram. Trans. J.* 1989. V. 88. № 3. P. 69-74.
777. Bordet P., McHale A., Santoro A., Roth R. Powder neutron diffraction study of  $ZrTiO_4$ ,  $Zr_5Ti_7O_{24}$ , and  $FeNb_2O_6$  // *J. Solid State Chem.* 1986. V. 64. № 1. P. 30-46. (doi: 0.1016/0022-4596(86)90119-2)
778. Sham E., Aranda M.A.G., Farfan-Torres E.M., Gottifredi J.C., Martinez -Lara M., Bruque S. Zirconium titanate from sol-gel synthesis: thermal decomposition and quantitative phase analysis // *J. Solid State Chem.* 1998. V. 139. № 2. P. 225-232. (doi: 10.1006/jssc.1998.7833)
779. Bianco A., Gusmano G., Freer R., Smith P. Zirconium titanate microwave dielectrics prepared via polymeric precursor route // *J. Europ. Ceram. Soc.* 1999. V. 19. № 6-7. P. 959-963. (doi: 10.1016/S0955-2219(98)00353-7)
780. Troitzsch U., Christy A.G., Ellis D.J. Synthesis of ordered zirconium titanate  $(Zr,Ti)_2O_4$  from the oxides using fluxes // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. № 11. 2058-2063. (doi: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb06360.x)
781. Troitzsch U., Ellis D.J. The  $ZrO_2-TiO_2$  phase diagram // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. № 11. P. 4571-4577. (doi: 10.1007/s10853-005-1116-7)
782. Troitzsch U., Ellis D.J., Christy A.G. Patent Application № 2003906410 (2003).
783. Василевская А.К. Альмяшева О.В. Особенности фазообразования в системе  $ZrO_2-TiO_2$  в гидротермальных условиях // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2012. Т. № 4, С.75-81.
784. Kolen'ko Yu.V., Maximov V.D., Burukhin A.A. Muhanov V.A., Churagulov B.R. Synthesis of  $ZrO_2$  and  $TiO_2$  nanocrystalline powders hydrothermal process // *Matr. Sci. and Eng. C.* 2003. V. 23. № 6-8. P. 1033-1038. (doi: 10.1016/j.msec.2003.09.122)
785. Гусаров В.В., Альмяшева О.В., Власов Е.А., Онуфриенко С.В., Безлепкин В.В., Семашко С.Е., Ивков И.М., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Бешта С.В. Пассивный каталитический рекомбинатор

- водорода // Патент на изобретение 2360734. Дата приоритета 23.06.2008. Дата регистрации 10.07.2009.
786. *Власов Е.А., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В., Альмяшева О.В., Проскурина О.В., Спецов Е.А.* Способ получения каталитического покрытия для очистки газов // Патент на изобретение 2522561. Дата приоритета 26.10.2012. Дата регистрации 20.07.2014
787. *Альмяшева О.В., Постнов А.Ю.* Способ получения каталитического покрытия для очистки газов // Патент на изобретение Заявка № 2008113241/04(014352) Дата приоритета 26.03.2008. Дата регистрации 03.02.2009.
788. *Bartolomé J.F., Smirnov A., Kurland H.-D., Grabow J., Müller F.A.* New ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite fabricated from hybrid nanoparticles prepared by CO<sub>2</sub> laser Co-vaporization // Scientific Reports. 2016. Article number: 20589. (doi: 10.1038/srep20589)
789. *Tuan W.H., Chen R.Z., Wang T.C., Cheng C.H., Kuo P.S.* Mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites // J. Europ. Ceram. Soc. 2002. V. 22. № 16. P. 2827-2833. (doi: 10.1016/S0955-2219(02)00043-2)
790. *Daguano J.K.M.F., Santos C., Souza R.C., Balestra R.M., Strecker K., Elias C.N.* Properties of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite as a function of isothermal holding time // Int J. Refract. Met. Hard Mater. 2007. V. 25. № 5–6. P. 374-379. (doi: 10.1016/j.ijrmhm.2006.12.005)
791. *Grabis J., Steins I., Rasmene D., Krumina A., Berzins M.* Preparation and characterization of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulate nanocomposites produced by plasma technique // Proc. Estonian Acad. Sci. Eng. 2006. V. 12. № 4. P. 349–357.
792. *Malka I.E., Danelska A, Kimmel G.* The influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite formation – the comparison between sol-gel and microwave hydrothermal methods //Materialstoday: Proceedings. 2016. V.3. № 8. P. 2713-2714. (doi: 10.1016/j.matpr.2016.06.018)
793. *Renjo M.M., Ćurković L., Grilec K.* Erosion resistance of slip cast composite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics // Procedia Engineering. 2015. V. 100. P. 1133-1140 (doi: 10.1016/j.proeng.2015.01.476)
794. *Ульянова Т.М., Зуб Е.М., Крутько Н.П.* Рентгенографическое исследование фазовых переходов и взаимодействия компонентов в системе ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.2002. №7. С. 49-53.
795. *Zhi Liu, Kan Song, Bo Gao, Tian Tian, Haiou Yang, Xin Lin, Weidong Huang* Microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> directionally solidified eutectic ceramic prepared by laser 3D printing // J. Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. № 4. P. 320-325 (doi: 10.1016/j.jmst.2015.11.017)
796. *Gao L., Liu Q., Hong J.S., Miyamoto H., De La Torre S.D., Kakitsuji A., Liddell K., Thompson D.P.* Phase transformation in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> system // J. Materials Science. 1998. V. 33. № 6. P. 1399-1403. (doi: 10.1023/A:1004327104481)
797. *Gandhi A.S., Jayaram V.* Plastically deforming amorphous ZrO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Acta materialia. 2003. V. 51. P. 1641-1649. (doi: 10.1016/S1359-6454(02)00566-9)
798. *Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Влияние нанокристаллов ZrO<sub>2</sub> на стабилизацию аморфного состояния оксидов алюминия и кремния в системах ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. №2. С. 224-229

799. *Mondal A. Ram S.* Controlled phase transformations in Al<sup>3+</sup> stabilized ZrO<sub>2</sub> nanoparticles via forced hydrolysis of metal cations in water // *Materials Letter*. 2003. V. 57. P. 1696-1706. (doi: 10.1016/S0167-577X(02)01054-6)
800. *Ram S., Mondal A.* X-ray photoelectron spectroscopic studies of Al<sup>3+</sup> stabilized t-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* 2004. V. 221. P.237-247. (doi: 10.1016/S0169-4332(03)00883-3)
801. *Дудник Е.В., Шевченко А.В., Рубан А.К., Зайцева З.А., Лопато Л.М.* Влияние термической обработки на свойства нанокристаллического порошка состава 80 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 20 мас. % ZrO<sub>2</sub>(CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) // *Неорган. матер.* 2008. Т. 44. № 5. С. 586-591.
