



Мескин Павел Евгеньевич

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ  
ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО И МИКРОВОЛНОВОГО  
ВОЗДЕЙСТВИЙ**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета  
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова  
и в лаборатории химической синергетики  
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Чурагулов Булат Рахметович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,  
чл.-корр. РАН  
**Мелихов Игорь Витальевич**

доктор химических наук, профессор  
**Каргин Юрий Федорович**


Ведущая организация: Институт химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова РАН

Защита состоится “25” мая 2007 года в 11 часов 30 минут в аудитории 446 химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “25” апреля 2007 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.001.51,  
кандидат химических наук

 Решетова Людмила Николаевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Разработка новых и совершенствование существующих методов получения высокодисперсных оксидов является важнейшей составной частью современных исследований в области неорганического синтеза и создания новых материалов. Одним из наиболее широко применяемых в последние годы методов «мягкой химии», направленных на получение нанодисперсных оксидных материалов, является гидротермальный метод. Расширить возможности данного метода и улучшить свойства получаемых при этом продуктов позволяет применение дополнительных физико-химических воздействий на реакционную среду в процессе синтеза. Примерами успешной реализации такого подхода, могут служить разработанные в последние десятилетия гидротермально-микроволновой, гидротермально-электрохимический и гидротермально-механохимический методы.

Использование гидротермально-микроволнового метода позволило ряду исследователей получить высокодисперсные порошки различных простых и сложных оксидов. При этом было показано, что применение микроволнового воздействия в условиях гидротермальной обработки позволяет существенно сократить продолжительность синтеза, а получаемые высокодисперсные оксидные продукты характеризуются узким распределением частиц по размерам. Тем не менее, механизм воздействия микроволнового излучения на процессы образования и роста наночастиц до настоящего времени изучен недостаточно. Кроме того, процесс гидротермально-микроволнового синтеза таких объектов, как  $\text{HfO}_2$  и  $\text{BaHfO}_3$  до начала настоящей работы не был изучен.

Еще более перспективным представляется использование ультразвукового воздействия в условиях гидротермального синтеза, которое до начала настоящих исследований не нашло практического воплощения. Как известно [1], воздействие ультразвука на жидкость в нормальных условиях сопровождается следующими явлениями: интенсификацией массопереноса, нагревом обрабатываемой среды и кавитацией, то есть разрывом сплошности жидкости с образованием микропузырьков, при коллапсе которых развиваются высокие локальные температуры и давления, а также возникают мощные локальные микропотоки жидкости и происходит генерация ударных волн. Благодаря этому, синтез оксидных фаз в гидротермальных условиях, может сопровождаться следующими специфическими для ультразвукового воздействия явлениями: созданием дополнительных центров зародышеобразования, возникающих на кавитационных пузырьках, увеличением скорости роста частиц новой фазы за счет увеличения эффективных коэффициентов диффузии ионов, разрушением агрегатов частиц под действием ударных волн. Тем не менее, до начала настоящей работы не было получено прямых экспериментальных подтверждений перечисленных выше явлений и не известно о проведении каких-либо исследований по гидротермально-ультразвуковому синтезу высокодисперсных оксидных материалов.

В связи с этим, чрезвычайно актуальной является проблема выявления характера специфических эффектов ультразвукового, а также микроволнового

воздействий на процессы образования высокодисперсных оксидов в гидротермальных условиях.

**Цель настоящей работы** – разработка нового гидротермально-ультразвукового метода получения высокодисперсных оксидов, изучение влияния ультразвукового и микроволнового воздействий на физико-химические характеристики получаемых нанокристаллических и высокодисперсных оксидных порошков.

