

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «ЛЭТИ»  
ИМ. В.И. УЛЬЯНОВА (ЛЕНИНА)»

На правах рукописи

**Альмяшева Оксана Владимировна**

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

Специальность 02.00.21 – Химия твердого тела

Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук

Научный консультант  
член-корреспондент РАН  
ГУСАРОВ ВИКТОР ВЛАДИМИРОВИЧ

Санкт-Петербург

2017

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	5
<b>1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР</b>	11
<b>1.1. Классификация методов получения наночастиц</b>	13
<b>1.2. Особенности получения наночастиц дегидратацией гидроксидов</b>	17
<b>2. ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ <math>MeO_n</math>-<math>Me'O_m</math>-<math>H_2O</math></b>	19
<b>2.1. Процессы зародышеобразования и формирование нанокристаллов</b>	20
<b>2.2. Нанокристаллы на основе простых оксидов</b>	29
2.2.1. Особенности формирования нанокристаллов $ZrO_2$	30
2.2.1.1. Термодинамика образования и структурных превращений нанокристаллов $ZrO_2$	30
2.2.1.2. Влияние условий гидротермального синтеза на формирование нанокристаллов $ZrO_2$ различных полиморфных модификаций	36
2.2.1.3. Влияние предыстории исходного материала на формирование нанокристаллов $ZrO_2$ в гидротермальных условиях	44
2.2.1.4. Термическая устойчивость нанокристаллов $t-ZrO_2$ , полученных в гидротермальных условиях	50
2.2.2. Особенности формирования нанокристаллов $TiO_2$	58
2.2.2.1. Фазовые и химические трансформации в системе $TiO_2$ - $H_2O$	58
2.2.2.2. Термодинамика образования, химических и структурных превращений в системе $Ti$ - $O$ - $H$	62
2.2.2.3. Формирование нанокристаллов $TiO_2$ в условиях гидротермального синтеза и термообработки на воздухе	77
2.2.3. Формирование нанокристаллов $Al_2O_3$	86
2.2.3.1. Фазовые и химические трансформации в системе $Al_2O_3$ - $H_2O$	86
2.2.3.2. Термодинамический анализ образования $Al_2O_3$ в гидротермальных условиях	95
2.2.3.3. Формирование нанокристаллов $Al_2O_3$ в условиях гидротермального синтеза	99
2.2.4. Формирование нанокристаллов $Fe_2O_3$	104
2.2.4.1. Фазовые и химические трансформации в системе $Fe_2O_3$ - $H_2O$	104
2.2.4.2. Термодинамический анализ образования $Fe_2O_3$ в гидротермальных условиях	108
2.2.4.3. Формирование нанокристаллов $Fe_2O_3$ в условиях гидротермального синтеза и термообработки на воздухе	113

2.2.5. Особенности формирования нанокристаллов $\text{Cr}_2\text{O}_3$	116
2.2.5.1. Фазовые и химические трансформации в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$	116
2.2.5.2. Термодинамический анализ образования $\text{Cr}_2\text{O}_3$ в гидротермальных условиях	118
2.2.5.3. Формирование нанокристаллов $\text{Cr}_2\text{O}_3$ в условиях гидротермального синтеза	121
<b>2.3. Нанокристаллы на основе оксидных твердых растворов</b>	127
2.3.1. Фазообразование в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	127
2.3.2. Фазообразование в системе $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$	133
2.3.3. Фазообразование в системе $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$	140
2.3.4. Формирование оксидных наночастиц со структурой «ядро – оболочка» при дегидратации соосажденных гидроксидов в гидротермальных условиях	146
<b>2.4. Нанокристаллы на основе сложных оксидов</b>	151
2.4.1. Соединения со структурой шпинели	151
2.4.1.1. Особенности формирования $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	153
2.4.1.2. Особенности фазообразования в системе $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$	166
2.4.2. Соединения со структурой перовскита	172
2.4.2.1. Особенности формирования $\text{YFeO}_3$	172
2.4.2.2. Формирование $\text{LaFeO}_3$	184
2.4.3. Гидросиликатные наносвитки ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )	188
<b>3. ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ</b>	196
<b>3.1. Оксид-оксидные наноконпозиты</b>	196
3.1.1 Фазообразование в системе $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	196
3.1.2. Фазообразование в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	210
3.1.3. Фазообразование в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	215
3.1.4. Фазообразование в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	224
3.1.5. Особенности процесса фазообразования в наноконпозитах	229
<b>3.2. Органо-неорганические конпозиты с включениями на основе оксидных наночастиц</b>	235
3.2.1. Наночастицы – наноразмерные включения в полимерную матрицу	237
3.2.2. Поверхностная модификация наночастиц на основе диоксида циркония	237
3.2.3. Поверхностно модифицированные наночастицы	238
3.2.4. Наноконпозиты с матрицей на основе гетеро- и карбоцепных полимеров	245
3.2.5. Наночастицы на основе диоксида циркония в матрице полиимида	248
<b>3.3. Углерод-оксидные наноконпозиты</b>	251

<b>4. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР</b>	256
<b>4.1. Наножидкости на основе водных дисперсий наночастиц <math>ZrO_2</math></b>	256
<b>4.2. Биологическое действие наночастиц <math>ZrO_2</math></b>	259
<b>4.3. Нанокристаллы <math>ZrO_2</math> как сорбционные тепловые аккумуляторы</b>	265
<b>4.4. Люминесценция нанокристаллов <math>ZrO_2</math> (<math>Eu_2O_3</math>)</b>	268
<b>4.5. Полимер-неорганические нанокомпозиты</b>	275
<b>4.6. Катализаторы на основе нанокомпозита «нанокристаллический <math>ZrO_2</math> – аморфный <math>Al_2O_3</math>»</b>	280
<b>4.7. Спекание нанопорошков и получение керамических материалов на основе диоксида циркония</b>	290
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ</b>	294
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	296

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

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

В настоящее время активно развивающимися и достаточно перспективными направлениями получения оксидных наноматериалов представляются направления, базирующиеся на использовании так называемых методов «мягкой химии», основанные на синтезе преимущественно в водных средах при относительно невысоких температурах. Одним из наиболее перспективных представителей группы методов «мягкой химии» является метод гидротермального синтеза, позволяющий получать слабоагломерированные наноразмерные частицы со структурой, зачастую отличной от структуры макроразмерных частиц.

Следует отметить, что, существует большое число работ по изучению влияния различных параметров на процессы образования, строение и свойства наночастиц простых оксидов, в том числе наночастиц оксидов алюминия, кремния, титана, железа, хрома, циркония, сложных оксидов, имеющих различное строение и морфологию, например, соединений с перовскитоподобной или шпинельной структурой, соединений, имеющих тубулярное строение. Но несмотря на это, не существует единого физико-химического подхода, на основании которого было бы возможно вести направленный синтез наночастиц оксидов с определенными размерами, морфологией, структурой и свойствами. Вместе с тем решение данной задачи позволило бы значительно расширить круг получаемых из этих оксидов материалов или повысить уровень характеристик известных материалов, например таких, как сорбенты, катализаторы и носители катализаторов, ферриты и др. Еще меньше определенности в описании механизмов поведения неорганических наночастиц при образовании нанокомпозитов, в том числе и композиционных наночастиц, имеющих, например, строение типа «ядро – оболочка».

В связи с этим большое значение приобретает комплексное исследование закономерностей образования, роста, структурных трансформаций наночастиц простых и сложных оксидов металлов с привлечением современных физико-химических методов.

Важными этапами таких фундаментальных исследований являются накопление, систематизация, обобщение экспериментальных данных и теоретическое описание полученных знаний.

Одними из наиболее широко распространенных в природе и активно используемых для производства материалов классов неорганических соединений являются оксиды и оксигидроксиды, в связи с чем в качестве основных объектов исследования в настоящей работе были выбраны нанокристаллические простые оксиды  $M_nO_m$  ( $M = \text{Zr, Ti, Al, Cr, Fe}$ ), твердые растворы на основе системы  $\text{ZrO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$  ( $A = \text{Y, In, Gd}$ ), соединения со шпинельной и перовскитоподобной структурой, а также гетерогенные системы на основе указанных выше оксидов. Материалы в рассматриваемых системах представляют особый интерес вследствие наличия комплекса важных для практического применения свойств, включающего высокую химическую и термическую стабильность, каталитическую активность и пр.

Таким образом, можно утверждать, что рассматриваемые в работе объекты исследования перспективны для получения наноматериалов, включая нанокompозиты, с новыми и улучшенными функциональными характеристиками. Вместе с тем недостаточная разработанность физико-химических представлений о формировании наноструктур в условиях «мягкой химии» делает актуальным данное исследование, ключевым моментом которого являются разработка физико-химических представлений о формировании оксидных наноструктур, включая нанокompозиты, в гидротермальных условиях и их экспериментальное обоснование.

В связи с этим **целью** работы является разработка научных основ формирования оксидных наночастиц и нанокompозитов в условиях «мягкой химии».

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

- определение влияния параметров гидротермальной обработки на формирование оксидных нанокристаллов;
- определение особенностей формирования нанокристаллов простых оксидов при дегидратации гидроксидов в гидротермальных условиях;
- определение механизмов формирования нанокристаллов на основе оксидных твердых растворов в ходе гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов, в том числе механизма самоорганизации наночастиц переменного состава в виде структур «кристаллическое ядро – аморфная оболочка»;
- определение механизмов формирования нанокристаллов со шпинеле- и перовскитоподобной структурами при их синтезе методами «мягкой химии»;

- определение влияния состояния исходных веществ на формирование наносвитков со структурой хризотила;
- выявление особенностей процессов фазообразования в системах с наноразмерными пространственными ограничениями и определение условий формирования и свойств оксидных наноконпозитов со структурой «аморфная матрица – нанокристаллические включения»;
- определение особенностей формирования, строения и свойств наноконпозитов типа «полимерная матрица – наноразмерные оксидные включения»;
- определение влияния наноразмерного характера оксидных частиц реагентов на особенности протекания и механизмы твердофазных химических реакций с участием указанных частиц;
- определение свойств полученных наноструктур и анализ перспективы их применения.

**Научная новизна** может быть сформулирована в виде следующих положений:

1. Установлена решающая роль строения предзародышевых кластеров и размера критических зародышей различного строения на механизм формирования нанокристаллов в условиях «мягкой химии», их структуру и характер распределения частиц по размерам. Предложены механизмы формирования наночастиц простых оксидов в условиях гидротермального синтеза.
2. Установлен механизм формирования наночастиц переменного состава типа «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» в гидротермальных условиях.
3. Предложен механизм формирования сложных оксидов с перовскито- и шпинелеподобной структурой в гидротермальных условиях. Показана решающая роль структурной преемственности между исходным состоянием реакционной системы и конечным продуктом, а также пространственного сопряжения компонентов системы на формирование сложных оксидов в условиях «мягкой химии».
4. Показано определяющее влияние пространственного и химического сопряжения реагентов на скорость формирования наносвитков со структурой хризотила
5. Предложена физико-химическая модель процесса образования новой фазы в условиях пространственных ограничений, позволяющая прогнозировать структуру формирующихся фаз.

**Практическая значимость** работы определяется тем, что в ходе ее выполнения определены основные параметры процессов формирования нанокристаллов ряда простых и сложных оксидов, варьирование которых позволит получать материалы с заданными структурой, морфологией и свойствами. Предложена физико-химическая модель,

позволяющая прогнозировать структуру фазы, образующейся в условиях пространственных ограничений. Показана перспективность использования наночастиц и нанокompозитов на основе изученных систем в качестве катализаторов окисления в медицине, оптике, в качестве порошков для применения в теплотехнике, для конструкционной и функциональной керамики. В частности, разработана методика получения катализаторов окисления на основе композиционного материала «нанокристаллы  $ZrO_2$  – аморфный  $Al_2O_3$ », по своим характеристикам превосходящих применяемые в настоящее время Pt-Pd-катализаторы. Предложен эффективный метод получения нанокристаллов сложных оксидов ( $CoFe_2O_4$ ) с использованием микрореакторной технологии. На основании результатов проведенных исследований получено три патента РФ.

### **Основные результаты и положения, выносимые на защиту**

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

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

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

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

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

### **Личный вклад автора**

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или под его непосредственным руководством в СПбГТИ(ТУ) и СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Личный вклад автора в настоящую работу заключается в постановке цели и

задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Вклад автора в постановку задач исследований и интерпретацию результатов исследований, выполненных в соавторстве, является определяющим. Часть экспериментов выполнена в рамках работы над диссертациями на соискание ученой степени кандидата химических наук А. Н. Бугрова (2013 г. ИВС РАН, Диссертационный совет Д 002.229.01) и В. И. Попкова (2017 г. МГУ им. М. В. Ломоносова, Диссертационный совет Д 501.002.05), научным руководителем которых являлся автор.

### **Апробация работы**

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10252), Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 16-03-

00532-а, 15-08-03238-а, 13-08-01207-а, 13-03-12470-а, 13-03-00888-а), Российской академии наук (в рамках программ Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» и «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»).

### **Публикации**

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

## 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Синтез наночастиц на основе нанокристаллов и нанокомпозитов в гидротермальных условиях широко используется в настоящее время для получения прежде всего оксидных нанопорошков различного состава, (см. например, [1–44]). Гидротермальный синтез обычно относят к группе так называемых методов «мягкой химии» (см. например, [45–58]). В некоторых работах различают синтез в гидротермальных средах и в суперкритических водных флюидах [59–74]. В данной работе гидротермальный синтез будет рассматриваться в более широком смысле, следуя традиции, согласно которой гидротермальный синтез рассматривается как синтез в водных средах с варьирующимися в широких пределах значениями температуры и давления [1–44, 75–85]. При этом, как правило, температура синтеза превышает 100°C.

Более точному определению места метода получения наночастиц в гидротермальных условиях среди других методов посвящен раздел 1.1. Сейчас целесообразно только отметить, что, несмотря на существование уже промышленно реализованных технологий нанопорошков с использованием гидротермального метода, наличие неопределенности в механизме формирования ряда нанокристаллических оксидов и нанокомпозитов (это относится прежде всего к синтезу нанокристаллов на основе сложных оксидов, наночастиц со структурой типа «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» и композитов с наноразмерными включениями) требует более подробного изучения влияния состава и строения прекурсоров и условий их гидротермальной обработки на ход формирования наноструктурированных материалов, особенности химического и дисперсного состава получаемых нанопорошков, строение и морфологию наночастиц и, следовательно, свойства получаемых наноматериалов.

От механизмов процессов, протекающих при гидротермальном синтезе наноразмерных оксидных структур, может зависеть и целесообразность выбора того или иного аппаратного оформления гидротермальной обработки исходных веществ [14, 85–91]. Например, в случае быстрого зародышеобразования при формировании конечного продукта из генетически близких по строению прекурсоров, синтез нанопорошков можно проводить в проточных установках, что практически нереализуемо при других механизмах зародышеобразования, при которых формирование наноразмерных частиц протекает значительно медленнее. Особый интерес при этом могут представлять проточные микрореакторные установки, в которых прецизионно контролируются такие важные для гидротермального синтеза параметры, как температура, давление, состав реакционной композиции, продолжительность процесса и др.

В настоящее время известно большое число методов получения наночастиц и наноструктурированных материалов. Многие из указанных методов описаны и проанализированы в обзорных статьях и монографиях [92–112]. Следует отметить, что, несмотря на большое число методов получения наноматериалов, наблюдается тенденция к увеличению как числа оригинальных методов получения наноструктур, так и создания комплексных методов и методик, в которых отдельные способы сопрягаются друг с другом, варьируя протекающие при этом процессы по скорости (производительности), а образующиеся наночастицы – по химическому и дисперсному составу, строению и морфологии. Для формирования общего представления о возможностях того или иного метода получения оксидных наноструктурированных порошкообразных материалов необходимо иметь классифицированное описание этих методов. Такое описание может не только помочь в выборе наиболее подходящего метода получения нанопорошков с определенными параметрами по составу, морфологии, строению при имеющемся ресурсном обеспечении, но и даст возможность целенаправленно подбирать исходные реагенты для синтеза наночастиц с заданными параметрами или предложить подходы к созданию новых методов синтеза наночастиц.

Существует в большой степени формальная классификация подходов к получению наночастиц: «снизу – вверх» и «сверху – вниз». Считается, что такая классификация осуществляется с учетом ключевой стадии процесса, на которой образуется наноструктура. К первой из перечисленных групп относят методы, в которых наночастицы образуются из атомов, ионов, молекул, кластеров, т. е. происходит укрупнение исходных образований до нанометровых размеров; ко второй – методы, в которых наночастицы образуются путем уменьшения размеров исходных частиц. Описание многочисленных методов, которые в соответствии с этой классификацией относятся к методам первой группы, можно найти, например, в оригинальных и обзорных работах [48, 104, 107–109, 111, 112]. Методы, относящиеся ко второй группе, описаны в многочисленных работах, например, в [113 – 120].

Такая классификация методов получения наночастиц имеет ряд недостатков. Основным из них, по-видимому, является очень формальный подход к подразделению стадий по принципу «агрегация или дезагрегация (диспергирование) вещества». В реальных условиях подразделение методов может приводить к парадоксальным выводам. Например, в [121, 122] было показано, что образование наноструктур из сложной микроразмерной среды, т. е. дезагрегация, происходит вследствие агрегационных процессов. Вместе с тем аналогичные наноструктуры могут быть получены в процессе чисто механического дробления той же сплошной среды, т. е. в результате дезагрегации

макроскопической системы. Таким образом, классификация процессов по принципам «сверху – вниз» и «снизу – вверх» часто дает сбой, так как в реальных ситуациях процессы агрегации и дезагрегации накладываются друг на друга, и результат этого наложения может давать структуры, не отвечающие направлению действия ключевого фактора этого сложного процесса.

В связи с этим в работе подразделение методов получения наноструктур осуществляется на основе классификационного разделения методов по другим принципам.

В качестве основных факторов, классифицирующих методы получения наночастиц, в работе будут рассматриваться термодинамические факторы, прежде всего удаленность исходной системы от состояния равновесия (величины и виды обобщенных термодинамических сил), а также наличие и интенсивность потоков вещества и энергии, в которых формируются наночастицы в условиях стремления системы к стационарному состоянию [123, 124]. Кроме этого, в качестве факторов классифицирующих методы получения наноструктур, будут использоваться и кинетические факторы, учитывающие агрегатное и структурное состояние исходной реакционной системы, фиксирующее роль катализаторов и граничных поверхностей, на которых могут формироваться наноструктуры. При классификации методов получения наночастиц важно выделить и роль аппаратного оформления процессов, что также отражается на выборе способа получения наноструктур. Особенно важной, по-видимому, является особенность реакторного оформления процесса, когда фазообразование происходит в микро- и нанореакторах.

### **1.1. Классификация методов получения наночастиц**

Как было отмечено в предыдущем разделе, основой классификации методов получения наночастиц могут быть такие факторы, как тип и величина внешних и внутренних параметров, влияющих на состояние реакционной системы и определяющих формирование наночастиц и наноструктур, объем и пространственная конфигурация самого реакционного пространства, величина и характер тепло- и массообменных процессов в реакционном пространстве, химический состав и структура стенок пространственных ограничений, исходное агрегатное и структурное состояние реагентов, степень однородности или характер неоднородности их распределения в реакционном пространстве. В качестве внешних параметров, воздействующих на реакционную систему, могут быть механические, электрические, магнитные и другие обобщенные термодинамические силы (постоянные или меняющиеся во времени, однородные и

неоднородные, с различным характером анизотропии). В качестве внутренних параметров может рассматриваться температура в реакционной системе (в том числе с учетом градиента температуры и ее колебаний во времени), а также химический состав реакционной системы, включая компоненты, которые могут не входить в состав конечного продукта, но влиять на механизм протекающих в реакционной системе процессов.

Следует отметить, что подход, близкий к рассматриваемому подходу построения классификаций методов формирования наночастиц и наноструктур, был предложен в работе [125], посвященной анализу быстропротекающих твердофазных реакций. Ниже в виде схем (рис. 1.1 – 1.3) приводится несколько классификаций методов получения наночастиц по перечисленным выше факторам, определяющим механизм их формирования.

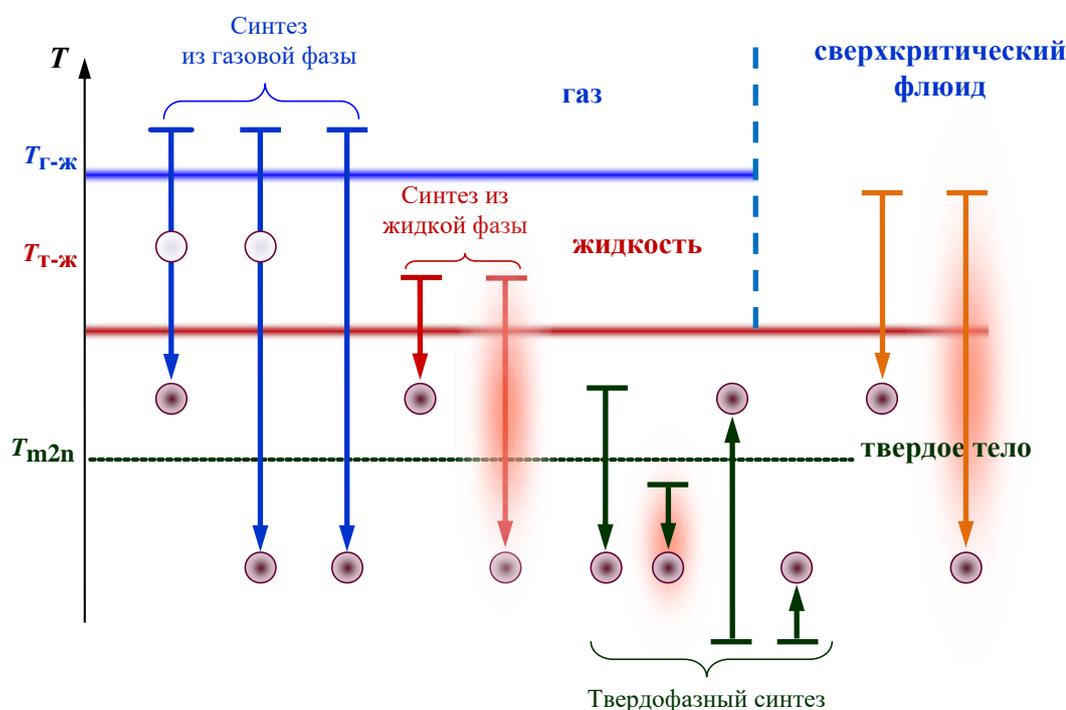


Рис. 1.1. Схематическая классификация процессов получения нанопорошков по агрегатному состоянию и температуре исходных веществ, агрегатному состоянию промежуточных продуктов и температурному состоянию конечных продуктов. Направление изменения температуры в ходе процесса указано стрелками.

Показаны области агрегатного состояния веществ. Для твердофазного состояния вещества выделены области выше температуры плавления двумерной неавтономной (поверхностной, межзеренной) фазы ( $T_{m2n}$  [126, 127]) и ниже этой температуры (при  $T \geq T_{m2n}$  активируются процессы твердофазного синтеза [125], спекания, рекристаллизации, пластической деформации [128-131], при  $T \leq T_{m2n}$  указанные процессы затормаживаются).

Обозначения на схеме:  $\_$  — начальное состояние;  $\circ$  — промежуточное (переходное) состояние;  $\bullet$  — конечное состояние

На классификационных схемах (рис. 1.1 – 1.3) выделены цветом области, к которым относятся методы получения наноструктур, используемые в работе. Как можно заключить из анализа этих схем, в работе используются методы, характеризующиеся относительно «мягкими» условиями синтеза по температуре, давлению и другим

параметрам воздействия на реакционную среду. Особое место в наборе классификационных схем занимает схема, базирующаяся на соотношении методов получения наночастиц с диаграммой состояния воды. Выделение такого подразделения методов синтеза наночастиц отражает важность гидрохимических методов для получения оксидов и оксигидроксидов металлов в виде наноразмерных объектов. Большая часть «синтетических» разделов работы будет ориентирована на получение наночастиц в присутствии воды, находящейся в различных агрегатных состояниях.

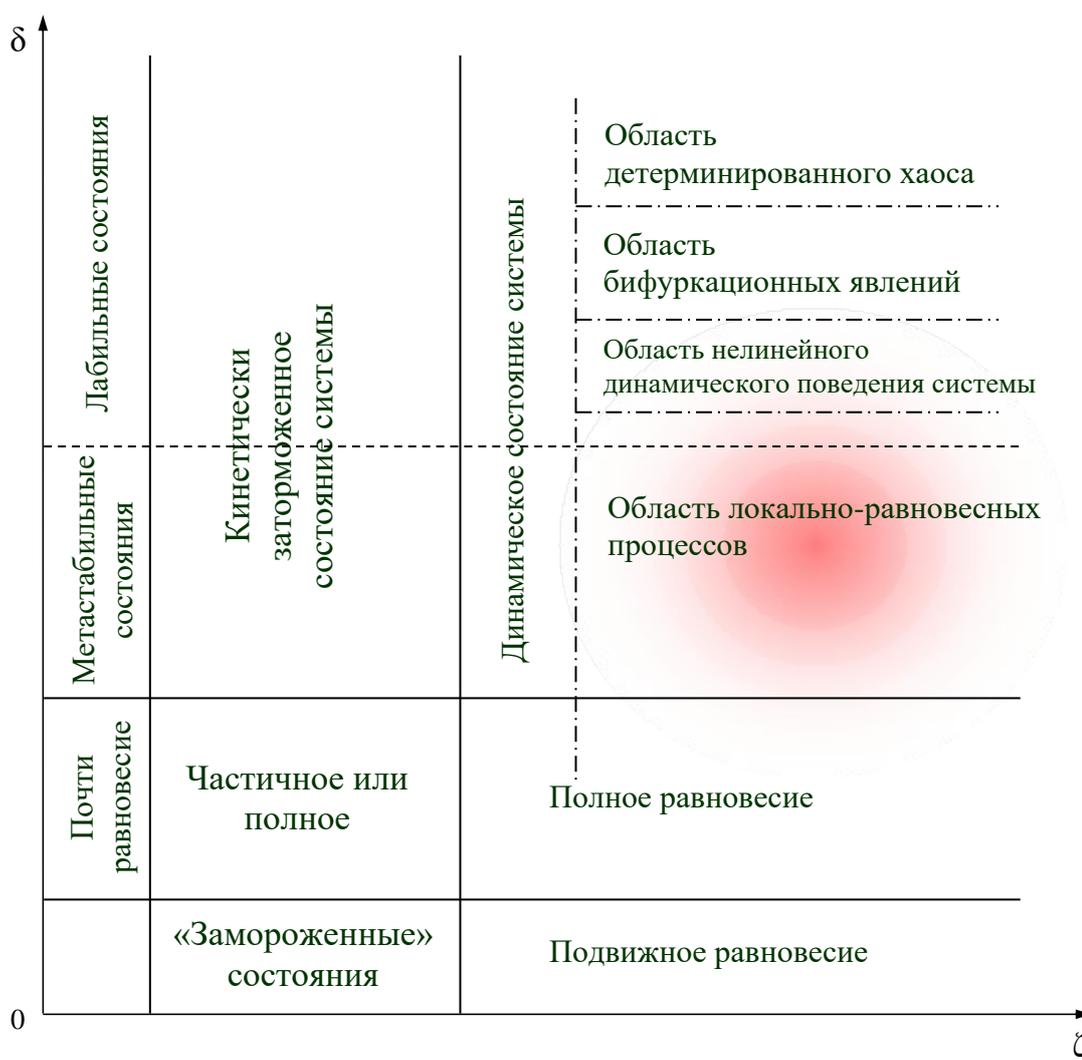


Рис. 1.2. Схематическая классификация процессов получения наночастиц по степени удаленности исходной системы от состояния равновесия ( $\delta$ ) (термодинамический фактор) и трансформационно-транспортной подвижности компонентов ( $\zeta$ ) (кинетический фактор). Классификация отражает систематику процессов самоорганизации в химии материалов, представленную в [125, 132]

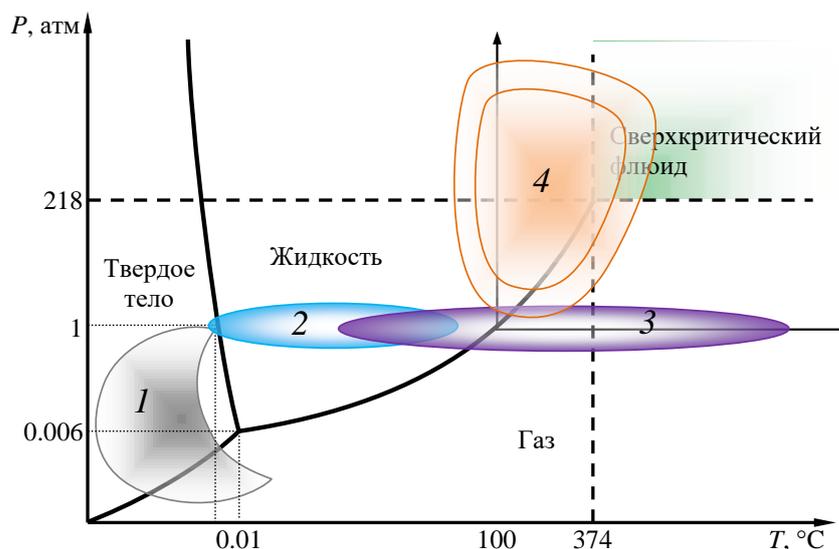


Рис. 1.3. Схематическое изображение классификации гидрохимических методов получения наночастиц по агрегатному состоянию воды и  $P$ - $T$ -условиям протекания процессов.

Обозначения: 1 – криохимическая технология; 2 – золь-гель технология; 3 – осаждение (соосаждение) гидроксидов (солей) и их термическое разложение; 4 – гидротермальный синтез

## 1.2. Особенности получения наночастиц дегидратацией гидроксидов

В соответствии с расширенным определением метода гидротермального синтеза  $P$ - $T$ -область на диаграмме состояния воды (рис. 1.1), в которой в дальнейшем будет рассматриваться процесс формирования наночастиц, выделена цветом. Следует отметить, что в области сверхкритического состояния воды и в областях существования воды в жидком состоянии и в виде сухого пара процессы формирования наночастиц могут приводить к различным результатам. Прежде всего это может быть связано с различием в поверхностных энергиях твердофазных продуктов реакции, контактирующих с различными средами, и в термодинамических свойствах главным образом воды, а также других реагентов в указанных областях, на что было обращено внимание в работах [5, 133], например, при анализе процесса формирования наночастиц диоксида циркония. Эти различия в свою очередь могут привести к различиям в значениях критического зародыша, а следовательно, и к различиям в размерах, морфологии и структуры формирующихся нанокристаллов.

В [133–140], например, сравнительный анализ процессов формирования наночастиц диоксида циркония, оксидов алюминия и железа при дегидратации соответствующих гидроксидов показал решающую роль структуры предзародышевых образований на механизм и скорость образования нанокристаллов, на их структуру, размер, дисперсный состав. При этом значительное влияние предзародышевых состояний сказывается как при получении оксидных наночастиц путем разложения гидроксидов на воздухе, так и при проведении процессов в гидротермальных условиях.

Подобные выводы были сделаны и рядом других авторов при изучении, в частности, процессов формирования наночастиц  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и многих других оксидных наночастиц [141-145]. Как было показано в [5, 135], а позже в [22, 142, 146–148], высокая скорость образования нанокристаллов диоксидов циркония и церия обусловлена особым механизмом формирования нанокристаллов, при котором зародышеобразование при дегидратации соответствующих гидроксидов, в частности, в гидротермальных условиях, происходит вследствие агрегирования и срастания предзародышевых планарных кластеров, являющихся структурно подобными соответствующим плоскостям решеток кристаллов образующихся наночастиц.

Следует отметить, что, как указывалось в [149–151], и дальнейший рост частиц может происходить за счет агрегации и ориентированного срастания нанокристаллов (в этом случае являющихся уже устойчивыми образованиями, превышающими размер критического зародыша). В таком случае происходит быстрое образование моно- и поликристаллических сростков отдельных нанокристаллов. Анализ условий, при которых путем срастания нанокристаллов могут формироваться монокристаллические или поликристаллические агрегаты, представляет теоретический интерес, а также имеет прикладное значение. Теоретический интерес к процессу агрегирования и срастания наночастиц определяется возможным расширением базы механизмов взаимодействия веществ, в том числе и в гидротермальных средах. С практической точки зрения, значение влияния внешних условий и свойств исходных наночастиц на характер их срастания позволяет конструировать на наноразмерном уровне структуру веществ и, следовательно, многие свойства материалов.

Таким образом, важной задачей изучения процессов формирования наноструктурированных материалов является анализ возможности агрегирования и срастания нанокристаллов с образованием моно- или поликристаллических частиц.

В ряде работ [6, 14, 21, 26, 28, 44, 152–162] было показано, что, наряду с  $P$ - $T$ -условиями гидротермальной обработки исходной реакционной системы, структурно-морфологическим и химическим состоянием реагентов и окружающей среды, большое влияние на скорость формирования, структуру, морфологию и дисперсный состав образующихся наночастиц оказывают характер нагрева (косвенный нагрев или микроволновой нагрев реакционного пространства), а также дополнительное ультразвуковое воздействие на реагенты. Для анализа влияния указанных факторов важно знать механизм формирования наночастиц. Такая информация необходима и для аппаратурного оформления процесса получения наночастиц – реакторов периодического или непрерывного действия, в том числе микроканальных реакторов и т. п.

Проведенный анализ имеющихся к настоящему времени литературных данных показывает, что важной задачей, определяющей эффективность получения наночастиц, является определение механизма их формирования.

Следует отметить, что отдельным объектом исследования может быть формирование наночастиц в виде свитков. Механизму образования гидросиликатных наносвитков посвящено большое число исследований [163–205]. В данной работе изучение процесса формирования наносвитков не входит в группу основных задач, и образование наносвитков будет кратко рассмотрено только как иллюстрация, демонстрирующая значительные различия в механизмах образования компактных нанокристаллов и наносвитков.

## 2. ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ $MO_n$ - $M'O_m$ - $H_2O$

На особенности протекания фазовых и химических превращений в наноразмерных системах указывалось неоднократно (см., например, работы [206-215]). Эти особенности обычно связывают с ограниченным пространством, в котором могут образовываться наночастицы, и с большим влиянием поверхности на процессы формирования и свойства наночастиц. При анализе конкретных факторов, определяющих необычное поведение вещества в наноразмерных системах, удобно подразделить их на две группы – термодинамические и кинетические (см. рис. 1.2). Первые, как известно, определяют движущие силы процессов, протекающих в рассматриваемых системах, а вторые позволяют определить скорости релаксационных процессов. Соотношение типов и величин движущих сил, характера и скорости релаксационных процессов с учетом внешних воздействий на реакционную систему определит последовательность элементарных релаксационных трансформаций, приводящих к фазовым и химическим превращениям в наноразмерных системах, т. е. определит механизм этих превращений. Так как определение механизма превращений, приводящих к изменению фазового и химического состояния веществ на основе оксидов и гидроксидов, в том числе и в условиях «мягкой химии» – в частности, в гидротермальных условиях (см. рис. 1.3), в наноразмерных системах является одной из важнейших задач химии твердого тела, то в работе прежде всего будет анализироваться влияние различных движущих сил и соответствующих релаксационных процессов на механизмы превращений.

Все превращения в исследуемых системах по составу образующихся частиц удобно подразделить на четыре группы:

- превращения, приводящие к образованию нанокристаллов на основе простых оксидов;
- превращения, приводящие к образованию нанокристаллических твердых растворов на основе простых оксидов;
- превращения, приводящие к образованию сложных оксидов, включая их твердые растворы;
- превращения, приводящие к образованию оксидных нанокомпозитов.

Все перечисленные группы превращений в гидротермальных условиях рассматриваются в данной работе. Как было отмечено выше, первым этапом анализа превращений является проведение термодинамического анализа, определяющего условия, в которых возможно протекание рассматриваемых превращений, и величины соответствующих движущих сил. В связи с этим в данной главе будут рассмотрены вопросы,

связанные с термодинамическим анализом превращений в системах  $MO_n-M'O_m-H_2O$  ( $M, M' - Zr, Ti, Al, Fe, Cr, Y, Ln$ ), и описаны экспериментальные результаты по получению нанокристаллов приведенной выше системы.

## 2.1. Процессы зародышеобразования и формирование нанокристаллов

Изучение механизмов образования частиц новой фазы в результате фазового перехода первого рода или химической реакции имеет давнюю историю [216–271]. Все механизмы нуклеации принято подразделять на механизмы гомогенной и гетерогенной нуклеации [221–225, 238, 242, 246, 257, 263].

Обзор состояния вопроса по теории зародышеобразования (нуклеации) был недавно сделан нами в [272]. Первыми работами по гомогенной нуклеации, по-видимому, были [216–225]. Впоследствии гомогенная нуклеация для процессов в различных средах и при различных условиях рассматривалась в [221–225]. Эти работы стали основой построения классической теории гомогенной нуклеации, известной как теория Фольмера–Вебера–Беккера–Деринга–Френкеля–Зельдовича [221–225]. В последующих теоретических работах делались попытки усовершенствования моделей гомогенной нуклеации, в основном в направлении снятия или ослабления тех ограничений, которые были заложены в классических моделях гомогенной нуклеации [221–225]. В качестве примеров таких работ можно привести, [226, 229, 235, 238, 239, 242, 249, 251].

Другое направление развития теории зародышеобразования связано с описанием процессов в рамках механизма гетерогенной нуклеации [219–263]. Теория гетерогенной нуклеации рассматривалась в большом числе исследований, посвященных анализу образования новой фазы в неоднородных средах [216, 218, 219, 251]. Влияние на зародышеобразование гетерогенных центров разной формы, размеров, химического состава и строения создает ощущение существования значительно более широкого спектра возможных моделей зародышеобразования по сравнению с процессами в гомогенных средах. Вместе с тем наличие общих закономерностей гетерогенной нуклеации, независимо от природы гетерогенного центра, делает множество моделей гетерогенной нуклеации не настолько широким, как можно было бы предположить [257, 263].

Одним из признаков, по которому подразделяются зародышеобразования, является степень удаленности исходного состояния системы от равновесия (см. рис. 1.2 и раздел 1.1). Фазовые переходы первого рода обычно можно рассматривать как бинадальный или спинодальный распад фаз [257]. В первом случае зародышеобразование рассматривается в рамках классической теории нуклеации, базирующейся на механизме

гетерофазных флуктуаций [221–225]. Нуклеации по механизму спиноподобного распада, базирующемуся на моделях гомогенной флуктуации, также посвящено большое число оригинальных и обзорных работ [227, 228, 242, 249, 257, 259]. Ряд работ, например [273–276], посвящен анализу неравновесных фазовых превращений и превращений в системах, далеких от равновесия.

Отличия в подходах к описанию процессов образования новой фазы и в соответствующих моделях зародышеобразования связаны с видом агрегатных состояний исходной среды и образующейся фазы [242, 2247, 263], что отражено, например, в классификационной схеме формирования наночастиц (рис. 1.1), приведенной в разделе 1.1. Наиболее подробно в настоящее время рассмотрены процессы конденсации пара и испарения жидкостей [216, 218, 219, 221–225, 251, 252, 263]. В значительно меньшей степени в литературе освещены вопросы кристаллизации веществ из жидких и газообразных сред [226, 227, 239]. Еще меньше работ посвящено анализу процессов зародышеобразования при переходе кристаллов в жидкое состояние или в другое кристаллическое состояние. Причиной этого является, в частности, значительное повышение сложности перечисленных процессов, связанное с необходимостью учета многообразия структурных (фазовых) состояний кристаллических веществ. Необходимость учета анизотропии кристаллов повышает сложность анализа процессов образования новой кристаллической фазы из кристаллического предшественника.

Следует отметить, что при рассмотрении фазовых переходов первого рода в конденсированных системах (хотя и утверждается, что рассматриваются фазовые переходы с участием кристаллических фаз) анизотропия этих фаз, выражающаяся в тензорном характере поверхностной энергии частиц, как правило, не учитывается [277, 278]. Тем более, не учитывается тензорный характер химического потенциала кристаллов [279–281]. Как указывалось в [272], к настоящему времени неизвестны работы, в которых бы анализировалась одновременная нуклеация нескольких фаз с различной кристаллической структурой, точнее, случаи, когда одновременно с равновесной фазой кристаллизуются неравновесные фазы. Отсутствует теория одновременной нуклеации кристаллических фаз, находящихся в состоянии безразличного равновесия или в состоянии, близком к безразличному равновесию. Вместе с тем известны многочисленные примеры подобного фазообразования [5, 133, 282–284].

Анализ механизмов для перечисленных случаев фазообразования может значительно расширить области возможного применения теории нуклеации. Другая проблема описания процессов зародышеобразования при формировании кристаллических фаз связана с их анизотропностью, которая не учитывается в классических теориях

нуклеации [221–225, 242, 263]. Вместе с тем процесс нуклеации кристаллических фаз в некоторых случаях, по-видимому, вследствие анизотропии кристаллов, может приводить к формированию необычных наноструктур, например, фазойдов [285–288].

В данном разделе будет проведен анализ роли метастабильных кластеров в процессе нуклеации при образовании твердых тел, а также будет рассмотрено влияние структурного многообразия, морфологии, размеров и характера взаимодействия этих кластеров на механизмы зародышеобразования и формирование кристаллических тел различного строения.

Теоретическому анализу возможности устойчивого существования малых кластеров в дисперсных системах посвящено значительное число публикаций [289–293]. Дискуссия на эту тему, которая велась во второй половине XX в. группами, возглавляемыми Б. В. Дерягиным, с одной стороны, и А. И. Русановым и П. А. Ребиндером – с другой [294], закончилась признанием теоретической обоснованности выводов о возможности устойчивого существования малых кластеров в жидких средах, имеющих размеры меньше размеров критического зародыша новой фазы [289–291, 295–299].