802. *Дудник Е.В., Шевченко А.В., Рубан А.К., Редько В.П., Лопато Л.М.* Влияние Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на свойства нанокристаллического порошка ZrO<sub>2</sub>, содержащего 3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Неорган. матер.* 2010. Т. 46. № 2. С. 212-216.
803. *Dudnik E.V., Shevchenko A.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M.* Low-temperature synthesis of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2008. V. 47. № 7-8. С. 379-383.
804. *Дудник Е.В., Шевченко А.В., Рубан А.К., Редько В.П., Лопато Л.М.* Синтез и свойства нанокристаллических порошков состава 90 мас.% ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,CeO<sub>2</sub>) – 10 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Неорган. матер.* 2008. Т. 44. № 4. С. 409-413.
805. *Дудник Е.В., Цукренко В.В., Шевченко А.В., Рубан А.К., Лопато Л.М.* Свойства нанокристаллических порошков системы ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47. № 10. С. 1217-1221.
806. *Lakiza S.M., Lopato L.M.* Physicochemical and structural investigation of materials: interaction in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 1250 and 1650°C // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. V. 39. № 7-8. P. 403-406.
807. *Shevchenko A.V., Dudnik E.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Vereschaka V.M., Lopato L.M.* Nanocrystalline powders based on ZrO<sub>2</sub> for biomedical application and power engineering // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2002. V. 41. № 11-12. P. 558-563.
808. *Бурдыкин Д.А., Артемкина И.М., Макаров Н.А.* Энергоэффективная технология конструкционной керамики на основе системы ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Успехи в химии и химической технологии*. 2013. Т. 27. № 5 (145). С. 102-106.
809. *Порозова С.Е., Кульметьева В.Б.* Влияние смены матрицы на процессы консолидации композиционных керамических материалов системы ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Материаловедение*. 2014. № 2. С. 46-51.
810. *Мальцева Н.В., Постнов А.Ю., Лаврищева С.А., Киришин А.И.* Блочные Al-Zr-Ce-катализаторы окисления водорода // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2015. № 32 (58). С. 28-33.
811. *Кучук И.С., Альмяшева О.В.* Структурные превращения в нанокompозите ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе термической обработки // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012.Т.3. № 3. С. 123-129.

812. *Трисветов А.А., Ишутина Ж.Н., Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А.* Совместное влияние компонентов на твердофазные химические реакции в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  // Журн. общей химии. 1997. Т. 67. № 11. С. 1795.
813. *Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А.* Образования титаната алюминия в композициях с высоким уровнем пространственного и структурного сопряжения компонентов // Журн. общей химии. 1994. Т. 64. № 4. С. 554.
814. *Смирнова Ж.Н., Гусаров В.В., Малков А.А., Фирсанова Т.В., Малыгин А.А., Суворов С.А.* Высокоскоростной синтез муллита // Журн. общей химии. 1995. Т. 65. № 2. С. 199.
815. *Смирнова Ж.Н., Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.С.* Стабилизация  $\gamma$ -формы оксида алюминия в системе  $\text{AlO}_{1.5}\text{-SiO}_2$  с различным уровнем пространственного сопряжения компонентов // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 12. С. 1950.
816. *Болдырев В.В.* Регулирование химических реакций в твердой фазе // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 3. С. 48.
817. *Продан Е.А.* Топохимия кристаллов. Минск: Наука и техника. 1990. 243 с.
818. *Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы // Доклады академии наук. 2009. Т. 424. №5. 641-643.
819. *Chatterjee M., Naskar M.K., Ganguli D.* Sol-emulsion-gel synthesis of alumina-zirconia composite microspheres // J of Sol-Gel Science and Technology. 2003. V. 28. № 2. P. 217-225. (doi: 10.1023/A:1026085217698)
820. *Liu S., Zhang L., An L., Fei W., Heinrich H.* Phase Transformation of Mechanically Milled Nano-Sized  $\gamma$ -Alumina // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. №9. P. 2559. (doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00457.x)
821. *Annuar N.H.R., Triwahyono S., Jalil A.A., Basar N., Abdullah T.A.T., Ahmad A.* Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  loading on the properties and cracking activity of  $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  // Applied Catalysis A: General. 2017. V. 541. P. 77-86. (doi: 10.1016/j.apcata.2017.05.006)
822. *Iglesia E., Barton D.G., Biscardia J.A., Ginesa M.J.L., Soled S.L.* Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases // Catalysis Today. 1997. V. 38. № 3. P. 339-360. (doi: 10.1016/S0920-5861(97)81503-7)
823. *Tao F., Yang S., Yang P., Shi Z., Zhou R* Effects of support property on the catalytic performance of  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CrO}_x$  for 1,2-dichloroethane oxidation // Journal of Rare Earths. 2016. V. 34. № 4. P. 381-389. (doi: 10.1016/S1002-0721(16)60037-6)
824. *Miao C., Hua W., Chen J. and Gao Z.* Studies on  $\text{SO}_2^{4-}$  promoted mixed oxide superacids // Catalysis Letters. 1996. V. 37. № 3-4. P. 187-191. (doi: 10.1007/BF00807752)
825. *Mahmoud H.R.* Highly dispersed  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  binary oxide nanomaterials as novel catalysts for ethanol conversion // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. V. 392. P. 216-222. (doi: 10.1016/j.molcata.2014.05.021)
826. *Annuar N.H.R., Jalil A.A., Triwahyono S., Fatah N.A.A., Teh L.P., Mamat C.R.* Cumene cracking over chromium oxide zirconia: Effect of chromium(VI) oxide precursors // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 475 P. 487-496. (doi: 10.1016/j.apcata.2014.02.005)

827. *Annuar N.H.R., Jalil A.A., Triwahyono S., Ramli Z.* Relating cumene hydrocracking activity to the acidic center of  $\text{CrO}_3\text{-ZrO}_2$  // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2013. V. 377. P. 162–172. (doi: 10.1016/j.molcata.2013.05.008)