В качестве **основных объектов исследования** были выбраны нанокристаллические диоксиды титана ( $\text{TiO}_2$ ), циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), гафния ( $\text{HfO}_2$ ), а также высокодисперсные порошки сложных оксидов – цирконата и гафната бария ( $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaHfO}_3$ ), имеющие важное практическое значение.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Создание лабораторной установки и разработка методики гидротермально-ультразвукового (ГТ-УЗ) синтеза нанокристаллических и высокодисперсных оксидных материалов;

2. Экспериментальное определение интенсивности акустической кавитации в гидротермальных растворах в изучаемой области температур и давлений;

3. Выявление особенностей гидротермально-ультразвукового синтеза на примере получения высокодисперсных порошков модельных систем, которые были синтезированы ранее гидротермальным методом:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – изучение влияния УЗ воздействия на окислительно-восстановительные процессы,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  – изучение влияния УЗ воздействия на процессы высокотемпературного гидролиза солей цирконила и титанила;

4. Выявление последовательности протекания процессов образования нанокристаллического диоксида циркония при высокотемпературном гидролизе нитрата цирконила, и диоксида гафния при гидротермальной обработке суспензии аморфного гидроксида гафнила;

5. Гидротермально-ультразвуковой (ГТ-УЗ), гидротермально-микроволновой (ГТ-МВ) и гидротермальный (ГТ) синтез при различных температурах и продолжительностях нанокристаллических диоксидов титана, циркония и гафния из суспензий аморфных гидроксидов титанила  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , цирконила  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и гафнила  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а также высокодисперсных порошков цирконата  $\text{BaZrO}_3$  и гафната  $\text{BaHfO}_3$  бария из суспензий аморфных гидроксидов  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в насыщенном растворе  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; выявление эффектов влияния ультразвукового и микроволнового воздействий в гидротермальных условиях на фазовый состав, морфологию и физико-химические свойства синтезированных образцов.

**Научная новизна работы** сформулирована в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

➤ Впервые создана установка и разработана методика синтеза нанокристаллических и высокодисперсных оксидных порошков, основанная на совмещении гидротермальной обработки водных растворов солей и суспензий гидроксидов с ультразвуковым воздействием высокой мощности. Путем сопоставления измеренных значений уровня акустического шума при различных температурах впервые установлено существование кавитации в гидротермальных

условиях, интенсивность которой при 250°C составляет не менее 70 % от интенсивности кавитации при 25°C.

➤ Методом калориметрии теплового потока в гидротермальных условиях установлено, что:

– процесс высокотемпературного гидролиза  $ZrO(NO_3)_2$  в водном растворе протекает через стадии образования полимерных форм гидроксокомплексов циркония, формирования аморфного гидроксида цирконила, образования рентгеноаморфного диоксида циркония и его кристаллизации в моноклинную модификацию  $ZrO_2$ ;

– процесс гидротермальной кристаллизации аморфного гидроксида  $HfO(OH)_2 \cdot nH_2O$  с образованием нанокристаллического диоксида гафния ( $m-HfO_2$ ) сопровождается одним значительным по величине экзотермическим эффектом при температуре 175–250°C ( $\Delta H = -17,9 \pm 0,2$  кДж/моль).

➤ Впервые показано, что применение ультразвукового и микроволнового воздействий при гидротермальной обработке аморфных гидроксидов титанила  $TiO_2 \cdot nH_2O$ , цирконила  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$  и гафнила  $HfO(OH)_2 \cdot nH_2O$  позволяет существенно сократить продолжительность их кристаллизации с образованием соответствующих диоксидов ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ), что обусловлено увеличением скорости зародышеобразования новой фазы при ГТ-УЗ и ГТ-МВ воздействии.

➤ Впервые установлено, что применение ультразвукового воздействия в гидротермальных условиях способствует трансформации метастабильных полиморфных модификаций диоксидов титана и циркония в термодинамически стабильные модификации при обработке водного раствора оксалатного комплекса титанила  $H_2TiO(C_2O_4)_2$  и суспензии аморфного гидроксида цирконила  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ , что связано с увеличением в ультразвуковом поле скорости процессов рекристаллизации первоначально образовавшихся метастабильных фаз в термодинамически стабильные.