Многочисленные экспериментальные исследования также показали наличие в жидкостях твердоподобных кластеров [300–304]. Такие кластеры нанометровых размеров были обнаружены в воде и водных растворах, в расплавах металлов и неорганических соединений. Структурные исследования расплавов показали, что эти кластеры имеют кристаллическое строение [303, 304]. Количество таких малых кластеров увеличивается при понижении температуры жидкости с приближением к температуре начала кристаллизации. Следует отметить, что во многих работах методами компьютерного эксперимента, моделирующими состояние вещества в жидкой фазе, также было показано формирование малых кластеров с упорядоченным строением [305].

Таким образом, к настоящему времени можно считать гипотезу о наличии в жидких средах устойчивых малых (наноразмерных) кластеров размером меньшим, чем размер критического зародыша, и с упорядоченным расположением атомов в кластере, теоретически обоснованной и экспериментально подтвержденной. В работах [298, 299] на основании термодинамического анализа было определено распределение кластеров по размерам в дисперсной системе. В частности, в [298] для однокомпонентной системы было получено следующее выражение для распределения кластеров по размерам:

$$\rho_{\{v\}} \approx \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \cdot \rho_{\infty} \cdot \left(\frac{3}{5} kT \chi_{\infty}\right)^{-3/2} \cdot v^{1/2} \exp\left[\left(\frac{\mu - \mu_{\infty}}{kT}\right)_v - \left(4\pi\sigma_{\infty} \frac{(4\pi\rho_{\infty}/3)^{-2/3}}{kT}\right)_v^{2/3} + \left(8\pi\sigma_{\infty} \frac{(4\pi\rho_{\infty}/3)^{-1/3}((\chi_{\infty}\sigma_{\infty}/3) + \delta)}{kT}\right)_v^{1/3}\right],$$

где  $v$  – число молекул; символ  $\{v\}$  обозначает соответствующий набор молекул в частице (кластере);  $\rho$  – объемная концентрация (величины  $\rho$ ,  $v$  и диаметр  $D$  связаны соотношением  $v = \rho (\pi/6) D^3$ );  $\rho_{\{v\}}$  – объемная концентрация частиц (кластеров) с числом молекул в частице (кластере), равным  $\{v\}$ ;  $\mu$  – химический потенциал;  $\chi$  – изотермическая сжимаемость;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\rho_\infty$ ,  $\mu_\infty$ ,  $\chi_\infty$ ,  $\sigma_\infty$  – объемная концентрация, химический потенциал, изотермическая сжимаемость, поверхностное натяжение на границе частица–вакуум при значении диаметра частицы  $D \rightarrow \infty$ ;  $\delta$  – некоторая константа по величине сопоставимая с толщиной межфазного слоя;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – температура, К.

Анализ этого выражения показывает, что, в зависимости от соотношения величин поверхностного натяжения и объемных составляющих свободной энергии, возможны различные типы кривых, описывающих зависимость  $\rho_{\{v\}}$  от  $v$  (рис. 2.1). Кривая 1 на рис. 2.1 соответствует равновесному состоянию малых кластеров, а кривая 2 – метастабильному их состоянию. Минимум на кривой 2 отвечает размеру критического зародыша новой фазы. Потенциально возможно и отсутствие метастабильных кластеров в системе (кривая 3). Наличие или отсутствие малых метастабильных или равновесных кластеров зависит от соотношения параметров в выражении для  $\rho_{\{v\}}(v)$  [272].

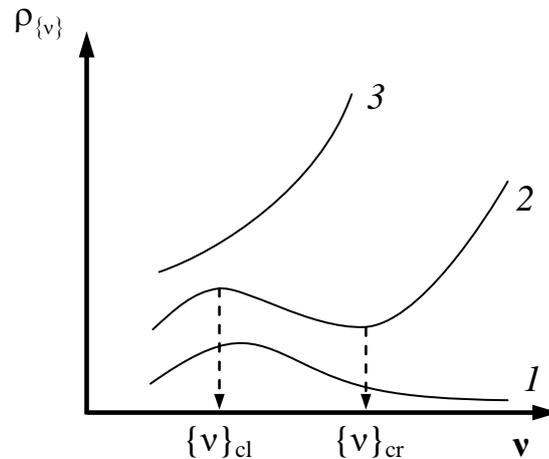


Рис. 2.1. Характерные виды распределения кластеров по размерам в соответствии с выражением  $\rho_{\{v\}}(v)$ .

$\{v\}_{cr}$  – число молекул в критическом зародыше новой фазы;

$\{v\}_{cl}$  – число молекул в метастабильном кластере ( $\{v\}_{cr}$  и  $\{v\}_{cl}$  в первом приближении можно считать пропорциональными объему соответствующих образований)

При выводе выражения  $\rho_{\{v\}}(v)$  в работе [272] было использовано асимптотическое уравнение, описывающее зависимость поверхностного натяжения от размера частиц для больших частиц [306-309]. В данном случае, когда речь идет о малых кластерах, по-видимому, правильнее было бы использовать асимптотическое выражение для малых частиц, предложенное А. И. Русановым [278]:

$$\sigma = \sigma_\infty \cdot \frac{D}{D_0},$$

где  $D_0$  – некоторая константа. Следует отметить, что в области  $D \approx D_0$  поверхностное натяжение переходит в константу  $\sigma = \sigma_\infty$  (рис. 2.2). При этом зависимость изменения энергии Гиббса при образовании новой фазы от размера частиц для случая, аналогичного случаю, изображенному в виде кривой зависимости  $\rho_{\{v\}}$  от  $v$  (кривая 2 на рис. 2.1), будет иметь вид, представленный на рис. 2.3.

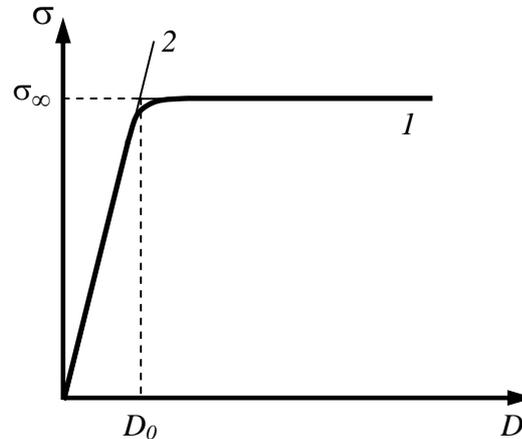


Рис. 2.2. Зависимость поверхностного натяжения частиц от их размера (диаметра)

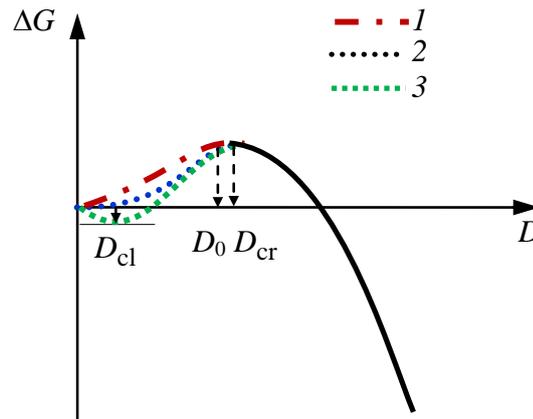


Рис. 2.3. Изменение энергии Гиббса при образовании частиц новой фазы размером  $D$

Как отмечалось в [272], кривая 1 соответствует случаю, когда  $\sigma = \sigma_\infty$ ; кривая 2 соответствует зависимости поверхностного натяжения, изображенной на рис. 2.2. Кривая 3 иллюстрирует случай, когда в изменении термодинамического потенциала при зародышеобразовании учтены и зависимость поверхностного натяжения от размера частиц, и вклад броуновского движения в устойчивость малых частиц (кластеров) в дисперсных системах.

В отличие от выражения,  $\rho_{\{v\}}(v)$ , предложенного в работе [272], описывающего вариант образования кластеров без учета различий в их строении, в реальных системах может происходить образование метастабильных кластеров, состоящих из атомов (ионов, молекул) одного вида, но имеющих различную структуру. В некоторых случаях термодинамические различия в состоянии кластеров с разной структурой могут быть

настолько незначительными, что можно говорить об их существовании в состоянии, близком к безразличному равновесию. Подобный вариант формирования малых кластеров графически может быть проиллюстрирован как серия кривых, изображенных на рис. 2.4.

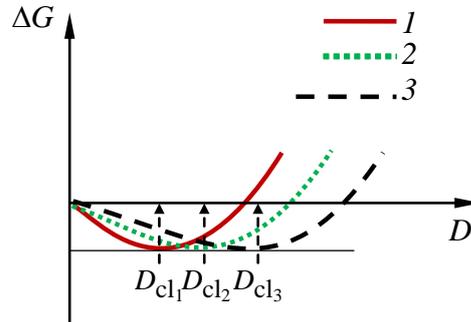


Рис. 2.4. Изменение энергии Гиббса при образовании малых кластеров различного строения и различных размеров –  $D_{cl1}$ ,  $D_{cl2}$  и  $D_{cl3}$ , находящихся в состоянии, близком к безразличному равновесию друг к другу (кривые 1 – 3)

Один из типов такой вариантности структуры кластеров обусловлен анизотропией кристаллической структуры и, следовательно, анизотропией поверхностного натяжения кластеров. Для термодинамического описания таких структур в приведенном на стр. 22 уравнении, предложенном в работе [298] поверхностное натяжение, а возможно, и химический потенциал, как указывалось в [272], необходимо рассматривать не как скалярные, а как тензорные величины в выражении  $\rho_{\{v\}}(v)$ . Например, если поверхностное натяжение кристалла в плоскостях, лежащих перпендикулярно некоторому направлению, значительно меньше, чем поверхностное натяжение кристалла в других плоскостях, то можно ожидать преимущественного образования кристаллических кластеров пластинчатой формы. Вместе с тем образование кластеров с другой кристаллической структурой и/или другой формы также возможно. Отметим, что еще более разнообразным будет множество метастабильных кластеров в среде, состоящей из частиц различного сорта. В этом случае разнообразия состояний метастабильных кластеров при незначительной разнице в значениях их энергии Гиббса можно ожидать не только за счет различий в структуре и форме кластеров, но и за счет различий в их составе.

Таким образом, анализ выражения  $\rho_{\{v\}}(v)$ , предложенного в [298], проведенный для случая образования кристаллических кластеров с учетом их анизотропии, разнообразия их структуры и состава, показывает, что при некоторых условиях возможно устойчивое состояние дисперсной системы, содержащей малые кристаллические кластеры разного состава, строения, формы и размеров. Рассмотренные кластеры имеют размеры меньше размеров критических зародышей и могут выступать строительными блоками в процессах гомогенной нуклеации. Вместе с тем эти кластеры, существуя в среде, исходно рассматривавшейся как гомогенная, могут стать центрами нуклеации, если рассматривать

процесс фазообразования в рамках механизма гетерогенной нуклеации. Этот вывод, впервые сформулированный в [272], показывает определенную условность подразделения процессов зародышеобразования на гомогенное и гетерогенное зародышеобразование. Причиной этой условности является то, что среды, рассматривавшиеся исходно как гомогенные, вследствие существования в них метастабильных кластеров реально являются наногетерогенными. В связи с этим, подразделение механизмов зародышеобразования на гомогенный и гетерогенный определяется, главным образом, характером взаимодействия строительных блоков, формирующих устойчивые зародыши новой фазы, а не наличием других (примесных) фаз в исходной системе.

Как указывалось выше, расплавы (жидкие растворы) независимо от их химического состава могут содержать малые (наноразмерные) кластеры, состоящие из упорядоченно расположенных молекул ионов, атомов. Состав и термодинамические параметры расплава определяют химический состав, структуру, размеры и форму малых кластеров [298-305]. Потенциально возможно совместное существование в исходной фазе кластеров разного состава, структуры, формы и размеров.

Состав, структура, форма и размеры этих кластеров в исходной фазе могут в значительной степени определить характер процесса зародышеобразования. Большое влияние на образование новой фазы будет оказывать также разнообразие малых кластеров по их составу, структуре, форме, размерам, взаимной ориентации. Важным для реализации определенного механизма зародышеобразования при этом будет соотношение перечисленных параметров устойчивых малых кластеров в исходной фазе и соответствующих параметров критического зародыша образующейся новой фазы.

Для иллюстрации на рис. 2.5 приведены схемы образования зародышей новой фазы из кластеров, устойчиво существовавших в исходной фазе, описанные в [272]. Большая часть из этих схем иллюстрирует агрегационный механизм образования критического зародыша новой фазы. При агрегационном механизме зародышеобразования в качестве основных строительных блоков выступают кластеры, которые при агрегировании формируют критический зародыш новой фазы. Такой механизм, благодаря большим размерам строительных блоков, приводит к потенциально более высокой скорости зародышеобразования, чем в случае роста критического зародыша, за счет переноса к центру нуклеации атомов, ионов, молекул. При определенных условиях критический зародыш может сформироваться, как показано на рис. 2.5., б, даже при контакте только двух предзародышевых метастабильных кластеров, имеющих структуру, аналогичную структуре новой фазы.

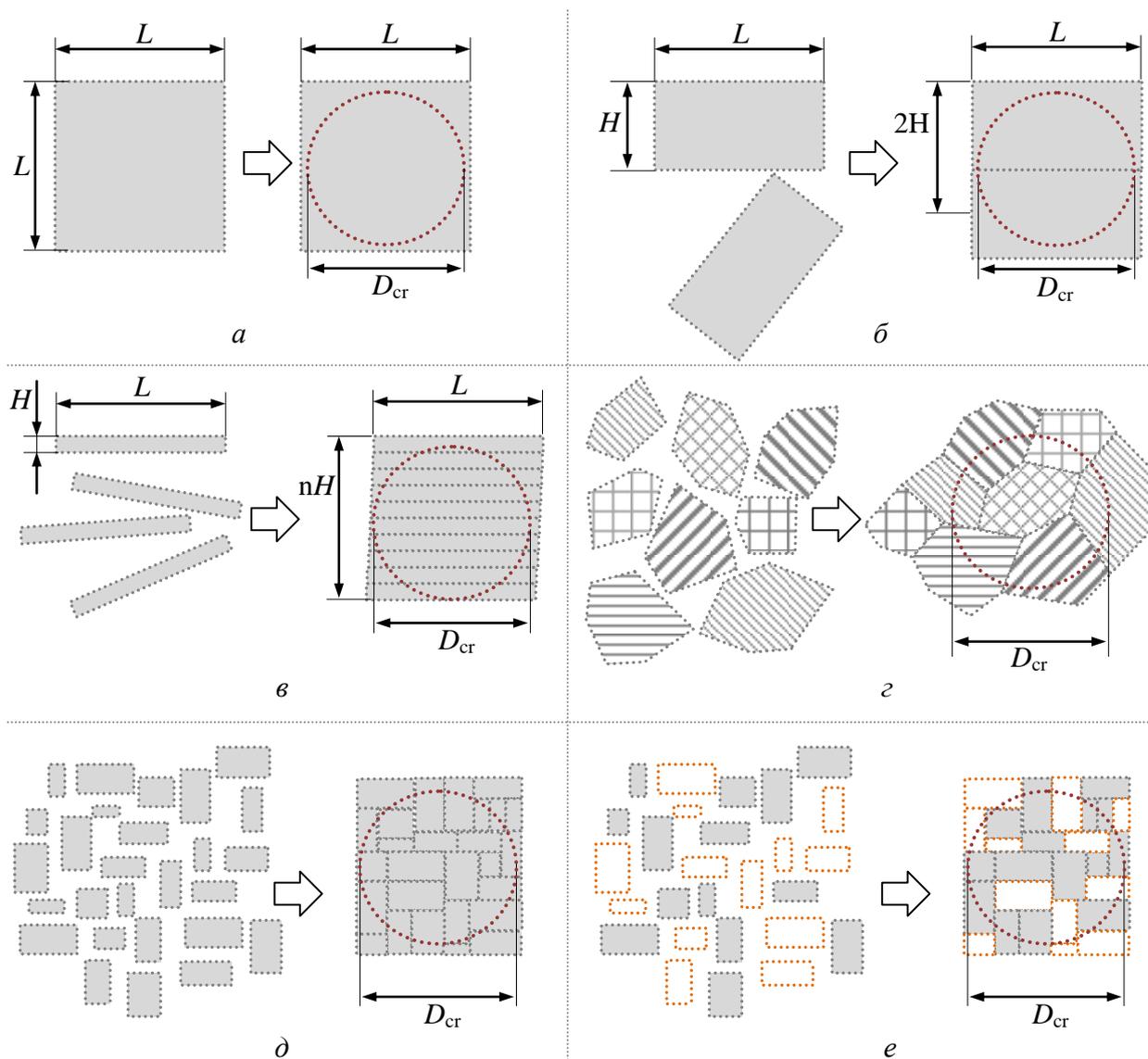


Рис. 2.5. Схематические диаграммы агрегационного зародышеобразования.

С левой стороны схематически изображены кластеры в начальной фазе. С правой стороны схематически изображены частицы новой фазы, образованные агрегацией кластеров. Размеры критических ядер новой фазы обозначены пунктирными линиями

Особым случаем является образование критического зародыша из одного нанокластера. Схема такого потенциально возможного процесса зародышеобразования, показанная на рис. 2.5, *a*, реализуется при сопоставимых значениях размеров метастабильного кластера в исходной фазе и критического зародыша новой фазы. Такое соотношение размеров возможно, например, при определенных значениях температуры исходной и образующихся фаз (рис. 2.6.). Кроме этого, условием реализации данной схемы нуклеации является высокая скорость изменения температуры, обеспечивающая сохранение размеров метастабильного кластера до момента его устойчивого роста в процессе зародышеобразования.

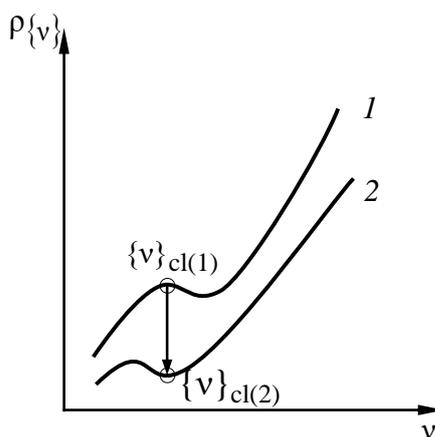
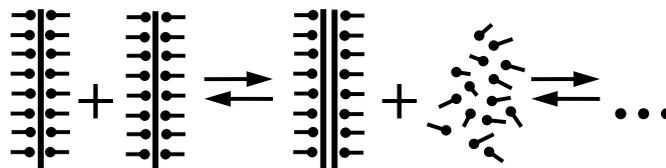


Рис. 2.6. Распределение кластеров  $\rho_{\{v\}}$  по размерам  $v$  ( $v$  – число молекул в кластере;  $v \sim V \sim D^3$ , где  $V$  – объем, а  $D$  – линейный размер кластера). Стрелкой показан переход системы из состояния с распределением  $\rho_{\{v\}}(v)$  (1) (кривая 1) в состояние с распределением  $\rho_{\{v\}}(v)$  (2) (кривая 2) с превращением метастабильных кластеров  $\{v\}_{cl(1)}$  в кристаллические зародыши  $\{v\}_{cl(2)}$ . Состояния (1) и (2) в соответствии с выражением, описанным в [272], являются, в частности, функцией температуры –  $T(1)$  и  $T(2)$

В случае, когда вследствие анизотропии кристаллические кластеры в исходной фазе имеют форму тонких пластин толщиной  $H$  и шириной  $L$ , сопоставимой с характерным размером критического зародыша новой фазы –  $D \approx L$ , процесс зародышеобразования можно представить в соответствии со схемой, изображенной на рис. 2.5, в. Подобный механизм зародышеобразования может, по-видимому, реализоваться, если в качестве предзародышевых кластеров (строительных блоков) выступают, например, кристаллографические плоскости кристаллической фазы, стабилизированные присоединенными к ним молекулами. Описанную схему зародышеобразования можно представить в виде следующей последовательности структурно-химических превращений:



Прямой ход превращений связан с процессами агрегации структурно и химически подобных молекулярных блоков, а обратный ход – с процессами интеркаляции и эксфолиации.

Другим случаем зародышеобразования, учитывающим особенность строения кристаллических кластеров в исходной фазе, является вариант формирования твердого тела, при котором в исходной фазе в устойчивом состоянии находятся кластеры с различной структурой (рис. 2.4.). Агрегация кластеров с разной структурой с образованием частиц размера, превышающего размер гетерогенного критического зародыша [268, 269], делает такие частицы устойчиво растущими. Дальнейший

устойчивый рост этих частиц может проходить либо по механизму Оствальда [310] с осаждением на них молекул (атомов, ионов), либо по агрегационному механизму, описанному, например, [149, 150, 311–315]. Следует отметить, что существование твердых частиц, состоящих из фрагментов с различным строением, было обнаружено давно [316, 317]. Агрегационный механизм образования критических зародышей позволяет понять причины и механизм образования относительно устойчивых гетероструктурных частиц, а также структур типа фазойдов [285]. Механизм агрегации кластеров разного строения представлен на рис. 2.5., *г, д*.

Учитывая, что в исходных многокомпонентных фазах могут существовать кластеры не только различной морфологии и строения, но и различного состава, можно утверждать, что при фазообразовании в таких средах будет наблюдаться значительно большее разнообразие образующихся структур – рис. 2.5, *д, е*. Например, в таких средах возможны не только эвтектическая кристаллизация, но и упоминавшееся ранее образование структур типа фазойдов [285].

Предложенные на основе анализа зависимостей  $\rho_{\{v\}}(v)$  различные схемы фазообразования будут служить модельной основой для экспериментального исследования механизмов формирования наночастиц методами «мягкой химии».

В следующих разделах рассматривается формирование в основном оксидных наноструктур, предшественниками которых явились осажденные (соосажденные) гидроксиды.

## 2.2. Нанокристаллы на основе простых оксидов

Нанокристаллы на основе простых оксидов получают методами «мягкой химии», в том числе в гидротермальных условиях, часто путем термического разложения соответствующих гидроксидов. При этом гидроксиды могут быть получены тем или иным способом как исходные вещества или могут формироваться, например, в процессе высокотемпературного гидролиза в самом автоклаве, в котором проводится синтез оксидных нанокристаллов, как, в частности, было описано в [7, 318, 319]. Структура и морфология образующихся оксидных наночастиц, как было показано в [5, 10, 133, 311] зависит не только от условий процесса дегидратации, но и от того, каким способом и в каких условиях были получены исходные гидроксиды: осаждением из растворов тех или иных солей, гидролизом алколюлятов металлов или другими способами на этапе, предшествующем дегидратации.

В работе исходные гидроксиды получены осаждением из растворов различных солей металлов. Поэтому изучение механизма формирования нанокристаллов оксидов

состояло в анализе процессов, протекающих при термообработке, в том числе в гидротермальных условиях, при дегидратации гидроксидов с различной химической и термической предысторией. Такое исследование подразделяется в работе на два этапа. На первом этапе проводится термодинамический анализ процессов, а на втором осуществляется собственно экспериментальное изучение процесса синтеза оксидных нанокристаллов.

### **2.2.1. Особенности формирования нанокристаллов $ZrO_2$**

Как известно, для получения нанокристаллического диоксида циркония в настоящее время используют различные методы, например [1-7, 10, 11, 15, 32, 146, 157], что приводит к образованию нанокристаллов  $ZrO_2$  разной кристаллической структуры, морфологии, с различным, часто довольно широким, распределением частиц по размерам [3-7, 14, 32, 320-330]. Гидротермальный метод получения наночастиц диоксида циркония широко используется в связи с тем, что дает возможность формировать практически изолированные нанокристаллы  $ZrO_2$  с достаточно узким распределением по размерам. В ряде работ, например, в [7, 32, 56], отмечалось влияние способов получения исходного для гидротермальной обработки материала на размер, фазовый состав и морфологию получаемых нанокристаллов  $ZrO_2$ . Кроме того, температура образования нанокристаллического диоксида циркония в значительной мере варьируется в рамках гидротермального метода [4, 6, 7, 10, 133]. Несмотря на многообразие представленных в научной литературе работ, посвященных синтезу нанокристаллов  $ZrO_2$  гидротермальным методом, существует необходимость изучения механизма формирования нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях.

#### *2.2.1.1. Термодинамика образования и структурных превращений нанокристаллов $ZrO_2$*

В связи с тем, что данные о диаграмме химических и фазовых превращений в системе  $ZrO_2$ - $H_2O$  являются базисными для определения режимов гидротермального синтеза диоксида циркония, в том числе наночастиц в различных полиморфных модификациях, в [331] проведен термодинамический анализ подобных превращений. В [332] произведена оценка термодинамической возможности образования диоксида циркония различных полиморфных модификаций при разложении гидроксида циркония. Термодинамический расчет осуществлялся для двух исходных состояний гидроксида циркония: 1) кристаллического и 2) аморфного.

В литературе отсутствуют экспериментальные данные о значениях  $S_{298}(Zr(OH)_4)$ . Поэтому оценка этой величины проводилась с использованием метода сравнительного

термодинамического расчета [332]. В связи со значительным разбросом полученных значений  $S_{298}(\text{Zr}(\text{OH})_4)$  осуществлено уточнение термодинамических данных и диаграмм химических и фазовых превращений с использованием экспериментальных данных о процессе дегидратации гидроксида циркония.

По результатам термодинамических расчетов построена диаграмма превращений в системе  $\text{ZrO}_2\text{-H}_2\text{O}$  в  $P$ - $T$ -координатах для полей термодинамически возможного образования соответствующих модификаций диоксида циркония (рис. 2.7). По-видимому, в связи с ошибкой, вызванной экстраполяцией термодинамических данных для кубической модификации диоксида циркония ( $c\text{-ZrO}_2$ ) [333] в область низких температур результаты расчета  $P$ - $T$ -области, в которой возможно образование  $c\text{-ZrO}_2$  при дегидратации, нельзя считать точными и можно принять только в качестве оценочных. Поэтому, руководствуясь структурной близостью кубической и тетрагональной модификаций диоксида циркония, далее рассматриваются результаты термодинамического анализа образования моноклинной  $m\text{-ZrO}_2$  и тетрагональной  $t\text{-ZrO}_2$  модификаций диоксида циркония.

Анализ результатов термодинамических расчетов, представленных на рис. 2.7, свидетельствует, что значения температуры начала образования  $m\text{-ZrO}_2$  и  $t\text{-ZrO}_2$  в условиях насыщенного пара отличаются друг от друга приблизительно на  $50^\circ\text{C}$ . Данный температурный интервал находится внутри области перекрывания расчетных погрешностей температуры дегидратации, связанных с неточностью в исходных термодинамических данных. Иными словами области термодинамически возможного образования  $m\text{-ZrO}_2$  и  $t\text{-ZrO}_2$  настолько близки, что делать уверенное заключение о термодинамическом предпочтении образования той или иной модификации при дегидратации  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  невозможно. Данное состояние наночастиц  $m$ - и  $t\text{-ZrO}_2$  можно охарактеризовать как состояние близкое, к безразличному равновесию [334].

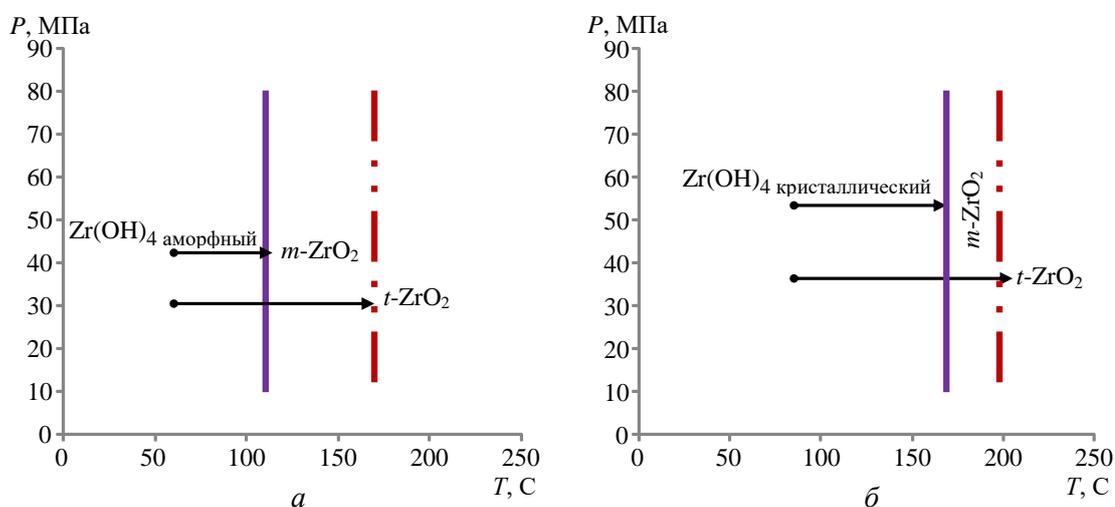


Рис. 2.7. Диаграмма превращений в системе  $\text{ZrO}_2\text{-H}_2\text{O}$  в условиях насыщенного пара (гидротермальные условия):  $a$  –  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  аморфный;  $b$  –  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  кристаллический

Результаты экспериментальных исследований [4, 141, 316, 320, 321, 323, 324, 335–345] подтверждают вывод об отсутствии какого-либо четко выраженного предпочтения при образовании моноклинной или тетрагональной (псевдокубической) модификаций диоксида циркония. Практически все исследователи, получавшие нанокристаллы диоксида циркония методом гидротермального синтеза без использования каких-либо добавок, стабилизирующих структуры *c*- и *t*-ZrO<sub>2</sub>, фиксировали наличие как моноклинной, так и тетрагональной модификаций ZrO<sub>2</sub> в различных соотношениях. Причем соотношение количеств *m*-ZrO<sub>2</sub> и *t*-ZrO<sub>2</sub>, как правило, близко к  $\sim(20-30):(80-70)$ , а изменение данного соотношения варьируется химической предысторией осажденного гидроксида, прежде всего, величиной pH осаждения [323, 325, 328, 330] и тем, из раствора какой соли велось осаждение (см., например, [7]).

Влияние структурного состояния гидроксида циркония на температуру образования *t*-ZrO<sub>2</sub> можно увидеть при сравнении соответствующих данных, представленных на рис. 2.7, *a* и *б*. Анализ этих данных показывает, что при использовании в качестве исходного аморфного гидроксида циркония процесс формирования *t*-ZrO<sub>2</sub> должен начинаться при температуре около 170°C, что на 30°C ниже, чем определенная в экспериментальных исследованиях [4, 5, 141, 324] температура начала процесса дегидратации в гидротермальных условиях  $Zr(OH)_{4\text{кристалл}} \rightarrow t\text{-ZrO}_2$ , составляющая около 200°C. Следует отметить, что наименьшее из всех упоминаемых в литературе значение температуры гидротермального синтеза ZrO<sub>2</sub> составляет 150°C [7, 141, 311, 345], во всех остальных работах в качестве температуры образования кристаллического ZrO<sub>2</sub> указываются значения, лежащие в диапазоне 200...350°C. Подобное различие в температурах дегидратации Zr(OH)<sub>4</sub> в гидротермальных условиях, полученных термодинамическим расчетом и из экспериментальных данных, может объясняться как погрешностью, связанной с неточностью термодинамических данных (прежде всего о Zr(OH)<sub>4</sub>), так и ошибками в определении температуры дегидратации при гидротермальной обработке.

Кроме температуры, давления и других параметров гидротермальной обработки, влияющих на образование нанокристаллов ZrO<sub>2</sub> с определенным строением, морфологией и дисперсным составом, необходимо учитывать и влияние размерного эффекта на образование той или иной кристаллической модификации ZrO<sub>2</sub> при дегидратации Zr(OH)<sub>4</sub>. В связи с этим в предположении шарообразности образующихся наночастиц ZrO<sub>2</sub> расчет зависимости энергии Гиббса реакции разложения гидроксида циркония от размера частиц может быть осуществлен на основании соотношений, приведенных, например, в [141, 346].

Значения  $\Delta G_V(T)$  для процесса дегидратации определены по данным о молярных энергиях Гиббса  $\Delta G_m$ , полученным из базы данных IVTANTHERMO с

экстраполированием данных о  $t$ -,  $c$ - $ZrO_2$  в область низких температур. Для оценки изменения поверхностной составляющей изменения энергии Гиббса использовали значения удельной поверхностной энергии частиц  $m$ -,  $t$ -,  $c$ - $ZrO_2$  рассчитанные на основании данных, приведенных в работах [347–352].

На основании результатов расчета зависимости изменения энергии Гиббса при дегидратации  $Zr(OH)_4$  от размера частиц диоксида циркония построены графики зависимости размера критических зародышей моноклинной и тетрагональной модификаций диоксида циркония от температуры (рис. 2.8).

Размер критического зародыша в зависимости от температуры, как следует из анализа результатов расчета, приведенных на рис. 2.8, варьируется в достаточно широких пределах. Причем наименьшие значения критических зародышей должны наблюдаться при максимальных значениях температуры гидротермальной обработки  $Zr(OH)_4$ .

Заметное влияние на размер критических зародышей, как показывают результаты термодинамических расчетов, оказывает строение исходного гидроксида циркония. Например, при дегидратации аморфного  $Zr(OH)_4$  значение размера критических зародышей  $m$ - $ZrO_2$  при  $T = 200^\circ C$  составляет около 10 нм, в то время как при дегидратации кристаллического  $Zr(OH)_4$  – приблизительно 20 нм (см. рис. 2.8). Это определяется значительно большей термодинамической выгодностью процесса дегидратации аморфного  $Zr(OH)_4$ , чем кристаллического.

Следует отметить, что при сопоставлении размеров критического зародыша  $c$ - $ZrO_2$  с размерами критических зародышей  $m$ - $ZrO_2$  и  $t$ - $ZrO_2$  обнаруживается значительно большее отличие между модификациями  $c$ - $ZrO_2$  и  $t$ -,  $m$ - $ZrO_2$ , чем между значениями  $d_{кр}$   $m$ - $ZrO_2$  и  $t$ - $ZrO_2$ . Этот факт может быть связан с тем, что все расчеты для  $c$ - $ZrO_2$  основаны на экстраполяции термодинамических данных от существенно более высоких значений температуры в низкотемпературную область, чем для  $t$ - $ZrO_2$ . Это, по-видимому, и приводит к значительной погрешности в расчете изменения энергии Гиббса процесса дегидратации  $Zr(OH)_4$ , на что указывалось ранее.

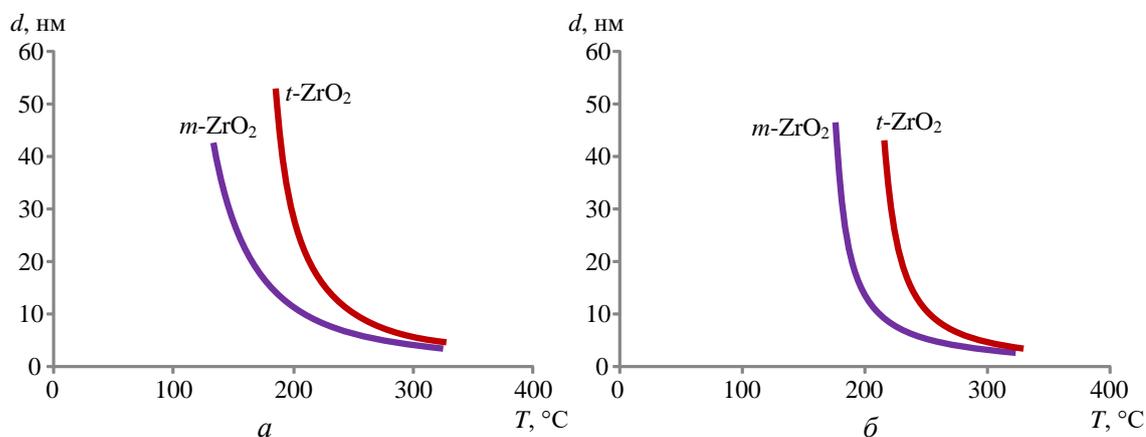


Рис. 2.8. Зависимость размеров критических зародышей диоксида циркония при дегидратации  $Zr(OH)_4$  в условиях насыщенного пара (в гидротермальных условиях):  $a$  – аморфный  $Zr(OH)_4$ ;  $b$  – кристаллический  $Zr(OH)_4$

Представляет интерес определение зависимости термодинамического предпочтения различных модификаций диоксида циркония от размера кристаллов. Подобное сравнение можно осуществить, рассматривая термодинамику фазового перехода



где  $\alpha, \beta = m, t, c$  – символы, указывающие на различные полиморфные модификации диоксида циркония ( $m\text{-ZrO}_2, t\text{-ZrO}_2, c\text{-ZrO}_2$ ). С учетом изменения как объемной, так и поверхностной энергий Гиббса для фазового перехода  $\alpha\text{-ZrO}_2 \rightarrow \beta\text{-ZrO}_2$  наночастиц  $\alpha\text{-ZrO}_2$  диаметром  $d(\alpha\text{-ZrO}_2)$ , пренебрегая зависимостью термодинамических функций конденсированных фаз от давления, которое в рассматриваемых случаях не превышает 100 МПа, и предполагая, что частицы шарообразные, монодисперсные, и число частиц при переходе  $\alpha\text{-ZrO}_2 \rightarrow \beta\text{-ZrO}_2$  не меняется (отсутствуют эффекты дробления вследствие объемных изменений и спекания или роста зерен вследствие активизации массопереноса), можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta G_{(\alpha \rightarrow \beta\text{-ZrO}_2)}(T, d_{(\alpha\text{-ZrO}_2)}) \approx & \Delta G_{V(\alpha \rightarrow \beta\text{-ZrO}_2)}(T) + \\ & + \frac{6 \cdot (V_m(\alpha\text{-ZrO}_2))^{1/3}}{d_{(\alpha\text{-ZrO}_2)}} \cdot \left( \gamma_{(\beta\text{-ZrO}_2)} \cdot (V_m(\beta\text{-ZrO}_2))^{2/3} - \gamma_{(\alpha\text{-ZrO}_2)} \cdot (V_m(\alpha\text{-ZrO}_2))^{2/3} \right) \end{aligned} \quad (2.2)$$

По данным термодинамического анализа фазовых переходов  $\alpha\text{-ZrO}_2 \rightarrow \beta\text{-ZrO}_2$ , для различных значений размеров наночастиц  $d=d_{(\alpha\text{-ZrO}_2)}$  построены зависимости  $\Delta G(T, d)$  – рис. 2.9 (здесь и далее при расчетах пренебрегаем зависимостью удельной поверхностной энергии от размера частиц, что допустимо, как показано в [272, 306–309] для частиц, размер которых превышает 3-4 нм).

Результаты расчета, приведенные на рис. 2.9, показывают, что с термодинамической точки зрения размер частиц  $\text{ZrO}_2$  не является фактором, стабилизирующим тетрагональную модификацию диоксида циркония при низких температурах. Существование  $m\text{-ZrO}_2$  термодинамически всегда более выгодно.

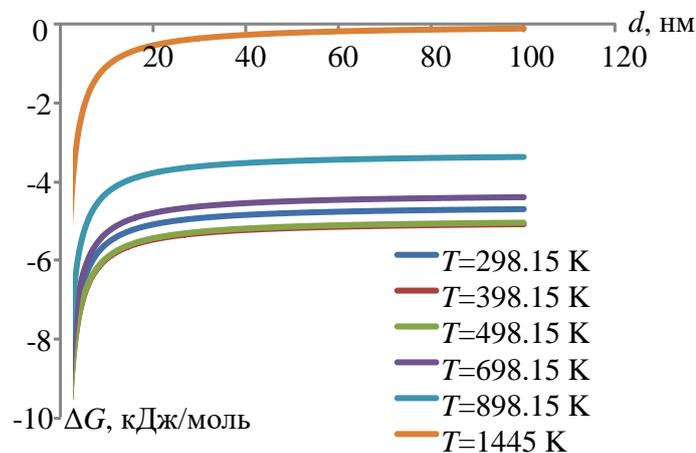


Рис. 2.9. Зависимость изменения энергии Гиббса при фазовых превращениях наночастиц  $\text{ZrO}_2$  от их размера

Следует отметить, что, несмотря на то, что данный результат противоречит выводам некоторых работ (см., например, [335, 353, 354]), он находит многочисленные экспериментальные подтверждения в работах [336, 344, 355–358, 360], в которых было показано, что нанокристаллы  $ZrO_2$  всех высокотемпературных модификаций в области низких температур самопроизвольно переходят в  $m-ZrO_2$  без каких-либо заметных изменений размера частиц. А изменения в размерах наночастиц, коррелирующие со структурными изменениями в диоксиде циркония, экспериментально наблюдавшиеся в [353, 354], по-видимому, связаны с резким повышением транспортной подвижности атомов и, следовательно, увеличением скорости массопереноса в области температур  $\sim 700^\circ C$ , в которой эти процессы и обнаружены. Это и приводило одновременно и к росту частиц вследствие рекристаллизации, и к переходу неравновесных форм  $c$ - и  $t-ZrO_2$  к равновесной моноклинной модификации в результате снятия диффузионных ограничений на структурные переходы в  $ZrO_2$ .

Таким образом, термодинамический анализ показал потенциальную возможность образования при дегидратации аморфного и кристаллического  $Zr(OH)_4$  наночастиц всех трех полиморфных модификаций –  $m-ZrO_2$ ,  $t-ZrO_2$ ,  $c-ZrO_2$ . Температурный диапазон образования этих модификаций зависит от строения исходного гидроксида и структуры оксидов, но варьируется в достаточно узком температурном интервале – от 110 до 200  $^\circ C$ . Максимальный размер термодинамически устойчивых кристаллов  $ZrO_2$  по данным термодинамического расчета может варьироваться в диапазоне  $\sim 10\dots 20$  нм.