828. *Sohn J.R., Ryu S.G.* Redox and catalytic behaviors of chromium oxide supported on zirconia // *Catalysis Letters*. 2001. V. 74. № 1-2. P. 105–110. (doi: 10.1023/A:101664323)
829. *Annuar N.H.R., Jalil A.A., Triwahyono S.* Chromium oxide zirconia solid acid catalyst for n-pentane isomerization // *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*. 2014. V. 10. № 4. P. 184-188. (doi: 10.11113/mjfas.v10n4.321)
830. *Ramesh Y., Thirumala Bai P., Hari Babu B., Lingaiah N., Rama Rao K.S., Sai Prasad P.S.* Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  catalysts: the influence of oxidizing agent on ethylene selectivity // *Appl Petrochem Res* 2014. V. 4. P. 247–252. (doi: 10.1007/s13203-014-0043-4)
831. *Deng S., Li H., Li S., Zhang Y.* Activity and characterization of modified  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  nanocomposite catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene with  $\text{CO}_2$ . // *J. Mol. Catal. A Chem*. 2007. V. 268. 169–175. (doi: 10.1016/j.molcata.2006.12.033)
832. *Malleswara Rao T.V., Deo G., Jehng J-M., Wachs I.E.* In situ UV-vis-NIR diffuse reflectance and Raman spectroscopy and catalytic activity studies of propane oxidative dehydrogenation over supported  $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$  catalysts // *Langmuir* 2004. V. 20. P. 7159-7165. (doi: 10.1021/la049590v CCC)
833. *Wu R., Xie P., Cheng Y., Yue Y., Gu S., Yang W., Miao C., Hua W., Gao Z.* Hydrothermally prepared  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  as a novel efficient catalyst for dehydrogenation of propane with  $\text{CO}_2$  // *Catalysis Communications*. 2013. V. 39. P. 20-23. (doi: 10.1016/j.catcom.2013.05.002)
834. *Cutrufello M.G., De Rossi S., Ferino I., Monaci R., Rombi E., Solinas V.* Preparation, characterisation and activity of chromia–zirconia catalysts for propane dehydrogenation // *Thermochimica Acta*. 2005. V. 434. № 1–2. P. 62–68 (doi: 10.1016/j.tca.2005.01.017)
835. *Wang S., Murata K., Hayakawa T., Hamakawa S., Suzuki K.* Oxidative dehydro-Isomerization of n-butane over anion-promoted  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  catalysts // *Energy Fuels*, 2001. V. 15. № 2. P. 384–388. (doi: 10.1021/ef000149w)
836. *Wang S., Murata K., Hayakawa T., Hamakawa S., Suzuki K.* Simultaneous dehydrogenation and isomerization of n-butane to isobutene over  $\text{Cr}/\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$  catalysts // *Catalysis Letters*. 2000. V. 66. P. 13–17. (doi: 10.1023/A:1019014615690)
837. *Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G., Sverdina S.V.* Phase diagram of the system:  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  // *Ceramics International*. 2001. V. 27. № 3. P. 247 – 250.
838. *Stefani G., Popovic S., Music S.* Influence of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on the stability of low temperature t- $\text{ZrO}_2$  // *Mater. Lett*. 1998. V. 36. № 5-6. P. 240-244. (doi: 10.1016/S0167-577X(98)00040-8)
839. *Смачная В.Ф.* // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1962. Т. 11. С. 191.
840. *Kantserova M.R., Grabovaya N.V., Kolotilov S.V., Orlik S.N.* Effect of size and morphology of chromium(III) oxide nanoparticles on their catalytic properties in deep oxidation of methane // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2009. V. 45. №. 6. P. 368-372. (doi: 10.1007/s11237-010-9108-3)

841. Duran C., Sato K., Hotta Y., Göçmez H., Watari K. Ball milling assisted hydrothermal synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanopowders // *Ceramics International*. 2015. V. 41. P. 5588–5593. (doi: 10.1016/j.ceramint.2014.12.138)
842. Chen K., Dong L., Yan Q., Chen Y. Dispersion of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported on metal oxides studied by Mössbauer spectroscopy and XRD // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. V. 93. № 12. P. 2203–2206. (doi: 10.1039/A700110J)
843. Okamoto Y., Kubota T., Ohto Y., Nasu S. Metal Oxide–Support Interactions in Fe/ZrO<sub>2</sub> Catalysts // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 35. P. 8462–8470. (doi: 10.1021/jp994122t)
844. Kuryliszyn-Kudelska I., Arciszewska M., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Stobinski L., Grabias A., Kopcewicz M., Paszkowicz W., Minikaev R., Domukhovski V., Nedelko N., Dobrowolski W. Influence of Fe doping on magnetic properties of ZrO<sub>2</sub> nanocrystals // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 632. P. 609–616. (doi: 10.1016/j.jallcom.2015.01.257)
845. de Souza A.O., Ivashita F.F., Biondo V., Paesano A. Jr., Mosca D.H. Structural and magnetic properties of iron doped ZrO<sub>2</sub> // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 680. P. 701–710. (doi: 10.1016/j.jallcom.2016.04.170)
846. Muan A. Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states // *Am. Jour. Sci.* 1958. V. 256. № 3. P.171–207. (doi: 10.2475/ajs.256.3.171)
847. Petrov Yu.B., Udalov Yu.P., Slovak J., Morozov Yu.G. Liquid immiscibility phenomena in melts of the ZrO<sub>2</sub>–FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // *Glass Physics and Chemistry*. 2002. V. 28. № 3. P. 139–146. (doi: 10.1023/A:1016043117024)
848. Jones T., Kimura S., Muan A. Phase Relations in the System FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> // *J. Am. Ceram. Soc.* 1967. V. 50. № 3. P.137–142. (doi: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb15063.x)
849. Popović S., Gržeta B., Czakó-Nagy I., Musić S. Structural properties of the system m-ZrO<sub>2</sub>–α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of Alloys and Compounds*. 1996. V. 241. № 1–2. P. 10–15. (doi: 10.1016/0925-8388(96)02218-9)
850. Beshta S.V., Krushinov E.V., Al'myashev V.I., Vitol' S.A., Mezentseva L.P., Petrov Yu.B., Lopukh D.B., Khabenskii V.B., Barrachin M., Hellmann S., Gusarov V.V. Phase relations in the ZrO<sub>2</sub>–FeO system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2006. V. 51. № 2. P. 325–331. (doi: 10.1134/S0036023606020227)