➤ Впервые установлено, что эффект ультразвукового и микроволнового воздействий отчетливо проявляется в существенном уменьшении среднего размера кристаллитов цирконата  $BaZrO_3$  и гафната  $BaHfO_3$  бария, синтезированных гидротермальной обработкой аморфных гидроксидов цирконила и гафнила в насыщенном растворе  $Ba(OH)_2$ . Подобное диспергирующее действие мощного ультразвука в гидротермальных условиях на размер твердофазных частиц  $BaZrO_3$ ,  $BaHfO_3$  и практическое отсутствие диспергирующего эффекта в случае образования наноразмерных частиц продуктов синтеза (диоксиды титана, циркония и гафния) связано с близостью размеров кавитационных пузырьков на стадии коллапса (~ 1-10 мкм) и размеров формирующихся частиц цирконата и гафната бария.

### **Практическая значимость работы.**

✓ Создана лабораторная установка и разработана методика синтеза высокодисперсных оксидных порошков, основанная на совмещении гидротермальной обработки исходных веществ с одновременным ультразвуковым воздействием высокой мощности. Это позволило достичь новых научных результатов, которые могут служить основой принципиально новой

технологии получения высокодисперсных оксидных порошков, использующей гидротермально-ультразвуковую обработку водных растворов солей и суспензий гидроксидов. Особенностью указанной технологии является экономичность, связанная с высоким коэффициентом полезного действия ультразвукового воздействия, существенное сокращение продолжительности обработки, а также высокая степень экологической безопасности, обеспечиваемая замкнутостью гидротермального цикла.

✓ Синтезированные в настоящей работе ГТ-УЗ и ГТ-МВ методами нанокристаллические порошки  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  могут найти применение в качестве фотокатализаторов ( $\text{TiO}_2$ ), катализаторов окисления  $\text{CO}$  в  $\text{CO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$ ), твердых электролитов ( $\text{ZrO}_2$ ), новых диэлектрических материалов для использования в микроэлектронике ( $\text{HfO}_2$ ), а также барьерных материалов ( $\text{BaHfO}_3$ ).

✓ Выявленный эффект значительного уменьшения среднего размера кристаллитов порошков  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaHfO}_3$  при ультразвуковом и микроволновом воздействиях в гидротермальных условиях может быть использован в процессах их дальнейшего спекания для формирования высококачественной диэлектрической керамики.

Полученные в настоящей работе результаты используются в читаемых студентам и аспирантам Химического факультета МГУ и Факультета наук о материалах МГУ специальных курсах: «Химия функциональных материалов», «Физикохимия и технология материалов».

Результаты работы могут быть также использованы в организациях, применяющих методы синтеза неорганических веществ и материалов в гидротермальных условиях: ИОНХ РАН, ИХС РАН, ИК РАН, ИНХ СО РАН, ИПХФ РАН, ИФХПК РАН, ГЕОХИ РАН, ИЭМ РАН, ВНИИСИМС.

Настоящая работа являлась частью исследований, выполнявшихся по проектам РФФИ (гранты № 01-03-33237а и 04-03-32295а), программы "Университеты России" Рособразования (гранты № УР.06.02.002 и № УР.06.02.033), программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Рособразования (грант № РНП 2.1.1.1205).

#### **Апробация работы.**

Результаты работы были представлены на 13 Всероссийских и Международных научных конференциях. Список тезисов докладов приведен на стр. 26-28.

#### **Научные публикации.**

Результаты работы опубликованы в 5 статьях в реферируемых отечественных и зарубежных научных журналах и 15 тезисах докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях.

#### **Вклад автора в разработку проблемы.**

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2002 – 2006 гг. в лаборатории Неорганического материаловедения кафедры Неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и в лаборатории Химической синергетики Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. В выполнении отдельных разделов работы принимали

непосредственное участие студенты Факультета наук о материалах МГУ: Д.Р. Афанасьев и А.И. Гаврилов, у которых автор являлся руководителем курсовых работ по неорганической химии и студент ФНМ МГУ В.Д.Максимов, у которого автор являлся руководителем дипломной работы на степень бакалавра.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, основные результаты и их обсуждение), выводов и списка цитированной литературы из 270 ссылок. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, включая 47 рисунков и 12 таблиц.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Введение**

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, цель исследований, обозначены основные методы исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