Эти выводы согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными результатами. Вместе с тем проведенный термодинамический анализ выявил несколько вопросов, связанных с формированием нанокристаллов диоксида циркония, требующих систематического экспериментального исследования. Во-первых, остается неясным, почему возможно одновременное формирование различных модификаций диоксида циркония, если, независимо от размера частиц, термодинамически устойчивой в рассматриваемом диапазоне параметров синтеза является моноклинная модификация? Во-вторых, как управлять формированием нанокристаллов  $ZrO_2$  с заданной структурой? И, в-третьих, почему нанокристаллы  $t-ZrO_2$  в определенном температурном диапазоне без изменения размерных параметров трансформируются в термодинамически устойчивые нанокристаллы  $m-ZrO_2$ ? Ответам на эти вопросы посвящен следующий раздел, связанный с анализом проведенных в работе систематических экспериментальных исследований по изучению процессов синтеза и трансформации нанокристаллического диоксида циркония.

### *2.2.1.2. Влияние условий гидротермального синтеза на формирование нанокристаллов $ZrO_2$ различных полиморфных модификаций*

Гидротермальный синтез нанокристаллов диоксида циркония в диапазоне значений температуры и давления, установленном на основании результатов описанных выше расчетов, позволяет получить все возможные модификации диоксида циркония с размером частиц от 5 до 80 нм. Анализ литературных данных [4, 148, 316, 320, 323, 335–345] в основном подтверждает выводы, сделанные на основании результатов расчетов, однако следует отметить, что даже незначительные изменения значений температуры гидротермального синтеза могут привести к заметным различиям в структурном состоянии  $ZrO_2$  [323, 336, 337]. Кроме того, существуют еще два важных фактора, оказывающие влияние на структуру нанокристаллов  $ZrO_2$ , – химический состав гидротермальных растворов и продолжительность гидротермальной обработки.

Однако наряду с известной закономерностью: с увеличением температуры и продолжительности гидротермальной обработки вследствие процесса рекристаллизации увеличиваются размеры частиц  $ZrO_2$  [337, 358, 359] – существуют неоднозначность и противоречия в некоторых результатах, полученных разными исследователями. Несогласованность данных относится прежде всего к фиксируемому в разных работах структурному состоянию образующегося  $ZrO_2$ . Так, в подобных условиях (по данным различных авторов) формируются нанокристаллы диоксида циркония как моноклинной, так и тетрагональной (псевдокубической) модификаций. В работе [336] показано, что в гидротермальных растворах NaOH из гидратированного диоксида циркония при 120°C кристаллизуется кубическая модификация  $ZrO_2$ , которая в ходе последующей термообработки при температуре 300°C претерпевает быстрый переход в моноклинную модификацию. При этом меняются форма и размер нанокристаллов: от округлых частиц кубической модификации размером около 10...20 нм до иглоподобных кристаллов моноклинной модификации (150×30 нм).

В то же время в [3, 360] установлено образование только моноклинной модификации диоксида циркония в гидротермальных растворах NaOH при синтезе в диапазоне температур до 600°C.

Таким образом, несмотря на то, что многие исследователи использовали в качестве исходного вещества оксигидроксид циркония, синтезируемые в гидротермальных условиях наночастицы диоксида циркония имеют значительные различия в размерах, морфологии и структуре. Иными словами, на основании литературных данных

невозможно определить оптимальные параметры гидротермальной обработки для получения наночастиц заданного строения размеров и морфологии.

Получение исходного для гидротермальной обработки вещества во многих работах осуществлялось методом осаждения, который можно рассматривать как вариант золь-гель метода [361]. В используемой в данной работе методике имеются некоторые отличия, описанные в работах [5, 9, 133, 141]. В данной работе осаждение  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  вели из 1 М раствора восьмиводного оксихлорида циркония ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ). В качестве осадителя использовали концентрированный раствор гидроксида аммония (24 %). Полученный осадок промывался до нейтральной реакции среды и высушивался при температуре 110°C.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что образующийся осадок, представляющий собой по данным [5, 323, 359, 362, 363] гидроксокомплекс полимерного типа  $\{[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{8+}(OH)_8^-\}_n$ , находится в рентгеноаморфном состоянии. Вместе с тем данные электронной микродифракции свидетельствуют о том, что в рассматриваемой системе расположение атомов нельзя считать полностью разупорядоченным [5]. Фиксируется наличие кластеров, которые могут оказывать значительное влияние на превращения в системе, будучи зародышеобразующими кластерами той или иной структурной модификации диоксида циркония. Следует отметить, что согласно выводам [133, 328, 359], гидратные формы диоксида циркония имеют строение, близкое к *c*- и *t*- $ZrO_2$ . В связи с чем логично предположить, что зафиксированные методом электронной микродифракции кластеры обладают структурой, аналогичной структуре *c*- и *t*- $ZrO_2$ .

В тех случаях, когда реакцию дегидратации оксигидроксида циркония проводили в гидротермальных условиях в дистиллированной воде, твердая фаза, как показали данные рентгенофазового анализа, состоит только из кристаллического диоксида циркония, находящегося в виде моноклинной *m*- $ZrO_2$  и тетрагональной (псевдокубической) *t*- $ZrO_2$  модификаций. Количество тетрагональной модификации в зависимости от температуры и продолжительности синтеза может варьироваться. Как показали результаты исследований, проведенных методом микродифракции после гидротермальной обработки оксигидроксида при температуре 250°C и выше в течение 24 ч и более, в системе отсутствует аморфная фаза. Отметим, что присутствие аморфных фаз в системе не наблюдалось во всем диапазоне варьирования температуры, давления, продолжительности синтеза, химического состава гидротермального раствора, в качестве которого были использованы дистиллированная вода и водные растворы галогенидов щелочных металлов различной концентрации. Данный факт, в частности, свидетельствует о том, что во всех случаях химическая реакция дегидратации оксигидроксида циркония протекала практически до конца.

При использовании для синтеза диоксида циркония в гидротермальных условиях водных растворов фторида калия с увеличением концентрации KF от 3 до 8 масс. % наряду с образованием  $ZrO_2$  наблюдается образование соединений  $K_2Zr_2O_5$ ,  $K_2ZrO_3$ ,  $K_2ZrF_6$ ,  $KZrF_5$ . При этом рентгенофазовый анализ показывает, что диоксид циркония независимо от условий осаждения оксигидроксида циркония, температуры, давления и продолжительности изотермической выдержки диагностируется только в моноклинной модификации (см. рис. 2.10).

В случае применения в качестве гидротермального раствора водного раствора 5 масс. % KBr единственным твердофазным продуктом является  $m-ZrO_2$  независимо от химической предыстории оксигидроксида циркония (см. рис. 2.10). Повышение концентрации KBr до 8 масс. % приводит к образованию наряду с  $m-ZrO_2$  небольших количеств  $t-ZrO_2$  (3-4 %). В случае использования 10%-ного раствора KBr образуется приблизительно 45 масс. %  $t-ZrO_2$  от общего количества диоксида циркония.

Эффективной стабилизации  $t-ZrO_2$  способствует использование гидротермальных сред, содержащих хлорид лития. При этом концентрация LiCl в растворе слабо влияет на фазовое состояние  $ZrO_2$ .

Существенное влияние на фазовый состав оказывают такие параметры, как температура синтеза и химическая предыстория исходного оксигидроксида циркония. Доля  $m-ZrO_2$  снижается от 40 до 20 % при понижении температуры гидротермального синтеза с  $350^\circ\text{C}$  до  $250^\circ\text{C}$  и при использовании в качестве исходного оксигидроксида циркония, осажденного гидроксидом аммония.

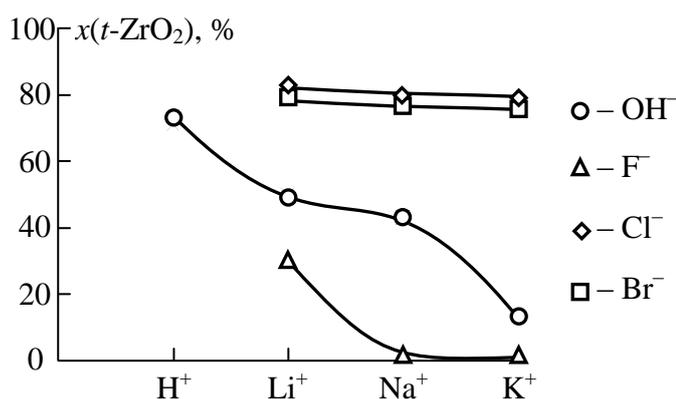


Рис. 2.10. Зависимость структуры наночастиц  $ZrO_2$ , полученных в результате гидротермального синтеза при температуре  $250^\circ\text{C}$ , давлении 70 МПа и продолжительности изотермической выдержки 4 ч, от химического состава гидротермального раствора

Размер частиц во всех перечисленных выше случаях в основном варьировался в пределах 10...30 нм (рис. 2.11).

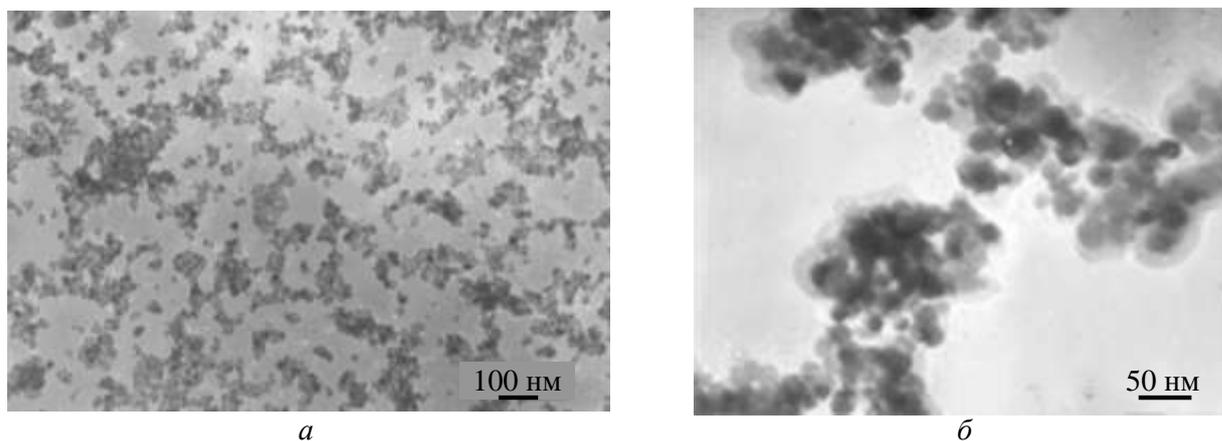


Рис. 2.11. Микрофотографии наночастиц  $ZrO_2$ , полученных в гидротермальных средах различного химического состава: *a* –  $H_2O$ ; *б* – 15 масс.% LiCl

Результаты статистического анализа данных электронно-микроскопического исследования для случая с наибольшей долей тетрагональной модификации диоксида циркония (гидротермальный раствор с LiCl) приведены на рис. 2.12. Анализ данных, приведенных на рис. 2.12, показывает, что распределение частиц диоксида циркония по размерам хорошо описывается нормальным законом распределения со средним значением 18 нм и средним квадратичным отклонением  $\sim 4$  нм.

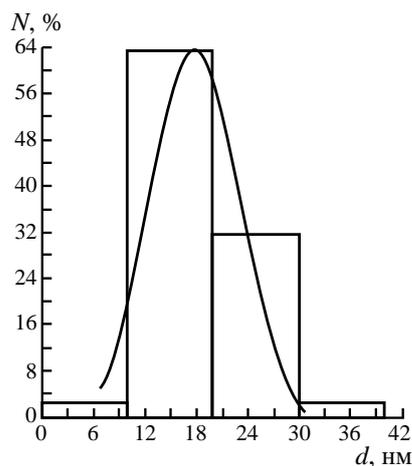


Рис. 2.12. Распределение по размерам частиц  $ZrO_2$ , полученных в гидротермальных условиях ( $T = 250^\circ C$ ,  $P = 70$  МПа, продолжительность изотермической выдержки 4 ч)

Таким образом, структура наночастиц диоксида циркония при их синтезе в гидротермальных условиях зависит от химической предыстории исходного оксигидроксида циркония, химической природы, pH-раствора и в отдельных случаях концентрации галогенидов щелочных металлов в гидротермальных растворах, а также от температуры и длительности гидротермальной обработки.

При понижении температуры синтеза во всех случаях прослеживается тенденция к увеличению количества тетрагональной (псевдокубической) модификации диоксида циркония.

В пределах варьировавшихся параметров гидротермального синтеза максимальный выход тетрагональной модификаций диоксида циркония с размером частиц 10...30 нм,

достигается при: использовании в качестве исходного оксигидроксида циркония, полученного осаждением гидроксидом аммония; применении в качестве гидротермальной среды дистиллированной воды или растворов хлорида лития; проведении гидротермального синтеза при температуре не выше 250°C, давлении до 70 МПа, в течение не более 6 ч.

Ранее было отмечено, что заметное влияние на морфологию и структурные характеристики наночастиц оказывает их химическая предыстория. В связи с этим представляет интерес рассмотрение влияния способа получения исходного гидроксида циркония и условий его последующей гидротермальной обработки на размер, строение и форму получаемых наноструктур. Результаты такого рассмотрения подробно представлены в [32].

В качестве исходных для гидротермальной обработки веществ использовались следующие составы:

1. Гидроксид циркония, полученный осаждением из 1 М раствора  $ZrOCl_2$  12 М раствором  $NH_4OH$ . Осадок отмывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы  $Cl^-$  и нейтрального pH ( $pH \approx 7$ ) и высушивался при температуре 100°C.

2. Гидроксид циркония, полученный при введении  $ZrOCl_2$  в 0.5 М раствор  $NaOH$ . Осадок не отмывался от продуктов реакции нейтрализации, однако подвергался ультразвуковому воздействию ( $\nu = 3.5$  кГц) в течение 30 мин при непрерывном механическом перемешивании.

3. Суспензия, полученная путем растворения  $ZrOCl_2$  в кислотно-спиртовой смеси с добавлением  $CH_4NO_2$  для регулирования значения pH. Соотношение  $C_2H_5OH:HCl_{конц}$  в смеси составляло 3:2.

Гидротермальную обработку проводили в стальных автоклавах с тефлоновыми ампулами в диапазоне температур 160...240°C в течение 4...72 ч. В качестве гидротермальной среды использовали дистиллированную воду или раствор  $NaOH$ .

В ходе гидротермальной обработки *состава 1* при температуре 240°C в течение 4 ч. при использовании в качестве гидротермального раствора дистиллированной воды, по данным рентгенофазового анализа, наблюдается образование наночастиц преимущественно тетрагональной модификации  $ZrO_2$  с размером областей когерентного рассеяния около 20 нм (рис. 2.13, а). Результаты анализа данных электронной микроскопии свидетельствуют, что наночастицы по форме близки к сферической с достаточно узким распределением по размерам (рис. 2.13, б). Полученные результаты согласуются с результатами работ [5, 133, 364].

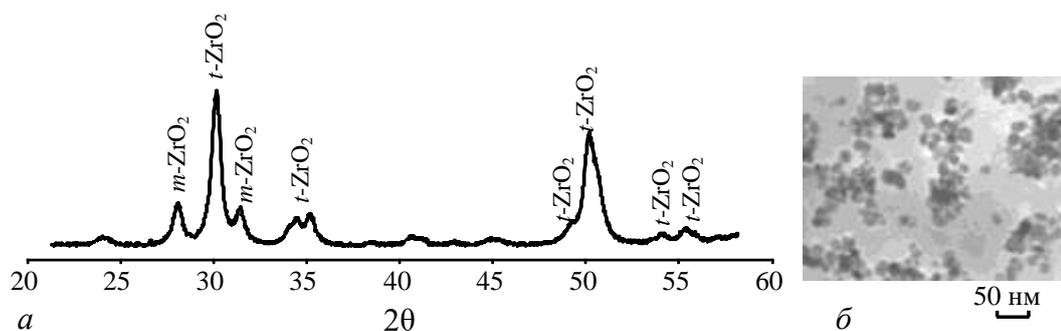


Рис. 2.13. Рентгеновская дифрактограмма и микрофотография наночастиц на основе  $\text{ZrO}_2$ , полученных гидротермальной обработкой *состава 1*

Гидротермальная обработка *состава 2* проводилась при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 24...72 ч. В качестве гидротермального раствора был использован раствор  $\text{NaOH}$ . На основании данных рентгенофазового анализа и электронной микроскопии (рис. 2.14) можно заключить, что изменение способа подготовки исходной смеси и химического состава гидротермального раствора приводит к некоторым изменениям в протекании процессов дегидратации и кристаллизации в ходе гидротермального синтеза.

В случае *состава 2* на рентгеновских дифрактограммах, соответствующих гидротермальной обработке при температуре  $240^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, наблюдается довольно широкий пик, соответствующий 100% рефлексу  $t\text{-ZrO}_2$ , на фоне которого фиксируются относительно узкие дифракционные максимумы  $m\text{-ZrO}_2$  (рис. 2.14, *a*).

Анализ данных электронной микроскопии свидетельствует, что в образце присутствуют частицы в форме стержней (цилиндров) (рис. 2.14, *б*) диаметром  $\sim 50$  нм и длиной  $\sim 100$  нм и частицы значительно меньшего размера, по-видимому, близкой к сферической формы.

Увеличение продолжительности гидротермальной обработки *состава 2* до 48, а затем до 72 ч приводит к заметному уменьшению интенсивности рефлексов  $t\text{-ZrO}_2$  (рис. 2.14, *a*). При этом следует отметить, что ширина пиков как моноклинной, так и кубической модификаций  $\text{ZrO}_2$  практически не изменяется, что свидетельствует о неизменности размеров образующихся кристаллитов [32].

Однако результаты электронной микроскопии (рис. 2.14, *б*) показывают, что наблюдается не только увеличение количества частиц  $\text{ZrO}_2$  в виде стержней, по-видимому, моноклинной модификации, но и их длины, которая для 48 и 72 ч выдержки составляет около 200 нм, тогда как диаметр стержней практически не меняется.

Как отмечается в [133, 141], использование в качестве гидротермального раствора дистиллированной воды при том же значении температуры обработки, даже в случае предварительной ультразвуковой обработки исходной суспензии и при увеличении продолжительности гидротермального синтеза до 72 ч не приводило к заметным

изменениям морфологии и структуры наночастиц диоксида циркония. Кроме того, в работе [5] показано, что введение гидроксида или хлорида натрия непосредственно в гидротермальный раствор также не приводит к заметным изменениям формы и размеров наночастиц диоксида циркония по сравнению с дистиллированной водой.

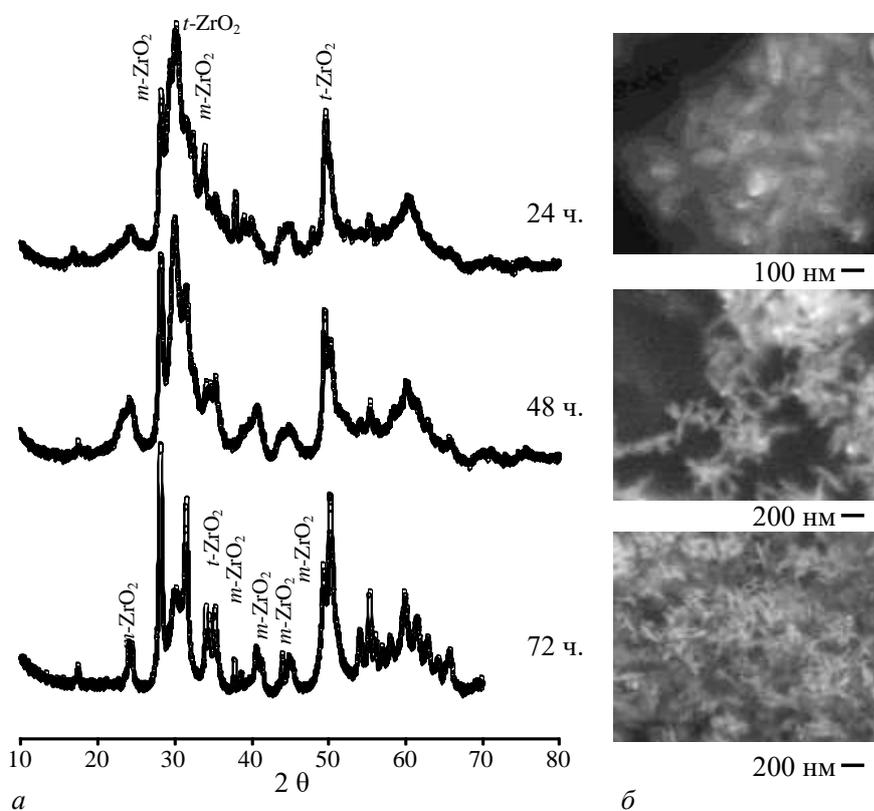


Рис.2.14. Рентгеновские дифрактограммы и микрофотографии наночастиц на основе ZrO<sub>2</sub>, полученных гидротермальной обработкой состава 2

Данные анализа элементного состава продуктов гидротермальной обработки состава 2 свидетельствуют о присутствии в образцах заметного количества натрия (около 5 мол. %), тогда как в образцах, полученных из смесей 1 и 3, примесных компонентов не обнаружено.

В данном случае, по-видимому, в связи с тем, что гидроксид натрия используется еще на стадии формирования гидроксокомплекса  $\{[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_4^{2+}(\text{OH})_8^-\}$ , роль которого в образовании наночастиц диоксида циркония той или иной модификации показана ранее и отмечалась в [133, 141, 362, 363], ионы натрия остаются в структуре наночастицы диоксида циркония, стабилизируя *t*-модификацию ZrO<sub>2</sub>, аналогично молекулам воды, как показано в [5, 133, 345, 353, 356, 365–373]. При этом, как показывает анализ полученных результатов, формирование моноклинной модификации происходит не за счет структурного перехода  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ , а за счет процесса перекристаллизации с переносом вещества с тетрагональной модификации на равновесную в данном температурном интервале моноклинную модификацию. Таким образом использование в

качестве гидротермального раствора NaOH обеспечивает значение pH, достаточно высокое для активации процесса растворения стабилизированных примесными ионами наночастиц  $t\text{-ZrO}_2$  с размером кристаллитов около 10 нм, и последующей кристаллизации термодинамически стабильной  $m\text{-ZrO}_2$ . При этом рост частиц  $m\text{-ZrO}_2$  может происходить как вследствие перекристаллизационного процесса переноса вещества  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ , так и по механизму агрегативного сращивания кристаллов.

Гидротермальную обработку *состава 3* т.е., по сути, высокотемпературный гидролиз  $\text{ZrOCl}_2$  в кислотнo-спиртовой смеси, проводили при температуре  $160^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Анализ уширения линий рентгеновской дифракции свидетельствует, что образующиеся кристаллиты диоксида циркония ( $m\text{-ZrO}_2$ ) имеют размер около 5 нм (рис.2.15, а).

Согласно данным электронной микроскопии, в этом случае фиксируются образования в виде полых сфер размером 300...700 нм, с толщиной стенки приблизительно 50 нм (рис. 2.15, б).

Наблюдаемые полые микросферы являются, таким образом, агломератами, состоящими из кристаллитов  $m\text{-ZrO}_2$  со средним размером около 5 нм. Данные о площади удельной поверхности полученных образцов, которая составила приблизительно  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда как значение удельной площади поверхности наночастиц  $\text{ZrO}_2$ , полученных при гидротермальной обработке *состава 1*, составляет лишь  $85 \text{ м}^2/\text{г}$ , показывают, что стенки микросфер, состоящие из нанокристаллов  $m\text{-ZrO}_2$ , являются газопроницаемыми. При этом средний размер частиц  $m\text{-ZrO}_2$  можно принять равным (в приближении округлой формы) 4 нм.

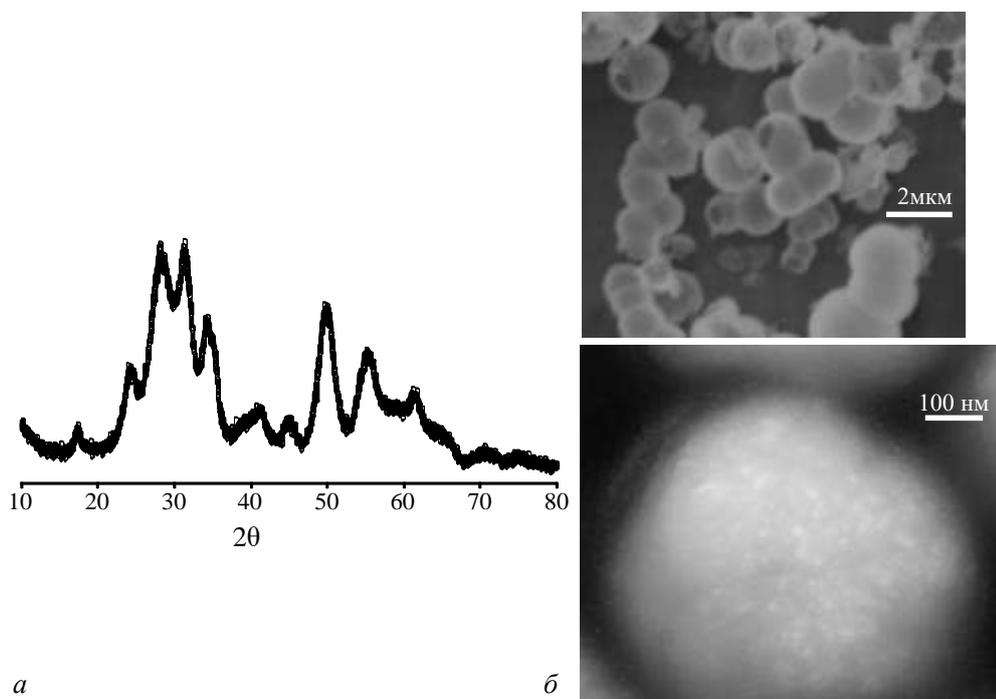


Рис.2.15. Рентгеновская дифрактограмма и микрофотографии наночастиц на основе  $\text{ZrO}_2$ , полученных гидротермальнoй обработкой *состава 3*

Полученные результаты позволяют предположить, что в данном случае формирование наблюдаемой структуры происходит по механизму темплатного синтеза, т. е. этанол в присутствии концентрированной соляной кислоты при повышении температуры дегидратирует с образованием эфира, который вследствие низкой растворимости в смешанных растворах этанола и воды может существовать в виде капелек масла в этом растворе. Присутствующая в исходной смеси мочевины при повышении температуры медленно реагирует с водой с образованием  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{CO}_2$ , что приводит к повышению pH и, как следствие, к гидролизу  $\text{ZrOCl}_2$  на поверхности раздела «капля масла–раствор».

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что, по-видимому, основным фактором, влияющим на процесс формирования наноструктур с определенной морфологией и структурой на основе диоксида циркония в гидротермальных условиях, является предыстория исходных веществ. Следует отметить, что, варьируя параметры гидротермального синтеза, можно получать не только нанопорошки  $\text{ZrO}_2$  с определенной структурой, как было показано ранее, но и материалы на основе пористых шарообразных гранул с высокими значениями пористости и площади удельной поверхности, перспективные для использования в качестве нанореакторов, катализаторов или носителей катализаторов, сорбентов, теплоизоляционных наполнителей и др.

Некоторый уровень неопределенности в вопросах механизма формирования нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях инициирует проведение исследований процессов, протекающих в гидротермальных условиях, в зависимости от предыстории исходного реагента.

### *2.2.1.3. Влияние предыстории исходного материала на формирование нанокристаллов $\text{ZrO}_2$ в гидротермальных условиях*

В [311] был использован метод калориметрии теплового потока при повышенном давлении (калориметрия Кальве). Термический анализ проводили с использованием калориметра Кальве С-80 (Setaram). Образец помещали в автоклав из нержавеющей стали. Нагрев осуществляли до температуры 250...270°C, со скоростью 0.5°C/мин.

В качестве исходного вещества для исследования процессов образования нанокристаллов  $\text{ZrO}_2$  в гидротермальных условиях использовался оксигидроксид циркония, полученный осаждением из растворов солей  $\text{ZrOCl}_2$  и  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ , как свежееосажденный, так и высушенный при различных температурах.

Результаты калориметрического исследования процессов, протекающих при гидротермальной обработке оксигидроксида циркония, представлены на рис. 2.16 и в табл. 2.1. Анализ полученных результатов показал, что в зависимости от термической предыстории  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  характер кривых термического эффекта, обусловленного образованием нанокристаллов  $ZrO_2$ , температура начала термического эффекта и его величина значительно отличаются (см. рис. 2.16, табл. 2.1). На кривой, соответствующей гидротермальной обработке свежеприготовленного образца в диапазоне температур 160...230°C, наблюдается только ярко выраженный экзотермический эффект. Гидротермальная обработка образца, предварительно высушенного при температуре 70°C, сопровождается довольно интенсивным эндотермическим эффектом, начинающимся при температуре 160°C. Какие-либо заметные следы экзотермического эффекта на кривой нагрева отсутствуют. В то же время в ходе гидротермальной обработки  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , высушенного при температуре 110°C, доминирует экзотермический процесс в интервале температур 190...250°C.

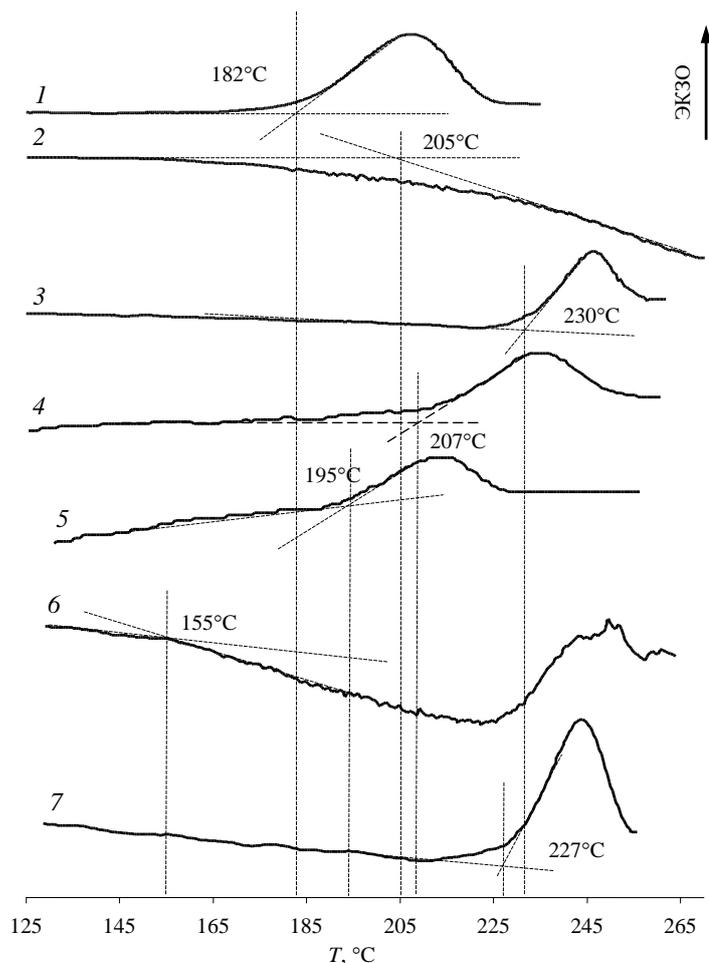


Рис. 2.16. Термограммы процессов, протекающих при образовании нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях (номер кривой соответствует номеру образца в табл. 2.2)

Таблица 2.1

**Результаты термического и рентгеновского анализа образцов  
(после гидротермальной обработки), полученных осаждением  
из растворов различных реагентов**

№	Исходный реагент	$T_{\text{сушки}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{начала эффекта}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H,$ кДж/моль	Фазовый состав, %		Размер кристаллитов, нм	
					$c(t)\text{-ZrO}_2$	$m\text{-ZrO}_2$	$c(t)\text{-ZrO}_2$	$m\text{-ZrO}_2$
1	ZrOCl <sub>2</sub>	-	182 (экзо)	-12.7±0.2	73	27	15	15
2	ZrOCl <sub>2</sub>	70	205 (эндо)	-	-	-	-	-
3	ZrOCl <sub>2</sub>	70 + 110	230 (экзо)	-11.3±0.2	64	36	19	20
4	ZrOCl <sub>2</sub>	110	207 (экзо)	-8.8±0.2	67	33	11	16
5	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	195 (экзо)	-7.4±0.2	30	70	16	16
6	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70	155 (эндо)		35	65	17	19
7	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	70 + 110	227 (экзо)	-9.5±0.2	35	65	18	19

Результаты рентгенофазового анализа образцов после гидротермальной обработки (рис. 2.17) показали, что образцы не прошедшие термическую обработку, и образец, высушенный при температуре 110°C, кристаллизуются преимущественно в виде  $t\text{-ZrO}_2$  со средним размером кристаллитов 15...20 нм. На рентгеновской дифрактограмме образца, высушенного при температуре 70°C, наблюдаются пики малой интенсивности в области рефлексов соответствующих тетрагональной модификации  $ZrO_2$ , и аморфное гало в области пиков (111) и (11 $\bar{1}$ )  $m\text{-ZrO}_2$ .

Для процесса образования нанокристаллов  $ZrO_2$  при гидротермальной обработке  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , полученного из раствора нитрата циркония (обр. № 5-7), характерно отсутствие зависимости хода кривых термического эффекта от наличия и характера предварительной термической обработки исходного  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  (рис. 2.17), однако следует отметить, что использование гидроксида циркония с «нитратной» предысторией приводит к увеличению доли наночастиц  $m\text{-ZrO}_2$  (рис. 2.17).

Результаты сравнения значений  $\Delta H$  превращения  $ZrO_2(am) \rightarrow ZrO_2(cr)$  с образованием диоксида циркония различных полиморфных модификаций (табл. 2.2) со значениями  $\Delta H$  наблюдаемых экзотермических эффектов (табл. 2.1), а также фиксация исключительно экзотермического эффекта (обр. № 2) или преимущественно экзотермического эффекта (обр. № 6) в случае гидротермальной обработки  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  после сушки при температуре 70°C показывают, что в диапазоне температур 120...250°C, помимо процесса структурного превращения, сопровождаемого экзотермическим эффектом, происходит процесс дегидратации, проходящий с поглощением тепла.

## Энтальпия кристаллизации аморфного диоксида циркония

Преобразование	$\Delta H$ , кДж/моль
$ZrO_2(am) \rightarrow c-ZrO_2$	-36.32
$ZrO_2(am) \rightarrow t-ZrO_2$	-47.6
$ZrO_2(am) \rightarrow m-ZrO_2$	-50.3

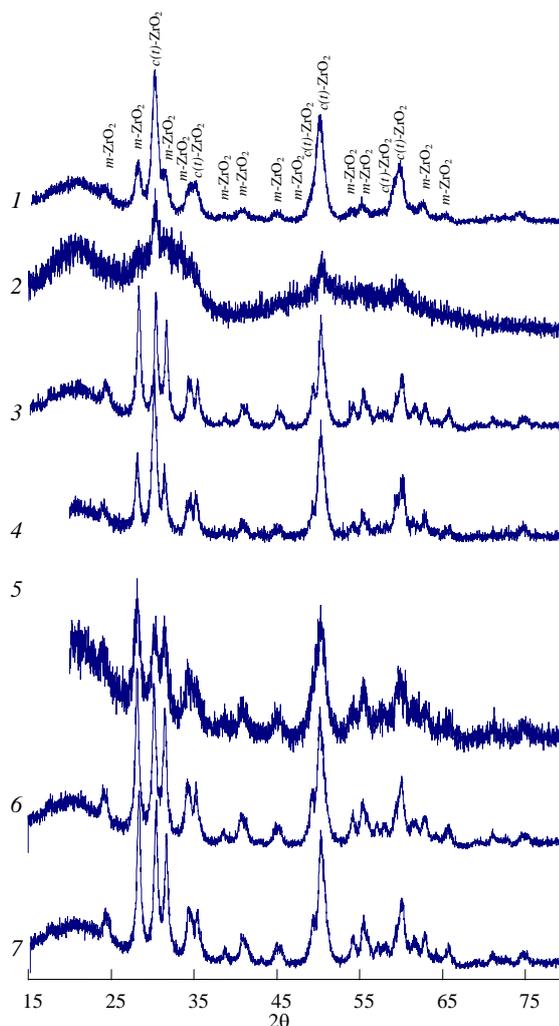


Рис.2.17. Рентгеновские дифрактограммы образцов после гидротермальной обработки (номер дифрактограммы соответствует номеру образца в табл. 2.2)

Таким образом, на основании анализа кривых приведенных на рис. 2.16 можно заключить, что в ходе гидротермальной обработки оксигидроксида циркония в диапазоне температур 50...190°C протекает процесс дегидратации  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ . Отсутствие ярко выраженного эндотермического эффекта, сопровождающего данный процесс, по-видимому, связано с растянутостью этого эффекта во времени и, следовательно, в условиях нагрева автоклава с постоянной скоростью – по температуре, из-за малой скорости его протекания. Однако изменение хода кривой ДСК при нагревании исходного аморфного  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  по сравнению с ходом базовой линии (рис. 2.16) свидетельствует о

наличии эндотермического процесса дегидратации оксигидроксида циркония в данном температурном интервале. При достижении температуры 170...180°C начинается процесс кристаллизации диоксида циркония, который в свою очередь инициирует более резкое выделение воды (дегидратацию  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ ), сопровождающееся заметным эндотермическим эффектом, что приводит к значительному уменьшению интенсивности суммарного эффекта, накладываясь на экзотермический эффект кристаллизации  $ZrO_2$ . В случае предварительной термообработки аморфного оксигидроксида  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  при 70°C, по-видимому, происходит перестройка структуры исходного гидроксокомплекса, имеющего структуру, близкую к  $c(t)-ZrO_2$  [374], с изменениями в первой координационной сфере, а следовательно, разрушение зародышеобразующих центров [9, 133, 141, 355, 356] и, далее, изменение механизма кристаллизации наночастиц  $ZrO_2$  и смещение температуры начала кристаллизации в более высокотемпературную область (рис.2.16).

Кинетический анализ процесса образования нанокристаллов диоксида циркония по кривым, приведенным на рис. 2.16, осуществленный в [311], позволяет отнести данный процесс к классу автокаталитических. Данный результат подтверждает вывод о лавинообразном характере кристаллизации  $ZrO_2$  в гидротермальных условиях, сделанный в [133] и неоднократно подтверждавшийся.

Математическая обработка кривых, приведенных на рис. 2.16, показала, что в исследуемом температурном диапазоне помимо наложения эндо- и экзотермического эффектов имеет место наложение нескольких экзотермических эффектов (рис. 2.18). В работе [311] это было связано с кристаллизацией в этом температурном интервале как тетрагональной, так и моноклинной модификаций диоксида циркония. Данное предположение находит подтверждение при сопоставлении значений количества кубической (тетрагональной) и моноклинной модификаций  $ZrO_2$  (табл. 2.1), полученных методом рентгеновского анализа, и значений интенсивностей экзотермических эффектов, представленных на рис. 2.18.

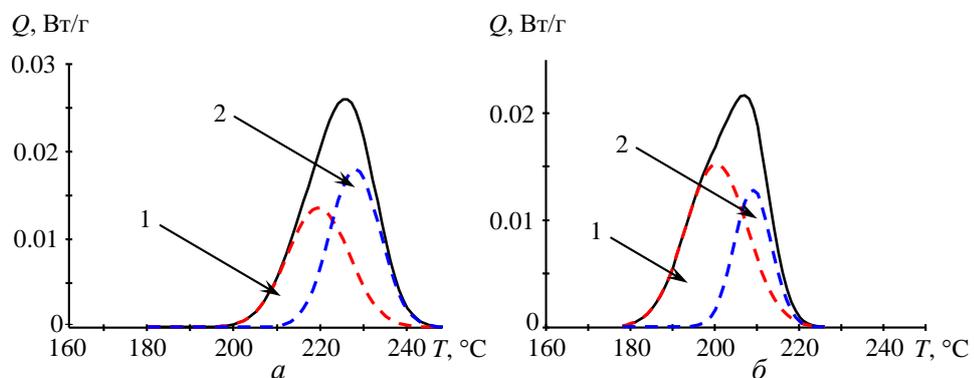


Рис. 2.18. Термограммы образцов: *a* – № 1, *б* – № 5 – с математическим разложением кривых, соответствующих общему тепловому эффекту, на составляющие.  $Q$  – величина удельного теплового эффекта, отнесенного к массе образовавшегося  $ZrO_2$ , Вт/г;  $T$  – температура, °C; 1, 2 – тепловые эффекты, соответствующие образованию наночастиц  $m-ZrO_2$  и  $t-ZrO_2$  соответственно

Начиная с температур 190...200°C, по-видимому, стартует образование  $m\text{-ZrO}_2$ , а при температуре 210°C –  $t\text{-ZrO}_2$ , т. е. в первую очередь должно фиксироваться появление моноклинной модификации диоксида циркония, что подтверждается результатами термодинамического расчета (см. раздел 2.2.1.1). Данное предположение на первый взгляд расходится с выводами, сделанными в [133], о первоочередной кристаллизации  $t\text{-ZrO}_2$ , однако анализ формы пиков соответствующих экзотермических эффектов (рис. 2.18) свидетельствует о том, что скорость кристаллизации  $m\text{-ZrO}_2$  меньше, чем  $t\text{-ZrO}_2$ , что объясняется близостью структуры зародышеобразующих центров в рентгеноаморфном  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [375] и тетрагональной модификации диоксида циркония [133]. Таким образом, несмотря на то, что по результатам термодинамического расчета и результатам обработки данных калориметрического исследования температура кристаллизации  $m\text{-ZrO}_2$  ниже, чем  $t\text{-ZrO}_2$ , решающее значение для соотношения количества образующихся наночастиц  $m\text{-ZrO}_2$  и  $t\text{-ZrO}_2$  в данном случае имеет кинетический фактор. При этом, так как скорость кристаллизации тетрагональной модификации диоксида циркония выше, то модификацией, фиксируемой в первую очередь, является именно тетрагональная модификация [133].