851. Bechta S.V., Krushinov E.V., Al'mjashev V.I., Vitol S.A., Mezentseva L.P., Petrov Yu.B., Lopukh D.B., Khabensky V.B., Barrachin M., Hellmann S., Froment K., Fischer M., Tromm W., Bottomley D., Defoort F., Gusarov V.V. Phase diagram of the ZrO<sub>2</sub>–FeO system // *Journal of Nuclear Materials*. 2006. V. 348. № 1–2. P. 114–121. (doi: 10.1016/j.jnucmat.2005.09.009)
852. Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Maximov Yu.V., Suzdalev I.P., Tsodikov M.V., Navio J.A., Hidalgo M.C., Colón G. Structural determination of the Fe-modified zirconium oxide // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2001. V. 470. № 1–2. P. 341–346. (doi: 10.1016/S0168-9002(01)01071-3)
853. Navío J.A., Hidalgo M.C., Colón G., Botta S.G., Litter M.I. Preparation and Physicochemical Properties of ZrO<sub>2</sub> and Fe/ZrO<sub>2</sub> Prepared by a Sol–Gel Technique // *Langmuir*. 2001. V. 17, № 1. P. 202–210. (doi: 10.1021/la000897d)

854. Ghigna P., Spinolo G., Anselmi-Tamburini U., Maglia F., Dapiaggi M., Spina G., Cianchi L. Fe-Doped Zirconium Oxide Produced by Self-Sustained High-Temperature Synthesis: Evidence for an Fe–Zr Direct Bond // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 2. P. 301–307. (doi: 10.1021/ja982335a)
855. Beck H.P., Kaliba C. On the solubility of Fe, Cr and Nb in ZrO<sub>2</sub> and its effect on thermal dilatation and polymorphic transition // *Materials Research Bulletin*. 1990. V. 25. № 9. P. 1161–1168. (doi: 10.1016/0025-5408(90)90146-S)
856. Davison S., Kershaw R., Dwight K., Wold A. Preparation and characterization of cubic ZrO<sub>2</sub> stabilized by Fe(III) and Fe(II) // *Journal of Solid State Chemistry*. 1988. V. 73. № 1. P. 47–51. (doi: 10.1016/0022-4596(88)90052-7)
857. Berry F.J., Loretto M.H., Smith M.R. Iron-zirconium oxides: An investigation of structural transformations by X-ray diffraction, electron diffraction, and iron-57 Mössbauer spectroscopy // *Journal of Solid State Chemistry*. 1989. V. 83. № 1. P. 91–99. (doi: 10.1016/0022-4596(89)90057-1)
858. Berry F.J., Jobsen S., Smith M.R. Iron-zirconium oxide catalysts for the hydrogenation of carbon monoxide: In situ studies by iron-57 Mössbauer spectroscopy // *Hyperfine Interactions*. 1989. V. 46. № 1. P. 607–611. (doi: 10.1007/BF02398249)
859. Inwang I.B., Chyad F., McColm I.J. Crystallisation of iron(III)-zirconia co-gels // *Journal of Materials Chemistry*. 1995. V. 5. № 8. P. 1209–1213. (doi: 10.1039/JM9950501209)
860. Štefanić G., Musić S., Popović S., Nomura K. A study of the ZrO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system by XRD, <sup>57</sup>Fe Mössbauer and vibrational spectroscopies // *Journal of Molecular Structure*. 1999. – V. 480–481. P. 627–631. doi: 10.1016/S0022-2860(98)00828-X
861. Štefanić G., Gržeta B., Musić S. Influence of oxygen on the thermal behavior of the ZrO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system // *Materials Chemistry and Physics*. 2000. V. 65, № 2. P. 216–221. (doi: 10.1016/S0254-0584(00)00250-9)
862. Štefanić G., Gržeta B., Nomura K., Trojko R., Musić S. The influence of thermal treatment on phase development in ZrO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and HfO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems // *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. V. 327, № 1–2. P. 151–160. (doi: 10.1016/S0925-8388(01)01401-3)
863. Jiang J.Z., Poulsen F.W., Mørup S. Structure and thermal stability of nanostructured iron-doped zirconia prepared by high-energy ball milling // *Journal of Materials Research*. 1999. V. 14. № 4. P. 1343–1352. (doi: 10.1557/JMR.1999.0183)
864. Cao W., Tan O.K., Zhu W., Jiang B., Gopal Reddy C.V. An amorphous-like  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–(1–*x*)ZrO<sub>2</sub> solid solution system for low temperature resistive-type oxygen sensing // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001. V. 77. № 1–2. P. 421–426. (doi: 10.1016/S0925-4005(01)00748-1)
865. Kiminami R.H.G. The monoclinic-tetragonal phase transformation of zirconia in the system ZrO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of Materials Science Letters*. 1990. V. 9. № 4. P. 373–374. (doi: 10.1007/BF00721001)
866. Суздалев И.П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах. М.: КРАСАНД, 2012. 480 с. ISBN 978–5–396–00416–0
867. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука. 1986. 208 с.

868. *Liu T., Zhou T., Yao Y., Zhang F., Liu L. Liu Y., Leng J.* Stimulus methods of multi-functional shape memory polymer nanocomposites: A review // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2017. V. 100. P. 20-30 (doi: 10.1016/j.compositesa.2017.04.022)
869. *Dufresne A.* Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2017. V. 29. P. 1-8 (doi: 10.1016/j.cocis.2017.01.004)
870. *Xiong S., Yin S., Kong Z., Zhang R., Gong M., Wu B., Chu J., Wang X* Organic/inorganic electrochromic nanocomposites with various interfacial interactions: A review // *Materials Science and Engineering: B*. 2017. V. 221. P. 41-53. (doi: 10.1016/j.mseb.2017.03.017)
871. *Poornima Vijayan P., Debora Puglia., Mariam Ali S.A.Al-Maadeed, Jose. M.Kenny. Sabu Thomas* Elastomer/thermoplastic modified epoxy nanocomposites: The hybrid effect of «micro» and «nano» scale // *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2017. V. 116. P. 1-29. (doi: 10.1016/j.mser.2017.03.001)
872. *Guo B., Tang Z., Zhang L.* Transport performance in novel elastomer nanocomposites: Mechanism, design and control // *Progress in Polymer Science*. 2016. V. 61. P. 29-66. (doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.06.001)
873. *Xanthos M.* Functional fillers for plastics. // Wiley-VCH, Weinheim. 2005.
874. *Юдин В.Е., Светличный В.М.* Влияние структуры и формы наночастиц наполнителя на физические свойства полиимидных композитов // *Российский химический журнал*. 2009. Т. LIII. № 4. С. 75-85.