### **2. Литературный обзор**

В литературном обзоре подробно рассмотрены строение, химические свойства и области применения диоксидов титана, циркония, гафния, цирконата и гафната бария, а также основные методы синтеза наноматериалов. Особое внимание уделено получению наноматериалов с использованием методов «мягкой химии», рассмотрены преимущества и недостатки отдельных методов, а также проанализированы возможности получения диоксидов титана, циркония и гафния, а также  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaHfO}_3$  гидротермальным методом. Рассмотрены основы взаимодействия микроволнового излучения с веществами и ГТ-МВ метод синтеза высокодисперсных оксидных материалов. Отдельный раздел посвящен ультразвуку и его применению в химии и материаловедении, в том числе для синтеза неорганических веществ и материалов. Завершается глава постановкой задачи, в которой подробно описан выбор объектов исследования, основные направления работы и методы ее выполнения.

### **3. Экспериментальная часть**

#### **3.1. Приготовление исходных реагентов.**

В качестве исходных веществ использовали водные растворы солей  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  (0,25 М),  $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  (0,3 М), водные суспензии аморфных гидроксидов  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и суспензии аморфных гидроксидов  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в насыщенном растворе  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

Для приготовления исходных растворов применяли следующие реактивы:  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{TiCl}_4$  (ч.д.а.),  $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.), 25%-й водный раствор  $\text{NH}_3$  (ч.д.а.), 33%-й водный раствор  $\text{HCl}$  (ч.д.а.),  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (ч.д.а.), дистиллированная вода.

Концентрацию растворов  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HfOCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  определяли методом гравиметрии.

### 3.2. Лабораторные установки для ГТ, ГТ-МВ и ГТ-УЗ синтеза высокодисперсных оксидных порошков.

**Гидротермальный синтез** (в интервале температур 100-250°C) высокодисперсных оксидных порошков проводили в титановом автоклаве, в канал которого помещали герметичную тефлоновую ячейку объемом 50 мл. Степень заполнения ячейки автоклава – 0,75, продолжительность обработки – от 10 мин. до 24 часов. Давление в ячейке в процессе синтеза составляло: 0,1 МПа (при 100°C) и 4 МПа (при 250°C).

**Гидротермально-микроволновую** обработку суспензий гидроксидов (температура: 100-180°C, продолжительность: 0,5 – 1,5 ч.) проводили с помощью установки МС-6 фирмы «Вольта». Данная установка представляет собой микроволновую печь ( $W = 700$  Вт), внутрь которой помещаются два тефлоновых автоклава объемом 100 мл (степень заполнения – 0,5).

Целенаправленное проведение исследований по гидротермальному синтезу высокодисперсных оксидных порошков с одновременным ультразвуковым воздействием высокой мощности стало возможным только в результате создания сотрудниками лаборатории Неорганического материаловедения Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова и лаборатории Химической синергетики ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова при непосредственном участии автора совершенно новой лабораторной установки для **гидротермально-ультразвукового** синтеза высокодисперсных оксидных материалов, принципиальная схема которой представлена на Рис. 1.

В качестве автоклава для ГТ-УЗ обработки исходных реагентов использовали титановый волновод (1) специальной конструкции с фиксирующим затвором (6) и заглушкой (8). Волновод подсоединяли к магнитострикционному преобразователю ПМС-1-1 (2), который, в свою очередь, был подключен к ультразвуковому генератору УЗГ-3-0,4 ( $W = 400$  Вт) (3). Частоту ультразвуковых колебаний во всех экспериментах поддерживали равной  $21,5 \pm 0,1$  кГц, при этом амплитуда колебаний на торце магнитострикционного преобразователя составляла 10 мкм. Для нагрева ячейки использовали трубчатую электропечь (4).