Математическая обработка кривой, описывающей экзотермический эффект соответствующий образованию диоксида циркония из аморфного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с «нитратной» предысторией (рис. 2.18, б), позволяет также выделить два накладывающихся эффекта. Причем соотношение интенсивностей выделенных пиков обратно случаю образования  $\text{ZrO}_2$  из аморфного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с «хлоридной» предысторией (рис. 2.18, а). Интенсивность первого пика, отнесенного к кристаллизации  $m\text{-ZrO}_2$ , выше, чем второго, соответствующего, по-видимому, кристаллизации  $t\text{-ZrO}_2$ , что коррелирует с данными рентгенофазового анализа (табл. 2.1, рис. 2.17). По-видимому, относительно менее активная кристаллизация  $t\text{-ZrO}_2$  при дегидратации рентгеноаморфного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученного осаждением из раствора оксинитрата циркония, связана с небольшим количеством или слабой сформированностью зародышеобразующих центров для  $t\text{-ZrO}_2$  в  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с «нитратной» предысторией, определяющих высокую скорость образования нанокристаллов [133, 141, 375].

Следует отметить, что определенную роль в изменении соотношения долей  $m\text{-ZrO}_2$  и  $t\text{-ZrO}_2$  при образовании наночастиц дегидратацией аморфного  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученного осаждением из растворов оксинитрата и оксихлорида, может оказать и наличие ионов  $\text{Cl}^-$ , замещающих  $\text{OH}^-$  в оксигидроксиде с «хлоридной» предысторией [375] и затрудняющих процесс образования диоксида циркония, так как при этом повышается температура

дегидратации до области значений, в которой, как было показано в разделе 2.2.1.1, становится термодинамически возможным образование  $c(t)$ -ZrO<sub>2</sub>.

Сопоставление результатов рентгенофазового анализа и калориметрического исследования показало, что в ходе гидротермальной обработки ZrO<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O процессы образования наночастиц  $t$ -ZrO<sub>2</sub> и  $m$ -ZrO<sub>2</sub> протекают практически одновременно, а соотношение долей той или иной модификации в основном зависит от скорости этих процессов.

Таким образом, показано, что на процессе образования нанокристаллического диоксида циркония в гидротермальных условиях путем дегидратации рентгеноаморфного оксигидроксида циркония решающим образом сказывается строение предзародышевых кластеров. Близость структуры этих кластеров к структуре  $t$ -ZrO<sub>2</sub> приводит к лавинообразному формированию наноразмерных кристаллитов  $t$ -ZrO<sub>2</sub>, размер которых превышает размер критического зародыша  $t$ -ZrO<sub>2</sub>, что обеспечивает их устойчивое существование. Высокая скорость формирования зародышей  $t$ -ZrO<sub>2</sub> объясняется механизмом их образования путем ориентированного срастания метастабильных кластеров, описанным в разделе 2.1. Вместе с тем одновременное существование модификаций  $t$ -ZrO<sub>2</sub> и  $m$ -ZrO<sub>2</sub> требует рассмотрения причин существования двух полиморфных модификаций в одном диапазоне  $P$ - $T$ -условий.

#### *2.2.1.4. Термическая устойчивость нанокристаллов $t$ -ZrO<sub>2</sub>, полученных в гидротермальных условиях*

Систематическое исследование причин устойчивого существования  $t$ -ZrO<sub>2</sub> проводилось в [355–357].

Наночастицы диоксида циркония, полученные методами, которые относят к так называемым методам «мягкой химии», как правило, содержат воду [365–368]. Несмотря на большое число работ, посвященных анализу влияния воды в нанокристаллах на основе диоксида циркония на их структуру и свойства, результаты многих работ противоречат друг другу. Например, в [5, 133, 344, 346, 353, 365–373] утверждается, что вода входит в структуру нанокристаллов, что приводит к формированию и стабилизации их в виде неравновесных при низких температурах полиморфных модификаций – тетрагональной ( $t$ -ZrO<sub>2</sub>) и кубической ( $c$ -ZrO<sub>2</sub>). В [344, 376] доказывалось, что вода локализуется главным образом на поверхности наночастиц. В [335, 353, 354] указывалось, что решающую роль в устойчивости  $t$ -ZrO<sub>2</sub> и  $c$ -ZrO<sub>2</sub> играет размерный эффект, а роль воды незначительна. Необходимо отметить, что наличие воды в объеме нанокристаллов и на их поверхности определяет возможность и условия их поверхностного модифицирования [377],

сказывается на сорбционных и каталитических свойствах нанопорошков [378–380], влияет на выбор методов получения нанокерамики и нанокомпозитов [370, 381].

Диоксид циркония, полученный дегидратацией гидроксида циркония в гидротермальных условиях [5, 133, 355, 356, 380], по данным рентгенофазового анализа представлен нанокристаллами  $t\text{-ZrO}_2$  –  $80\pm 5\%$ , и  $m\text{-ZrO}_2$  –  $20\pm 5\%$  (рис. 2.19). Наночастицы, как можно заключить из анализа данных электронной микроскопии (рис. 2.20), обладают узким распределением частиц по размеру и имеют средний размер около  $13\pm 3$  нм, что, как отмечалось в [5, 133], характерно для использованного в работе метода получения нанокристаллического диоксида циркония.

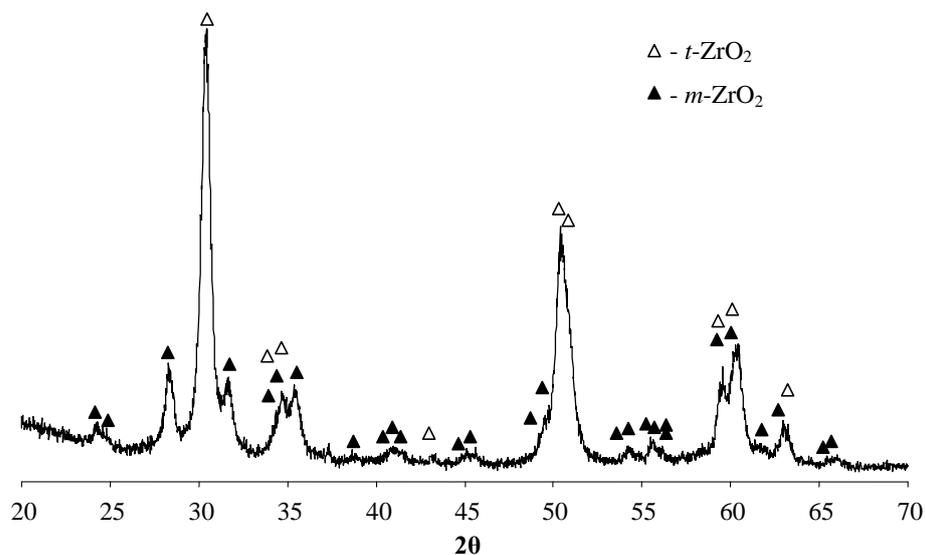


Рис. 2.19. Рентгеновская дифрактограмма нанокристаллического диоксида циркония, полученного методом гидротермального синтеза

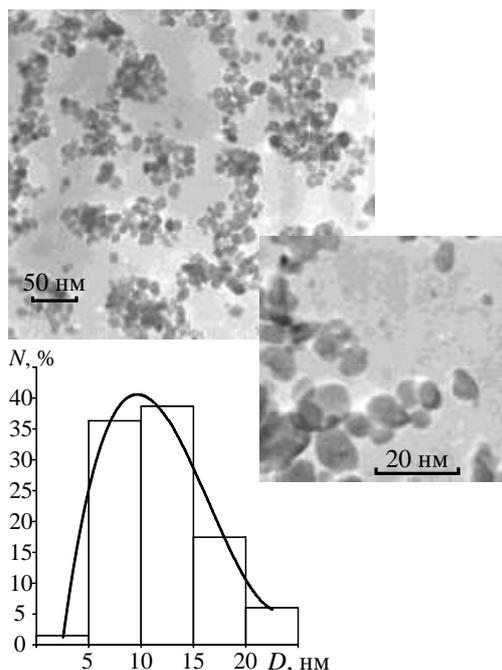


Рис. 2.20. Распределение наночастиц  $\text{ZrO}_2$  по размерам (анализ по выборке около 200 частиц)

Размер кристаллитов, определенный по данным рентгеновской дифракции, составил  $21 \pm 2$  и  $18 \pm 2$  нм для  $t\text{-ZrO}_2$  и  $m\text{-ZrO}_2$  соответственно. Таким образом, из сравнения результатов, полученных методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, можно заключить, что полученные в гидротермальных условиях наночастицы диоксида циркония являются монокристаллическими. Следует отметить, что значения размеров кристаллитов  $t\text{-ZrO}_2$  и  $m\text{-ZrO}_2$ , рассчитанные по уширению линий рентгеновской дифракции несколько большие, чем значения размеров частиц, полученные анализом данных просвечивающей электронной микроскопии, связаны, по-видимому, как с систематической погрешностью использования формулы Шеррера, так и с проблемами получения статистически представительной выборки частиц, взятой для анализа данных просвечивающей электронной микроскопии [364]. Возможность и причины расхождения данных по размерам нанокристаллов, полученных различными методами, подробно рассмотрены в [364].

Состояние воды в синтезированных в гидротермальных условиях нанокристаллах на основе диоксида циркония исследовали методом ПМР-спектроскопии. Спектр ПМР исследуемого нанокристаллического диоксида циркония, записанный при температуре  $-150^\circ\text{C}$ , приведен на рис. 2.21. Анализ экспериментального спектра, проведенный в соответствии с данными [382], показал, что он является суперпозицией трех линий. Основную долю протонов  $\approx 61\%$  дают молекулы воды, которые в спектрах ПМР представлены в виде Пейковского дублета с межпротонным расстоянием  $1.63 \text{ \AA}$  и параметром межмолекулярного взаимодействия  $\beta = 2.2 \text{ \textcircled{E}}$  (линия 3 на рис. 2.21). Поскольку при переходе к температуре  $+30^\circ\text{C}$  резонансная линия воды сужается до синглета, можно заключить, что эти молекулы воды в составе нанокристаллического диоксида циркония достаточно подвижны, т. е. слабо связаны с кристаллической решеткой и, по-видимому, находятся на поверхности нанокристаллических частиц  $\text{ZrO}_2$ . Состав ОН-групп в образце, судя по спектрам ПМР, неоднороден (линии 4 и 5 на рис. 2.21). Наблюдаются две синглетные линии гауссовой формы с различными параметрами уширения. Основной сигнал, составляющий  $\approx 35\%$  от общего числа протонов, относится к ОН-группам с близко расположенными протонами.

По ширине линии этот сигнал близок спектру ПМР кристаллического оксигидроксида циркония  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  [383], вследствие чего его следует отнести к группировкам  $=\text{Zr}(\text{OH})_2$ . Узкий сигнал от изолированных протонов с интенсивностью  $\approx 4\%$  обусловлен присутствием в образце одиночных групп  $\text{Zr}-\text{OH}$ , протоны которых удалены от других протонов системы на расстояние  $\geq 2.8 \text{ \AA}$ .

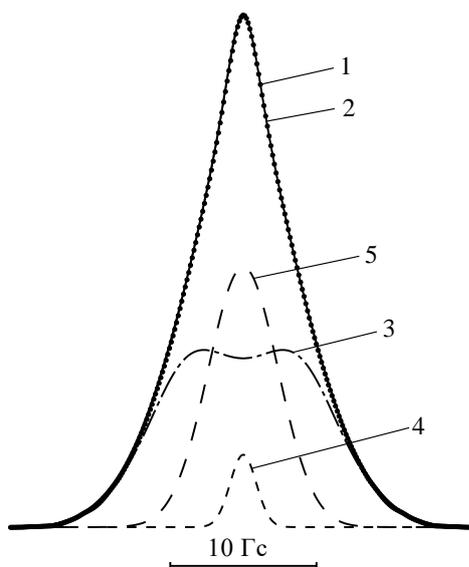


Рис. 2.21. Экспериментальный (1 – точки) и рассчитанный (2 – сплошная линия) спектры ПМР образца нанокристаллов на основе диоксида циркония при  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Составляющие спектра от протонов молекул воды (3) и ОН-групп (4, 5)

Таким образом, полученные методом ПМР данные показывают, что 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. Однако использованный метод не позволил определить влияние воды в наночастицах на структуру нанокристаллов  $\text{ZrO}_2$ .

Влияние воды, локализованной в наночастицах диоксида циркония, на их структурные превращения можно установить при сравнительном анализе данных, полученных методом ПМР-спектроскопии, с результатами синхронного термического анализа и данными рентгеновской дифракции образцов после их термообработки при различных температурах.

Как показано в [380], в процессе термообработки нанокристаллический диоксид циркония теряет воду в несколько этапов при различных температурах. При этом потеря массы сопровождается одним эндотермическим и несколькими экзотермическими эффектами [380]: в интервале температур  $200\text{...}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  существует три экзотермических эффекта.

В данной работе исследование превращений, протекающих в наночастицах на основе диоксида циркония, проводили методом синхронного термического анализа в следующем режиме: образец последовательно нагревался (с быстрым охлаждением и выдержкой в течение 1 ч при комнатной температуре после каждого этапа нагрева) до температур  $200, 300, 370, 460$  и  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 2.22). Результаты синхронного термического анализа процессов, происходящих при циклическом нагревании нанокристаллов диоксида

циркония, показывают, что если процесс десорбции воды с поверхности наночастиц, протекающий при нагревании до  $200^{\circ}\text{C}$ , является обратимым, то экзотермические процессы, сопровождающие выделение воды из образца, являются необратимыми и вызваны, по-видимому, необратимыми структурными изменениями в нанокристаллах. Вместе с тем рентгенофазовое исследование образцов, полученных в гидротермальных условиях, после их термообработки в режиме «изотермическая выдержка – закалка» в течение от 10 до 60 мин. при температуре от 200 до  $500^{\circ}\text{C}$  показало, что ни количество кристаллических фаз, ни соотношение тетрагональной и моноклинной модификаций, ни размеры кристаллитов практически не меняются (рис. 2.23), т. е. рассматриваемые экзотермические эффекты не могут быть связаны ни с кристаллизацией рентгеноаморфного диоксида циркония, ни с полиморфным переходом  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ .

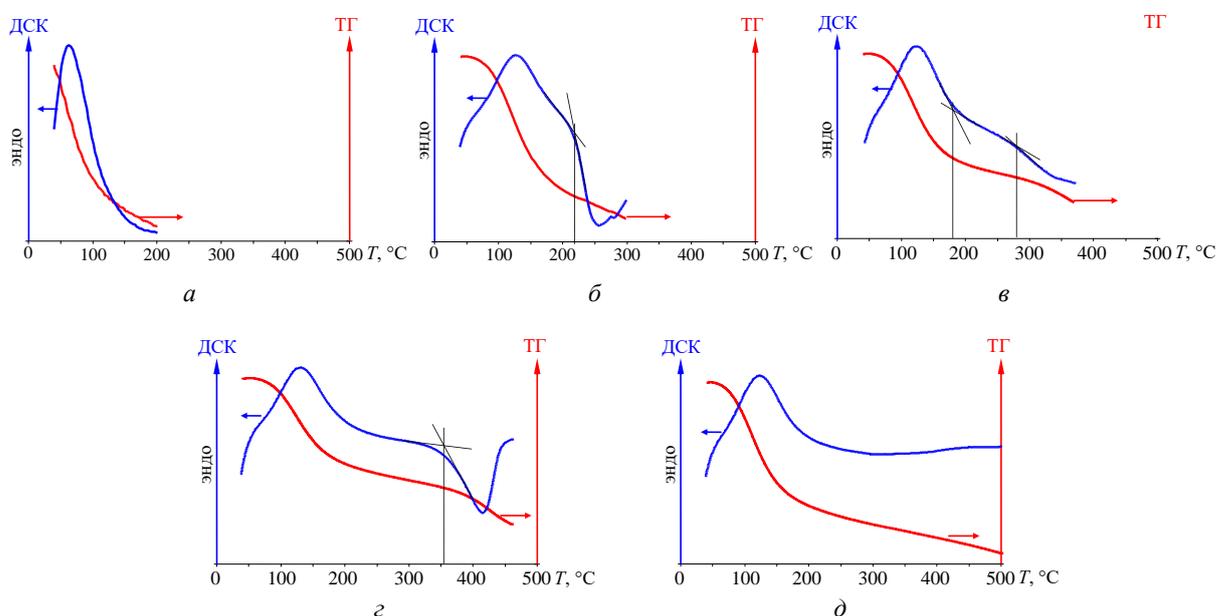


Рис. 2.22. Результаты термического анализа нанокристаллов  $\text{ZrO}_2$

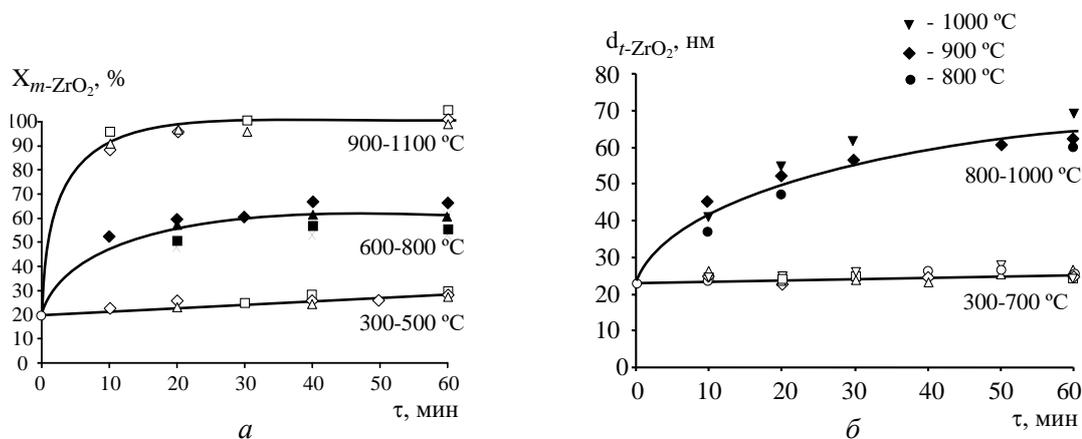


Рис. 2.23. Зависимость количества  $m\text{-ZrO}_2$  (а) и размера частиц (б)  $t\text{-ZrO}_2$  от температуры и продолжительности термообработки

Анализ изменений в положении, соотношении интенсивностей и ширине рентгеновских максимумов при термообработке в интервале температур от  $200^{\circ}\text{C}$  до

500°C показал, что если размеры кристаллитов, как можно заключить на основании их расчета по формуле Шеррера, практически не изменяются, так же как и соотношение интенсивностей, и положение основной дифракционной линии, отвечающей моноклинной модификации диоксида циркония, то в положении основного дифракционного максимума  $t\text{-ZrO}_2$  наблюдаются некоторые изменения (табл. 2.3). Вместе с тем эти изменения можно отнести только к незначительным перестройкам внутри структуры  $t\text{-ZrO}_2$  без перехода ее в какую-либо другую, заметно различающуюся по параметрам элементарной ячейки структурную модификацию.

Таблица 2.2.3

**Положение дифракционных максимумов  
полиморфных модификаций диоксида циркония**

Полиморфная модификация	h k l	Стандарт	Образец	
		d/n, Å	исходный d/n, Å	500°C d/n, Å
$t\text{-ZrO}_2$	1 0 1	2.995*	2.971	2.951
$m\text{-ZrO}_2$	-1 1 1	3.163**	3.170	3.174

Примечание: \*) карточка 24-1164; \*\*) карточка 36-420

При термообработке в интервале температур от 500°C до 1000°C, как можно заключить из данных комплексного термического анализа, приведенных в [380], наблюдаются два экзотермических эффекта, сопровождающиеся небольшой потерей воды. Однако, в отличие от процессов, протекающих в интервале температур 200...500°C, в температурных интервалах 500...800°C и 800...1000°C наблюдается полиморфный переход термодинамически неравновесной при этих температурах тетрагональной модификации диоксида циркония в моноклинную (рис.2.23). Причем при температурах до 700°C этот переход происходит практически без изменения размера нанокристаллов  $\text{ZrO}_2$ , но сопровождается потерей воды, а при температурах 800...1000°C наблюдается увеличение средних размеров кристаллитов от 20...25 нм до 50...80 нм (рис. 2.23).

С учетом того, что количество адсорбированной на поверхности полученных по описанной в работе методике наночастиц  $\text{ZrO}_2$  воды меняется от  $2.2 \pm 0.2$  масс. % до  $3.2 \pm 0.2$  масс. % при варьировании влажности воздуха от 70 до 100% при 25°C [380], а количество воды, выделяющейся из наночастиц при температурах выше 200°C, по данным термогравиметрического исследования практически не зависит от влажности воздуха, соотношение между количеством воды, адсорбированной на поверхности и более прочно связанной в нанокристаллическом  $\text{ZrO}_2$ , можно оценить в рассматриваемом интервале влажности воздуха как (50–60%):(50–40%) соответственно, что хорошо коррелирует с данными ПМР-спектроскопии (рис. 2.21).

Сопоставление данных ПМР-спектроскопии, комплексного термического анализа и рентгеновской дифракции показывает, что вода локализована в нанокристаллическом  $ZrO_2$ , полученном дегидратацией гидроксида циркония в гидротермальных условиях, в виде молекул  $H_2O$ , адсорбированных на поверхности наночастиц, в виде кристаллизационной воды и в очень незначительных количествах – в виде конституционной воды. Последние два типа воды расположены главным образом в нанокристаллах  $t-ZrO_2$ . В пользу преимущественной локализации их в  $t-ZrO_2$  свидетельствует тот факт, что процессы дегидратации при температурах выше  $200^\circ C$  сопровождаются экзотермическими эффектами, которые могут быть связаны только со структурными изменениями в нанокристаллах, а последние наблюдаются только для тетрагональной полиморфной модификации диоксида циркония (табл.2.3).

Таким образом, на основании описанных выше результатов можно предположить, что состав тетрагональной модификации диоксида циркония после гидротермальной обработки выражается формулой  $t-ZrO_{1.965}(OH)_{0.07} \cdot 0.19H_2O$ , а после последующего нагрева до  $500^\circ C$  –  $t'-ZrO_{1.965}(OH)_{0.07}$ .

Полученные данные хорошо согласуются с механизмом образования нанокристаллов  $t-ZrO_2$ , описанным в [5, 133], который базируется на том факте, что рентгеноаморфный гидроксид циркония представляет собой, как было показано в работах [45, 337, 384–386] на основании обобщения результатов экспериментальных исследований различных авторов, совокупность фрагментов плоскостей с упорядоченным расположением в них атомов циркония и разориентированных друг относительно друга. В качестве таких фрагментов выступают плоскости типа  $(1\ 0\ 1)$   $t-ZrO_2$ . Отметим, что частично упорядоченное расположение атомов в рентгеноаморфном гидроксиде циркония подтверждалось и в более поздних работах [133, 146, 147], в том числе и данными электронной микродифракции [5]. При таком строении аморфного гидроксида циркония, состоящего практически из плоскостных фрагментов, являющихся зародышеобразующими кластерами для нанокристаллов  $t-ZrO_2$ , один из этапов процесса образования критических зародышей этих  $t-ZrO_2$  может быть представлен как взаимная переориентация указанных плоскостных фрагментов с упорядочением в их расположении, приводящим к росту кристаллов  $t-ZrO_2$  перпендикулярно плоскости  $(1\ 0\ 1)$ .

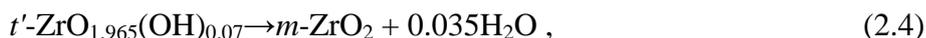
При этом упорядоченное расположение плоскостей, содержащих атомы циркония, не означает такого же упорядоченного расположения анионов в  $t-ZrO_2$ . Разупорядоченное положение анионов в данном случае, по-видимому, может стимулироваться тем, что, по сравнению со стехиометрическим  $ZrO_2$  в межслоевом пространстве между плоскостями, занимаемыми ионами циркония в  $(1\ 0\ 1)$  для  $t-ZrO_2$  вместе с ионами  $O^{2-}$ ,

располагающимися в регулярных позициях, находится кристаллизационная и конституционная (небольшое количество) вода, приводящая к нерегулярному расположению анионов между рассматриваемыми слоями ионов циркония. Отметим, что, несмотря на эндотермический по своей сути процесс дегидратации диоксида циркония, вследствие значительного экзотермического эффекта упорядочения цирконийсодержащих плоскостных фрагментов общий тепловой эффект образования  $t\text{-ZrO}_2$  в гидротермальных условиях, как показано в [337], также является экзотермическим. По-видимому, аналогичным образом с точки зрения соотношения тепловых эффектов процессов складывается ситуация в случае дегидратации:



и сопровождающего ее упорядочения в расположении анионов в  $t\text{-ZrO}_2$  в интервале температур 200...500°C.

Процесс дегидратации в температурном диапазоне 600...700°C происходит, по-видимому, одновременно с трансформацией тетрагональной модификации диоксида циркония в моноклинную:



и также является в сумме экзотермическим. Следует отметить, что на основании сравнения соотношения количеств выделяющейся в реакциях (1) и (2) воды (рис. 2.22) с данными ПМР-спектроскопии (рис. 2.21) и данными о значениях температуры дегидратации в указанных процессах, можно заключить, что в первом случае дегидратация происходит вследствие выделения кристаллизационной воды, а во втором – конституционной.

Таким образом, рассмотренные структурные превращения  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow t'\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ , протекающие в области температур 200...700°C, могут рассматриваться в определенной степени как химические реакции дегидратации. Это подтверждает роль воды в нанокристаллах как стабилизатора неравновесной при низких температурах тетрагональной полиморфной модификации диоксида циркония.

Увеличение количества  $m\text{-ZrO}_2$  в области температур 800...1100°C связано, по-видимому, с процессом массопереноса от неравновесных структурных форм диоксида циркония к равновесной в данной температурной области моноклинной полиморфной модификации диоксида циркония. Подтверждением подобного механизма трансформации  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  является активный рост кристаллов в данном температурном диапазоне, приводящий к увеличению их размеров от 20...25 нм до 50...80 нм. Следует отметить, что активация диффузионной подвижности у нанокристаллов  $\text{ZrO}_2$  именно в области температур 700...800°C была отмечена в [355, 356].

## 2.2.2. Особенности формирования нанокристаллов $\text{TiO}_2$

Исследованию процессов формирования, химических и структурных превращений в системе  $\text{Ti-O-H}$  к настоящему моменту посвящено достаточно большое количество работ, см., например, [387–402]. Этот факт обусловлен широким спектром возможного применения диоксида титана в виде как макро-, так и наноразмерных кристаллических наночастиц или аморфных фаз. Например,  $\text{TiO}_2$  широко применяется в качестве белого пигмента и УФ-поглотителя в солнцезащитных кремах, диоксид титана является одним из основных материалов, используемых как фотокатализатор для выделения водорода и удаления загрязнений окружающей среды, диоксид титана может использоваться как антибактериальное вещество, а также в качестве материала для фотоэлектрохимических датчиков [403–410]. Потенциально перспективно применение диоксида титана для устройств фотоэлектрического преобразования энергии [411, 412]. Следует отметить, что многие из перечисленных выше свойств и возможностей применения материалов на основе диоксида титана чувствительны к структурному состоянию, морфологии и размеру частиц  $\text{TiO}_2$ , что делает особенно актуальным изучение механизмов формирования и влияния условий и методов получения диоксида титана на строение, морфологические и структурные параметры.

### 2.2.2.1. Фазовые и химические трансформации в системе $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Список научной литературы о гидратированных формах оксидов довольно обширен [см. например 362, 363, 413-415]. Вместе с тем к настоящему времени все еще отсутствует единое мнение о составе и структуре значительного числа этих соединений. В частности, к таким «неопределенным» соединениям относятся и гидратированные формы оксида титана. Как указывалось в [415], такая неопределенность существует уже на уровне названия гидратированных форм  $\text{TiO}_2$ . В литературе употребляются и традиционное название «гидроксид титана» [416–421], и термины «оксигидрат титана» [422, 423] или оксогидроксид [424], ряд авторов предпочитают термин «гидратированный диоксид титана» [141, 425–427]. Подобное положение определяется неопределенностью состава гидратированного диоксида титана, который зависит от условий синтеза и меняется со временем [382, 415, 417, 411, 428]. В данной работе используется термин «гидратированный диоксид титана», являющийся в данном случае более общим и, по-видимому, более корректным.

Термодинамическое моделирование равновесных ионных форм  $Ti(IV)$  в диапазоне  $0 < pH < 7$  было осуществлено в [428] и позволило определить зависимость вида устойчивых гидратных форм от pH среды (рис. 2.24).

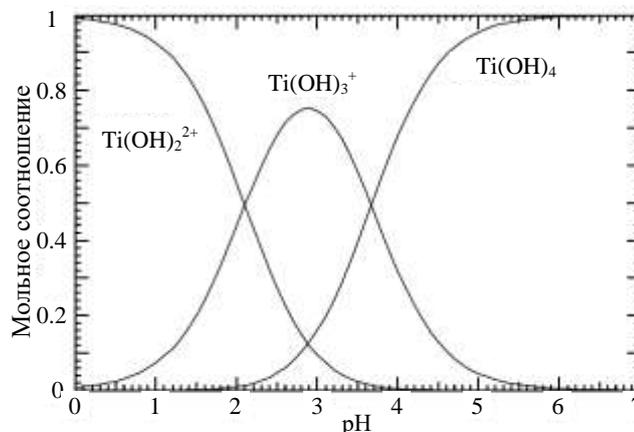


Рис. 2.24. Мольные доли комплексов  $Ti(OH)_2^{2+}$ ,  $Ti(OH)_3^+$  и  $Ti(OH)_4$  как функция pH при  $25^\circ C$  и ионной силе 0.1 [428]

Данные о фазовых и химических трансформациях в системе  $TiO_2-H_2O$  в  $P-T$ -координатах к настоящему времени достаточно ограничены. В частности, имеется диаграмма превращений, предложенная в [429] рис. 2.25.

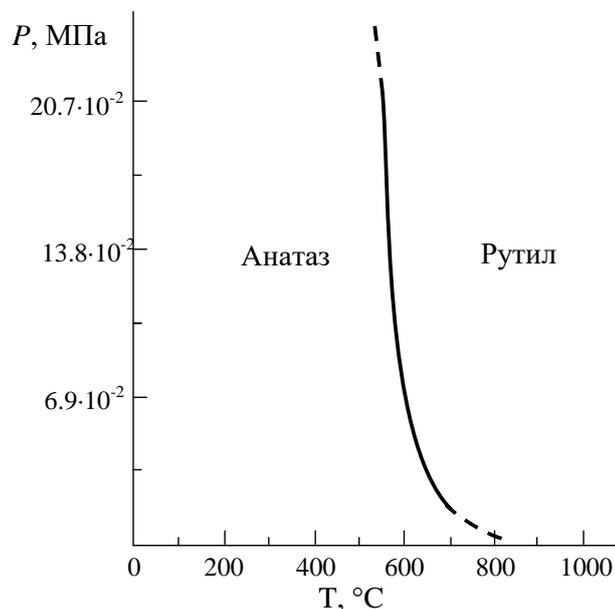


Рис. 2.25.  $P-T$ -диаграмма фазовых превращений в системе  $TiO_2-H_2O$  по Е.Ф. Osborn [429]

Кроме данной работы известен из литературы еще ряд исследований по фазовым трансформациям в диоксиде титана.

Так, в [430–437] изучались структурные состояния диоксида титана в широком диапазоне изменения температуры и давления, обобщенные в [438], где которой наряду с литературными данными приведены и собственные данные в виде  $P-T$ -диаграммы состояния  $TiO_2$  (рис. 2.26).

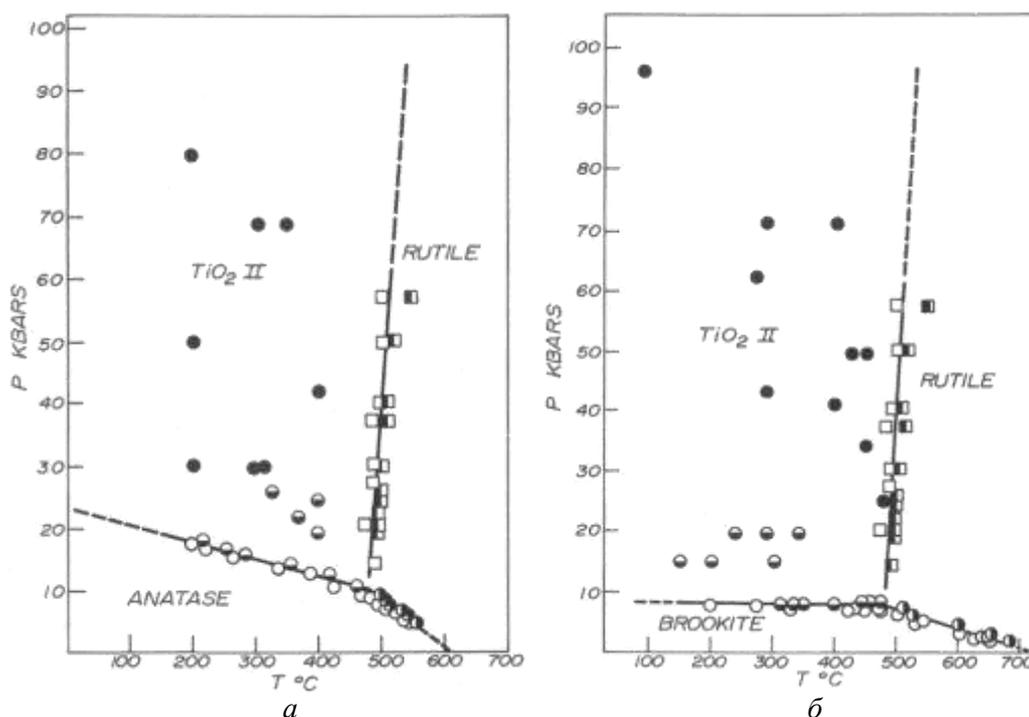


Рис. 2.21  $P$ - $T$ -диаграмма фазовых превращений в системе  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , предложенная в [438] ( $1\text{bar (бар)} = 10^5\text{ Па} = 1.01325\text{ атм}$ )

В [438] на диаграммах состояния кроме равновесной в широком диапазоне температур структуры рутила указана область существования фазы высокого давления –  $\text{TiO}_2\text{-II}$ , имеющая структуру типа  $\alpha\text{-PbO}_2$  [432]. Также на этих  $P$ - $T$ -диаграммах отмечены  $P$ - $T$ -области существования диоксида титана со структурой анатаза (рис. 2.26, *a*) и со структурой брукита (рис. 2.26, *б*). Вместе с тем, в [438] отмечается, что эти фазы использовались как стартовые для последующих исследований фазовых переходов в них с повышением температуры и давления, т. е. не наблюдалось обратного перехода рутила или  $\text{TiO}_2$  со структурой  $\alpha\text{-PbO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{-II}$ ) в структуру анатаза или брукита. Это позволило многим авторам в дальнейших исследованиях [210, 410] считать фазы анатаза и брукита метастабильными, что подтверждалось в ряде других исследований. Вместе с тем следует отметить необычное совпадение  $P$ - $T$ -границы перехода анатаза в рутил в разных работах, отмеченное на  $P$ - $T$ -диаграмме состояния диоксида титана в [438] (рис. 2.27).

Также на  $P$ - $T$ -диаграмме, на которой было показано состояние вещества в гидротермальных условиях, т. е. реально – состояние  $\text{TiO}_2$  в системе  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  (рис. 2.25), отмечается только фазовый переход анатазной модификации диоксида титана в рутильную. Отсутствие на диаграмме информации о химическом превращении  $\text{Ti(OH)}_4 \rightarrow \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , по-видимому, связано с неоднозначностью информации о температуре данного превращения. Так, в [142, 210, 417, 418, 424] показано, что до  $\sim 200^\circ\text{C}$  образец находится в аморфном состоянии, а с повышением температуры до  $250\text{...}350^\circ\text{C}$  начинается кристаллизация. Однако в [439] показано, что при термообработке

свежеприготовленных титановых гелей без отделения твердой фазы от маточного раствора кристаллизация аморфного геля  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с образованием структуры анатаза может начинаться при значительно меньших температурах – при 60...100°C. Понижению температуры начала кристаллизации способствует также и гидротермальная обработка гидратированного диоксида титана [426].

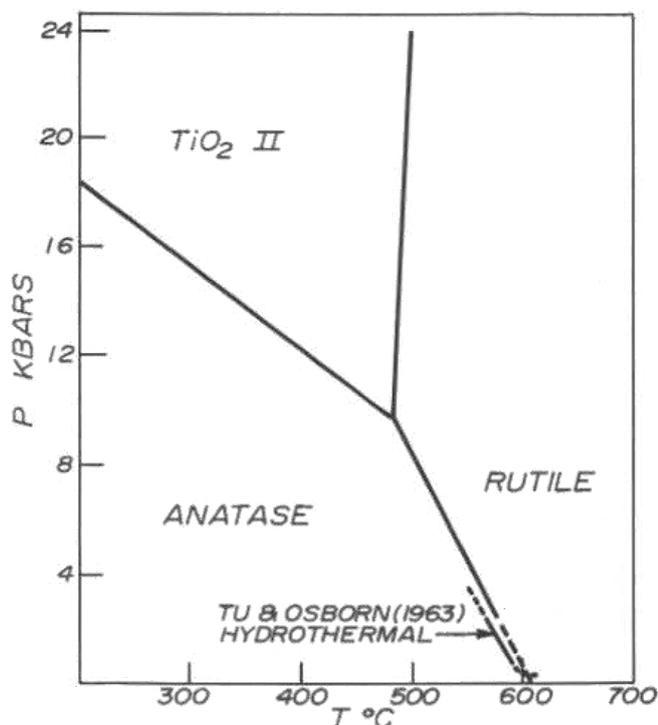
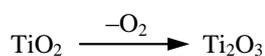
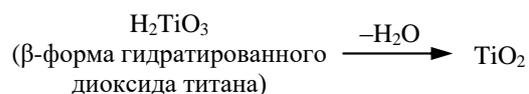
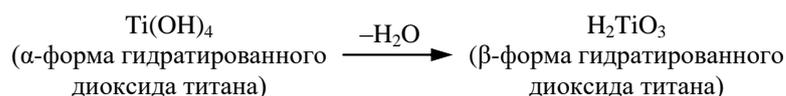


Рис. 2.27. Обобщенная  $P$ - $T$ -диаграмма фазовых превращений в системе  $\text{TiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ , предложенная в [438]  
(1bar (бар) =  $10^5$  Па = 1.01325 атм)

Состав  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  часто приписывают только свежесозажденному гидратированному диоксиду титана. Свежесозажденный  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  ( $\alpha$ -форма) подвержен процессу старения, который происходит довольно быстро даже при комнатной температуре. Конечным продуктом старения по данным [415, 440] является гидратированный оксид титана ( $\beta$ -форма), которому приписывается условная формула  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ . Нагревание ускоряет процесс старения. Утверждается, что при прокаливании может происходить не только дегидратация, но и частичное восстановление диоксида титана:



Протекание последнего процесса на воздухе вызывает сомнения в связи с устойчивостью титана в степени окисления Ti(IV), отмечавшейся во многих работах [382, 415, 440, 441].

Следует отметить, что наряду с разнообразием структурных форм гидратированного оксида титана наблюдается и разнообразие возможных морфологий – от частиц изометрической формы [387–394] до пластинчатых и нанотубулярных форм, характерных, например, для  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  [442].

Таким образом, неопределенность в зависимости химических, структурных и морфологических превращений в системе  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  от внешних условий, прежде всего от температуры, следующая из обзора литературных данных, свидетельствует о необходимости проведения дальнейшего исследования этих процессов, в том числе термодинамического анализа указанных превращений.

#### 2.2.2.2. Термодинамика образования, химических и структурных превращений в системе Ti-O-H

Термодинамический анализ условий устойчивого существования оксидов титана, проведенный с использованием термодинамической базы данных IVTANTHERMO [333], в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, проиллюстрированных на рис. 2.28, свидетельствует, что равновесное существование  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  термодинамически возможно лишь в условиях восстановительной атмосферы и при достаточно высокой температуре (например, при  $T = 1293^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{O}_2} < 10^{-15}$  атм). При этом следует обратить внимание на то, что в данном случае речь идет именно о соединении  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , так как присутствие  $\text{Ti}^{3+}$  в  $\text{TiO}_2$  в качестве дефектов структуры, как известно, возможно в более широком диапазоне значений температуры и парциального давления кислорода, в том числе и с образованием так называемых фаз Магнели ( $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ), происходящим вследствие упорядочивания дефектов структуры.