875. *Olsons B.G., Decker J.J., Nazarenko S., Otaigbe J.U., Yudin V.E., Korytkova E.N., Gusarov V.V.* Aggregation of synthetic chrysotile nanotubes in the bulk and in solution probed by nitrogen adsorption and viscosity measurements // *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Т. 112. № 33. С. 12943-12950.
876. *Добровольская И.П., Юдин В.Е., Дроздова Н.Ф., Смирнова В.Е., Гофман И.В., Попова Е.Н., Бочек А.М., Забивалова Н.М., Плугарь И.В., Панарин Е.Ф.* Структура и свойства пленочных композитов на основе метилцеллюлозы, повияргола и наночастиц монтмориллонита // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2011. Т. 53. № 2. С. 256-262.
877. *Гофман И.В., Иванькова Е.М., Абалов И.В., Смирнова В.Е., Попова Е.Н., Orell O., Юдин В.Е.* Сравнительный анализ влияния наночастиц-наполнителей различного типа на механические свойства блочных образцов теплостойкого полиимидного материала // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2016. Т. 58. № 1. С. 73-81.
878. *Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Ромашикова К.А., Кузнецов Ю.П., Гофман И.В., Светличный В.М., Гусаров В.В.* Нанокompозиты на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии // *Журнал прикладной химии*. 2007. Т. 80. № 12. С. 2064-2070.
879. *Юдин В.Е., Бугров А.Н., Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Гофман И.В., Кононова С.В., Кремнев Р.В., Попова Е.Н., Светличный В.М., Кудрявцев В.В.* Композиты мультимодного (сегментного) алифатического полиэфиримида с наночастицами диоксида циркония. Синтез, механические и перапарационные свойства // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2014. Т. 56. № 6. С. 576.
880. *Zha J.W., Dang Z.M., Zhou T., Song H.T., Chen G.* Electrical properties of TiO<sub>2</sub>-filled polyimide nanocomposite films prepared via an in situ polymerization process // *Synth. Met*. 2010. V. 160. № 23-24. P. 2670. (doi: 10.1016/j.synthmet.2010.10.024)



881. Wang Y.W., Chen W.C. Synthesis, properties, and anti-reflective applications of new colorless polyimide-inorganic hybrid optical materials // *Comp. Sci. Techn.* 2010. V. 70. № 5. P. 769.  
(doi: 10.1016/j.compscitech.2010.01.008)
882. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites// *Polymer*. 2008. V. 49. № 15. P. 3187-3204. (doi: 10.1016/j.polymer.2008.04.017)
883. Бугров А.Н. Полимер-неорганические композиты на основе карбо- и гетероцепных полимеров, модифицированных наночастицами  $ZrO_2$  : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.06, 02.00.04. Ин-т высокомолекуляр. соединений. Санкт-Петербург. 2013. 148 с.
884. Iijima M., Kamiya H. Surface modification and characterization for dispersion stability of inorganic nanometer-scaled particles in liquid media // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2010. V. 11. P. 044304 (7pp).  
(doi: 10.1088/1468-6996/11/4/044304)
885. Sperling R.A., Parak W.J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* 2010. V. 368. P. 1333-1338. (doi: 10.1098/rsta.2009.0273.)
886. Chen C.W., Yang X.S., Chiang A.S.T. An aqueous process for the production of fully dispersible *t*- $ZrO_2$  nanocrystals // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2009. V. 40. № 3. P. 296-301. (doi: 10.1016/j.jtice.2008.12.009)
887. Wiser L.S. Ph.D. Stockton: University of the Pacific, 2011.
888. Tsubokawa N. Surface grafting of polymers onto nanoparticles in a solvent-free dry-system and applications of polymer-grafted nanoparticles as novel functional hybrid materials // *Polym. J.* 2007. V. 39. P. 983-1000. (doi: 10.1295/polymj.PJ2007035)
889. Lin F. Preparation and Characterization of Polymer  $TiO_2$  Nanocomposites Via In\_Situ Polymerization. (A thesis) University of Waterloo. 2006. 145 p.
890. Acez R., Sierraalta A., Martorell G. Theoretical study of CO and  $H_2O$  interaction on (110) and (101) Zirconia surfaces// *J. Molec. Struct. THEOCHEM.* 2009. V. 900. P. 59.
891. Эварестов П.А., Бандура А.В. Компьютерное моделирование адсорбции молекул воды на поверхности кристаллических оксидов титана, олова, циркония и гафния// *Рос. хим. журн.* 2007. Т. L1. № 5. С. 149.
892. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. Boston: Acad. Press., 1990.
893. Arkles B., Steinmetz J.R., Zazyczny J., Mehta P. Silanes and Other Coupling Agent / Ed. by K.L. Mittal. Utrecht: VSP, 1992. P. 91.
894. Ebnesajjad S. Handbook of Adhesives and Surface preparation – Technology, Applications and Manufacturing. Amsterdam: Elsevier. 2011.
895. Kongwudthiti S., Praserttham P., Tanakulrungsank W., Inoue M. The influence of Si–O–Zr bonds on the crystal-growth inhibition of zirconia prepared by the glycothermal method// *J. Mater. Process. Techn.* 2003. V. 136. P. 186.
896. Jia A., Li J., Zhang Y., Song Y., Liu S. Synthesis and characterization of nanosized micro-mesoporous Zr– $SiO_2$  via Ionic liquid templating// *Mater. Sci. Eng. C.* 2008. V. 28. P. 1217.

897. *Massiot D., Fayon F., Campron M., King I., Calve S., Alonso B., Durand J.O., Bujoli B., Gan Z., Hoatson G.* Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra // *Magn. Reson. Chem.* 2002. V. 40. № 1. P. 70.
898. *Gelest. Inc.* Edited by B. Arkles, 2nd edition. 1998. P. 88–89.
899. *Xia Z., Riestler L., Curtin W.A., Li H., Sheldon B.W., Liang J., Chang B., Xu J.M.* Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites // *Acta Mater.* 2004. V. 52. № 4. P. 931-944.
900. *Lyapunova E., Naimark O., Kulkov S., Dedova E., Sobolev I.* Structure of zirconium oxidemultiwalled carbon nanotubes composite produced by electrophoretic deposition // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 1. P. 20–24.
901. *Vasiliev A.L., Poyato R., Padture N.P.* Singlewall carbon nanotubes at ceramic grain boundaries // *Scripta Mater.* 2007. V. 56. P. 461–463.
902. *Curtin W.A., Sheldon B.W.* CNTreinforced ceramics and metals // *Materials Today.* 2004. V. 7. № 11. P. 44–49.