ГТ-УЗ обработку водных растворов солей титанила, цирконила и аморфных гидроксидов титанила, цирконила, гафнила и кобальта (II) осуществляли при температурах 150, 180 и 250°C в течение 0,5 ч, 1 ч. и 3 ч. (степень заполнения реакционной ячейки (5) – 0,75). Скорость нагрева автоклава до рабочей температуры составляла около 5°C/мин. При этом ультразвуковую обработку применяли как на основной, изотермической стадии, так и на стадии нагрева

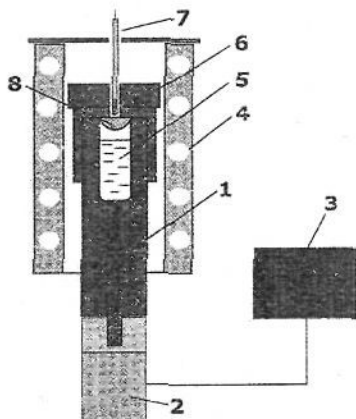


Рис. 1. Схема установки для ГТ-УЗ синтеза высокодисперсных оксидных порошков

системы. Температуру автоклава в процессе синтеза измеряли калиброванной хромель-аломелевой термопарой (7). Конструкция ячейки предусматривает возможность использования заглушки (8) со сквозным продольным отверстием конической формы, которая позволила провести *in situ* эксперименты по установлению существования кавитации и оценке ее интенсивности в гидротермальных условиях. Сопоставление измеренных значений уровня акустического шума показало, что интенсивность кавитации в гидротермальных условиях ( $T = 250^{\circ}\text{C}$ ) составляет не менее 70 % по сравнению с ее интенсивностью в нормальных условиях ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).

С целью сопоставления на качественном уровне эффектов микроволнового и ультразвукового воздействий в процессе гидротермального синтеза на физико-химические характеристики получаемых оксидных продуктов была проведена оценка энергии микроволнового и ультразвукового полей, подводимой к обрабатываемому веществу. Оценку энергии ультразвукового поля, подведенной к обрабатываемому веществу в процессе синтеза, проводили на основании данных о мощности ультразвуковых колебаний на излучающей поверхности магнитострикционного преобразователя, которая составляла  $10 \text{ Вт/см}^2$ . Рассчитанные значения энергии ультразвукового поля, подводимой в процессе синтеза к обрабатываемому веществу (без учета потерь), составляли: на стадии нагрева ( $t = 40 \text{ мин.}$ ) –  $3 \text{ кДж/см}^3$ , на стадии изотермической выдержки –  $2 \text{ кДж/см}^3$  ( $t = 0,5 \text{ ч.}$ ),  $4 \text{ кДж/см}^3$  ( $t = 1 \text{ ч.}$ ) и  $12 \text{ кДж/см}^3$  ( $t = 3 \text{ ч.}$ ). Аналогичные расчеты в случае микроволнового поля показали, что количество энергии подведенной к обрабатываемому веществу на стадии нагрева ( $t = 5 \text{ мин.}$ ), составляет  $1 \text{ кДж/см}^3$ , а на стадии изотермической выдержки –  $2 \text{ кДж/см}^3$  (при  $t = 0,5 \text{ ч.}$ );  $4 \text{ кДж/см}^3$  (при  $t = 1 \text{ ч.}$ );  $6 \text{ кДж/см}^3$  (при  $t = 1,5 \text{ ч.}$ )\*. Как видно, значения энергии для ультразвукового и микроволнового воздействий достаточно близки.

### **3.3. Общее описание основных физико-химических методов анализа синтезированных образцов.**

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-3М» ( $\text{CuK}_{\alpha}$ - и  $\text{CoK}_{\alpha}$ -излучение). Идентификацию фаз осуществляли с использованием рентгенометрической базы данных JCPDS PDF-2.

Рентгенографический метод (РГА) использовали для определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и количественной оценки содержания различных кристаллических фаз в полученных оксидах. Математическую аппроксимацию дифракционных максимумов осуществляли с использованием функции Лоренца. Расчет величин ОКР проводили на основании формулы Дебая – Шерера (относительная погрешность определения размеров ОКР  $\pm 10 \%$ ). Содержание различных полиморфных модификаций  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  в образцах определяли по методикам, которые подробно изложены в работах [2, 3] (относительная погрешность определения содержания фаз  $\pm 5 \%$ ).

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и электронная дифракция (ЭД) выполнены на просвечивающих электронных микроскопах Jeol JEM-2000FXII ( $U_{\text{уск.}} = 200 \text{ кВ}$ ) и LEO912 AB OMEGA ( $U_{\text{уск.}} = 120 \text{ кВ}$ ).