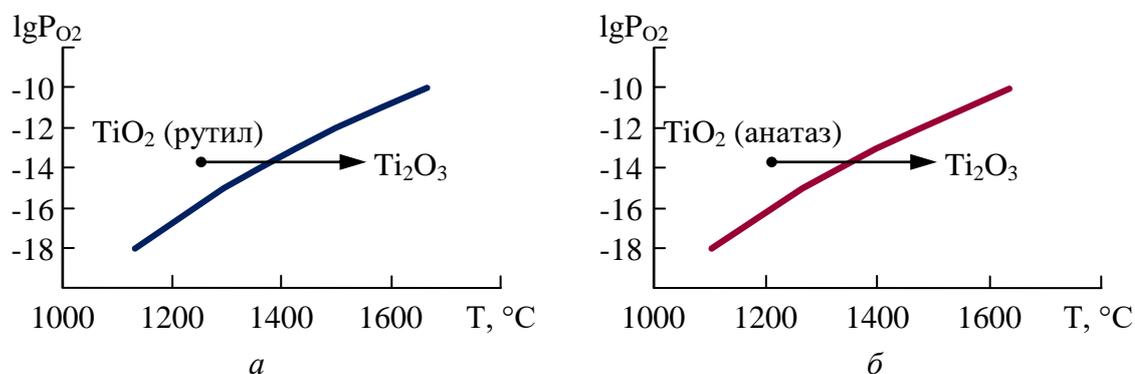
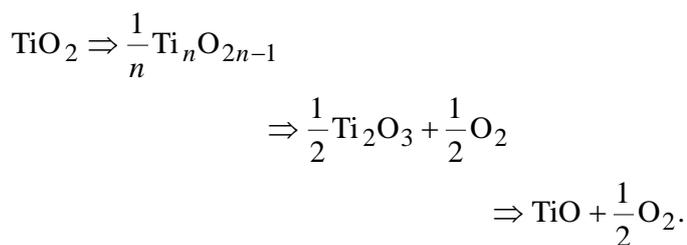


Рис. 2.28. Границы перехода от максимально окисленной формы титана – диоксида титана (а – рутил, б – анатаз) к  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  в зависимости от температуры и парциального давления кислорода

В условиях восстановительной атмосферы и повышенных температур возможна цепочка окислительно-восстановительных процессов:



Восстановление до TiO требует существенно более жестких восстановительных условий, чем восстановление до Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как можно заключить на основании анализа результатов расчетов (рис. 2.29).

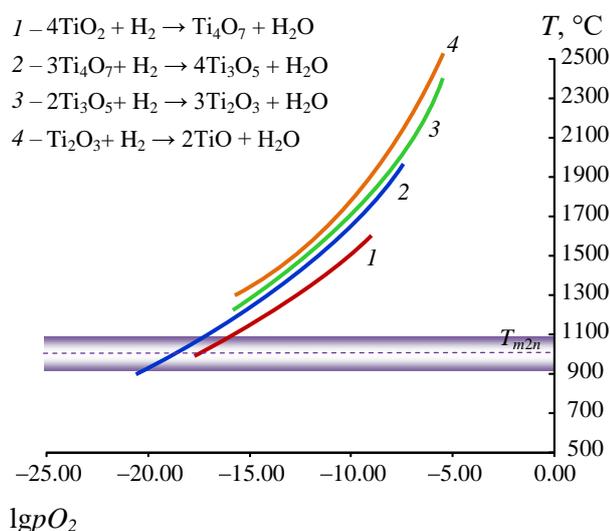


Рис. 2.29.  $T\text{-}1g p_{\text{O}_2}$  области существования оксидов титана в атмосфере «водород – пары воды»

Следует отметить, что, несмотря на то, что при расчете не учитывались размерные эффекты, для наночастиц, составляющих десятки нанометров, эти эффекты, по-видимому, не могут сильно изменить результаты, представленные на рис 2.29, по крайней мере, для частиц, имеющих размер порядка десятков нанометров. Таким образом, для температурных областей, отмеченных цветом (ниже температуры активации перекристаллизационных процессов, т. е. ниже температуры плавления поверхностной (неавтономной) фазы на основе TiO<sub>2</sub> – T<sub>m2n</sub> [127, 129]), потенциально имеется возможность получения наночастиц оксидов титана в различных степенях окисления, меньших IV, путем окислительно-восстановительных реакций.

Представляет интерес термодинамический анализ возможности образования диоксида титана различных полиморфных модификаций при разложении гидратированного диоксида титана. Термодинамический расчет осуществлялся исходя из предположения, что гидратированный диоксид титана имеет состав Ti(OH)<sub>4</sub> и находится либо в кристаллическом состоянии – в α-форме, либо в аморфном состоянии.

В связи с тем, что термодинамические данные для  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  ( $\Delta H(T)$ ,  $S(T)$ ,  $c_p(T)$ ) в литературе отсутствуют, набор этих данных был получен с использованием различных расчетных методов [332, 443, 444], в частности, был использован метод сравнительного расчета Карапетянца [332], который показал достаточно хорошее совпадение с экспериментальными данными в ходе оценки термодинамических свойств  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  в работе [141]. Данный метод основан на сопоставлении соответствующих характеристик двух сходных рядов (I и II). Для оценки  $H_{298}(\text{Ti}(\text{OH})_4)$ ,  $S_{298}(\text{Ti}(\text{OH})_4)$  и  $c_p(\text{Ti}(\text{OH})_4)$  использовались термодинамические данные для следующих рядов соединений:  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{MgX}_2$ ,  $\text{CaX}_2$ ,  $\text{SrX}_2$ ,  $\text{FeX}_2$ ,  $\text{ZrX}_4$ , где  $X = \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{OH}^-$  [445].

Результаты проведенных расчетов представлены в табл. 2.4

Таблица 2.4

**Термодинамические данные для  $\text{Ti}(\text{OH})_4$**

Термодинамическая величина	Значение	Примечание
$H_{298}$ , кДж/моль	-1358.98	Расчет по [332]
	-1084	Данные [446]
$S_{298}$ , Дж/моль·К	164.75	Расчет по [332]
	127.9	Расчет по [447]
$c_p$ , Дж/моль·К	125.52	Расчет по [332]
	131.1	Расчет по [447]

В связи с тем, что строение вещества, находящегося в аморфном состоянии, по крайней мере в первой координационной сфере близко к строению расплава [448, 449], энтальпию аморфизации гидратированного диоксида титана оценивали, основываясь на эмпирической корреляции, предложенной в [449]:

$$\Delta H_{298 \text{ аморфизации}} = 0.3 \dots 0.5 \Delta H_{\text{пл}},$$

где  $\Delta H_{298 \text{ аморфизации}}$  – энтальпия аморфизации, кДж/моль;  $\Delta H_{\text{пл}}$  – энтальпия плавления, кДж/моль. Таким образом, значение энтальпии  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2$ ) в аморфном состоянии можно принять равным:

$$\Delta H_{298 \text{ ам}}^0 = \Delta H_{298 \text{ кр}}^0 + 0.4 \Delta H_{\text{пл}} = -1331 \pm 10 \text{ кДж/моль}.$$

Значение  $\Delta H_{\text{пл}}$  принято равным  $\Delta H_{\text{пл}} = 68 \text{ кДж/моль}$  [333].

На основании результатов расчетов энергии Гиббса для реакции дегидратации гидроксида титана, представленных на рис. 2.30, можно заключить, что образование как анатазной, так и рутильной модификаций  $\text{TiO}_2$  при дегидратации  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  возможно во всем расчетном диапазоне температур и давлений. Причем этот вывод не зависит от того, рассматривался ли в качестве исходного аморфный или кристаллический  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ .

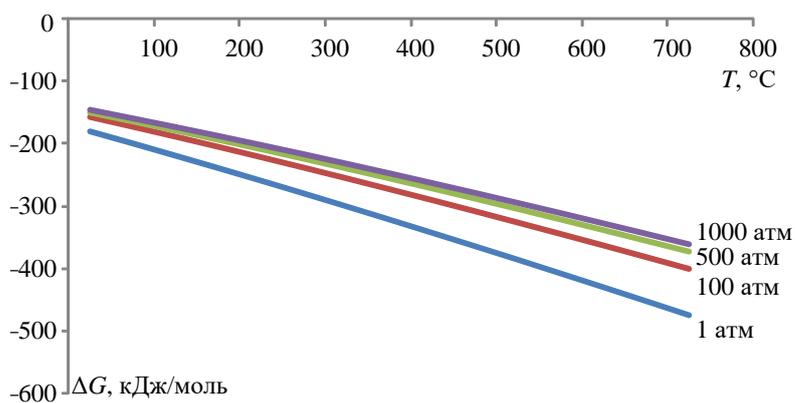


Рис. 2.30. Зависимость энергии Гиббса дегидратации  $\text{Ti}(\text{OH})_{4\text{кр}}$  от температуры и давления для реакции  $\text{Ti}(\text{OH})_4 = \text{TiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Погрешность в определении термодинамических свойств  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , по-видимому, не может отразиться на качественном выводе о неустойчивости гидратированной формы диоксида титана, так как величина  $\Delta G$  реакции дегидратации по абсолютной величине превышает величину возможных ошибок ее расчета во всем диапазоне рассмотренных температур и давлений.

Таким образом, гидратированная форма диоксида титана ( $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) в рассмотренном диапазоне  $P$ - $T$ -условий является неустойчивой и может переходить как в рутил, так и в анатаз.

Вывод о термодинамической неустойчивости гидратированной формы диоксида титана подтверждается и результатами экспериментальных исследований [382, 415], в которых показано, что при определенных условиях, даже при температуре, близкой к комнатной, наблюдается кристаллизация аморфного геля  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с образованием диоксида титана со структурой анатаза. Таким образом, на основании результатов проведенного анализа можно заключить, что определяющими в процессе дегидратации являются не термодинамические, а кинетические факторы.

Кроме температуры и давления, влияющих на возможность формирования той или иной кристаллической модификации  $\text{TiO}_2$  при дегидратации  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , необходимо учитывать и влияние размерного эффекта. Для оценки влияния размерного фактора произведен расчет зависимости энергии Гиббса реакции разложения гидроксида титана от величины размера частиц формирующегося  $\text{TiO}_2$ . Расчет осуществлялся на основании известных соотношений (см. раздел 2.1 и [141]).

Значения поверхностной энергии для рутильной и анатазной модификаций диоксида титана, приводящиеся в литературе, имеют достаточно большие различия. Так, на основании теоретического анализа, проведенного в [450, 451], авторы приняли значение поверхностной энергии рутила равным  $1.5 \text{ Дж/м}^2$  и  $1.42 \text{ Дж/м}^2$  соответственно. А на основании результатов экспериментального измерения избыточной энтальпии границ

зерен [452] значение поверхностной энергии для рутильной модификации диоксида титана варьируется в диапазоне от 1.3 до 1.7 Дж/м<sup>2</sup>. В [453, 454] значение поверхностной энергии рутила приняли равным 1.5 Дж/м<sup>2</sup>, что является средним из вышеперечисленных значений, а анатаза – 0.85 от поверхностной энергии рутила, т. е. равным 1.275 Дж/м<sup>2</sup>, что было связано с соответствующим увеличением мольного объема анатаза по сравнению с рутилом. Более тщательный анализ, проведенный в [388], позволил определить температурную зависимость поверхностной энергии как для рутила, так и для анатаза в виде:

$$\sigma_R = 1.91 - 1.48 \cdot 10^{-4} (T - 273),$$

$$\sigma_A = 1.32 - 1.48 \cdot 10^{-4} (T - 273),$$

где  $\sigma_R$ ,  $\sigma_A$  – поверхностная энергия рутила и анатаза соответственно, Дж/м<sup>2</sup>;  $T$  – температура, К.

Следует отметить, что значение поверхностной энергии рутила, определенное по соотношению, предложенному в [388], значительно превышает значения, указанные в [450–453], тогда как значение  $\sigma_A$  остается практически неизменным (см. табл. 2.5). Это может быть связано с большей сложностью определения влияния релаксационных процессов на поверхностную энергию рутила, обладающего большей плотностью, чем диоксид титана со структурой анатаза.

Таблица 2.5

**Значения поверхностной энергии рутильной ( $\sigma_R$ ) и анатазной ( $\sigma_A$ ) модификаций диоксида титана**

Значение, Дж/м <sup>2</sup>		Литературный источник
$\sigma_R$	$\sigma_A$	
1.5	-	[450]
1.42	-	[451]
1.3...1.7	-	[452]
1.5	1.275	[453]
1.5	0.85	[453]
1.91...1.865	1.32...1.275	[388]
«чистая поверхность» (100) – 0.60 (011) – 0.95 (110) – 0.47	«чистая поверхность» (001) – 0.51 (100) – 0.39 (101) – 0.35	«чистая поверхность» [454]
«гидратированная поверхность» (100) – 1.57 (011) – 1.79 (110) – 1.08	«гидратированная поверхность» (001) – 1.55 (100) – 1.13 (101) – 1.03	«гидратированная поверхность» [454]
0.47...0.95	0.35...0.81	[455]
0.31...1.65	0.44...1.09	[455]

В дальнейшем в термодинамических расчетах используются данные [388] как более обоснованные, которые удобно представить в виде:

$$\sigma_R = 1.9541 - 1.48 \cdot 10^{-4} T, \quad (2.5)$$

$$\sigma_A = 1.364 - 1.48 \cdot 10^{-4} T, \quad (2.6)$$

где первый член характеризует, главным образом, энтальпийную составляющую свободной поверхностной энергии, а коэффициент перед абсолютной температурой ( $T, K$ ) – энтропийную составляющую  $[Дж/(м^2 \cdot K)]$ .

Результаты расчета зависимости размера критических зародышей анатаза и рутила, образующихся при дегидратации  $Ti(OH)_4$ , для различных значений температуры и давления в системе  $TiO_2-H_2O$  приведены на рис.2.31, 2.32.

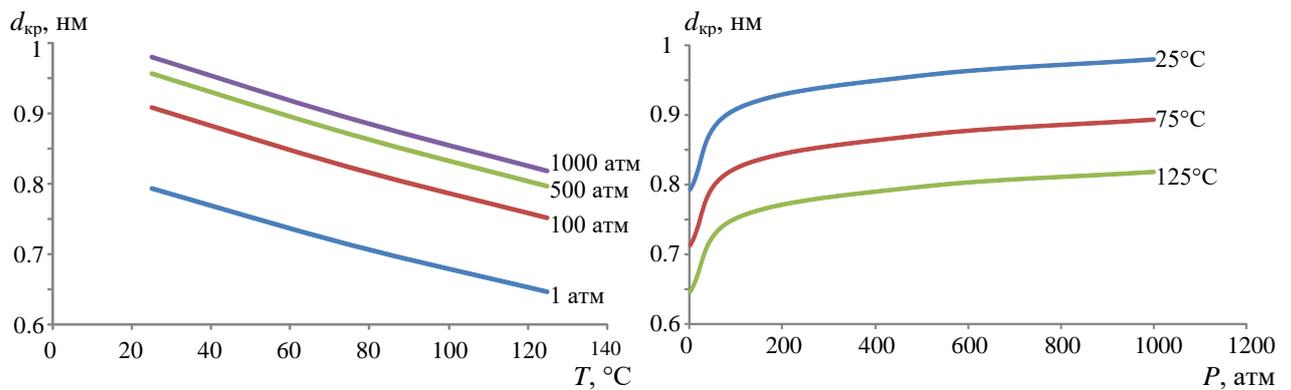


Рис. 2.31. Зависимость расчетных значений размера критического зародыша  $TiO_2$  (рутил) от давления и температуры при дегидратации  $Ti(OH)_4$

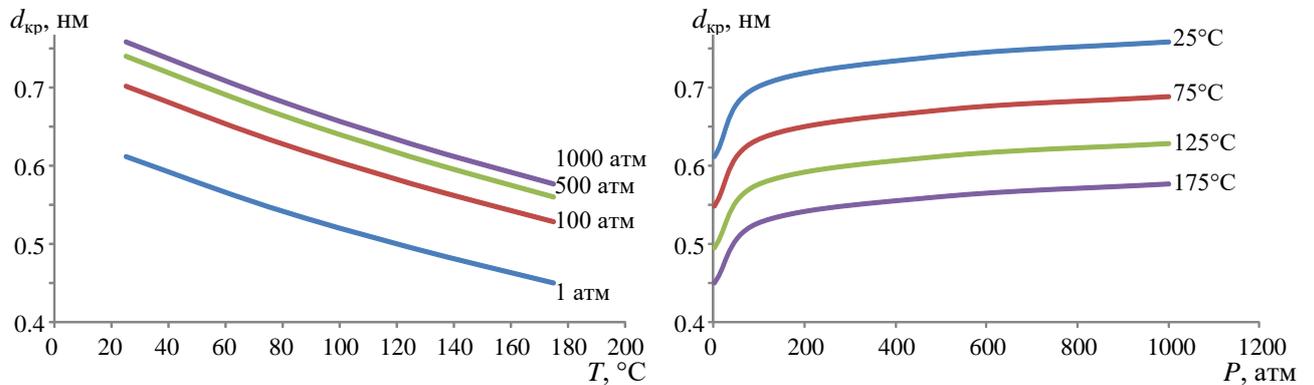


Рис.2.32. Зависимость расчетных значений размера критического зародыша  $TiO_2$  (анатаз) от давления и температуры при дегидратации  $Ti(OH)_4$

Полученные значения размеров критических зародышей в области температур, в которой формируются нанокристаллы, как следует из анализа результатов расчета, приведенных на рис. 2.31, 2.32, варьируются в пределах от 0.5 до 1 нм. Причем наименьшие значения критических зародышей наблюдаются при минимальных значениях давления (см. рис. 2.31, 2.32) и максимальных значениях температуры дегидратации  $Ti(OH)_4$  (рис. 2.31, 2.32). Следует отметить, что рассчитанные значения размера критического зародыша находятся за пределами применимости использованного подхода.

В частности, для поверхностей с такой кривизной уже необходимо учитывать зависимость поверхностной энергии от радиуса кривизны [278, 306, 456], и само понятие кристаллической частицы диоксида титана при таких значениях  $d$  не имеет смысла.

Сравнение размеров критического зародыша анатаза и рутила показывает, что размер критического зародыша  $\text{TiO}_2$  анатазной модификации несколько меньше, чем рутильной. Вместе с тем следует отметить, что очень небольшие значения размеров критического зародыша рутила и анатаза свидетельствуют об исключительно слабой предпочтительности образования зародышей анатаза по сравнению с образованием зародышей рутила и о возможности в ходе дегидратации  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  образования  $\text{TiO}_2$  любой из указанных модификаций уже при комнатной температуре (см. рис. 2.30).

Термодинамический анализ фазового перехода



показал, что при различных вариантах используемых термодинамических данных (база данных IVTANTHERMO [333], справочник JANAF [457], данные, приведенные в табл. 2.5), во всем диапазоне существования твердофазного диоксида титана термодинамически устойчивой является объемная фаза со структурой рутила (рис. 2.28).

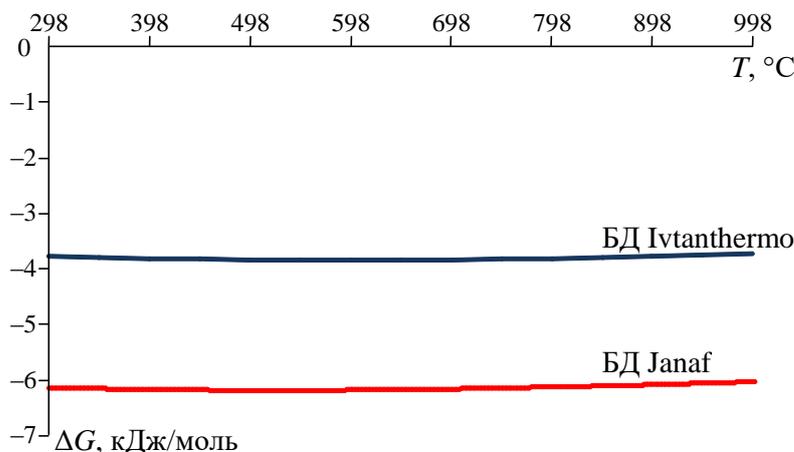


Рис. 2.32. Зависимость изменения мольной энергии Гиббса объемных фаз  $\text{TiO}_2$  при переходе (2.7) от температуры

Вместе с тем, так как поверхностная энергия анатаза меньше поверхностной энергии рутила (см. табл. 2.5), то на основании анализа соотношения

$$\Delta G_{\text{анатаз} \rightarrow \text{рутил}}^m = \Delta G_{\text{об.ф.}(\text{анатаз} \rightarrow \text{рутил})}^m(T; P) + (\sigma_{\text{R}} \cdot S_{\text{R}} - \sigma_{\text{A}} \cdot S_{\text{A}}), \quad (2.8)$$

где  $\Delta G_{\text{анатаз} \rightarrow \text{рутил}}^m$  – изменение мольной энергии Гиббса при переходе частиц со структурой анатаза в частицы со структурой рутила;  $\Delta G_{\text{об.ф.}(\text{анатаз} \rightarrow \text{рутил})}^m$  – изменение мольной энергии Гиббса объемных фаз  $\text{TiO}_2$  при переходе диоксида титана из структуры анатаза в структуру рутила;  $\sigma_{\text{R(A)}}$  – удельная поверхностная энергия рутила (анатаза);

$S_{R(A)}$  – поверхность одного моля частиц диоксида титана со структурой рутила (анатаза).

Можно ожидать, что при определенном размере частиц анатаза эта фаза будет термодинамически более устойчивой, чем фаза со структурой рутила.

Предполагая, что частицы имеют форму, близкую к сферической, выражение (2.8) можно представить в виде:

$$\Delta G_{\text{anatase} \rightarrow \text{rutil}}^m = \Delta G_{\text{об.ф. (anatase} \rightarrow \text{rutil)}}^m + 6 \left( \frac{\sigma_R \cdot V_R^m}{d_R} - \frac{\sigma_A \cdot V_A^m}{d_A} \right), \quad (2.9)$$

где  $V_{R(A)}^m$  – мольный объем  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила (анатаза);  $d_{R(A)}$  – диаметр частиц рутила (анатаза).

Таблица 2.6.

### Значения энтальпии полиморфных переходов $\text{TiO}_2$

$\Delta H$ , кДж/моль	$T$ , К	Источник
Анатаз→Рутил		
-3.761	298	IVTANTHERMO [333]
-3.743	948	
-6.14	298	JANAF [457]
$-2.61 \pm 0.41$ <sup>1)</sup>	298	[458]
$-0.42 \pm 0.21$	903	[459]
$-2.93 \pm 1.26$	1360	[460]
$-3.26 \pm 0.84$	971	[461]
$-6.57 \pm 0.79$	968	
$-8.37 \pm 5.92$	298	[462]
0.42 <sup>2)</sup>	298	[463]
11.67 <sup>2)</sup>	1183	[464]
Брукит→Рутил		
$-0.71 \pm 0.38$	971	[460]
$-0.42 \pm 0.31$	715	[459]
$-0.84 \pm 0.42$	930	[460]
$41.84 \pm 9.36$ <sup>2)</sup>		[462]
Аморфный $\text{TiO}_2$ →Рутил		
$-20.4 \dots -34.0$ <sup>3)</sup>	298	Расчет по зависимости, предложенной в [449]
$-24.25 \pm 0.88$ <sup>4)</sup>	298	[458]
Рутил→Расплав		
68	2185	IVTANTHERMO [333]

*Примечания:*

<sup>1)</sup> – значения, рекомендованные в [458];

<sup>2)</sup> – значения, обозначенные в [458] как вызывающие сомнения;

<sup>3)</sup> –  $\Delta H_{298}$  аморфизации =  $0.3 \dots 0.5 \Delta H_{\text{пл}}$ , [449];  $\Delta H_{\text{пл}}(\text{TiO}_{2\text{rut}}) = 68$  кДж/моль [IVTANTHERMO] [333];

<sup>4)</sup> –  $S_{\text{уд}} = 34596$  м<sup>2</sup>/моль [455].

Для случая, когда одна частица анатаза превращается в одну частицу рутила, (2.9)

можно записать в виде:

$$\Delta G_{\text{anatase} \rightarrow \text{rutil}}^m(T, P, d_A) = \Delta G_{\text{об.ф.}(anatase \rightarrow \text{rutil})}^m(T, P) + 6 \frac{\sigma_A \cdot V_A^m}{d_A} \left( \frac{\sigma_R}{\sigma_A} \left( \frac{V_R^m}{V_A^m} \right)^{2/3} - 1 \right). \quad (2.10)$$

В выражении (2.2.10) не учитываются эффекты сжатия частиц за счет поверхностных сил. Такое приближение можно использовать для больших частиц [278], например, имеющих размеры несколько десятков нанометров и больше. Для маленьких частиц учет поверхностного сжатия приведет к трансформации выражения (2.2.9.) к следующему виду:

$$\Delta G_{\text{anatase} \rightarrow \text{rutil}}^m(T, P, d_A) = \Delta G_{\text{об.ф.}(anatase \rightarrow \text{rutil})}^m(T, P) + (6 + 4t) \frac{\sigma_A \cdot V_A^m}{d_A} \left( \frac{\sigma_R}{\sigma_A} \left( \frac{V_R^m}{V_A^m} \right)^{2/3} - 1 \right), \quad (2.11)$$

где  $t = 1 + \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \varepsilon}$  ( $\varepsilon$  – поверхностная деформация), в соответствии с утверждением приведенным в [388] со ссылкой на данные [461], в данном случае может принимать значения  $1 \lesssim t \lesssim 2$ .

Результаты термодинамического расчета предельных значений  $d_A$ , до которых анатазная полиморфная модификация  $\text{TiO}_2$  остается термодинамически стабильной, для различных вариантов исходных данных  $\Delta G_{\text{anatase} \rightarrow \text{rutil}}^m(T, P, d_A)$ ,  $\sigma_R(T)$ ,  $\sigma_A(T)$ ,  $t$  (табл. 2.5, 2.6) приведены на рис. 2.2.34. Анализ результатов расчета предельных значений размеров кристаллитов анатаза, до которых эта полиморфная модификация остается термодинамически устойчивой, показывает, что в зависимости от возможных значений  $\Delta G_{\text{anatase} \rightarrow \text{rutil}}^m(T, P, d_A)$ ,  $\sigma_R(T)$ ,  $\sigma_A(T)$ ,  $t$ , а также от учета сжатия частиц силами поверхностного натяжения (2.11), предельные значения  $d_{\text{anatase}}$  могут варьироваться в широких пределах – от  $\sim 5$  до  $\sim 37$  нм (рис. 2.34). Следует отметить, что в данных расчетах не учитывалась зависимость  $\sigma(d)$ , на которую указывалось, например, в работах [278, 306, 456]. Учет такой зависимости целесообразен в случаях, когда размер частиц составляет единицы нанометров [272, 102]. В данном случае, как показывают результаты расчета  $d_A$ , зависимостью  $\sigma(d)$  можно пренебречь.

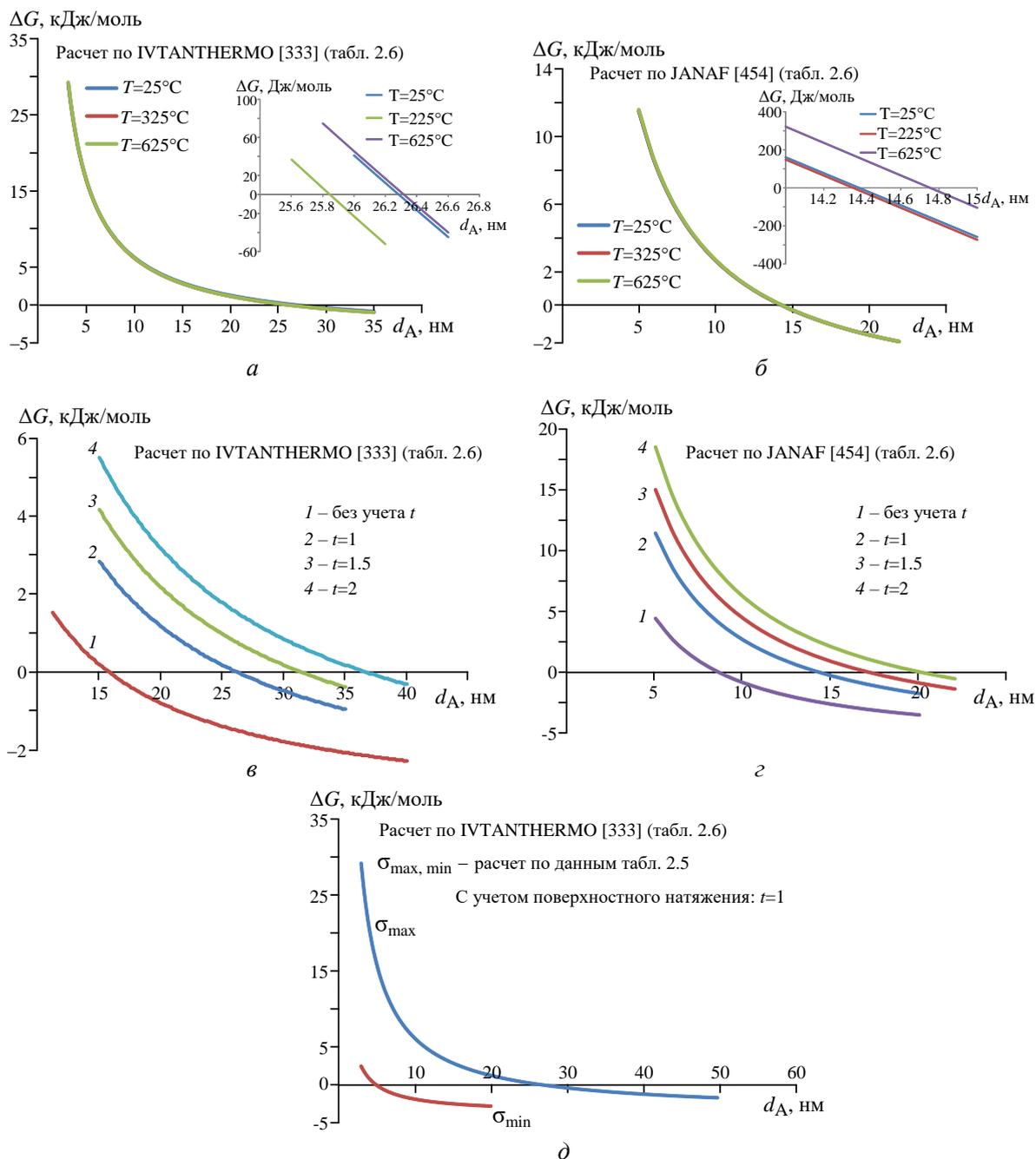


Рис. 2.34. Изменение энергии Гиббса при фазовом переходе (2.7) в зависимости от размера частиц анатаза ( $d_A$ ) для различных вариантов исходных данных (табл. 2.6)

Несмотря на широкий интервал варьирования возможных предельных значений  $d_A$ , связанный с выбором тех или иных термодинамических параметров, можно определить чувствительность величины  $d_A$  к изменению этих параметров и сузить интервал наиболее вероятных значений  $d_A$ . Прежде всего следует отметить нечувствительность предельных значений  $d_A$  к температурной зависимости величин  $\Delta G_{\text{об.ф.}(anatase \rightarrow rutil)}^m(T)$  и  $\sigma_{R(A)}(T)$ , как при расчете  $\Delta G_{\text{об.ф.}(anatase \rightarrow rutil)}^m(T)$  по данным IVTANTHERMO, так и по данным JANAF (рис. 2.34, а и б). Вместе с тем использование самих термодинамических данных

из базы данных IVTANTHERMO и JANAF приводит к существенно различающимся величинам предельных значений  $d_A$  (ср. рис. 2.34, *a* и *б*, рис. 2.34, *в* и *з*). В связи с тем, что термодинамические данные IVTANTHERMO были проверены на самосогласованность [333], а также с большим соответствием  $\Delta H_{(\text{anatase} \rightarrow \text{rutil})}$  (IVTANTHERMO) с рекомендованными в [458] значениями (см. табл. 2.6), чем рассчитанные по данным JANAF [457], по-видимому, более надежными следует считать результаты, полученные с использованием IVTANTHERMO.

Предельные значения  $d_A$  чувствительны и к учету сжатия частиц силами поверхностного натяжения (рис. 2.34, *б*, *в*, *з*). Большое влияние на точность предельных значений  $d_A$  оказывает и неопределенность в данных касательно значений поверхностных энергий частиц (рис. 2.34, *д*). Если принять во внимание результаты анализа надежности данных по  $\sigma_{R(A)}$  и  $\Delta G_{\text{об.ф.}}^m(\text{anatase} \rightarrow \text{rutil})$ , то диапазон возможных расчетных предельных значений  $d_A$  сужается до интервала  $\sim 16 \text{ нм} \lesssim d_A \lesssim 37 \text{ нм}$ .

Таблица 2.7

**Предельные значения размеров частиц анатаза ( $d_A$ )  
для различных параметров расчета в случаях, когда из одной частицы  $\text{TiO}_2$   
со структурой анатаза образуется одна частица  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила**

Параметры для расчета	$d_A$ , нм
Расчет по данным IVTANTHERMO без учета сжатия силами поверхностного натяжения при различных температурах	15.7
Расчет по данным JANAF без учета сжатия силами поверхностного натяжения при различных температурах	8.3
Расчет по данным IVTANTHERMO с учетом сжатия силами поверхностного натяжения	
$t = 1$	26.25
$t = 1.5$	31.55
$t = 2$	36.80
Расчет по данным JANAF с учетом сжатия силами поверхностного натяжения	
$t = 1$	14.37
$t = 1.5$	17.24
$t = 2$	20.1
Расчет по данным IVTANTHERMO с учетом сжатия силами поверхностного натяжения ( $t = 1$ ) в зависимости от значений $\sigma$	
$\sigma_R = 0.71$ $\sigma_A = 0.58$	4.9
$\sigma_R = 1.91$ $\sigma_A = 1.32$	26.3

Представляет интерес термодинамический анализ возможности перехода частиц анатаза в частицы со структурой рутила в случае изменения общего числа частиц в системе. Такой механизм возможен, например, при слиянии нескольких частиц анатаза в один кристаллит со структурой рутила или, наоборот, в случае дробления кристаллита

анатаза на несколько кристаллитов рутила, как это наблюдалось, в частности, в работе [356], посвященной анализу структурной трансформации  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  при охлаждении. Обозначив  $v = N_A/N_R$ , в приближении шарообразной формы частиц выражение 2.10 можно представить в виде:

$$\Delta G_{\text{anatase} \rightarrow \text{rutil}}^m(T, P, d_A, v) = \Delta G_{\text{об.ф.}( \text{anatase} \rightarrow \text{rutil})}^m(T, P) + 6 \frac{\sigma_A(T) \cdot V_A^m}{d_A} \left( \frac{\sigma_R(T)}{\sigma_A(T)} \left( \frac{V_R^m}{V_A^m} \right)^{2/3} v^{-1/3} - 1 \right). \quad (2.12)$$

На рис. 2.35 представлены варианты расчета термодинамически возможного превращения структуры анатаза в структуру рутила в диоксиде титана для различных значений  $v$ : 1 (нет изменений числа частиц в системе); 2, 3, 4 (слияние 2-х, 3-х и 4-х частиц анатаза в один кристаллит рутила); 1/2, 1/3, 1/4 (дробление частиц рутила в процессе фазового перехода). Механизм таких фазовых переходов для  $v = 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3, 4$  проиллюстрирован на рис. 2.36.

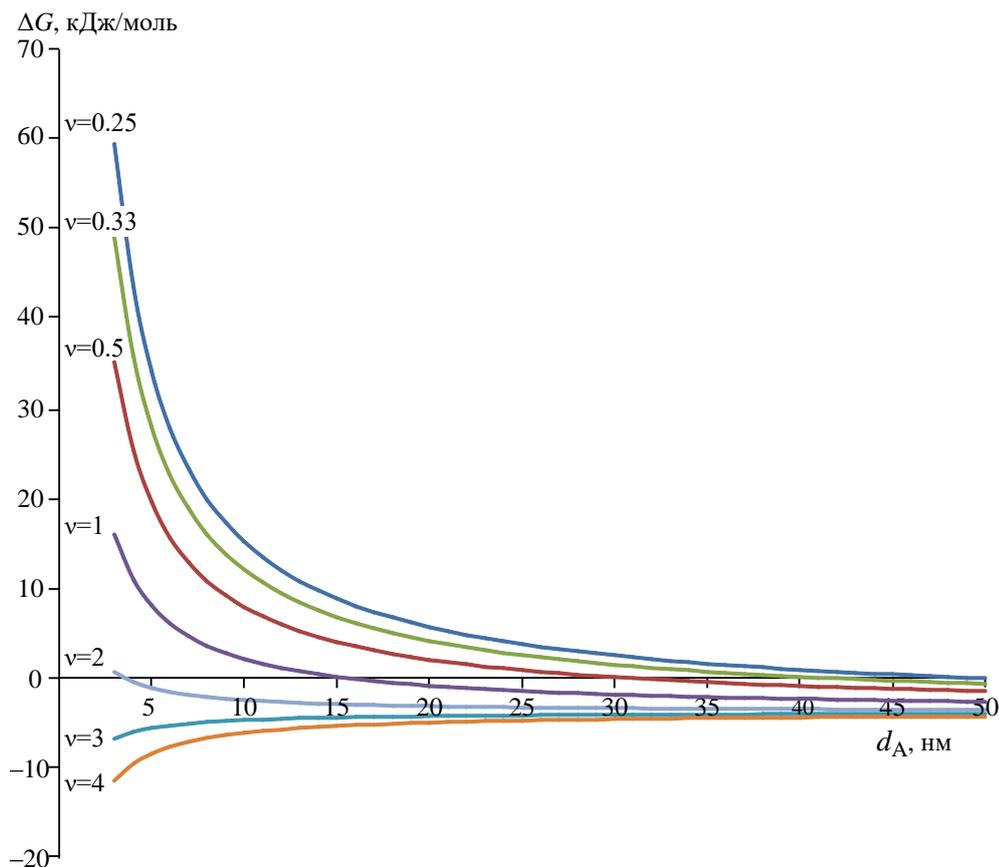


Рис. 2.35. Результаты расчета изменения энергии Гиббса при структурных трансформациях (2.7), сопряженных с дроблением или объединением частиц анатаза (при расчетах использована база данных IVTANTHERMO, значения поверхностных энергий рассчитывали на основании выражения (2.5) и (2.6), эффект поверхностного сжатия частиц не учитывался)

**Зависимость предельных значений размеров частиц анатаза и рутила для случаев дробления ( $v < 1$ ) и объединения ( $v > 1$ ) частиц анатаза по данным расчетов, приведенных на рис. 2.35**

$v$	Предельные значения размеров частиц $d$ , нм	
	$d_A$	$d_R$
1/4	51	31
1/3	42	28
1/2	31	24
1	16	16
2	3.6	4.0
3	любые значения	
4	любые значения	

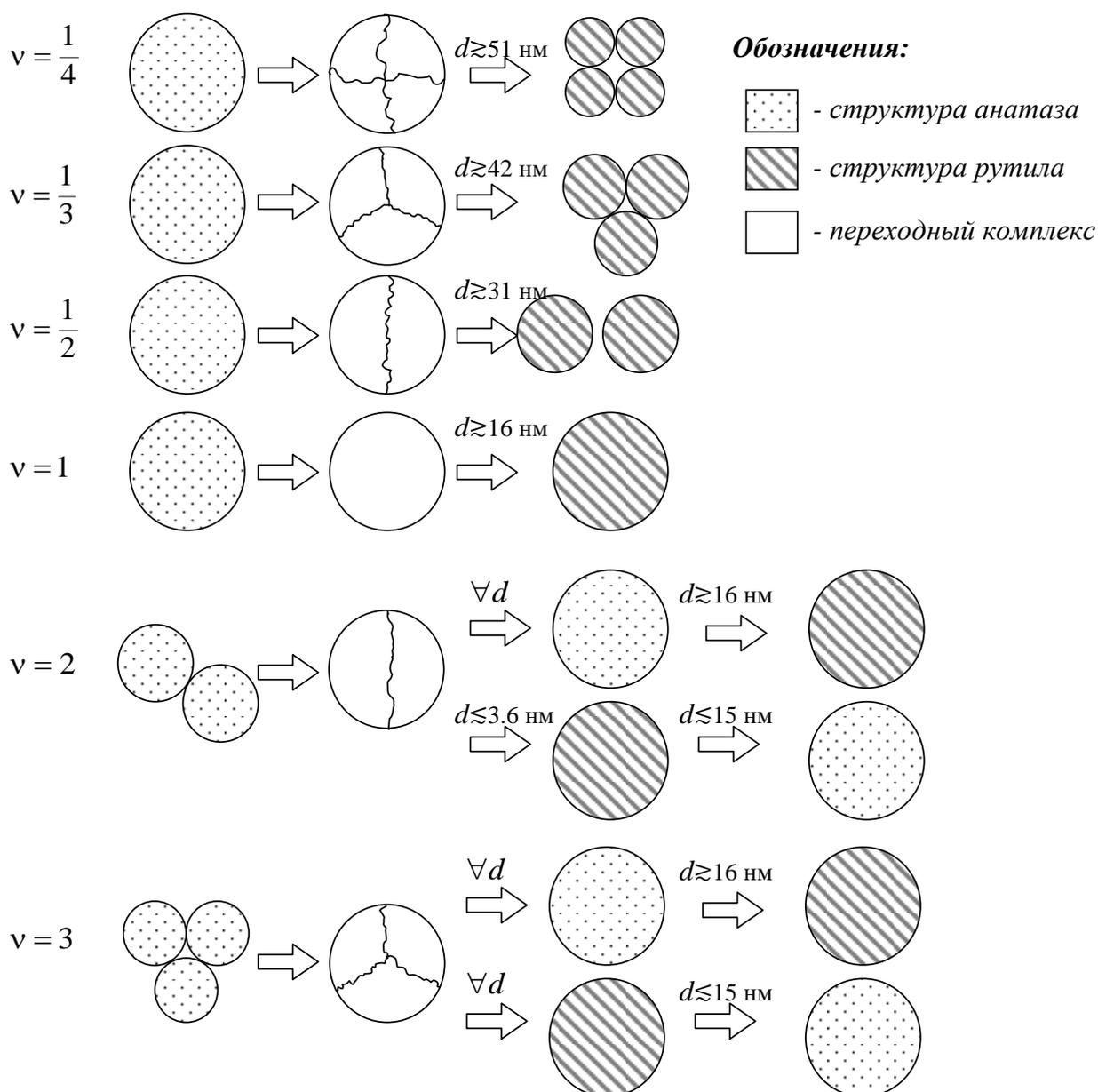


Рис. 2.36. Цепочки возможных структурных превращений в диоксиде титана в зависимости от размеров частиц анатаза и рутила в соответствии с результатами расчетов, проиллюстрированных на рис. 2.35

Расчеты зависимостей  $d_A(v)$  проводились для значений энергии Гиббса объемных фаз, взятых из базы данных IVTANTHERMO, и значений  $\sigma_R(T)$ ,  $\sigma_A(T)$ , представленных в виде зависимостей (2.5) и (2.6) как наиболее надежных, как было показано ранее, и для варианта расчета, при котором не учитывается сжатие частиц силами поверхностного натяжения. Результаты расчетов в виде схемы возможных структурных превращений в зависимости от размеров частиц диоксида титана и различных вариантов дробления или объединения частиц в ходе структурных трансформаций представлены на рис. 2.36. Результаты расчетов (см. рис. 2.35) показывают, что если дробление частиц анатаза с образованием нескольких частиц рутила возможно только при значительных  $d_A$ , существенно превышающих предельные значения размеров частиц анатаза, при которых эта модификация  $TiO_2$  устойчива, то объединение нескольких частиц анатаза с образованием одной частицы рутила за исключением случая  $v = 2$  возможно практически при любых значениях  $d_A$ . При этом образующиеся частицы рутила могут оказаться неустойчивыми и в свою очередь претерпевать переход в структуру анатаза (рис. 2.36). В реальной ситуации на наличии или отсутствии структурного перехода может сказываться кинетическая облегченность или затрудненность как структурного перехода, так и роста частиц, обеспечивающего их переход в потенциально устойчивое с термодинамической точки зрения состояние рутильной модификации, начиная с определенных значений размеров частиц.