903. *Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Rousset A.* Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites // *Ceramic Intern.* 2000. V. 26. P. 677–683.
904. *Lyapunova E. A., Uvarov S.V., Grigoriev M.V., Kulkov S.N., Naimark O.B.* Modification of the mechanical properties of zirconium dioxide ceramics by means of multiwalled carbon nanotubes // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics.* 2016. V. 7. № 1. P. 198-203.
905. *Фликман В.Р.* Наноматериалы и нанотехнологии в современных бетонах // «Alitinform» Международное аналитическое обозрение. 2011. № 5-6. С. 34-52.
906. *Махорин К.Е., Кожан А.П., Веселов В.В.* Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой // *Хим. технология.* 1985. Т. 2. С. 3-6.
907. *Ярошенко А.П., Савоськин М.В.* Высококачественные вспучивающиеся соединения интеркалирования графита – новые подходы к химии и технологии // *Журн. прикладной химии.* 1995.Т. 68. № 8. С. 1302-1306.
908. *Антонов А.Т., Тимонин В.А., Федосеев С.Д., Макевина Л.Ф.* Изучение условий формирования порошкообразных материалов без применения полимерных связующих // *Химия твердого тела.* 1984. Т. 1. С. 114-117.
909. *Фиалков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе.М.: «Аспект Пресс», 1997. 718 с.
910. *Дидейкин А.Е., Соколов В.В., Саксеев Д.А., Байдакова М.В., Вуль А.Я.* Свободные графеновые пленки из терморасширенного графита // *Журнал технической физики.* 2010. Т. 80. № 9. 146-149.
911. *Гусаров В.В., Суворов С.А.* Толщина 2-мерных неавтономных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // *Журн.прикл. химии.* 1993. Т. 66. № 7. С. 1529-1534.

912. *Gusarov V.V. Popov I. Yu.* Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline system // *Nuovo Cim. D.* 1996. V. 18D. № 7. P. 1834-1840.
913. *Орлова А., Кукушкина Ю.А., Соколов В.В., Альмяшева О.В.* Наноккомпозит C-ZrO<sub>2</sub> на основе терморасширенного графита // *Наносистемы: физика, химия, математика.* 2012. Т.3. №5. 138-143
914. *Уэлс А.* Структурная неорганическая химия. Т. 3, Пер. с англ. М.: Мир, 1988, 18-22.
915. *Newnham R.* Size effect and nonlinear phenomena in ferroic ceramics // *Third Euro-ceramics.* Eds P. Duran. J. Fernandes. Faenza: Editrice Iberica. 1993. V. 2. P. 1-9.
916. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Mater.* 2000. V. 48. № 1. P. 1-29.
917. *Шоршоров М.Х.* Ультрадисперсное структурное состояние металлических сплавов. М.: Наука. 2001. 155 с.
918. *Bravo-Leon A., Morikawa Y., Kawahara M.* Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content // *Acta Materialia.* 2002. V. 50. P. 4555-4562.
919. *Kuntz J.D., Zhan G.-D., Mikherjee A.K.* Nanocrystalline –matrix ceramic composites for improved fracture toughness // *Mater. Res. Soc. Bull.* 2004. V. 29. № 1. P. 22-27.
920. *Yang H.-S., Bai G.-R., Thompson L.J.* Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia // *Acta Materialia.* 2002. V. 50. P. 2309-2317.
921. *Demetry Ch., Shi X.* Grain size-dependent electrical properties of rutile (TiO<sub>2</sub>) // *Solid State Ionics.* 1999. V. 118. P. 217-279.
922. *Schoonman J.* Nanostructured materials in solid state ionics // *Solid State Ionics.* 2000. V. 135. P. 5-19.
923. *Yang S., Schulze W.A., AmaraKoon V.R.* Electrical properties of ultrafinegrained yttria-stabilized zirconia ceramic // *J. Materials research.* 1997. V. 12. №9. P. 2374-2380.
924. *Фокин Б.С., Беленький М.Я., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Критический тепловой поток при кипении водной дисперсии наночастиц // *Письма в ЖТФ.* 2009. Т.35. №10. С. 1-5.
925. *Кутателадзе С.С.* Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат. 1979. 416с.
926. *Kim S.J., Truong B., Buongiorno J., Hu L.W., Bang I.C.* // Paper 6005. Proceedings of ICAPP.06. Reno, NV USA, June 4, 2006.
927. *Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W.* Surface wettability change during pool boiling of nanofluids and its effect on critical heat flux // *Int. J. Heat and Mass Transfer.* 2007. V. 50. P. 4105-4116. (doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.02.002)
928. *Eapen J., Li Ju, Yip S.* Mechanism of Thermal Transport in Dilute Nanocolloids // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. P. 028302. (doi: 10.1103/PhysRevLett.98.028302)
929. *Суртаев А.С., Сердюков В.С., Павленко А.Н.* Нанотехнологии в теплофизике: теплообмен и кризисные явления при кипении // *Российские нанотехно-логии.* 2016. Т. 11. № 11–12. С. 18-32
930. *Colangelo G., Favale E., Milanese M., de Risi A., Laforgia D.* Cooling of electronic devices: Nanofluids contribution // *Applied Thermal Engineering.* 2017. (doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.08.042)

931. *Pritam Kumar Das* A review based on the effect and mechanism of thermal conductivity of normal nanofluids and hybridnanofluids // *Journal of Molecular Liquids*, 2017. V. 240. P. 420-446. (doi: 10.1016/j.molliq.2017.05.071)
932. *Leong K.Y., Ku Ahmad K.Z., Hwai Chyuan Ong, Ghazali M.J., Azizah Baharum* Synthesis and thermal conductivity characteristic of hybrid nanofluids – A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 75. P. 868-878 (doi: 10.1016/j.rser.2016.11.068)
933. *Tretyakov Yu.D.* Development of inorganic chemistry as a fundamental for the design of new generations of functional materials // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. № 9. P. 831–846. (doi: 10.1070/RC2004v073n09ABEH000914)
934. *Tretyakov Yu.D., Lukashin A.V., Eliseev A.A.* Synthesis of functional nanocomposites based on solid-phase nanoreactors // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V.73. № 9. P. 899-921. (doi: 10.1070/RC2004v073n09ABEH000918)
935. *Maskos M., Stauber R.H.* Characterization of nanoparticles in biological environments // *Comprehensive Biomaterials*. 2011. V. 3. P. 329-339. (doi: 10.1016/B978-0-08-055294-1.00011-8)