\* Рассчитанные значения энергии носят оценочный характер

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) синтезированных оксидных порошков проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Leo Supra 50VP ( $U_{\text{уск.}} = 30 \text{ кВ}$ ).

Термогравиметрический анализ (ТГА) продуктов синтеза осуществляли на термоанализаторе PYRIS Diamond (Perkin-Elmer) в режиме линейного политермического нагрева со скоростью  $10^0 \text{С/мин.}$  до температур  $900\text{-}1100^0\text{С}$ .

Величины удельной площади поверхности полученных образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на основании теории БЭТ с использованием анализатора поверхности Quantacrome NOVA 4200e (относительная погрешность определения  $\pm 5\%$ ). Оценку средних размеров частиц из данных удельных площадей поверхности синтезированных порошков проводили по формуле, представленной в работе [4], предполагая, что частицы обладают сферической формой.

Анализ распределения частиц по размерам в образцах цирконата и гафната бария проводили методом динамического светорассеяния в водной среде с помощью лазерного анализатора частиц Fritsch Analysette-22. Измерения осуществляли в диапазоне размеров частиц  $0,2\text{-}29 \text{ мкм}$ .

Процессы образования нанокристаллического диоксида циркония (при высокотемпературном гидролизе нитрата цирконила) и диоксида гафния (при гидротермальной обработке водной суспензии аморфного гидроксида гафнила) исследовали методом калориметрии теплового потока с использованием калориметрического комплекса С-80 "Setaram" в интервале температур  $30\text{-}240^0\text{С}$ . В работе применяли режим линейного нагрева со скоростью  $0,2$  и  $0,5^0\text{С/мин.}$  Температурную калибровку во всем рабочем диапазоне температур осуществляли на основании температур плавления стандартных веществ (галлий, индий, олово).

#### 4. Основные результаты и их обсуждение

##### 4.1. Влияние ультразвукового и микроволнового воздействий на процесс ГТ синтеза нанодисперсных порошков $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{HfO}_2$

###### 4.1.1. Гидротермально-ультразвуковая обработка водных растворов $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

В настоящей работе впервые были проведены *in situ* исследования эволюции водных растворов  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  различной концентрации в интервале температур  $50\text{-}240^0\text{С}$  методом калориметрии теплового потока. Согласно полученным результатам процесс высокотемпературного гидролиза нитрата цирконила носит многостадийный характер и связан с последовательным образованием различных полимерных форм гидроксокомплексов циркония, формированием аморфного гидроксида цирконила, последующим его разложением до рентгеноаморфного  $\text{ZrO}_2$  и с превращением последнего в моноклинную модификацию  $m\text{-ZrO}_2$ .

Аналогичные исследования высокотемпературного гидролиза оксалатного комплекса титанила  $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  в водном растворе также показали сложный многостадийный характер данного процесса. Результаты этих исследований позволили выбрать условия проведения ГТ и ГТ-УЗ обработки водных растворов

ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: температуры: 150°C и 250°C, продолжительности: 10 мин. – 3 ч.

В случае высокотемпературного гидролиза ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> продукт синтеза представлял собой только моноклинную модификацию m-ZrO<sub>2</sub> (средний размер частиц 6-15 нм). При этом эффект ультразвукового воздействия выражается в некотором увеличении среднего размера кристаллитов ZrO<sub>2</sub>, полученного ГТ-УЗ обработкой (с 6 нм (ГТ синтез) до 9 нм (ГТ-УЗ синтез)) при относительно низкой температуре 150°C, когда процессы массопереноса и кристаллизации оксидной фазы в гидротермальных условиях недостаточно интенсивны.