Таким образом, согласно проведенному термодинамическому расчету, при протекании процесса дегидратации  $Ti(OH)_4$  отсутствует какое-либо существенное термодинамическое предпочтение образования той или иной структурной модификации диоксида титана, причем и анализ размеров критического зародыша анатаза и рутила, образующегося в ходе дегидратации, не позволяет говорить о предпочтении образования анатазной или рутильной модификации  $TiO_2$ , т. е. термодинамически и кинетически при дегидратации  $Ti(OH)_4$  возможно формирование  $TiO_2$  как в виде анатаза, так и в виде рутила. В такой ситуации предпочтение при образовании той или иной структурной модификации  $TiO_2$  будет иметь та модификация, которая, либо имеет своим генетическим предшественником вещество, являющееся ее структурным аналогом, как это наблюдалось, например, при формировании нанокриссталлов диоксида циркония [133, 311], либо формируется на поверхности структурно подобного ей вещества [465]. Анализ устойчивого состояния анатазной и рутильной модификации в зависимости от размера частиц свидетельствует о том, что при образовании в ходе дегидратации  $Ti(OH)_4$  частиц рутила с размером, меньшим предельного значения (рис. 2.34, 2.35, табл. 2.7, 2.8), т. е. при

одном из вариантов расчета – менее  $\sim 15$  нм (рис. 2.36), становится термодинамически возможным переход  $\text{TiO}_2(\text{рутил}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{анатаз})$ , в отличие, например, от диоксида циркония, у которого переход из термодинамически устойчивой моноклинной модификации ( $m\text{-ZrO}_2$ ) в метастабильную  $t\text{-ZrO}_2$  невозможен ни при каких размерах частиц и ни при каких  $P$ - $T$ -условиях, до значений  $(P, T)$ , при которых  $t\text{-ZrO}_2$  становится равновесной объемной фазой. Следует отметить, что в общем случае не всегда можно ожидать структурных переходов при достижении предельных значений размеров частиц:



так как возможно существование неравновесной структуры наночастиц вследствие кинетических причин [133, 311, 354].

В связи с возможностью влияния на строение образующихся фаз размеров и формы пространственных ограничений [102, 269, 268], а также состава и структуры вещества стенок этих ограничений представляет интерес рассмотреть формирование диоксида титана с учетом указанных факторов. Рассмотрим варианты локализации диоксида титана внутри канала типа «бесконечный цилиндр» и на плоской поверхности [102], причем проанализируем два случая контакта твердых фаз: когерентное срастание вещества, формирующего стенки пространственного ограничения с 1) рутильной формой и 2) анатазной формой  $\text{TiO}_2$ .

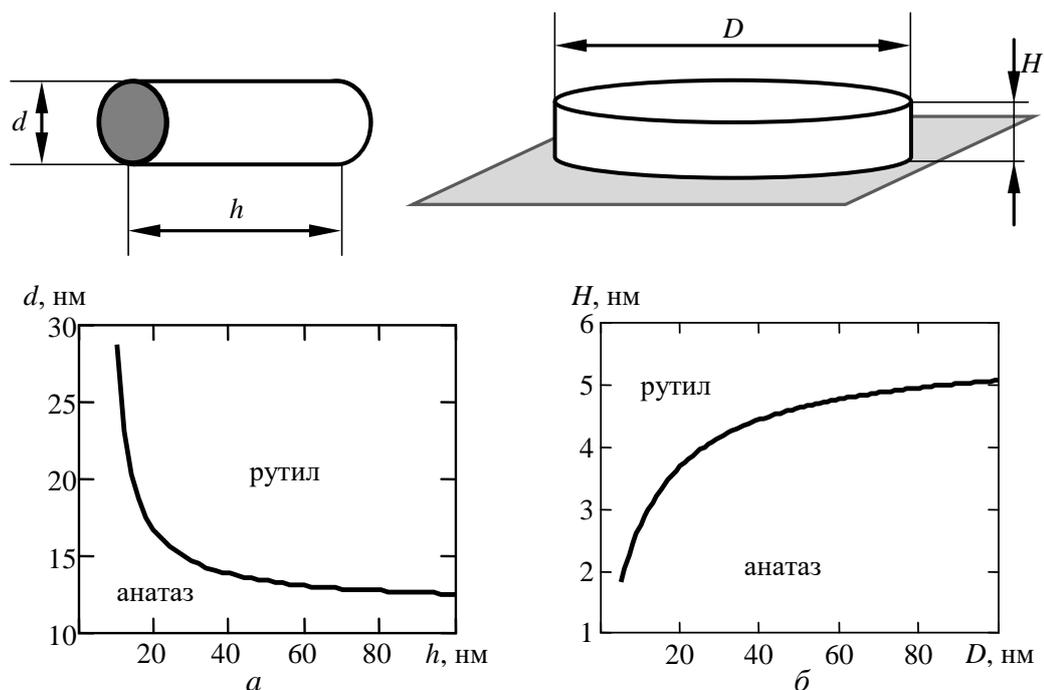


Рис. 2.37. Зависимость устойчивого состояния той или иной структурной модификации  $\text{TiO}_2$  от линейных размеров наночастиц в условиях пространственных ограничений различного типа:  $a$  – внутри канала типа «бесконечный цилиндр»;  $b$  – на плоской поверхности – в предположении, что вещество стенок пространственного ограничения когерентно срастается со структурой анатаза

Проведенные расчеты областей термодинамически устойчивого существования  $\text{TiO}_2$  в виде рутила и анатаза для вышеуказанных идеализированных случаев пространственных ограничений показали, что в случае когерентного срастания вещества стенок пространственных ограничений типа «бесконечный цилиндр» или «плоская поверхность» со структурой рутила, последний будет устойчиво существовать без каких-либо возможностей трансформироваться в структуру анатаза. В тех случаях, когда происходит когерентное срастание вещества стенок ограничений со структурой анатаза, в зависимости от размеров частицы диоксида титана возможно существование  $\text{TiO}_2$  в виде полиморфной модификации как анатаза, так и рутила (рис. 2.37, а, б). При этом устойчивость этих структур практически не зависит от температуры. Следует отметить, что данный вывод объясняет имеющиеся в литературе данные по влиянию на структуру слоя диоксида титана, осажденного методом молекулярного наслаивания, строения подложки и толщины осажденного слоя [465].

#### *2.2.2.3. Формирование нанокристаллов $\text{TiO}_2$ в условиях гидротермального синтеза и термообработки на воздухе*

В качестве исходного материала для изучения процессов формирования нанокристаллов диоксида титана использовали рентгеноаморфный гидратированный оксид титана, полученный методом прямого осаждения 25 %-ным раствором аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  (осч) из разбавленного раствора тетрахлорида титана  $\text{TiCl}_4$  ( $c = 0.3$  моль/л). Полноту осаждения контролировали по pH раствора ( $\sim 10$ ). Полученный осадок отмывали дистиллированной водой от избытка аммиака и хлорид-ионов методами декантации и фильтрации. Согласно элементному анализу полученный осадок не содержал следов хлорид-ионов или других примесей.

Гидротермальную обработку проводили при значениях температуры 200 и 250 °С, давлении 70 МПа и продолжительности изотермической выдержки в диапазоне от 10 до 240 мин.

Результаты рентгеновского анализа представлены на рис. 2.38. Согласно данным рентгеновской дифракции во всем диапазоне параметров гидротермальной обработки фиксируется образование анатазной модификации кристаллического оксида титана, причем размер образующихся кристаллитов не превышает 16 нм (рис. 2.39), что согласуется с выводами, полученными на основе термодинамического анализа, о возможности устойчивого существования метастабильной анатазной модификации.

Анализ данных рентгеновской дифракции (рис. 2.39) свидетельствует, что гидротермальную обработку рентгеноаморфного гидратированного оксида титана

( $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 10 мин приводит к кристаллизации приблизительно 0.2 (20 %) оксида титана в форме анатаза. Тогда как при температуре  $250^\circ\text{C}$  за это же время степень превращения достигает 0.85 (рис. 2.38, б, 2.39). Следует отметить, что изменение размера кристаллитов симбатно изменению степени превращения (рис. 2.39), т.е. при температуре  $200^\circ\text{C}$  значительный рост размеров кристаллитов  $\text{TiO}_2$  происходит в период быстрого увеличения степени превращения (рис. 2.39), и, после того как степень превращения достигает приблизительно 0.8, скорость роста и кристаллической фазы и размера кристаллитов  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза заметно уменьшается.

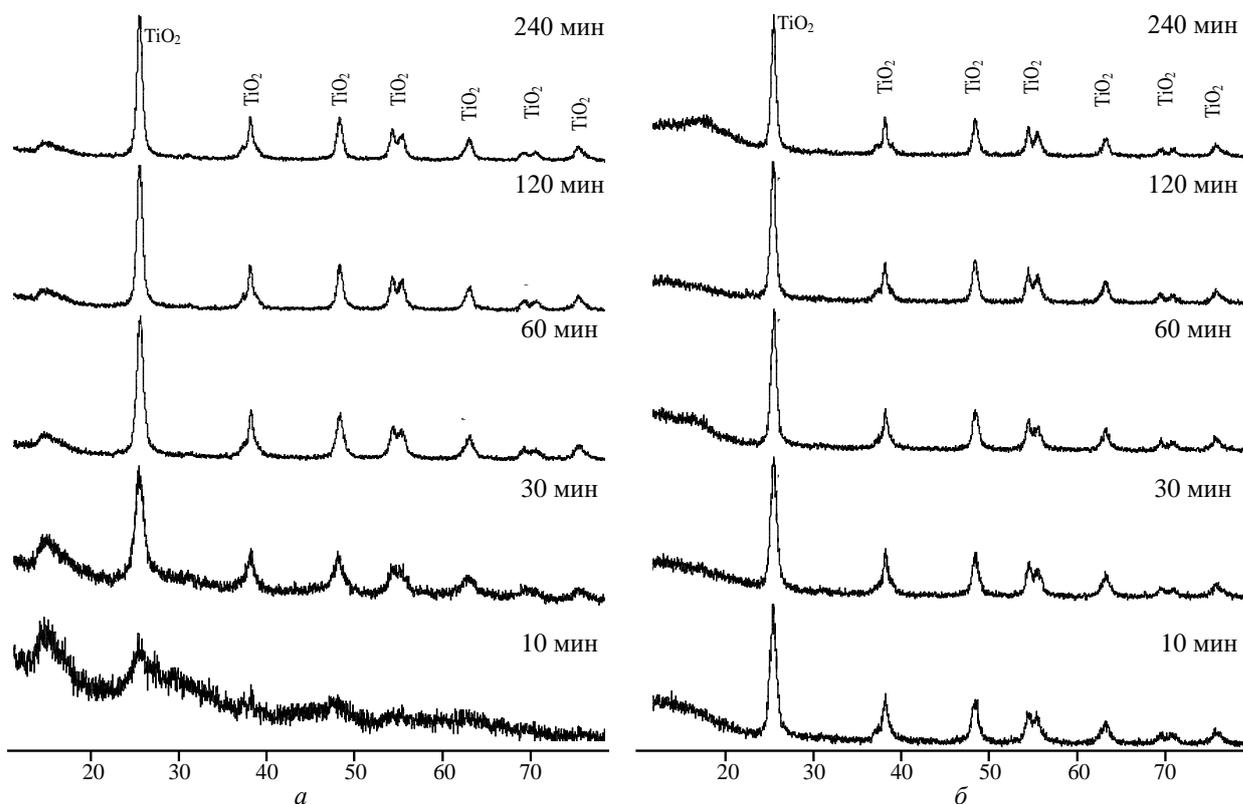


Рис. 2.38. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных гидротермальной обработкой гидратированного оксида титана при  $T = 200^\circ\text{C}$  (а) и  $T = 250^\circ\text{C}$  (б) и  $P = 70$  МПа

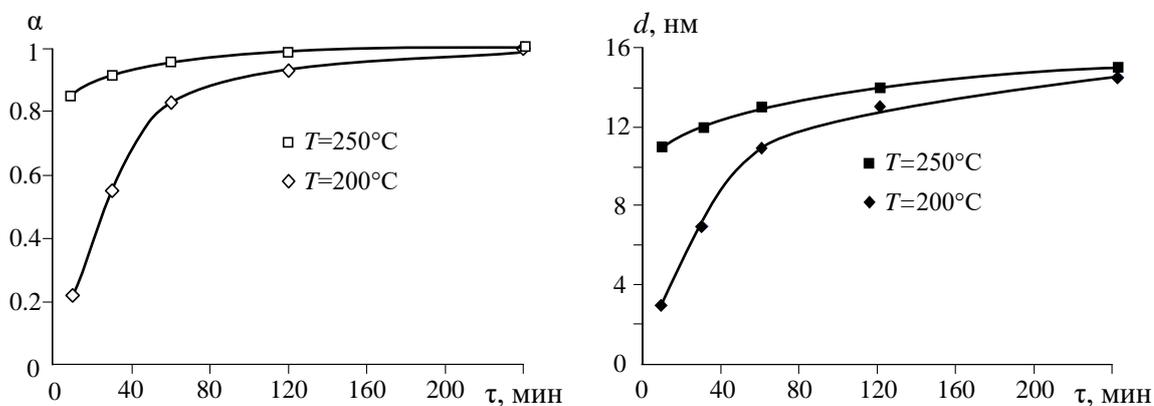


Рис. 2.39. Зависимость степени превращения ( $\alpha$ ) и размера кристаллитов ( $d$ ) от продолжительности гидротермальной обработки гидратированного оксида титана при  $T = 200^\circ\text{C}$  и  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $P = 70$  МПа

Сопоставление хода кривой изменения степени превращения и кривой, отвечающей изменению относительных значений среднего объема кристаллитов ( $v$ ) (рис. 2.40), позволяет заключить, что при температуре  $200^{\circ}\text{C}$  образование нанокристаллов  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза из аморфного гидратированного оксида титана на начальном этапе гидротермальной обработки происходит преимущественно за счет образования новых кристаллитов анатаза из аморфной фазы. При увеличении продолжительности изотермической выдержки количество аморфной фазы уменьшается, что приводит к смене преобладающего механизма роста кристаллитов. По достижении степени превращения более 0.8 увеличение размера кристаллитов  $\text{TiO}_2$  происходит преимущественно за счет увеличения их объема в ходе процесса перекристаллизации. Смена преобладающего процесса приводит к значительному уменьшению скорости роста кристаллитов  $\text{TiO}_2$  (рис. 2.39). При температуре гидротермальной обработки  $250^{\circ}\text{C}$  процесс образования нанокристаллов оксида титана происходит настолько быстро, что уже через 10 мин изотермической выдержки степень превращения составляет более 0.8 (рис. 2.39), в связи с чем дальнейшее увеличение размера кристаллитов происходит, по-видимому, за счет процесса перекристаллизации.

Следует отметить, что в случае гидротермальной обработки аморфного гидратированного  $\text{TiO}_2$  и при температуре  $200^{\circ}\text{C}$ , и при  $250^{\circ}\text{C}$  при достижении степени превращения около 0.85 размер кристаллитов составляет приблизительно 11 нм (рис. 2.39), причем скорость их роста и увеличение значений размеров при дальнейшей изотермической выдержке очень невысоки. Незначительная скорость роста кристаллитов и, следовательно, небольшое изменение их размеров, по-видимому, связаны с тем, что в условиях практически лавинообразной кристаллизации наночастиц  $\text{TiO}_2$  они, аналогично образованию наночастиц  $\text{ZrO}_2$  [133, 311], характеризуются достаточно узким распределением частиц по размерам.

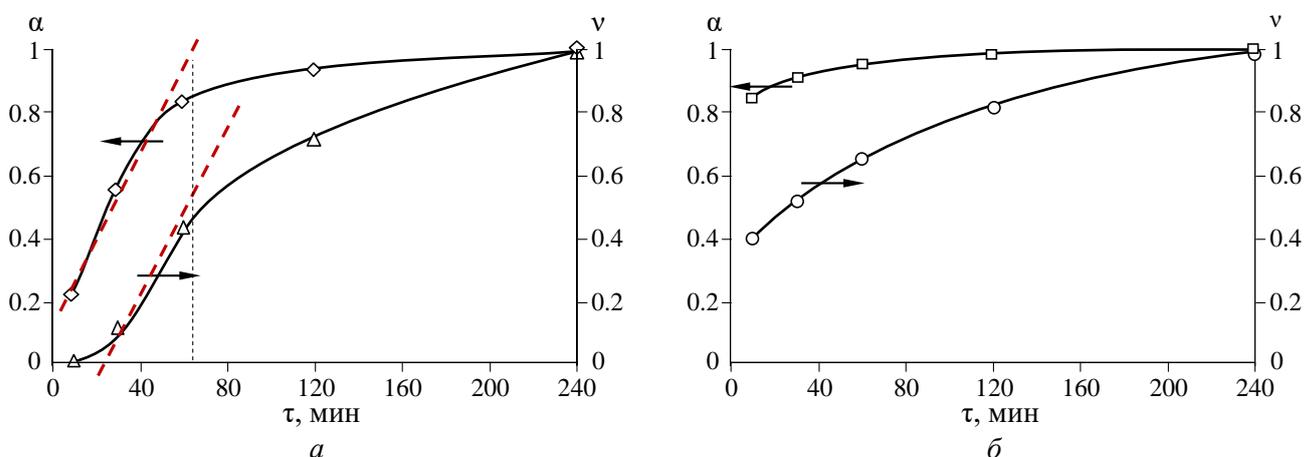


Рис. 2.40. Зависимость изменения относительных значений среднего объема кристаллитов ( $v$ ) и степени превращения ( $\alpha$ ), от продолжительности гидротермальной обработки при  $T = 200^{\circ}\text{C}$  (а) и  $T = 250^{\circ}\text{C}$  (б),  $P = 70$  МПа

Для образцов, полученных при температуре гидротермальной обработки  $250^{\circ}\text{C}$ , было проанализировано изменение удельной поверхности образцов в зависимости от продолжительности изотермической выдержки (рис. 2.41). Согласно данным, представленным на (рис. 2.41), удельная поверхность наночастиц  $\text{TiO}_2$ , полученных в ходе гидротермальной обработки, заметно уменьшается при переходе от 30- к 60-минутной изотермической выдержке. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки приводит к монотонному, но незначительному уменьшению удельной поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$ .

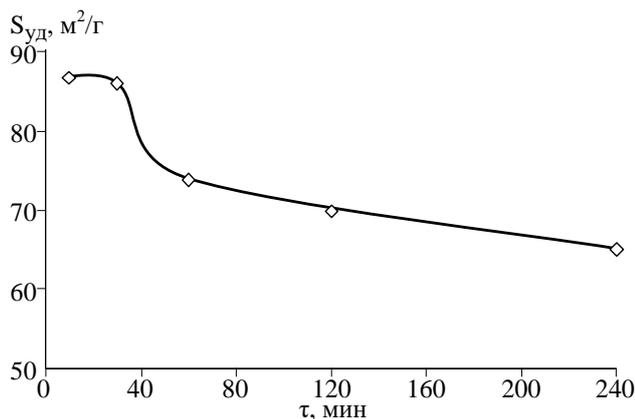


Рис. 2.41 Зависимость удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) от продолжительности гидротермальной обработки гидратированного оксида титана при  $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 70$  МПа

По данным об удельной поверхности наночастиц диоксида титана (рис. 2.41), в предположении, что частицы имеют форму, близкую к сферической, рассчитан их размер. При сопоставлении значений размеров кристаллитов и размеров частиц диоксида титана со структурой анатаза видно, что значения кристаллитов, полученные на основании данных рентгеновской дифракции, систематически ниже, чем значения размера частиц  $\text{TiO}_2$ , полученных по данным об удельной поверхности (рис. 2.42).

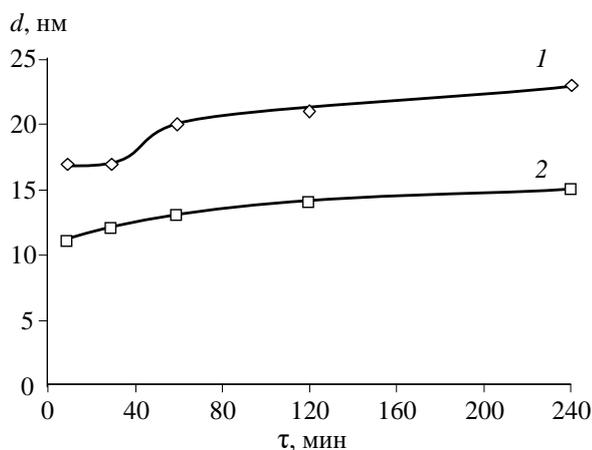


Рис. 2.42. Зависимость размера наночастиц  $\text{TiO}_2$ , рассчитанных по данным об удельной поверхности (1), и размера кристаллитов  $\text{TiO}_2$ (анатаз) по данным рентгеновской дифракции (2) от продолжительности гидротермальной обработки гидратированного диоксида титана при  $T = 250^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 70$  МПа

По-видимому, это может быть связано, например, с тем, что полученные частицы состоят из кристаллического ядра, размер которого фиксируется по данным об уширении

линий рентгеновской дифракции, и рентгеноаморфной оболочки, наличие которой учитывается при определении удельной поверхности. Такой вариант объяснения разницы в размерах частиц и кристаллитов возможен в случаях, когда доля аморфных состояний в системе велика, т. е. при небольших температурах и времени фазообразования.

В случае, когда температура и время гидротермальной обработки соответствует  $T = 250^\circ\text{C}$ ,  $\tau \geq 60$  мин, как следует из анализа данных, представленных на рис. 2.40, доля аморфной фазы в системе невелика. В этом случае различие между размерами частиц и кристаллитов определяется скорее всего тем, что кристаллиты  $\text{TiO}_2$  со структурой анатаза образовали плотные поликристаллические агрегаты, состоящие, как можно заключить из анализа отношения  $d_{\text{част}}^3 / d_{\text{крист}}^3$ , из 3-4 кристаллитов.

Результаты комплексного дифференциально-термического анализа наночастиц  $\text{TiO}_2$ , полученных в ходе гидротермальной обработки гидратированного оксида титана, представлены на рис. 2.43. На кривой ДСК фиксируется набор тепловых эффектов, сопровождающихся изменением массы образца (рис. 2.43, табл. 2.9).

Таблица 2.9

**Тепловые эффекты и изменение массы образца, полученного гидротермальной обработкой аморфного гидратированного диоксида титана при  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $P = 70$  МПа и при изотермической выдержке 120 мин**

Температурный диапазон, $^\circ\text{C}$	Характер теплового эффекта	Потеря массы, %	Фазовый состав
25...200	эндо	4	Анатаз
200...510	экзо	3.7	Анатаз
850...950	экзо	0.1	Рутил

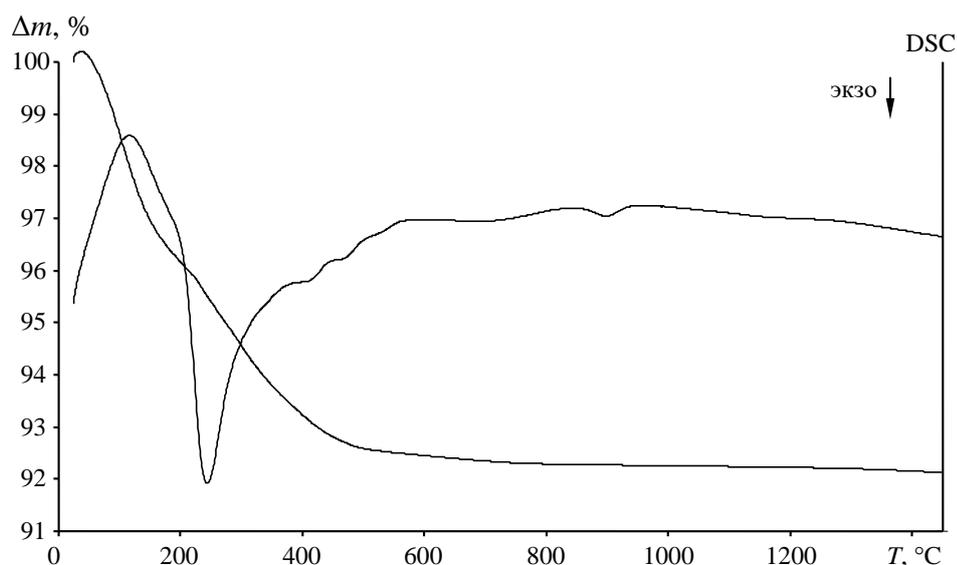


Рис. 2.43. Результаты комплексного термического анализа наночастиц  $\text{TiO}_2$ , полученных в ходе гидротермальной обработки аморфного гидратированного оксида титана при  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $P = 70$  МПа и продолжительности изотермической выдержки 120 мин

Анализ представленных на рис. 2.44 данных свидетельствует, что наблюдаемые экзотермические тепловые эффекты в диапазоне  $200\text{...}510^\circ\text{C}$  не сопровождаются

заметным изменением структурного состояния наночастиц  $\text{TiO}_2$ . Вплоть до  $600^\circ\text{C}$  на рентгеновских дифрактограммах фиксируются пики, отвечающие оксиду титана в структурной модификации анатаза. И только после термообработки до температур в области  $1000^\circ\text{C}$  наблюдается переход анатаз→рутил. В соответствии с этими данными приписано структурное состояние диоксида титана в табл. 2.9. Зависимость размера кристаллитов от температуры обработки представлена на рис. 2.45.

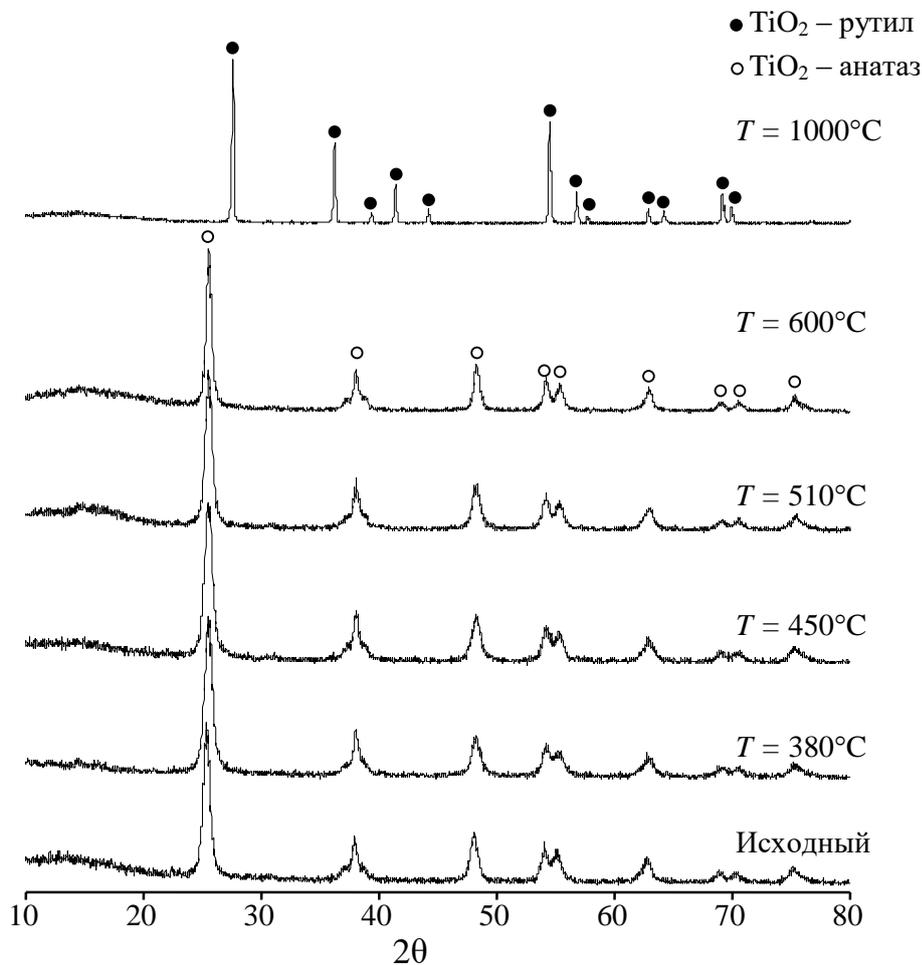


Рис. 2.44. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных в ходе нагревания наночастиц диоксида титана на воздухе, в условиях аналогичных режиму нагрева DSC

Таким образом, по-видимому, в температурном диапазоне  $200\dots 510^\circ\text{C}$  протекают два процесса: дегидратация оставшегося аморфного гидратированного оксида титана и его кристаллизация в виде анатазной модификации, что приводит к появлению соответствующих тепловых эффектов на термограмме (рис. 2.43, табл. 2.9). На основании данных о потере массы в диапазоне температур  $200\text{--}510^\circ\text{C}$  можно предположить, что оставшаяся после дегидратации при  $25\dots 200^\circ\text{C}$  аморфная составляющая гидратированного оксида титана имеет формулу  $\text{TiO}_2 \cdot 0.18 \text{H}_2\text{O}$ .

Экзотермический эффект в высокотемпературной области практически не сопровождается изменением массы образца и связан с фазовой трансформацией  $\text{TiO}_2\text{анатаз} \rightarrow \text{TiO}_2\text{рутил}$ . Следует отметить, что размер кристаллитов диоксида титана при

переходе из анатазной в рутильную модификацию резко увеличивается и составляет около 50 нм.

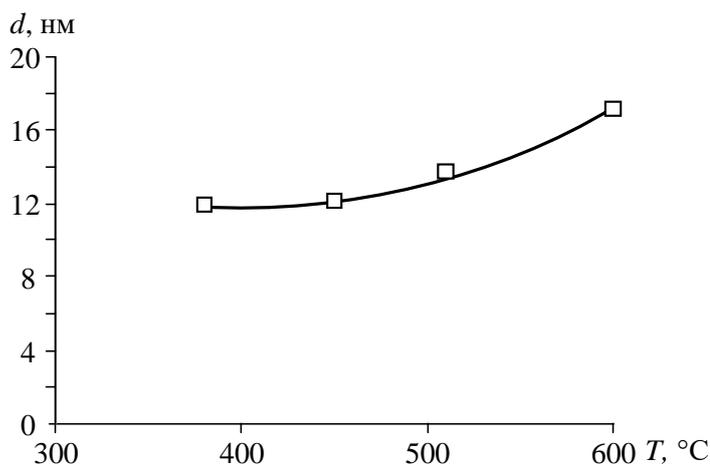


Рис. 2.45. Зависимость размера кристаллитов оксида титана от температуры обработки

В связи с некоторой неопределенностью выводов о структурных превращениях при нагревании гидратированного диоксида титана после описанных выше экспериментов исследование процессов фазообразования в системе  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  в условиях термообработки на воздухе проводили также в режиме *in situ* в высокотемпературной камере НТК-1200N (Anton Paar). Температурная обработка рентгеноаморфного гидратированного оксида титана, полученного осаждением из раствора тетрахлорида титана, осуществлялась в диапазоне от 200 до 1100 °C с шагом 100 °C и скоростью нагрева 30 °C/мин. Продолжительность изотермической выдержки составляла 15 мин, после чего осуществлялась съемка рентгеновской дифрактограммы на данной изотермической ступени.

На рис. 2.46 представлены рентгеновские дифрактограммы, на основании которых можно сделать вывод, что образец является рентгеноаморфным до 200 °C. При температуре 300 °C фиксируется появление рефлекса в области 100%-ного пика анатаза (101), интенсивность которого увеличивается в ходе дальнейшего нагревания, что отвечает процессу кристаллизации диоксида титана в виде метастабильной модификации анатаза. Наблюдаемое в интервале температур от 800 до 900 °C появление и увеличение интенсивности рефлекса, соответствующего 100 %-ному пику рутила (110) и одновременное уменьшение интенсивности рефлекса анатаза (рис. 2.46) свидетельствует о процессе фазового перехода анатаза в термодинамически стабильную модификацию рутила. В ходе дальнейшего нагревания до 1100 °C на дифрактограммах присутствуют только рефлексы рутила и кюветы.

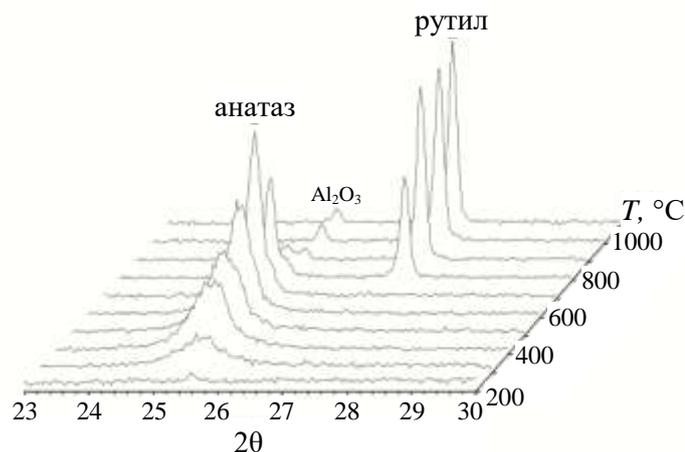


Рис. 2.46. Рентгеновские дифрактограммы образца диоксида титана, полученные методом высокотемпературной рентгенографии ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – материал кюветы)

На основании анализа данных высокотемпературной рентгеновской дифракции было определено количественное изменение соотношения фаз. Соответствующие результаты представлены на рис. 2.47. На приведенном графике можно выделить два температурных участка. На участке в интервале температур от 200 до 700°C показаны две кривые, отвечающие содержанию мольных долей анатаза (кривая 2) и аморфной фазы (кривая 1). Анализ характера изменения кривых 1 и 2 свидетельствует, что при температуре 200°C мольная доля аморфной фазы составляет 100%, с повышением температуры наблюдается уменьшение ее количества при одновременном увеличении доли анатаза, и данная тенденция наблюдается вплоть до 700°C.

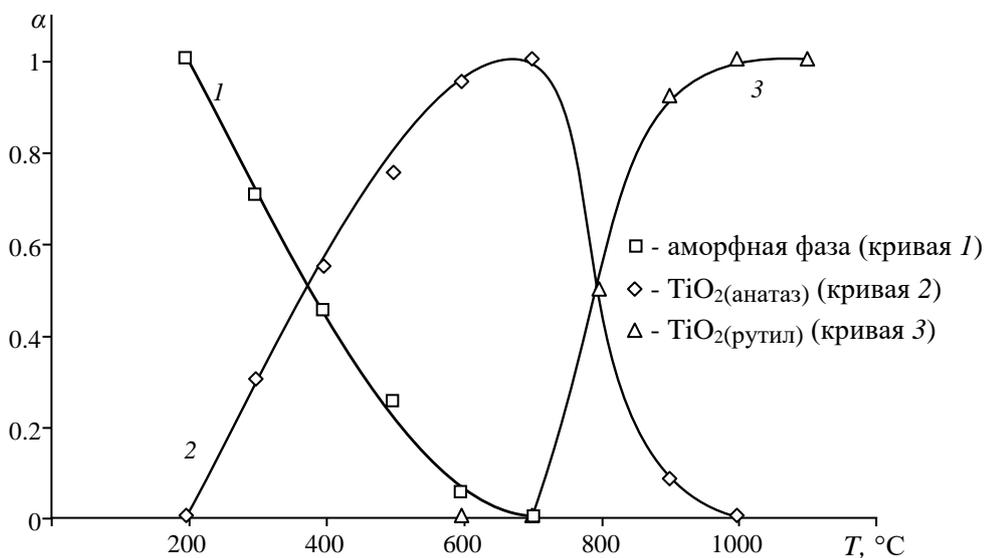


Рис. 2.47 Зависимость фазового состава образцов  $\text{TiO}_2$  от температуры обработки

Таким образом, оценивая антибатный характер кривых 1 и 2 (рис. 2.47), можно заключить, что диоксид титана кристаллизуется из аморфной фазы в виде анатаза, и при 700°C образец является полностью кристаллическим и состоит только из фазы анатаза. На участке в диапазоне от 800 до 900°C убывающему характеру кривой изменения мольной

доли анатаза соответствуют появлению и рост количества мольной доли рутила (кривая 3). В диапазоне температур 1000...1100°C диоксид титана представлен только фазой рутила. Подобный характер изменения соотношения мольных долей анатаза и рутила свидетельствует о процессе фазового перехода, который имеет место в диапазоне температур 800...900°C и полностью заканчивается к 1000°C. Вместе с тем связать переход  $\text{TiO}_2$  из анатазной полиморфной модификации в рутильную только с повышением температуры было бы неправильно в связи с тем, что, как показано ранее на основании термодинамического анализа, превращение  $\text{TiO}_2(\text{анатаз}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{рутил})$  термодинамически возможно во всем диапазоне температур (рис. 2.33).

На рис. 2.48 показано изменение среднего размера кристаллитов с повышением температуры обработки. Согласно представленным экспериментальным данным кристаллиты первоначально образующихся частиц анатаза имеют размер около 15 нм. В ходе дальнейшего нагревания до 600°C размер кристаллитов растет до 25 нм, в диапазоне от 700 до 800°C наблюдается значительное увеличение размера кристаллитов анатаза до 50 нм. Размер кристаллитов рутила, образующихся при 800°C, составляет ~ 80 нм и практически не меняется с увеличением температуры от 800 до 1100°C (рис. 2.48).

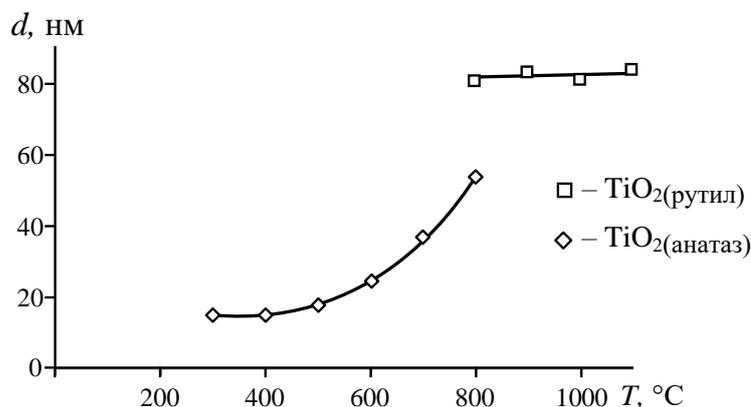


Рис. 2.48 Зависимость размера кристаллитов фаз анатаза и рутила от температуры обработки

Рассматривая представленные данные, следует отметить, что фазовый переход анатаз→рутил сопровождается резким изменением размера кристаллитов, что также наблюдалось в [466, 467]. Анализ значений среднего объема кристаллитов анатаза и рутила (рис. 2.49) свидетельствует, что объем кристаллитов рутила превышает объем кристаллитов анатаза приблизительно в четыре раза. Сопоставляя данные о значительной разнице среднего размера кристаллитов  $\text{TiO}_2$  со структурой рутила и анатаза с соотношением их объемов, можно предположить, что фазовое превращение  $\text{TiO}_2(\text{анатаз}) \rightarrow \text{TiO}_2(\text{рутил})$  сопровождается трансформацией агломерата, состоящего из четырех кристаллитов анатаза изометрической формы со средним размером ~50 нм (по-видимому, тетраэдрического агломерата).

По-видимому, при температуре 700...800°C, соответствующей температуре плавления двумерной неавтономной фазы [127], активируется поверхностный массоперенос, приводящий к интенсификации процессов перекристаллизации, роста частиц и фазового перехода.