936. *Löwa N., Seidel M., Radon P., Wiekhorst F.* Magnetic nanoparticles in different biological environments analyzed by magnetic particle spectroscopy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 427. P. 133–138. (doi: 10.1016/j.jmmm.2016.10.096)
937. *Mirzaei H., Darroudi M.* Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications // *Ceramics International*. 2017. V.43. 1B. P. 907–914. (doi: 10.1016/j.ceramint.2016.10.051)
938. *Hofmann-Antenbrink M., Grainger D.W., Hofmann H.* Nanoparticles in medicine: Current challenges facing inorganic nanoparticle toxicity assessments and standardizations // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2015. V. 11. № 7. P. 1689–1694. (doi: 10.1016/j.nano.2015.05.005)
939. *Zarschler K., Rocks L., Licciardello N., Boselli L., Polo E. et al.* Ultrasmall inorganic nanoparticles: State-of-the-art and perspectives for biomedical applications // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 2016. V. 12. № 6. P. 1663-1701. (doi: 10.1016/j.nano.2016.02.019)
940. *Duchêne D., Gref R.* Small is beautiful: Surprising nanoparticles // *International Journal of Pharmaceutics*, 2016. V. 502. № 1-2. P. 219-231. (doi: 10.1016/j.ijpharm.2016.02.016)
941. *Zeinali Sehrig F, Majidi S, Nikzamir N, Nikzamir N, Nikzamir M, Akbarzadeh A.* Magnetic nanoparticles as potential candidates for biomedical and biological applications // *Artif Cells Nanomed Biotechnol*. 2016. V. 44. № 3. P. 918–927. (doi: 10.3109/21691401.2014.998832)
942. *Pombo Garcia K., Zarschler K., Barbaro L., Barreto J.A., O'Malley W., Spiccia L., Stephan H., Graham B.* Zwitterionic-coated «stealth» nanoparticles for biomedical applications: recent advances in countering biomolecular corona formation and uptake by the mononuclear phagocyte system // *Small*. 2014. V. 10. № 13. P. 2516-2529. (doi: 10.1002/smll.201303540)
943. *Blanco-Andujar C., Tung L.D., Thanh N.T.K.* Synthesis of nanoparticles for biomedical applications // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.* 2010. V. 106. P. 553-556. (doi: 10.1039/B920666N)
944. *Gu L., Fang R.H., Sailor M.J., Park J-H.* In vivo clearance and toxicity of monodisperse iron oxide nanocrystals // *ACS Nano*. 2012. V. 6. № 6. P. 4947-4954. (doi: 10.1021/nn300456z)

945. *Balmuri S.R., Selvaraj U., Kumar V.V., Anthony S.P., Raman T.* Effect of surfactant in mitigating cadmium oxide nanoparticle toxicity: Implications for mitigating cadmium toxicity in environment // *Environmental Research*. 2017. V. 152. P. 141–149. (doi: 10.1016/j.envres.2016.10.005)
946. *Joško I., Oleszczuk P., Skwarek E.* Toxicity of combined mixtures of nanoparticles to plants // *Journal of Hazardous Materials*. 2017. V. 331. P. 200–209. (doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.02.028)
947. *Friehs E., AlSalka Y., Jonczyk R., Lavrentieva A. et al.* Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2016. V. 29. P. 1–28.
948. *Karunakaran G., Suriyaprabha R., Manivasakan P., Yuvakkumar R., Rajendran V., Kannan N.* Screening of in vitro cytotoxicity, antioxidant potential and bioactivity of nano- and micro-ZrO<sub>2</sub> and -TiO<sub>2</sub> particles // *Ecot. Environ. Safe*. 2013. V. 93. P. 191–197. (doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.04.004)
949. *Venkatachalam J., Ganesan S., Aruna P.* Synthesis and characterization of europium doped hafnium oxide nanoparticles by precipitation method // *Int. J. ChemTech Res*. 2015. V. 8. № 3. P. 1131–1138.
950. *Jayaraman V., Bhavesh G., Chinnathambi S., Ganesan S., Aruna P.* Synthesis and characterization of hafnium oxide nanoparticles for bio-safety // *Mater. Express*. 2014. V. 4. № 5. P. 375–383 (doi: 10.1166/mex.2014.1190)
951. *Jayakumar G., Irudayaraj A.A., Raj A.D., Anusuya M.* Investigation on the preparation and properties of nanostructured cerium oxide // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2016. V. 7. № 4. P. 728–731. (doi: 10.17586/2220-8054-2016-7-4-728-731)
952. *Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Spivak N.Ya., Ivanov V.K.* Advances and prospects of using nanocrystalline ceria in cancer theranostics // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. V. 59. №13. P. 1556–1575. (doi: 10.1134/S003602361413004X)
953. *Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Spivak N.Ya., Ivanov V.K.* Advances and prospects of using nanocrystalline ceria in prolongation of lifespan and healthy aging // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. V. 60. № 13. P. 1595–1625. (doi: 10.1134/S0036023615130057)
954. *Zholobak N.M., Shcherbakov A.B., Bogorad-Kobelska A.S., Ivanova O.S., Baranchikov A.Ye., Spivak N.Ya., Ivanov V.K.* Panthenol-stabilized cerium dioxide nanoparticles for cosmeceutic formulations against ROS-induced and UV-induced damage // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. V. 60. № 13. P. 1595–1625. (doi: 10.1016/j.jphotobiol.2013.10.015)
955. *Gusarov V.V., Almyasheva O.V., Garabadzhiu A.V., Kozina Yu.V., Litvinchuk L.F., Dobritsa V.P.* Investigation of an influence of cytotoxicity of zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) and a solid solution (Zr<sub>0.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>O<sub>1.98</sub>) on the basis there of, which has nanocrystal state on L-41 cell line // *International workshop on nanobiotechnologies 27–29 November 2006 г. Saint-Petersburg*. 2006, P. 77.
956. *Quan R., Tang Y., Huang Z., Yang D., Li W., Xu J., Wu X.* Difference of adherence, proliferation and osteogenesis of mesenchymal stem cells cultured on different HA/ZrO<sub>2</sub> composites // *Chinese Journal of Traumatology*. 2012. V. 15. № 3. P. 131–139.