В случае ГТ и ГТ-УЗ обработки

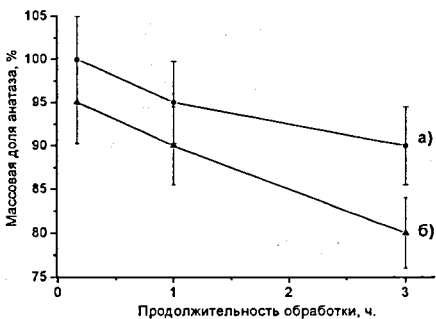


Рис. 3. Зависимость содержания анатаза в образцах TiO<sub>2</sub>, полученных в результате ГТ (а) и ГТ-УЗ (б) обработки 0,3 М водного раствора H<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при 250°C, от продолжительности синтеза.

#### 4.1.2. Синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния гидротермально-ультразвуковой и гидротермально-микроволновой обработкой аморфных гидроксидов титанила, цирконила и гафнила

Было проведено сопоставление (Рис. 4) результатов *in situ* исследований методом калориметрии теплового потока в гидротермальных условиях имеющихся в литературе данных для гидроксидов титанила и цирконила [5, 6], и полученных в настоящей работе для гидроксида гафнила.

Было установлено, что для каждого из трех гидроксидов на кривых тепловыделения наблюдается только один экзотермический эффект (Рис. 4),

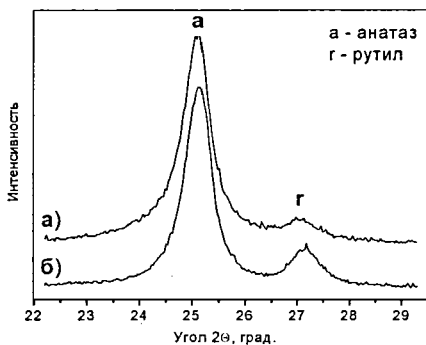


Рис. 2. Рентгенограммы образцов диоксида титана, полученных ГТ (а) и ГТ-УЗ (б) обработкой 0,3 М раствора H<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при 250°C в течение 3 ч.

водного раствора H<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> наблюдается образование смеси анатаза и рутила, соответственно, метастабильной и стабильной модификаций TiO<sub>2</sub> (средний размер частиц 11-13 нм) (Рис. 2).

При этом было отмечено, что применение УЗ воздействия в процессе гидротермальной обработки 0,3 М раствора H<sub>2</sub>TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при 250°C, способствует увеличению доли термодинамически стабильной модификации TiO<sub>2</sub> – рутила, в полученном оксидном порошке (Рис. 2 и 3).

соответствующий суперпозиции двух противоположных по знаку эффектов: эндо-эффекта отщепления молекул воды с образованием аморфного диоксида и экзо-эффекта кристаллизации аморфного диоксида. Температурные интервалы экзо-эффектов и величины энтальпий превращения ( $\Delta H$ ) следующие (при скорости нагрева  $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ): для  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \Delta T = 110-170^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = -9,2 \pm 0,2$  [6]; для  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \Delta T = 170-230^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = -7,4 \pm 0,2$  кДж/моль [5]; для  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \Delta T = 175-250^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = -17,9 \pm 0,2$  кДж/моль.

На основании полученных результатов были выбраны следующие температурно-временные условия для проведения ГТ-УЗ, ГТ-МВ и ГТ синтезов диоксидов титана, циркония и гафния:

- в случае ГТ-УЗ и ГТ синтеза –  $150^\circ\text{C}$  и  $250^\circ\text{C}$  (для  $\text{TiO}_2$ ) и  $250^\circ\text{C}$  (для  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$ ) и продолжительность – 0,5, 1 и 3 ч.;

- в случае ГТ-МВ и ГТ синтеза –  $150^\circ\text{C}$  (для  $\text{TiO}_2$ ) и  $180^\circ\text{C}$  (для  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$ ) и продолжительность – 0,5, 1 и 1,5 ч.

**Диоксид титана.** Согласно данным РФА, гидротермальная обработка аморфного  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $150^\circ\text{C}$  и продолжительностях 0,5–3 ч. не приводит к образованию нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  (Рис. 5а). Напротив, ГТ-УЗ обработка аморфного  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $150^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. приводит к практически полной кристаллизации аморфного гидроксида с образованием анатаза – метастабильной модификации  $\text{TiO}_2$  (Рис. 5б, Табл. 1).