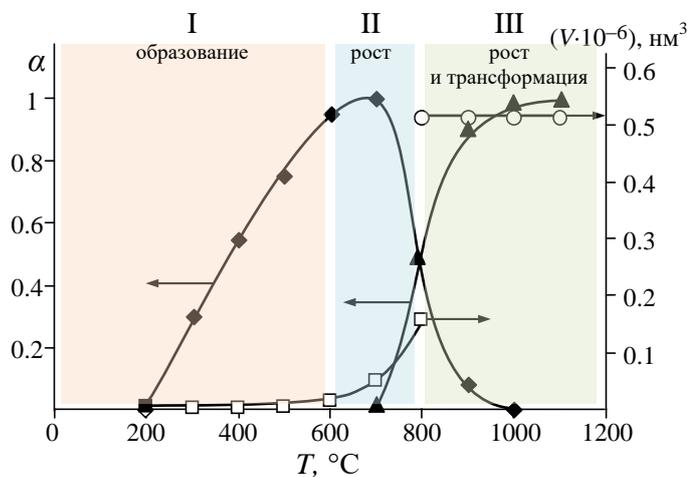


Рис. 2.44 Зависимость средних объемов частиц анатаза и рутила от температуры обработки

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

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

## 2.2.3. Формирование нанокристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 2.2.3.1. Фазовые и химические трансформации в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

Существует больше десятка полиморфных модификаций оксида алюминия [134, 135, 468–482], но термодинамически равновесной формой твердофазного оксида алюминия является модификация со структурой корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Остальные полиморфные модификации являются либо кинетически «заторможенными» лабильными структурными состояниями, либо метастабильными формами, трансформирующимися по цепочке последовательных превращений в равновесную форму  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что, кроме

отличий в структуре полиморфные модификации на основе оксида алюминия различаются по химическому составу и количеству содержащихся в них примесных компонентов [134, 135, 141].

Всё многообразие полиморфных модификаций оксида алюминия можно подразделить на две основные группы в зависимости от строения анионной подрешетки (табл. 2.10). Следует отметить, что приведенные в табл. 2.10 полиморфные модификации, с одной стороны, не исчерпывают множество всех известных структурных форм оксида алюминия, а с другой стороны, ряд структурных типов оксида алюминия, например таких, как  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нельзя считать достоверно установленными в связи со слабо упорядоченной и поэтому плохо охарактеризованной структурой [483]. Другие структурные формы, такие, как  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [484],  $i$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $m$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [134] или  $\varepsilon$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [484], рассматриваемые часто как полиморфные модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , строго говоря, следует рассматривать как химические соединения с большим содержанием оксида алюминия, а не как полиморфные модификации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В [134, 135] отмечалось, что практически для всех метастабильных полиморфных модификаций оксида алюминия химический состав не отвечает стехиометрии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Перечисленные причины размывают границу между понятиями «полиморфная модификация», «химическое соединение», «фаза переменного состава» по отношению к различным структурным формам оксида алюминия, которые принято рассматривать как структурные типы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В этом плане трансформации метастабильных модификаций оксида алюминия в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  правильнее было бы рассматривать не как структурные превращения, а как химические реакции. Результаты изучения трансформаций, в том числе и полиморфных модификаций наночастиц диоксида циркония (см. 2.2.1 и [281, 355, 356, 485]), показывают, что данный вывод имеет более общий характер, а не относится только к превращениям различных модификаций оксида алюминия, т. е. все аналогичные трансформации являются химическими превращениями, так как сопряжены с изменением химического состава метастабильных форм соответствующих соединений.

Таким образом, формирование различных полиморфных модификаций соединений определяется созданием условий, при которых направленным образом может меняться их химический состав. На химический состав соединений, как показано ранее, большое влияние оказывают условия их образования. В связи с этим все методы получения оксида алюминия можно подразделить на группы в зависимости от агрегатного и химического состава исходных компонентов, а также от температуры, давления, других внешних факторов, временного режима их воздействия. Соответствующая классификация методов

получения  $Al_2O_3$  по некоторым из перечисленных факторов, предложенная в [141] и дополненная в данной работе, приведена на рис 2.50.

Таблица 2.10.

**Строение полиморфных модификаций оксида алюминия \*)**

Строение анионной подрешетки	Полиморфная модификация	Тип структуры / особенности строения / катионное окружение
Гексагональная плотнейшая упаковка	$\alpha-Al_2O_3$	корунд / ионы алюминия занимают октаэдрические положения
	$\chi-Al_2O_3$	слоистая структура, производная от гиббсита / укладка гексагональных слоев сильно разупорядочена по направлению оси <i>c</i> / ионы алюминия занимают октаэдрические позиции в гексагонально упакованном слое ионов кислорода
	$\kappa-Al_2O_3$	гексагональная плотнейшая упаковка кислорода имеет значительную степень разупорядочения / ионы алюминия занимают тетраэдрические и октаэдрические позиции
	$\kappa'-Al_2O_3$	гексагональная плотнейшая упаковка кислорода имеет значительную степень разупорядочения / случайное распределение ионов алюминия между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями в гексагональной плотнейшей упаковке кислорода
	$i-Al_2O_3$ ( $m-Al_2O_3$ )	муллит / гексагональная плотнейшая упаковка кислорода имеет некоторую степень разупорядоченности / алюминий занимает тетраэдрические и октаэдрические положения, структурную формулу можно записать в виде $(Al_4)^T[Al_2]^O O_9^{**}$
Кубическая плотнейшая упаковка	$\gamma-Al_2O_3$	шпинель / идеализированная структурная формула может быть записана в виде $(Al)^T[Al_{5/3}\square_{1/3}]^O O_4^{**}$ или с учетом входящей в структуру воды $(Al)^T[H_{1/2}Al_{5/3}]^O O_4^{**}$
	$\eta-Al_2O_3$	шпинель / идеализированная структурная формула может быть записана в виде $(Al_{2/3}\square_{1/3})^T[Al_2]^O O_4^{**}$ или с учетом входящей в структуру воды $(H_{1/2}Al_{1/2})^T[Al_2]^O O_4^{**}$
	$\delta-Al_2O_3$	сверхструктура шпинели, подобна $\gamma-Al_2O_3$
	$\delta'-Al_2O_3$	сверхструктура шпинели, подобна $\gamma-Al_2O_3$
	$\theta-Al_2O_3$ $\theta'-Al_2O_3$ $\theta''-Al_2O_3$	структурно подобен $\beta-Ga_2O_3$ / ионы алюминия расположены в тетраэдрических и октаэдрических положениях

Примечания:

\*) обобщены результаты работ [116–121, 133, 138–150, 154–156, 158, 193–212 251–253, 258, 259];

\*\*\*) (...) <sup>T</sup> – катионы в тетраэдрическом окружении, [...] <sup>O</sup> – катионы в октаэдрическом окружении, □ – катионная вакансия.

	ГАЗ	ЖИДКОСТЬ	ТВЕРДОЕ ТЕЛО
«МЯГКИЕ» МЕТОДЫ СИНТЕЗА	<b>ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ</b> ПАР Al Окисление паров металла ПАР Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Плазмохимический метод	РАСПЛАВ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  РАСПЛАВ Al Селективное окисление расплава металлов	
	<b>СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ</b> Физическое осаждение из паровой фазы Химическое осаждение из газовой фазы Молекулярное наслаивание	<b>РАСТВОРЫ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ</b> Расплавное горение, в частности, глицин-нитратное горение	ГИДРОКСИДЫ, ОКСИГИДРОКСИДЫ, СОЛИ, ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ  Термообработка на воздухе
	<b>НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ</b>	Гидротермальный синтез  Анодное осаждение Золь-гель метод Осаждение из водных растворов Криохимическая технология	

↑  
ТЕМПЕРАТУРА СИНТЕЗА

Рис. 2.50. Классификация методов получения наноструктурированного оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по химическому составу и агрегатному состоянию исходных веществ, типу и характеру внешнего воздействия

К настоящему времени имеется большое количество работ, в которых рассматривается влияние способов получения оксида алюминия на полиморфные превращения, приводящие к образованию  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. например [16, 141, 375, 379, 486–498]). На рис. 2.51 приводятся схемы превращений полиморфных модификаций оксида алюминия в зависимости от их синтетической предыстории. На рис. 2.52 представлены трансформации полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сформировавшихся при относительно невысоких температурах.

Анализ схем превращений полиморфных модификаций (см. рис. 2.51 и 2.52) показывает, что после формирования определенной модификации оксида алюминия последовательность дальнейших превращений остается неизменной. В некоторых случаях наблюдаются только небольшие вариации в температуре последующих переходов одной модификации в другую (см. рис. 2.51), а их очередность остается одинаковой. Данный вывод совпадает с результатами работ [134, 135], в которых показано, что последовательность структурных трансформаций в полиморфных модификациях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определяется последовательностью изменения координационного окружения атомов алюминия, а изменение структурного мотива подрешетки кислорода происходит только при высоких температурах.

В связи с тем, что изменение координации окружения атомов алюминия, связанное со структурными превращениями полиморфных модификаций оксида алюминия, происходит одновременно с изменением их состава, эти превращения, как было обосновано ранее в [134], можно рассматривать как химические реакции дегидроксилирования, при которых изменяются состав соединения и, следовательно, координационное окружение ионов  $\text{Al}^{3+}$  (см. табл. 2.10), а значит, происходит и перераспределение атомов алюминия между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями.

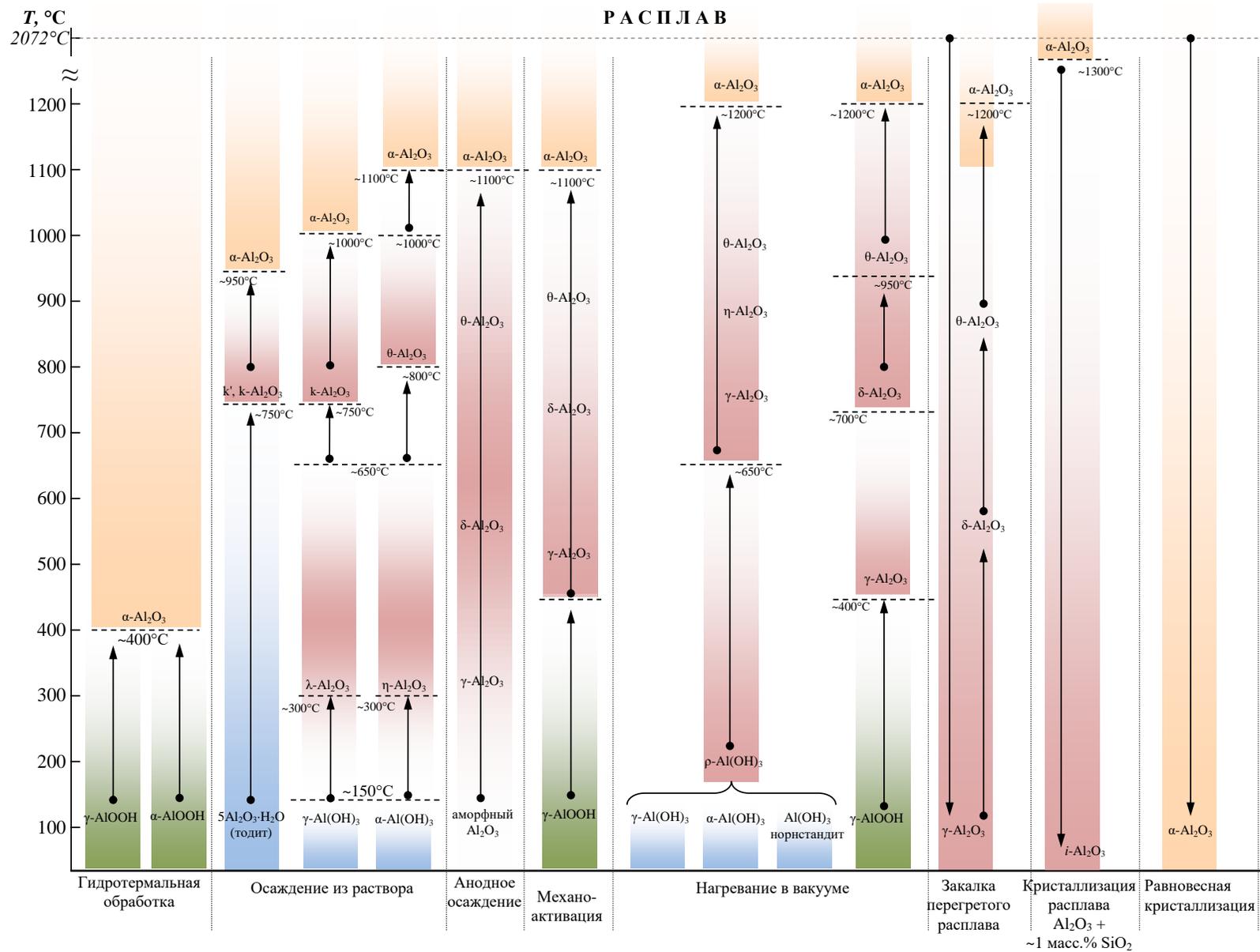


Рис. 2.51. Схема структурных превращений оксида алюминия в зависимости от способа получения, составленная на основании работ [9, 16, 134, 135, 141, 375, 379, 471, 487-498]

Анализ относительно низкотемпературных режимов формирования полиморфных модификаций оксида алюминия, проиллюстрированных на (рис. 2.52), позволяет заключить, что значительное влияние на последовательность таких превращений оказывают структура и морфология гидроксидов и оксигидроксидов, являющихся генетическими предшественниками оксида алюминия, которые существуют как предзародышевые структуры на стадии зародышеобразования оксида алюминия. Следует отметить, что только в случае гидротермального синтеза оксида алюминия, осуществляемого при температурах выше  $400^{\circ}\text{C}$  в области суперкритического состояния воды, образование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит независимо от исходного состояния реагента, как было показано в [9]. Причиной этого является характер механизма зародышеобразования при формировании оксида алюминия в гидротермальных условиях, описанный в [9, 141]. Вместе с тем следует отметить, что до настоящего времени многие варианты режимов гидротермального получения оксида алюминия не изучены. Например, в связи с результатами работы [499], в которой в гидротермальных условиях были получены нанотрубки путем скручивания слоев  $\gamma\text{-AlOOH}$  (см. рис. 2.52, б), представляет интерес изучение формирования оксида алюминия, предшественником которого является нанотубулярный  $\gamma\text{-AlOOH}$  [499, 500].

Другим фактором, влияющим на характер структурных превращений полиморфных модификаций оксида алюминия, может быть наличие в системе гетерофазных примесей. Так, в [501] было показано, что присутствие  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  как гетерофазной добавки к метастабильным полиморфным модификациям оксида алюминия понижает температуру фазового перехода. В [497] было показано, что дегидроксилирование  $\gamma\text{-AlOOH}$  в присутствии  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит в гидротермальных условиях при  $190^{\circ}\text{C}$ , т. е. в температурном диапазоне, в котором, по данным работ [141, 331], должно происходить гидроксилирование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с образованием  $\alpha\text{-AlOOH}$ . Таким образом, наличие зародышеобразующего центра, как следует из результатов [497], приводит к переходу одного метастабильного соединения в другое метастабильное в данных условиях соединение. Влияние зародышеобразующих центров на скорость протекания фазовых переходов показано, например, в [502, 503], где описаны случаи значительного понижения скорости трансформации метастабильной модификации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , когда вся поверхность частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  была покрыта слоем диоксида кремния. Этот факт объясняется тем, что диоксид кремния перекрывает зародышеобразующие центры на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что препятствует трансформации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

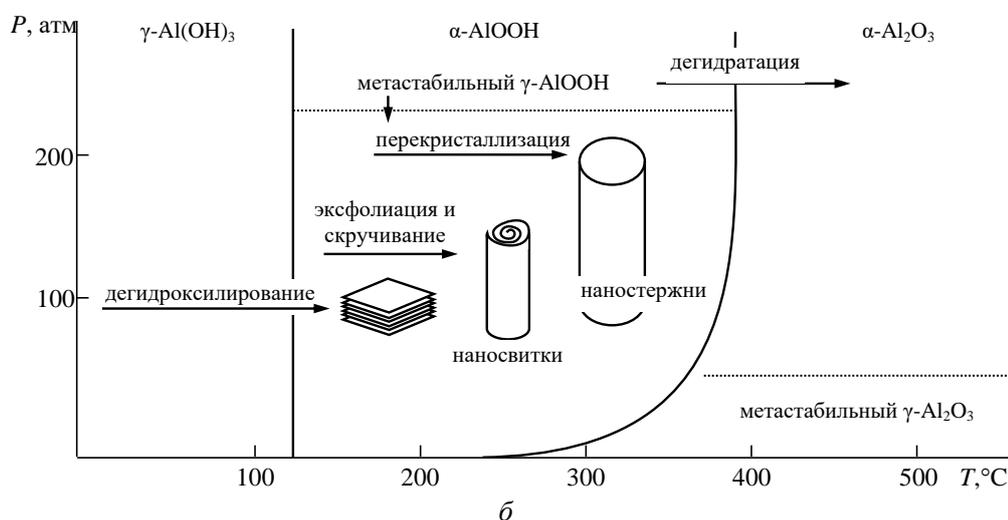
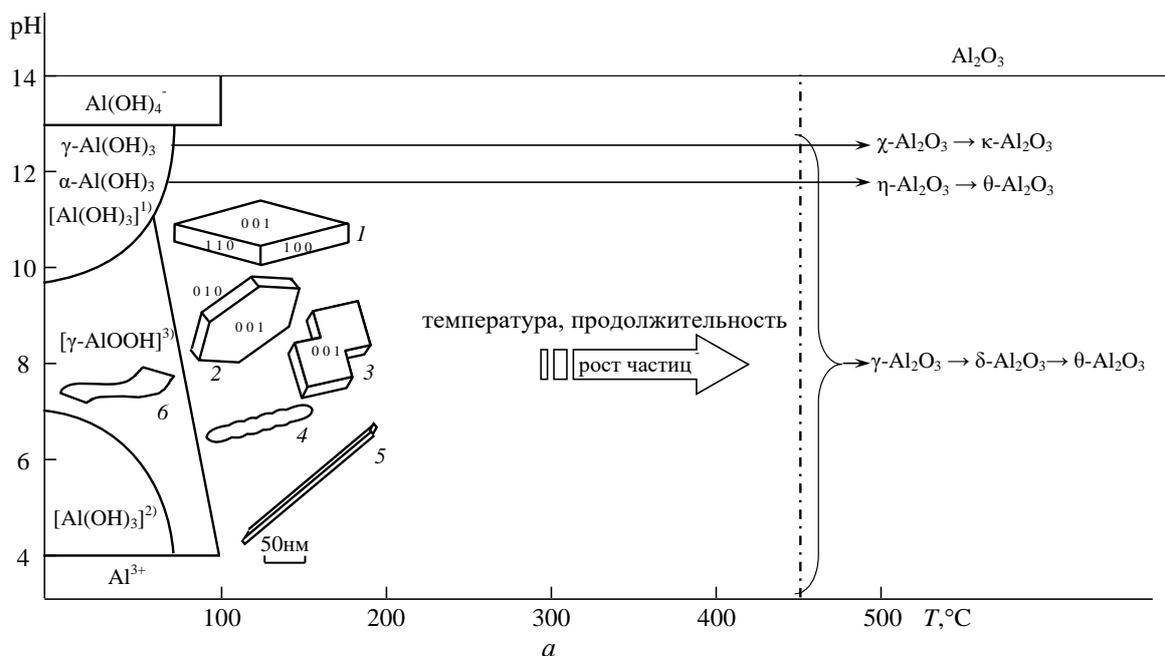


Рис. 2.52 Схема химических превращений при нагревании гидроксида алюминия в зависимости от pH осаждения гидроксида из водных растворов солей [141] (а) и  $P$ - $T$ -условия гидротермальной обработки [141, 499, 504] (б).  
Обозначения: 1–3 – тетрагональный  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 5, 6 – кубический  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Таким образом, гетерофазные примеси могут выступать в качестве зародышеобразующих центров или в качестве блокаторов зародышеобразующих центров и тем самым влиять на трансформации полиморфных модификаций оксида алюминия.

В ходе дегидратации при атмосферном давлении гидроксидов и оксигидроксидов алюминия различного строения наблюдается значительное варьирование температуры превращений, что часто связывают с наличием аморфной, скрытокристаллической или неопределенной структуры исходных и образующихся на промежуточных стадиях веществ. Интервал, внутри которого может находиться температура превращения, достигает  $200^\circ\text{C}$  (рис. 2.51).

Более устойчивые значения температуры дегидратации и структурных превращений наблюдаются в условиях гидротермальной обработки гидроксидов.

Согласно данным [505], в гидротермальных условиях  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  устойчив при температурах выше  $450^\circ\text{C}$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  неустойчив в диапазоне температур  $10\dots 500^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ - $\text{AlOOH}$  (диаспор) устойчив в интервале температур  $280\dots 450^\circ\text{C}$ ,  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$  (бёмит) устойчив в диапазоне температур  $155\dots 280^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  со структурой гиббсита и байерита выше  $155^\circ\text{C}$  дегидратируется с образованием оксигидроксидов. Есть также данные, что ниже  $155^\circ\text{C}$  байерит менее устойчив, чем гиббсит [505]. В [484, 504, 506–508] приводятся диаграммы структурных и фазовых превращений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  в широком диапазоне варьирования температуры и давления. Данные о химических превращениях в гидротермальных условиях более однородны по сведениям об областях устойчивости соединений, чем о превращениях на воздухе. Однако полученные и в этих работах результаты в некоторой степени противоречат друг другу.

В гидротермальных условиях в диапазоне температур  $320\dots 400^\circ\text{C}$  и давлений  $15\dots 100$  атм в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  была получена нанокристаллическая форма  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (размер кристаллов  $30\dots 80$  нм), названная в [504] активной формой –  $\alpha^*$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. рис. 2.53, з). Авторами [504] была получена также новая форма  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обозначаемая как  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -KI, и так называемый «автоклавный»  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , образующийся в условиях гидротермального синтеза при значениях температуры выше  $400^\circ\text{C}$  и в области значений давления до  $100\dots 150$  атм. Диаграммы фазовых и химических превращений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ , приведенные в [506] (рис. 2.53, а) и в [507] (рис. 2.53, в), не столь подробны, но охватывают область более высоких давлений (до  $2000$  атм – рис. 2.53, а). Анализ диаграмм, приведенных на рис. 2.53, показывает, что при наличии относительной схожести в области невысоких значений температуры и давления между ними существует ряд существенных различий при высоких температурах и давлениях.

Таким образом, анализ процессов дегидратации гидроксидов алюминия как на воздухе, так и в гидротермальных условиях не позволяет сделать однозначные выводы об устойчивости фаз, реализующихся в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

Анализ литературных данных о зависимости химических и фазовых состояний в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ , проведенный выше, а также сгруппированный на рис. 2.53 в виде набора имеющихся к настоящему моменту времени диаграмм состояния в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ , показывает необходимость термодинамического анализа дегидратации гидроксида алюминия в широком диапазоне значений температуры и давления для получения термодинамически согласованного представления об устойчивости различных химических и структурных форм, реализующихся в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

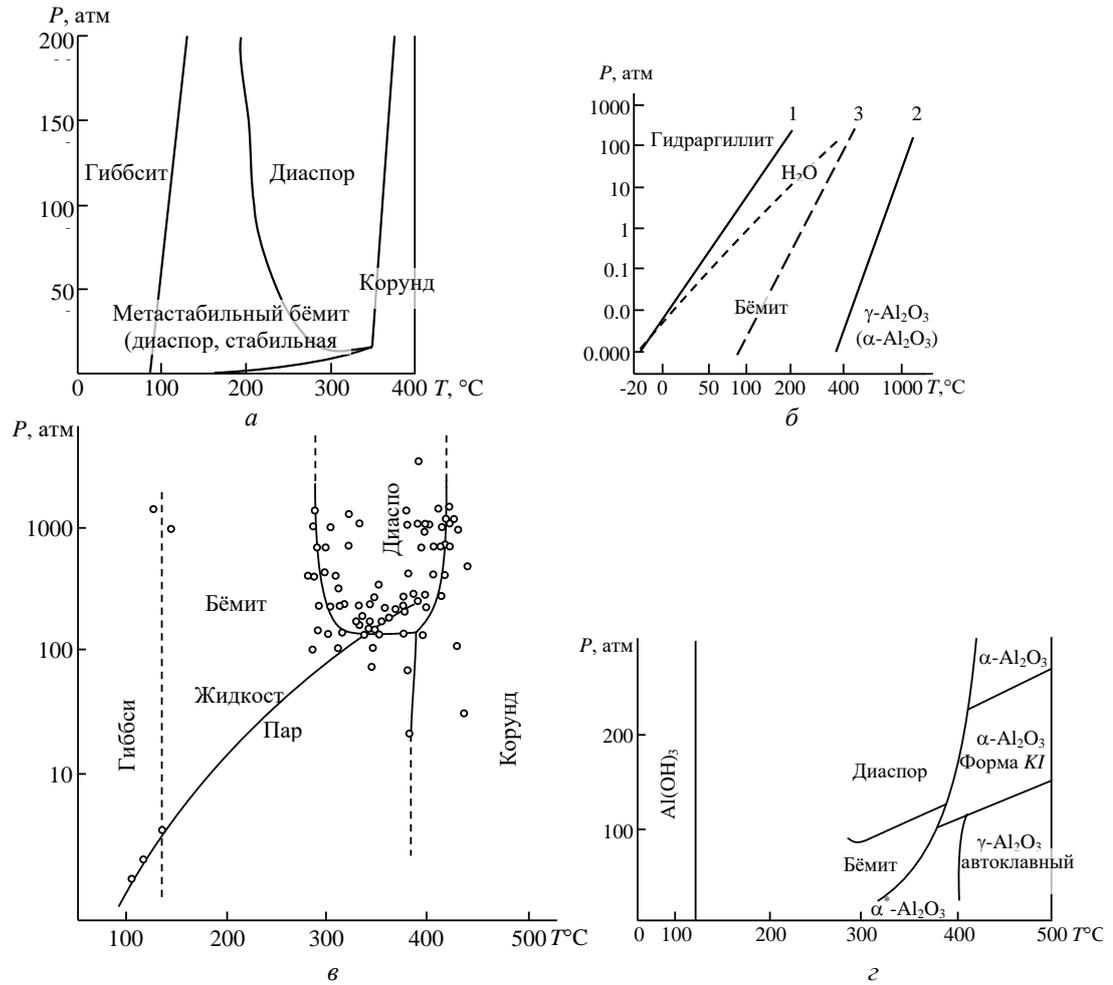
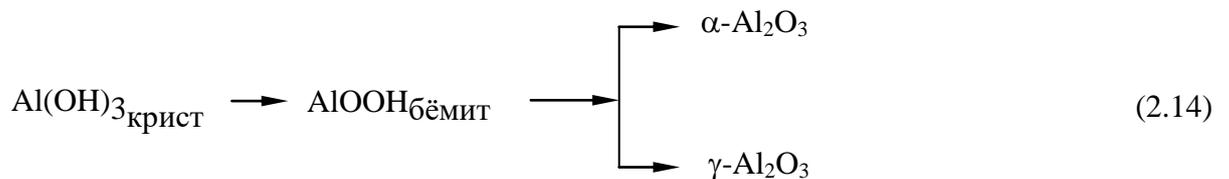
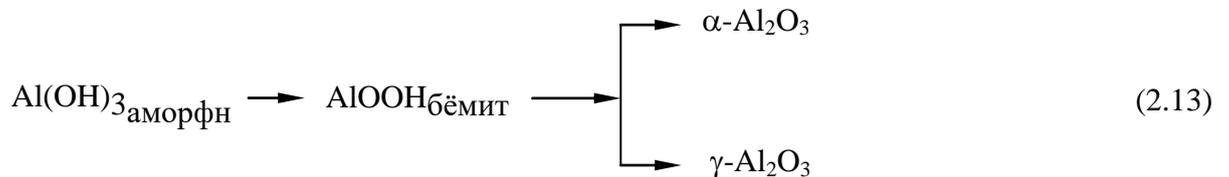
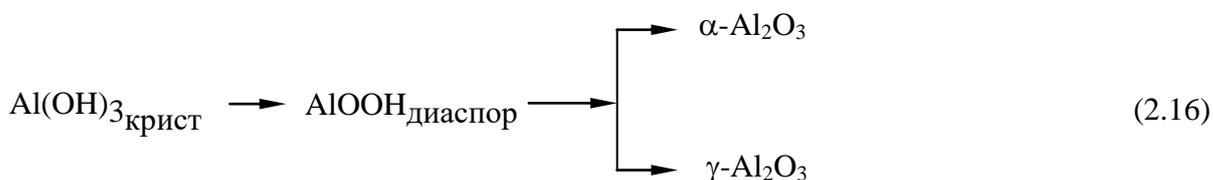
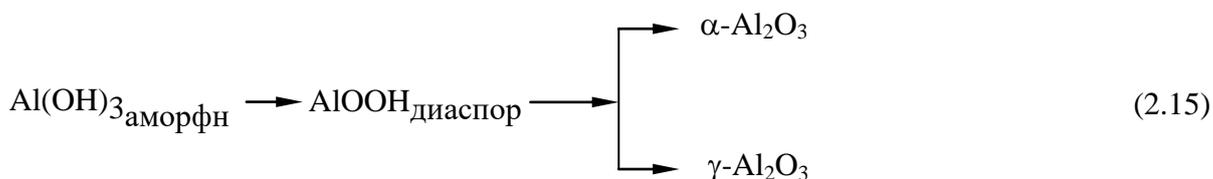


Рис. 2.53.  $P$ - $T$ -диаграмма химических и структурных превращений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$   
 Данные работ:  $a$  – [506];  $b$  – [508];  $c$  – [507];  $d$  – [504]

### 2.2.3.2. Термодинамический анализ образования $\text{Al}_2\text{O}_3$ в гидротермальных условиях

При термодинамическом анализе процессов дегидратации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в качестве исходного состояния были выбраны кристаллический гидроксид алюминия (гиббсит) и аморфный гидроксид алюминия, т. е. при расчетах использовались следующие гипотетические цепочки превращений:





В качестве источника термодинамических данных о соединениях в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  был использован справочник термодинамических величин [445], данные из которого проверены на точность и самосогласованность значений термодинамических функций.

По результатам термодинамических расчетов превращений 2.13 – 2.16 построена диаграмма возможных химических и фазовых трансформаций в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  (рис. 2.54) [9, 141, 331].

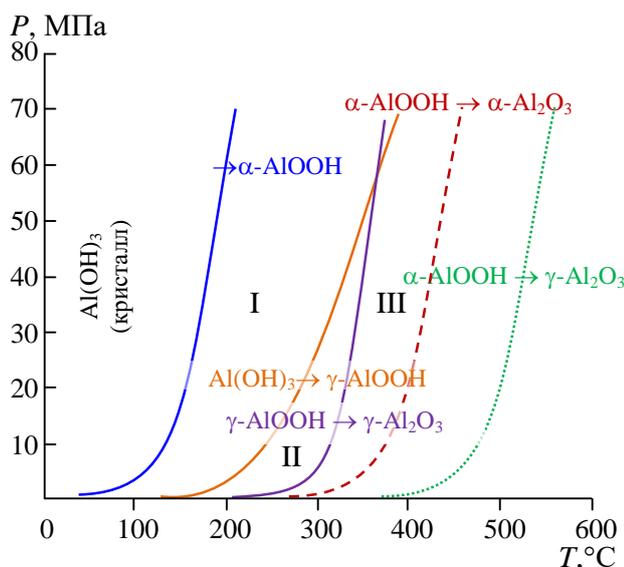


Рис. 2.54. Диаграмма превращений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  в условиях  $P < P_{\text{нас}}$

Анализ данных, проиллюстрированных на рис. 2.54, показывает, что при температурах  $60 \dots 110^\circ\text{C}$  ( $P = 0.5$  МПа) –  $210 \dots 360^\circ\text{C}$  ( $P = 70$  МПа), т. е. в области I, термодинамически устойчивым является  $\alpha\text{-AlOOH}$ , но экспериментальные данные (рис. 2.53), свидетельствуют о нахождении в части этой области  $\gamma\text{-AlOOH}$ , в связи с чем в [507] данная область названа областью метастабильного бёмита. Метастабильное существование  $\gamma\text{-AlOOH}$  может быть связано с его образованием по реакции  $\gamma\text{-Al(OH)}_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH} + \text{H}_2\text{O}$ , которая с кинетической точки зрения более предпочтительна, чем образование  $\alpha\text{-AlOOH}$ , так как требует меньших структурных

изменений (см. рис. 2.55), а следовательно, является более быстро протекающей [509, 510].

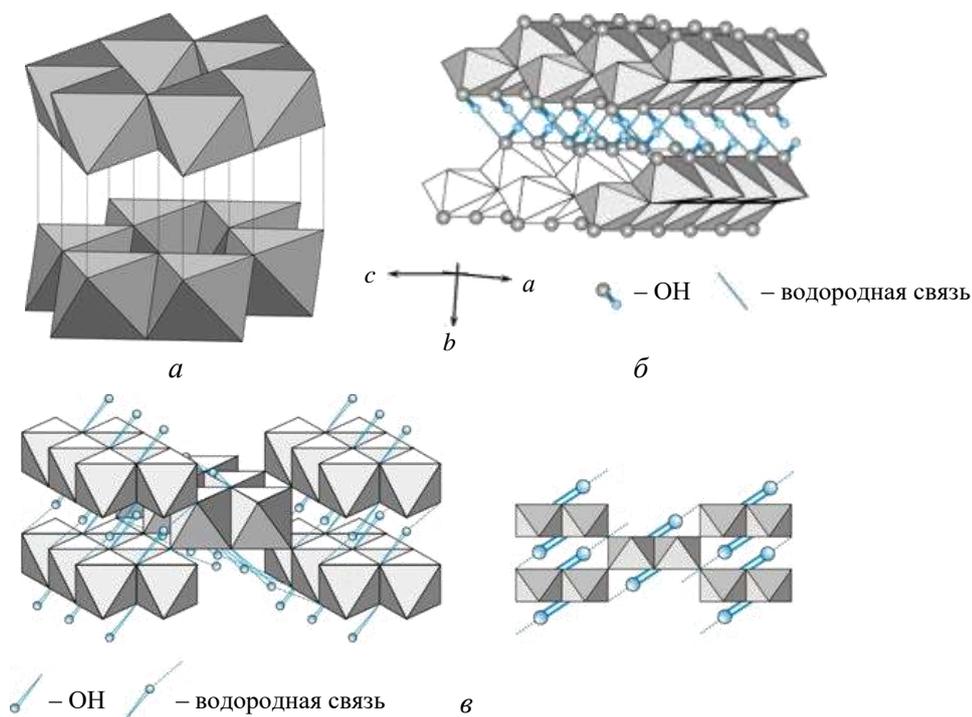


Рис. 2.55. Структуры гидроксида и оксигидроксида алюминия:  
*a* –  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – гиббсит; *б* –  $\text{AlO}(\text{OH})$  – бёмит; *в* –  $\text{AlO}(\text{OH})$  – диаспор

Область II является областью образования  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  из кристаллического  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ . При  $300\text{...}350^\circ\text{C}$ , по данным представленным на рис. 2.54 должна протекать реакция  $2\gamma\text{-AlO}(\text{OH}) \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Однако  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в данных условиях может гидратировать с образованием  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$  (область III).

Так как данные термодинамического расчета о  $P$ - $T$ -границе дегидратации:  $2\gamma\text{-AlO}(\text{OH}) \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , совпадают с экспериментальными данными о  $P$ - $T$ -границе образования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2.54) при дегидратации  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ , то формирование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  из  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ , можно представить как следующую цепочку превращений:

$\gamma\text{-AlO}(\text{OH}) \rightarrow \alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ , или  $2\gamma\text{-AlO}(\text{OH}) \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ,  
а затем  $2\alpha\text{-AlO}(\text{OH}) \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Следует отметить, что сравнение экспериментальных [484, 504–550] и расчетной диаграмм химических и структурных превращений, изображенных на рис. 2.56, показывает приемлемое совпадение экспериментальных и расчетных данных.

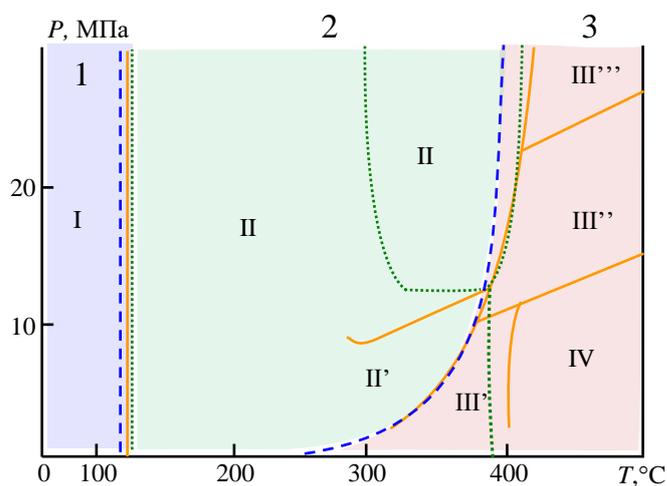


Рис. 2.56. Экспериментальные [504, 506] и расчетная диаграммы превращений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

**Обозначения:** Экспериментальные данные:

сплошная оранжевая линия –  $P$ - $T$ -диаграмма по [504];  
 мелкий пунктир зеленого цвета –  $P$ - $T$ -диаграмма по [506];

I –  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (гиббсит);  
 II – область стабильного существования диаспора;

II' – область существования метастабильного бёмита по [504];

III–IV – область стабильного существования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [506]; по диаграмме представленной в работе [504]:

III' –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^*$  (нанокристаллический);

III'' –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (KI-форма);

III''' –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;

IV –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (автоклавный).

результаты термодинамического расчета – крупный пунктир синего цвета

– область равновесного существования  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;

– область равновесного существования  $\alpha\text{-AlOOH}$ ;

– область равновесного существования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Анализ результатов расчета размеров критического зародыша оксида алюминия, образующегося при дегидратации гидроксида алюминия, показывает, что для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  их значения малы (рис. 2.57). Следует отметить, что полученные термодинамическим расчетом данные о возможности образования нанокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в гидротермальных условиях подтвердили результаты работ [504, 511]. В [504] данная область  $P$ - $T$ -диаграммы (область III' на рис. 2.56) была обозначена как область формирования  $\alpha^*\text{-Al}_2\text{O}_3$  (см. рис. 2.53, з).

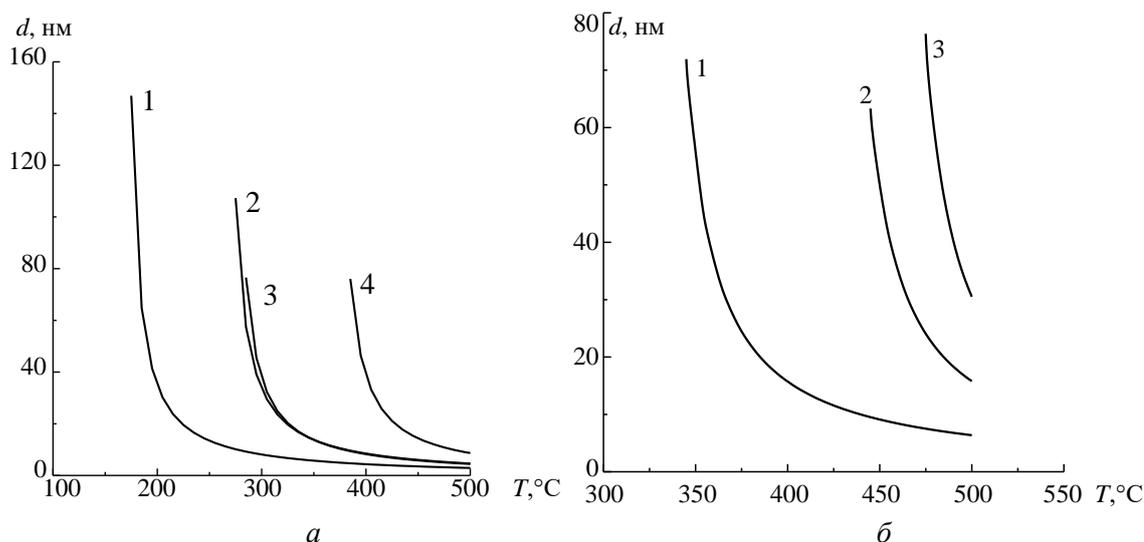


Рис. 2.57. Зависимость размера критического зародыша  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры обработки

*a* – 1 –  $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $P = 20$  атм); 2 –  $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $P = 700$  атм);

3 –  $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $P = 20$  атм); 4 –  $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $P = 700$  атм);

*б* – 1 –  $\alpha\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $P = 20$  атм); 2 –  $\alpha\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $P = 20$  атм);

3 –  $\alpha\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $P = 700$  атм)

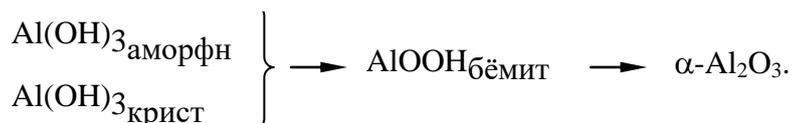
Повышение давления приводит к резкому увеличению размеров критического зародыша  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (см. рис. 2.57). Это делает процесс образования  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  кинетически затруднительным. Наиболее вероятным при этом становится формирование термодинамически равновесного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Этот вывод имеет экспериментальное подтверждение на диаграмме (рис. 2.53, *г*), показывающей, что образование так называемого автоклавного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  возможно лишь при давлении ниже 10...15 МПа и при температурах выше 400°C.

Таким образом, анализ результатов термодинамического расчета (рис. 2.54, 2.56, 2.57) позволяет прогнозировать условия формирования частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определенной структуры и размеров, варьируя исходное состояние вещества, температуру и давление гидротермальной обработки. Относительно большие значения размеров критического зародыша и отсутствие генетической преемственности кристаллических структур на одном из этапов дегидратации позволяют заключить, что механизм процесса формирования нанокристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  будет отличаться от механизма лавинообразного образования нанокристаллов  $\text{ZrO}_2$ .