957. *Abd El-Ghany O. S., Sherief A.H.* Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review // *Future Dental Journal*. 2016. V. 2. № 2. P. 55–64. (doi: 10.1016/j.fdj.2016.10.002)

958. *Fakhri A., Behrouz S., Tyagi I., Agarwal S., Gupta V.K.* Synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub> and carbon-doped ZrO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic application // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. V. 216. P. 342-346. (doi: 10.1016/j.molliq.2016.01.046)
959. *Ao H., Liu X., Zhag H., Zhou J., Xu H.* Preparation of scandia stabilized zirconia powder using microwave-hydrothermal method // *Journal of Rare Earths*. 2015. V. 33. № 7. P. 746-751. (doi: 10.1016/S1002-0721(14)60480-4)
960. *Менделеев Д.И.* Основы химии. М.-Л. 1947. Т. 2. С. 263.
961. *Резницкий Л.А.* Обратимое аккумуляирование энергии // *Неорган. материалы*. 1988. Т.24. № 7. С. 1061-1071.
962. *Резницкий Л.А.* Тепловые аккумуляторы. М. 1996. 93 с.
963. *Алесковский В.Б.* Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л. Наука. 1976. 140с.
964. *Smits, K., Grigorjeva, L., Millers, D. et al* Europium doped zirconia luminescence // *Optical Materials*. 2010. V. 32. P.827-831.
965. *Ninjabdar, T., Garnweitner, G., Borger, A. et al* Synthesis of luminescent ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanoparticles and their holographic sub-micrometer patterning in polymer composites // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19. P. 1819-1825.
966. *Liu, H., Wang, L., Chen, S. et al* Effect of annealing temperature on luminescence of Eu<sup>3+</sup> ions doped nanocrystal zirconia // *Applied Surface Science*. 2007. V. 253. P. 3872-3876.
967. *Freris, I., Riello, P., Enrichi, F. et al* Synthesis and optical properties of sub-micron sized rare earth-doped zirconia particles // *Optical Materials*. 2011. V. 33. P.1745-1752.
968. *Gutzov S., Kohls M., Lerch M.* The luminescence of Zr-Eu-O-N materials // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2000. № 61 P. 1301-1309.
969. *Няпшаев И.А., Щербин Б.О., Анкудинов А.В., Кумзеров Ю.А., Неведомский В.Н., Красилин А.А., Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Механические свойства наносвитков на основе Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2011. Т. 2 № 2. С. 48-57
970. *Соколов П.Н.* Производство асбестоцементных изделий. Высш. шк., М., 1970, 288 с
971. *Song H., Wang N., Li F.I, Jin Z.* Effect of Al content on the isomerization performance of solid superacid PdS<sub>2</sub>O<sub>82</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Chinese Journal of Chemical engineering* 2014. V. 22. № 11. P. 1226-1231. (doi: 10.1016/j.cjche.2014.07.002)
972. *Mierczynski P., Kaczorowski P., Ura A., Maniukiewicz W., Zaborowski M., Ciesielski R., Kedziora A., Maniecki T.P.* Promoted ternary CuO-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis // *Central European Journal of Chemistry*. 2014. Т. 12. № 2. С. 206-212.
973. *Липпенс Б.К., Стеггерда И.И.* Активная окись алюминия // *Строение и свойства адсорбентов и катализаторов*. М.: Мир. 1973. С. 190-230.
974. *Дзисько В.А., Карнаухов А.П. Тарасова Д.В.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов // *Новосибирск.: Наука*. 1978. 384с.

975. *Стайлз Э.Б.* Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / пер. с англ. под редю А.А. Слинкина // М.: Химия. 1991. 240 с.
976. *Guo Q., Ren L.* Hydrodechlorination of trichloroethylene over MoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with high surface area // *Catalysis Today*. 2016. V. 264. P. 158-162 (doi: 10.1016/j.cattod.2015.09.019)
977. *Caillot T., Salama Z., N. Chanut, F. J. Cadete Santos Aires, S. Bennici, A. Auroux* Hydrothermal synthesis and characterization of zirconia based catalysts // *Journal of Solid State Chemistry* (2013) V. 20. P. 379–85. (doi: 10.1016/j.jssc.2013.04.005)
978. *Zhang S., Zhang Y., Tierney J.W., Wender I.* Anion-modified zirconia: Effect of metal promotion and hydrogen reduction on hydroisomerization of n-hexadecane and Fischer-Tropsch waxes // *Fuel Processing Technology*. 2001. V. 69. № 1. P. 59-71. (doi: 10.1016/S0378-3820(00)00133-8)
979. *Zhang S., Zhou J., Zhang Z.C.* Isomerization and Arylation of Oleic Acid on Anion Modified Zirconia Catalysts // *Catalysis letters*. 2009. V. 127. № 1. P. 33-38. (doi: 10.1007/s10562-008-9743-7)
980. *Иванова Н.Г., Левицкий Э.А.* О торможении полиморфного превращения окиси алюминия при высоких температурах//*Кинетика и катализ*, 1972, т.13, в.5. С.1336-1337.
981. *Pakharukova V.P., Pakharukov I.Y., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N.* Alumina-supported platinum catalysts: Local atomic structure and catalytic activity for complete methane oxidation // *Applied Catalysis A: General*. 2014. T. 486. С. 12-18. (doi: 10.1016/j.apcata.2014.08.014)
982. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2000. 224 с.
983. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003. 288с.
984. *Сергеев Г.Б.* Размерные эффекты в нанохимии // *Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 22-29
985. *Трипольский А. И., Гурник Т. Н., Иващенко Т. С., Стрижак П. Е.* Зависимость реакционной способности наночастиц диоксида циркония от их размера и фрактальных свойств в реакции окисления СО // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии (Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies)* 2009. Т. 7. № 1. С. 185—193
986. *Альмяшева О.В., Антонов Ю.Ф., Гусаров В.В., Данилевич Я.Б., Диденко А.Н., Коваленко А.Н.* Пылеугольная микродисперсия как жидкое топливо с оксидными наночастицами катализатора окисления // *Труды НИЦ фотоники и оптоинформатики: Сборник статей / Под ред. И.П. Гурова, С.А. Козлова – СПб: СПбГУ ИТМО. 2010. С. 168-186.*
987. *Альмяшева О.В., Гусаров В.В.* Синтез нанокристаллических порошков в системе ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и керамических материалов на их основе // *Тез. докл. XV Симпозиума «Современная химическая физика»*. 18-29 сентября 2003 г. Туапсе, 2003. С. 128.
988. *Андриевский Р.А., Спивак И.И.* Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. - Челябинск: Metallurgia, 1989. - 368 с.
989. *Глазов В.М., Вигдорович В.Н.* Микротвердость металлов. М.: Metallurgia, 1969. 248 с.