### 2.2.3.3. Формирование нанокристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3$ в условиях гидротермального синтеза

Экспериментальное исследование процессов дегидратации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в зависимости от строения гидроксида алюминия подробно описано в работах [9, 141]. В качестве исходного гидроксида алюминия использовался кристаллический  $\text{Al}(\text{OH})_3$  со структурой гидраргиллита и рентгеноаморфный  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , полученный методом осаждения (рис. 2.58). Гидротермальная обработка проводилась при температуре печи 250...500°C и давлении 10...100 МПа, в растворах различного химического состава (дистиллированная вода, водные растворы 0.5...1 мас. % NaF, 1...10 мас. % NaOH, 0.5...1 мас. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Продолжительность изотермической выдержки варьировалась от 30 мин до 144 ч.

На основании результатов анализа продуктов гидротермальной обработки предложена общая схема дегидратационных процессов в условиях повышенного давления:



В ходе гидротермальной обработки аморфного гидроксида алюминия при температуре в печи 250...300°C и давлении в автоклаве  $P = 10\text{...}70$  МПа в дистиллированной воде и растворах NaOH и NaF даже при длительной (144 ч) изотермической выдержке возможно получение лишь бёмита ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ). Этот результат

подтверждает выводы, сделанные на основе сопоставления литературных и расчетных диаграмм превращений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Другими словами, несмотря на то, что в данном температурном диапазоне равновесным является  $\alpha\text{-AlOOH}$  (диаспор), по-видимому, по кинетическим причинам, в связи с близостью структуры зародышеобразующих центров в аморфном  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (так же как и структуры гидраргиллита) со структурой  $\gamma\text{-AlOOH}$ , в процессе гидротермальной обработки аморфного  $\text{Al}(\text{OH})_3$  формируется  $\gamma\text{-AlOOH}$ .

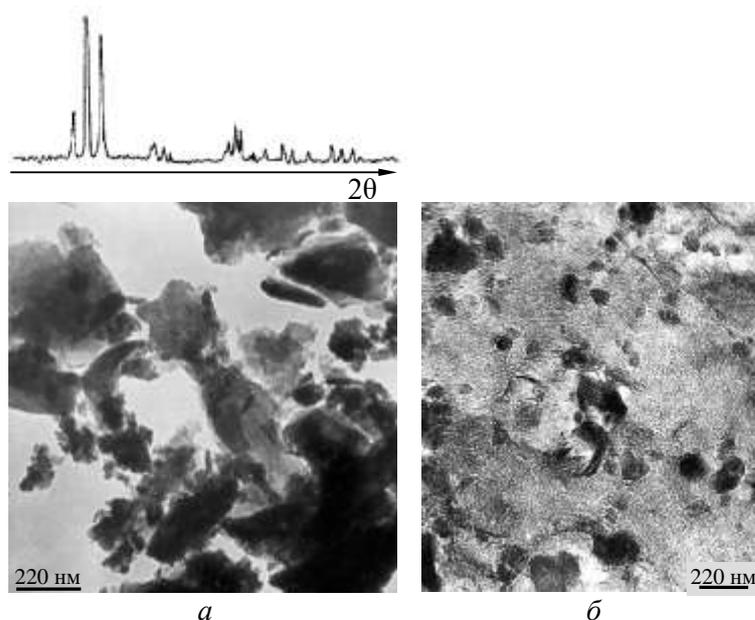


Рис. 2.58. Исходный для гидротермального синтеза гидроксид алюминия:  
*a* – кристаллический  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (гидраргиллит); *б* – аморфный  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Повышение температуры гидротермальной обработки до  $450^\circ\text{C}$  приводит к тому, что после 4-часовой изотермической выдержки образуется около 50 %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а суточная выдержка при указанной температуре позволяет получить исключительно  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а не структурно близкий бёмиту  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образующийся при термообработке  $\gamma\text{-AlOOH}$  на воздухе. Это связано, по-видимому, с тем, что при данной температуре повышается подвижность ионов на поверхности частиц  $\gamma\text{-AlOOH}$ , а следовательно, повышается скорость процессов растворения-кристаллизации, перестройки кристаллической структуры и образования зародышей равновесной фазы. Перечисленные причины в свою очередь приводят к тому, что в системе формируются зародыши только равновесного в данных условиях  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а не структурно близкого бёмиту  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Как отмечалось в [9], изменение химического состава гидротермальных растворов практически не влияет на скорость дегидратации  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , однако приводит к замедлению процесса дегидратации бёмита ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ), что может быть связано со стабилизацией оксигидроксидных форм в присутствии щелочных катионов вследствие образования

устойчивых соединений типа  $\text{MeAlO}_2$ , которые можно рассматривать как соли метаалюминиевой кислоты ( $\text{H-O-Al=O}$ ).

Использование в качестве исходного материала для гидротермальной обработки кристаллического гидроксида алюминия (гидраргиллита –  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) не приводит к каким-либо значительным изменениям в характере превращений гидроксида алюминия по сравнению с дегидратацией аморфного  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Однако скорость этих процессов значительно возрастает [9, 141].

Более высокая скорость образования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  из кристаллического гидроксида алюминия, чем из аморфного, по-видимому, объясняется тем, что в случае исходного кристаллического  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , имеющего большие размеры частиц, при химическом превращении  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \gamma\text{-AlOOH}$ , не требующем каких-либо существенных трансформаций структуры гидроксида алюминия, формируются частицы оксигидроксида алюминия больших размеров, чем при образовании  $\gamma\text{-AlOOH}$  из аморфного гидроксида алюминия. В первом случае должны образовываться и большие по размерам частицы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  при превращениях  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \gamma\text{-AlOOH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Таким образом, при одинаковой скорости трансформационного процесса большие размеры частиц исходного и промежуточного соединений обеспечат большую суммарную скорость образования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Отметим, что сделанный вывод о больших размерах кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образующихся при гидротермальной обработке гидраргиллита, чем полученных гидротермальной дегидратацией аморфного  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , подтверждается и экспериментальными данными (см. рис. 2.59).

Кроме кристаллического и аморфного гидроксидов гидротермальной обработке подвергали  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В соответствии с результатами проведенных исследований можно заключить, что процесс образования  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в гидротермальных условиях проходит не путем прямой трансформации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а через стадию образования бёмита, т. е. по схеме  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \gamma\text{-AlOOH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Данный факт можно объяснить тем, что скорость процесса гидратации значительно превышает скорость структурного перехода  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , так как, во-первых, существование бёмита в температурном диапазоне 150...400°C термодинамически более выгодно и, во-вторых, в связи со структурным подобием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-AlOOH}$  процесс гидратации происходит без реконструктивных изменений в первой координационной сфере ионов алюминия (в отличие от перехода  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), а следовательно, является быстропротекающим [509].

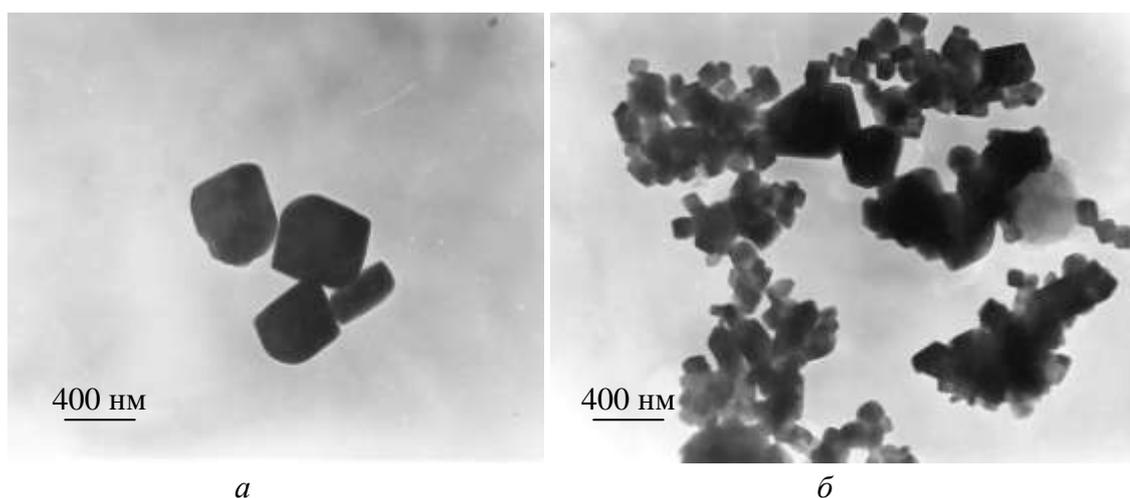


Рис. 2.59. Микрофотографии кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – продуктов гидротермальной обработки  $\text{Al}(\text{OH})_3$  при  $T = 450^\circ\text{C}$ ,  $P = 70$  МПа, в течение 4 ч:  
*а* –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный из исходного кристаллического  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (гидраргиллит);  
*б* –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученный из исходного аморфного  $\text{Al}(\text{OH})_3$

На основании анализа приведенных на рис. 2.53 экспериментальных диаграмм превращений гидроксида алюминия и результатов термодинамического расчета (рис. 2.56) можно предположить возможность получения в гидротермальных условиях метастабильного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при значениях температуры  $T > 400$  и давления  $P < 10$  МПа (см. рис. 2.56). В связи с этим было проведено исследование влияния давления на последовательность процессов дегидратации аморфного гидроксида алюминия. Обнаружено, что изменение давления в диапазоне 10...90 МПа практически не сказывается на процессе дегидратации. Однако при значениях давления ниже 10 МПа, при температуре  $475^\circ\text{C}$  и при непродолжительной изотермической выдержке (5 ч), как показано методом рентгенофазового анализа [9], наряду с пиками бёмита и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  фиксируется наличие максимумов, отвечающих целому ряду соединений алюминия, как полиморфных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и оксигидроксидов. Этот факт может быть объяснен тем, что при низких значениях давления пара понижается скорость процессов перекристаллизации, а следовательно, понижается скорость приближения системы к равновесию. В такой ситуации возможно одновременное существование различных переходных форм оксигидроксидов и оксидов алюминия – от быстро образующегося из  $\text{Al}(\text{OH})_3$  бёмита до равновесного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Следует отметить, что наличие в системе неравновесных форм оксида алюминия при сравнительно небольших значениях давления воды в системе может быть объяснено понижением скорости гидратационных процессов в этом случае. Таким образом, с понижением значений скорости перекристаллизации и гидратации и одновременным увеличением скорости дегидратации, связанным с уменьшением давления воды в автоклаве, можно ожидать образования и относительно длительного существования

различных неравновесных и ультрадисперсных форм оксида алюминия, что подтверждается полученными экспериментальными данными.

При температуре в печи ниже  $475^{\circ}\text{C}$  ( $T = 400, 350^{\circ}\text{C}$ ) в ходе гидротермальной обработки при  $P = 2$  МПа был получен только  $\gamma\text{-AlOOH}$ . Таким образом, на основании результатов проведенных термодинамических расчетов и экспериментальных исследований показана зависимость механизма процесса дегидратации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  от температуры и давления в автоклаве.

Относительно невысокая скорость процесса дегидратации оксигидроксида алюминия по сравнению со скоростью перекристаллизации, в отличие, например, от реакции разложения гидроксида (оксигидроксида) циркония с образованием наночастиц  $\text{ZrO}_2$  [4, 5, 133], приводит к тому, что при гидротермальном синтезе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуются частицы с достаточно широким распределением по размерам – от десятков до сотен нм (см. рис. 2.60). В соответствии с обнаруженными закономерностями для увеличения доли  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  нанометрового диапазона необходимо уменьшить скорость перекристаллизации и увеличить скорость дегидратации  $\gamma\text{-AlOOH}$ . Вместе с тем понижение давления, как показано в [9], может привести к образованию неравновесных форм оксида алюминия. Избежать этого, по-видимому, можно, используя в качестве исходного реагента  $\alpha\text{-AlOOH}$  (диаспор), структурно близкий к равновесной модификации оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

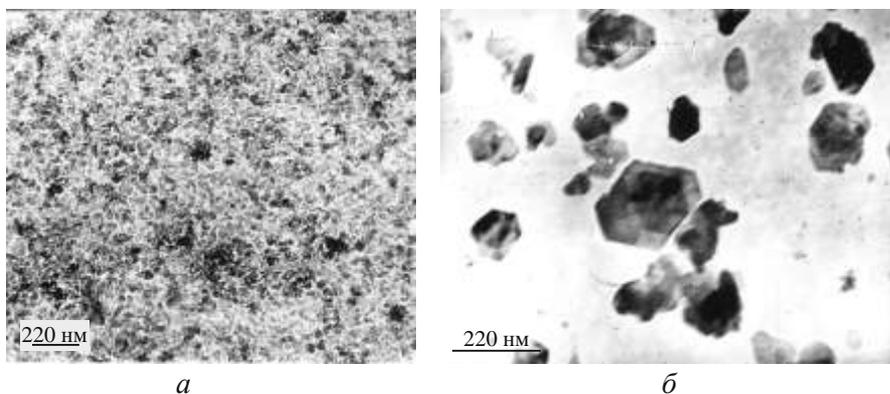


Рис. 2.60. Микрофотографии продуктов гидротермальной обработки аморфного гидроксида алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) при  $P = 2$  МПа, в течение 5 ч:  
*a* –  $T = 400^{\circ}\text{C}$ ; *б* –  $T = 475^{\circ}\text{C}$

Таким образом, термодинамическим анализом химических и фазовых превращений в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  показано, что в гидротермальных условиях при температуре выше  $120^{\circ}\text{C}$  равновесными являются фазы на основе  $\alpha\text{-AlOOH}$  (структура диаспора) и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (структура корунда). Определенные термодинамическим расчетом границы фазовых равновесий находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными ряда работ. Вместе с тем показано, что многие фазы, указанные в экспериментальных работах, можно рассматривать только как метастабильные образования. Проведенные экспериментальные исследования формирования нанокристаллического оксида алюминия

позволили определить механизм формирования нанокристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при гидротермальной обработке аморфного и кристаллического  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (структура гидраргилита). Этот механизм объяснил причины широкого распределения нанокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  по размерам и выявил направление изменений процесса дегидратации  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в гидротермальных условиях, которые могут существенно сузить распределение нанокристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  по размерам. Основой такого изменения является замена структуры предшественника оксида алюминия на генетически близкую к структуре  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  модификацию  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ .

## 2.2.4. Особенности формирования нанокристаллов $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### 2.2.4.1. Фазовые и химические трансформации в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

Известно большое количество фаз на основе оксидов и гидратированных оксидов железа (табл. 2.11.). Чаще всего в основе кристаллической структуры этих соединений лежат полиэдры (октаэдр  $\text{FeO}_6$  или  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ , реже – тетраэдр  $\text{FeO}_4$ ), которые сочленяются между собой гранями, ребрами, вершинами или путем комбинации таких сочленений (рис. 2.61), что позволяет образовывать различные каркасные, цепочечные и слоистые структуры (табл. 2.11.)

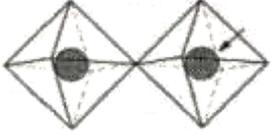
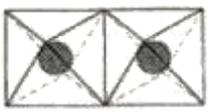
Тип соединения октаэдров	Угол	Ребро	Грань
Контакт октаэдров			
Расстояние Fe-Fe, нм	0.346	0.306	0.289

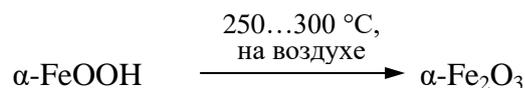
Рис. 2.61. Различные соединения октаэдров в оксидах железа (III) [512]

Предполагается, что для гидроксидных соединений существует три формы: берналит  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с орторомбической элементарной ячейкой со структурой перовскита;  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  со слоистой структурой типа брусита  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с гексагональной элементарной ячейкой; и зеленая ржавчина [512]. Так называемые «зеленые ржавчины» относятся к группе сине-зеленых  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  гидроксосоединений, которые образуются в условиях недостатка кислорода при коррозии стали.

Для гидратированных оксидов железа, в основе структуры которых лежат октаэдры  $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ , соединенные между собой различными способами, характерны туннельные структуры типа голландита ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), диаспора ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), а также слоистые структуры типа бёмита ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) и брусита ( $\delta\text{-FeOOH}$ ).

Структура гётита ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) имеет ромбическую элементарную ячейку (табл. 2.11) и состоит из двойных цепочек типа рутила, которые сочленяются общими вершинами с

образованием трехмерной каркасной структуры. В [136] гётит считают соединением-предшественником при синтезе  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ :



Структурным предшественником  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  может быть  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) [513] в цепочке превращений:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow[\text{H}_2, 1\text{ ч}]{300\dots 400\text{ }^\circ\text{C}} \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow[\text{на воздухе, 1 ч}]{230\dots 380\text{ }^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

$\beta\text{-FeOOH}$  (акагинит) обладает структурой голландита  $\alpha\text{-MnO}_2$  с моноклинной элементарной ячейкой. Акагинит отличается от всех других оксидов и гидроксидов, так как кристаллизуется в объемно-центрированной кубической сингонии. По этой причине акагинит обладает меньшей плотностью по сравнению с  $\alpha$ - и  $\gamma\text{-FeOOH}$ . Устойчивость туннельной структуры  $\beta\text{-FeOOH}$  обеспечивается присутствием определенных ионов, таких как  $\text{Cl}^-$ , в пустотах каркаса.

В отличие от туннельной структуры гётита и акагинита, лепидокрокит ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) обладает слоистой структурой. При нагревании лепидокрокита (2 ч,  $250^\circ\text{C}$ ) происходит удаление  $\text{OH}$ -групп с образованием  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [514]. Таким образом, структурным предшественником  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  со шпинелеподобной структурой может быть не только шпинелеподобный магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), но  $\gamma\text{-FeOOH}$ , обладающий слоистым строением.

Кроме вышеперечисленных оксигидроксидов железа, в литературе встречается упоминание о  $\delta\text{-FeOOH}$  (ферроксигит), имеющем структуру брусита (табл. 2.11) и обладающем ярко выраженными магнитными свойствами. Он имеет гексагональную плотнейшую упаковку анионов  $\text{O}^{2-}$  и  $(\text{OH})^-$ , в которой ионы  $\text{Fe}^{3+}$  случайным образом заселяют как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты. Согласно литературным данным примерно 20 % ионов железа находятся в тетраэдрических позициях ферроксигита [515]. Медленный нагрев ферроксигита при температуре  $\sim 100^\circ\text{C}$  приводит к перемещению всех ионов  $\text{Fe}^{3+}$  из тетраэдрических позиций в октаэдрические, и соответственно этому процессу намагниченность соединения падает. Такой нагрев вызывает кристаллографические изменения с образованием немагнитного гётита  $\alpha\text{-FeOOH}$  [515].

К наиболее распространенным оксидам железа относятся  $\alpha$ -,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [513].

Гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  изоструктурен корунду ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Атомы кислорода в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  образуют почти неискаженную гексагональную плотнейшую упаковку, а ионы железа занимают 2/3 октаэдрических пустот. В структуре гематита из-за наличия общих граней у пар октаэдров  $\text{FeO}_6$  наблюдается два набора расстояний  $\text{Fe—O}$  (три расстояния  $\text{Fe—O}$  равны  $1.945\text{ \AA}$  и три  $2.116\text{ \AA}$ ).

Таблица 2.11.

## Строение оксидов и гидроксидов железа

Химическая формула соединения	Минералогическое название, тип структуры	Сингония	Пространственная группа	Параметры решетки, нм				Z	$V_m, \text{м}^3$	$\rho, \text{кг/м}^3$
				a	b	c	$\beta$			
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Берналит	Ромбическая	Immm	0.7544	0.7560	0.7558	–	8	–	–
$\text{FeOOH}$	Гётит ( $\alpha$ -FeOOH), диаспороподобная	Ромбическая	Pnma	0.9956	0.30215	0.4608	–	4	$20.66 \cdot 10^{-6}$	4300
$\text{FeOOH}$	Акагинит ( $\beta$ -FeOOH), голландитоподобная	Моноклинная	I2/m	1.056	0.3031	1.0483	90.63	8	$20.66 \cdot 10^{-6}$	4300
$\text{FeOOH}$	Лепидокрокит ( $\gamma$ -FeOOH), бёмитоподобная	Ромбическая	Bbmm	0.3071	1.2520	0.3873	–	4	$23.14 \cdot 10^{-6}$	3840
$\text{FeOOH}$	Ферроксигит ( $\delta$ -FeOOH), бруситоподобная	Гексагональная	P3ml	0.293	–	0.456	–	2	–	–
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Гематит ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Гексагональная	R-3c	0.5034	–	1.3752	–	6	$30.3 \cdot 10^{-6}$	5270
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Маггемит ( $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Кубическая	P4 <sub>3</sub> 2	0.83474	–	2.501	–	8	$33.27 \cdot 10^{-6}$	4800
		Тетрагональная	P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	0.8347	–	–	–	24		
$\text{HFe}_5\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Ферригидрит	Гексагональная	–	0.2955	0.937	–	–	4	–	3960
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ромбическая	Pna2 <sub>1</sub>	0.5095	0.879	0.9437	–	8	–	–
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Магнетит	Кубическая	Pc13г	0.8396	–	–	–	8	–	4900...5200
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Гидроксид железа (II), бруситоподобная	Гексагональная	P3ml	0.3262	–	0.4596	–	1	$26.43 \cdot 10^{-6}$	3400
$\text{FeO}$	Вюстит	Кубическая	Fm3m	0.4302	–	–	–	1	$12.51 \cdot 10^{-6}$	5745

Примечание: таблица составлена на основании информации, представленной в [513].

Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – имеет в идеальном варианте структуру обращенной шпинели (структурная формула  $[\text{Fe}^{+3}]_{\text{тетр}}[\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}]_{\text{окт}}\text{O}_4$ ), где  $1/3$  катионов занимает тетраэдрические пустоты в кубической плотнейшей упаковке анионов  $\text{O}^{2-}$ , а равные количества катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  располагаются в октаэдрических пустотах. Магнетит часто нестехиометричен, а подрешетка  $\text{Fe}^{3+}$  является катиондефицитной. В стехиометричном магнетите соотношение между ионами  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.5$  [514]. Железо со степенью окисления  $\text{Fe}^{2+}$  может быть частично или полностью замещено на другие двухзарядные ионы, например  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Маггемит  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , как и магнетит, имеет структуру обращенной шпинели с кубической элементарной ячейкой, где часть ионов  $\text{Fe}^{+2}$  заменяют катионные вакансии. Каждая элементарная ячейка маггемита содержит 32 иона  $\text{O}^{2-}$ ,  $21\frac{1}{3}$  – ионов  $\text{Fe}^{+3}$  и  $2\frac{1}{3}$  вакансий. Восемь катионов занимают тетраэдрические позиции, а оставшиеся случайным образом распределены в октаэдрических позициях. Вакансии образуются только в октаэдрических позициях. Это дает основания записать формулу в виде:  $[\text{Fe}_8]_{\text{тетр}}[\text{Fe}_{13.33}\square_{2.67}]_{\text{окт}}\text{O}_{32}$  (где  $\square$  – вакансии). Для синтетического  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  характерной является сверхструктура, возникающая вследствие катионного и вакансионного упорядочения [516]. Степень упорядочения вакансий может зависеть от размера кристаллита, природы реагентов и количества примесей в структуре.

Оксид железа  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  со структурой вюстита обладает дефектной структурой типа каменной соли, содержит примесное количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , вследствие чего обладает нестехиометрией, зависящей от температуры и парциального давления кислорода в окружающей среде. Соединение  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  легко окисляется до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а при температуре ниже  $900^\circ\text{C}$  распадается с образованием  $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [517–519].

Несмотря на распространенность и востребованность материалов на основе системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  информация о фазовых и химических превращениях в ней остается ограниченной и неоднозначной. С одной стороны, представленная в [484] диаграмма фазовых превращений в  $P$ - $T$ -координатах показывает условия стабильного существования гётита и гематита и температуру перехода  $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  в 0.1 М растворе  $\text{NaOH}$ , однако в этой же работе отмечается, что температура указанного перехода в значительной степени зависит от рН среды (рис. 2.62).

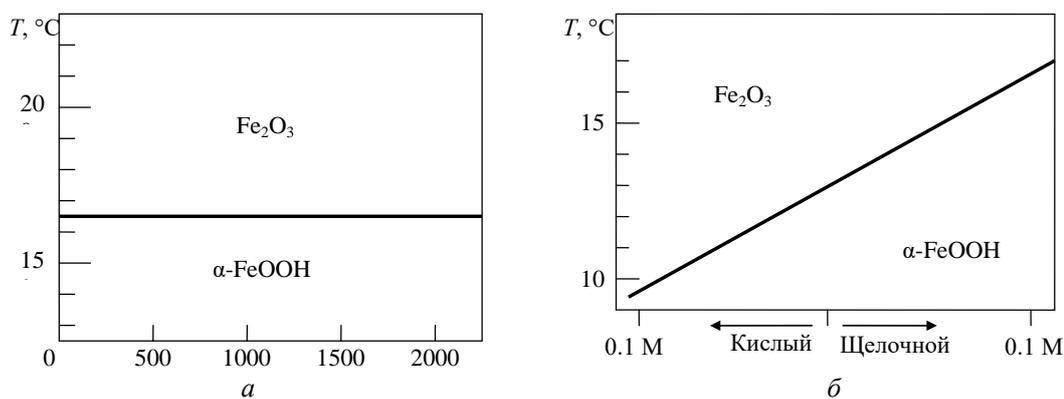


Рис. 2.62. Диаграммы фазовых равновесий для системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ :  
 а – пограничная кривая поля стабильности гематит-гётит в 0.1 М растворе NaOH в зависимости от температуры и давления (по данным [137]);  
 б – температура разложения гетита в контакте с водным раствором при 1...2 атм в зависимости от кислотности-щелочности раствора (по данным [137])

Проведенный анализ литературных данных показывает возможность реализации большого числа структурных форм соединений в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

Вместе с тем остается открытым вопрос о влиянии температуры, давления, размеров частиц оксида железа, условий их получения на формирование различных структурных модификаций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В связи с этим представляет интерес проведение комплексного анализа влияния термодинамических параметров и условий формирования на структуру частиц оксида железа. Особое значение такой анализ имеет для определения возможности образования нанокристаллов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  как наиболее распространенных и широко используемых в практике полиморфных модификаций оксида железа.

#### 2.2.4.2. Термодинамика образования нанокристаллов $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в гидротермальных условиях

В связи с ограниченностью данных о диаграммах фазовых превращений в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  проведен термодинамический анализ возможности образования оксида железа различных полиморфных модификаций при разложении гидратированного оксида железа в координатах «давление-температура». Термодинамический расчет осуществлялся на основе термодинамических данных, включенных в базу данных IVTANTHERMO [333], исходя из предположения, что  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , находящийся либо в кристаллическом, либо в аморфном состоянии, при дегидратации переходит в кристаллический оксигидроксид  $\gamma\text{-FeOOH}$  со слоистой структурой, что было обнаружено в экспериментальных исследованиях, а дальнейшая дегидратация приводит к образованию либо  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , либо  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Результаты проведенного термодинамического расчета свидетельствуют, что  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  является термодинамически неустойчивым во всем температурном диапазоне и переходит в  $\gamma\text{-FeOOH}$ .

Результаты термодинамического анализа устойчивого состояния оксида железа в гидротермальных условиях представлены на рис. 2.63.

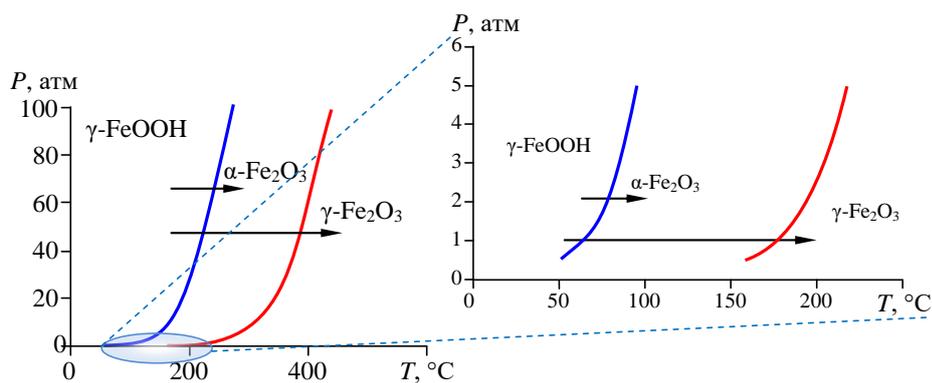


Рис. 2.63. Диаграмма фазовых превращений в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$

Согласно данным, представленным на рис. 2.63 при гидротермальной обработке  $\gamma\text{-FeOOH}$  термодинамически более выгодным является образование  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематита), который в зависимости от давления должен образовываться в диапазоне от  $75^\circ\text{C}$  (при  $P = 1$  атм) до  $275^\circ\text{C}$  (при  $P = 1000$  атм).

Зависимость размера критического зародыша от параметров гидротермальной обработки (давление и температура) представлена на рис. 2.64.

Значения поверхностной энергии  $\alpha$ - и  $\gamma$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по данным различных работ варьируются в достаточно широком диапазоне соответственно от 0.9 и 0.3 Дж/м<sup>2</sup> [520] до 1.9 и 0.7 по [350]. Для расчета были использованы значения поверхностной энергии кристаллитов, приведенные в [350] как представляющиеся более обоснованными.

Анализ представленных на рис. 2.64 данных свидетельствует, что размер критического зародыша  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при температуре  $200^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм составляет около 10 нм, тогда как для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в тех же самых условиях – 15...20 нм. В обоих случаях при изменении параметров (давления и температуры) характер изменения  $d_{\text{кр}}$  одинаковый: при увеличении температуры  $d_{\text{кр}}$  уменьшается, при увеличении давления – возрастает. Размер критического зародыша при дегидратации  $\gamma\text{-FeOOH}$  в случае формирования  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  во всем рассмотренном диапазоне температуры и давления меньше, чем для  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

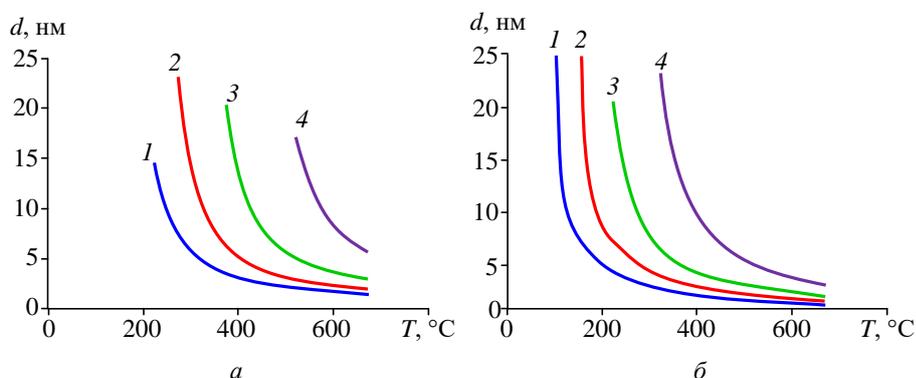


Рис. 2.64. Зависимость размеров критических зародышей  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , образующихся при дегидратации  $\gamma\text{-FeOOH}$  в гидротермальных условиях, от температуры и давления:

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

Термодинамический анализ фазового перехода  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}$ , базирующийся на использовании термодинамических данных, представленных в базе данных IVTANTHERMO [333], показал, что во всем диапазоне существования твердофазного диоксида титана термодинамически устойчивой является объемная фаза  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 2.65).

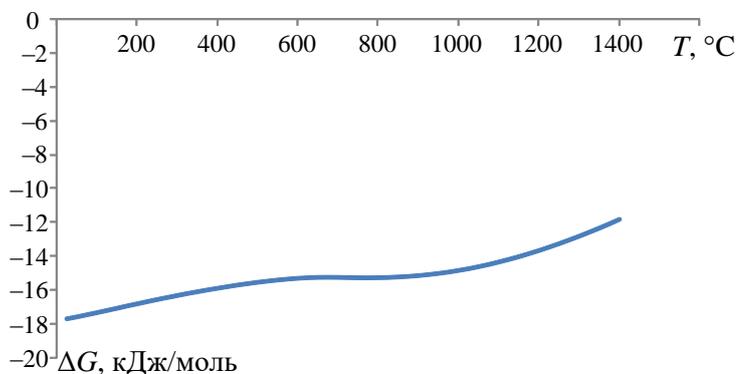


Рис. 2.65. Зависимость изменения мольной энергии Гиббса объемных фаз  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при переходе  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}$  от температуры

Вместе с тем, поскольку поверхностная энергия  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  меньше поверхностной энергии  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [350], то, как и в случае диоксида титана со структурой анатаза, на основании анализа соотношения 2.8 (раздел 2.2.2) можно ожидать, что при определенном размере частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  будет термодинамически более устойчивой, чем  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

На основании выражения 2.9 (раздел 2.2.2) и предположения сферичности частиц оксида железа определена зависимость значений свободной энергии Гиббса перехода  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  от размера частиц и температуры (рис. 2.66). Анализ зависимости, представленной на рис. 2.66, позволяет заключить, что в случае фазовых трансформаций оксида железа также может быть выделен диапазон значений размера частиц –  $d_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \lesssim 14$  нм, при котором  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  термодинамически более устойчив. Следует отметить, что предельные значения размеров кристаллита устойчивого  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  достаточно слабо зависят от температуры (рис. 2.66, встроенный рис.).

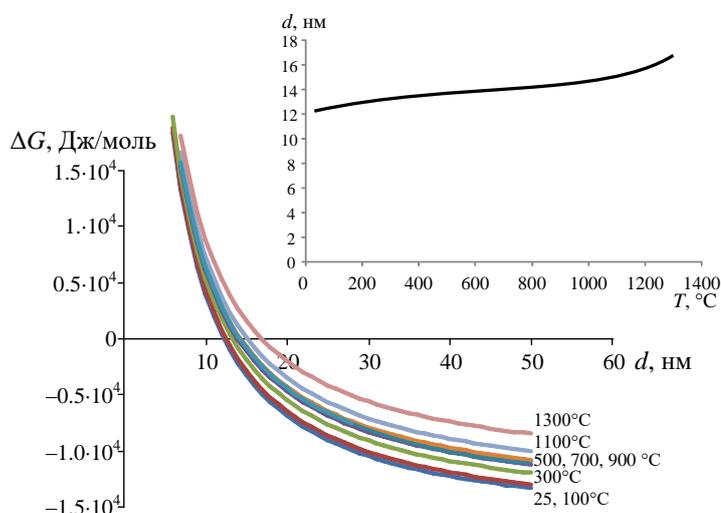


Рис. 2.66. Зависимость энергии Гиббса превращений  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  от размера частиц и температуры

Учет поверхностного сжатия (2.11) (раздел 2.2.2) приводит к смещению предельных значений  $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$  в область больших значений (рис. 2.67, встроенный рис.).

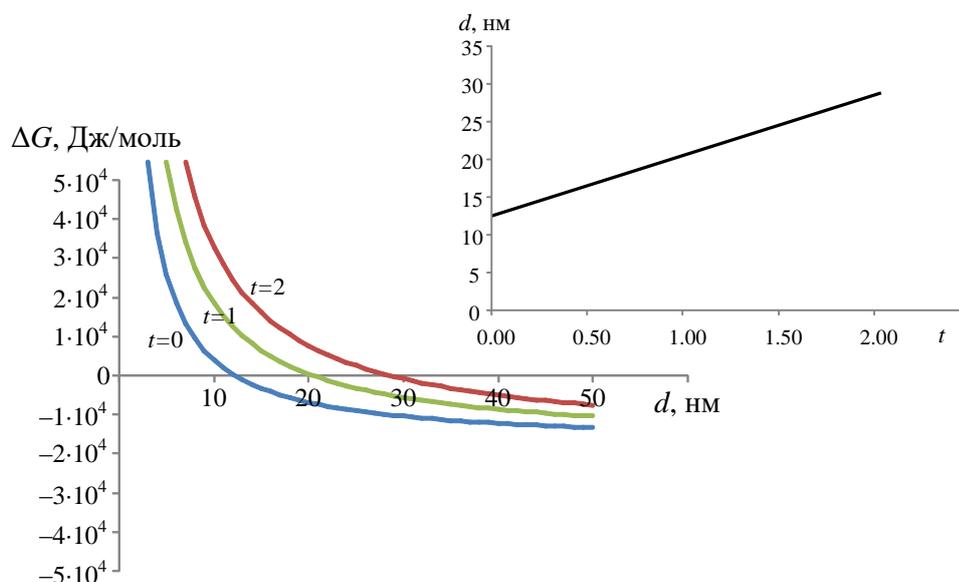


Рис. 2.67. Зависимость энергии Гиббса превращений  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  от размера частиц с учетом поверхностного сжатия ( $T = 250^\circ\text{C}$ )

Анализ результатов расчета предельных значений размеров частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , до которых эта полиморфная модификация остается термодинамически устойчивой, показывает, что в зависимости от возможных значений  $\Delta G_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}^m(T, d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3})$ , а также от учета сжатия частиц силами поверхностного натяжения предельные значения  $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$  могут варьироваться в диапазоне от  $\sim 12$  до  $\sim 30$  нм. Следует отметить, что в данном случае, как и в случае анализа устойчивого состояния анатаза, зависимость  $\sigma(d)$  не учитывалась ( $d \gg 1$  нм).

Анализируя чувствительность величины  $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$  к изменению термодинамических параметров расчета, следует отметить заметное влияние на значения  $d_{\text{перд}_\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$  учета сжатия частиц силами поверхностного натяжения (рис. 2.67) и довольно слабую чувствительность к температурной зависимости величины  $\Delta G_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}^m(T)$  (рис. 2.66).

В связи с тем, что, как и для  $\text{TiO}_2$ , для оксида железа (III) существует диапазон значений размеров кристаллитов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , в котором его существование будет термодинамически устойчиво, представляет интерес термодинамический анализ возможности перехода частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в случае изменения общего числа частиц в системе.

Используя выражение, аналогичное выражению (2.12) (раздел 2.2.2), проведен расчет термодинамически возможного превращения  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  для различных

значений  $v = N_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}/N_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$  (числа частиц). На рис. 2.68 представлены варианты расчета для  $v = 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3, 4$ .

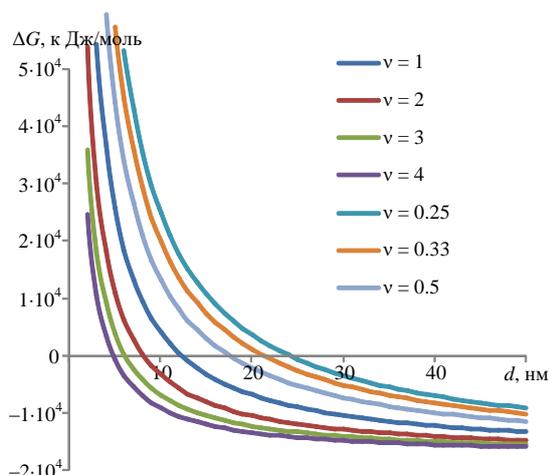


Рис. 2.68. Результаты расчета изменения энергии Гиббса при структурных трансформациях в оксиде железа, сопряженных с дроблением или объединением частиц

Таблица 2.12

**Предельные значения размеров частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при их устойчивом существовании, если трансформация  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  происходит с дроблением (объединением) частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$**

$v$	$d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ , нм	$d_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ , нм
1/4	24	14.7
1/3	21	14.2
1/2	17.5	13.4
1	12	12
2	8	10
3	6	8.5
4	4.8	7.4

Результаты расчетов (см. рис. 2.68) показывают, что дробление частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с образованием нескольких частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  возможно только при значениях  $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$  превышающих предельные значения размеров частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , при которых эта модификация устойчива, т. е. возможность реализации такого механизма перехода  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  маловероятна. Объединение нескольких частиц  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с образованием одной частицы  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  возможно, но ограничено минимальными возможными значениями  $d_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$  (табл. 2.12), при этом образующиеся частицы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  могут оказаться неустойчивыми и в свою очередь претерпевать переход в структуру  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

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

Однако, возможна ситуация, когда в связи со структурным подобием с веществом-предшественником [355, 356] либо на поверхности структурно подобного вещества [465] будет формироваться  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Анализ устойчивого состояния  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от размера частиц свидетельствует о том, что, как и в случае с диоксидом титана, при образовании частиц  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером менее  $d_{\text{предел}}_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}$  (при одном из вариантов расчета – менее ~12 нм), становится термодинамически возможным переход  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> →  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 2.2.4.3. Формирование нанокристаллов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях гидротермального синтеза и термообработки на воздухе

Анализ результатов рентгенофазового анализа образцов, полученных путем осаждения гидроксида железа (III) из раствора хлорида железа 12 М раствором NH<sub>4</sub>OH свидетельствует, что образцы являются рентгеноаморфными (рис. 2.69).

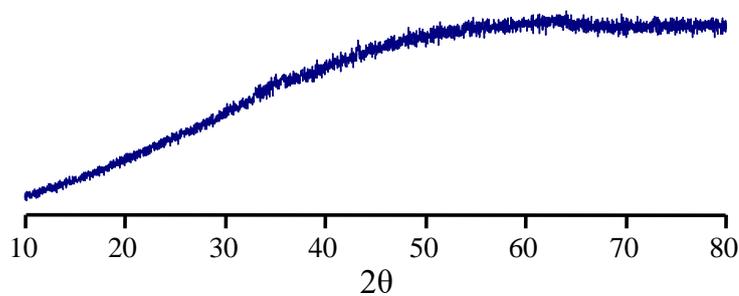


Рис. 2.69. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного осаждением гидроксида железа из водного раствора FeCl<sub>3</sub>

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