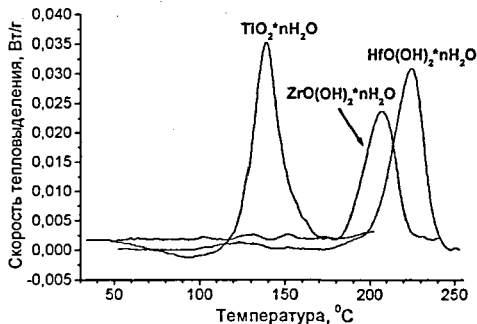


Рис. 4. Кривые тепловыделения, полученные при сопоставлении результатов исследования процессов гидротермальной кристаллизации  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [5],  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [6], и  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученных в настоящей работе, методом калориметрии теплового потока.

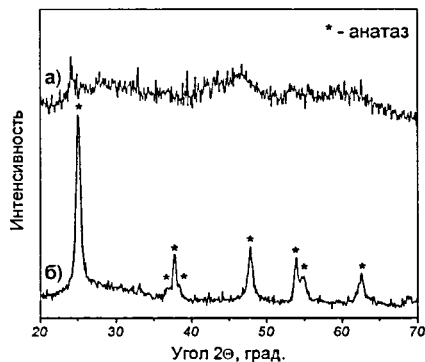


Рис. 5. Дифрактограммы образцов  $\text{TiO}_2$ , полученных ГТ(а) и ГТ-УЗ (б) обработкой аморфного гидроксида  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $150^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Таблица 1. Условия синтеза и основные физико-химические свойства нанокристаллических порошков диоксида титана, полученных ГТ-УЗ, ГТ-МВ и ГТ обработкой аморфного гидроксида  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Образец *	Условия синтеза	Фазовый состав	Размер ОКР, нм ( $\pm 10\%$ ) (PGA)	Средний размер частиц, нм		Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$ ( $\pm 5\%$ ) (БЭТ)
				ПЭМ	БЭТ	
TiГ-ГТУЗ-150-0,5	ГТ-УЗ, 150 $^{\circ}$ С, 0,5 ч.	а-TiO $_2$ + аморфная фаза	11	12	17	86
TiГ-ГТМВ-150-0,5	ГТ-МВ, 150 $^{\circ}$ С, 0,5 ч.	а-TiO $_2$ + аморфная фаза	10	12	16	93
TiГ-ГТ-150-0,5	ГТ, 150 $^{\circ}$ С, 0,5 ч.	аморфная фаза	–	–	4	390
TiГ-ГТУЗ-150-1	ГТ-УЗ, 150 $^{\circ}$ С, 1 ч.	а-TiO $_2$	12	13	18	80
TiГ-ГТМВ-150-1	ГТ-МВ, 150 $^{\circ}$ С, 1 ч.	а-TiO $_2$ + аморфная фаза	11	13	18	82
TiГ-ГТ-150-1	ГТ, 150 $^{\circ}$ С, 1 ч.	аморфная фаза	–	–	4	350
TiГ-ГТМВ-150-1,5	ГТ-МВ, 150 $^{\circ}$ С, 1,5 ч.	а-TiO $_2$	11	13	19	77
TiГ-ГТ-150-1,5	ГТ, 150 $^{\circ}$ С, 1,5 ч.	аморфная фаза	–	–	5	330
TiГ-ГТ-150-3	ГТ, 150 $^{\circ}$ С, 3 ч.	аморфная фаза	–	–	5	320
TiГ-ГТУЗ-150-3	ГТ-УЗ, 150 $^{\circ}$ С, 3 ч.	100% а-TiO $_2$	13	–	20	75
TiГ-ГТУЗ-250-0,5	ГТ-УЗ, 250 $^{\circ}$ С, 0,5 ч.	100% а-TiO $_2$	18	–	21	70
TiГ-ГТ-250-0,5	ГТ, 250 $^{\circ}$ С, 0,5 ч.	100% а-TiO $_2$	17	–	17	85
TiГ-ГТУЗ-250-3	ГТ-УЗ, 250 $^{\circ}$ С, 3 ч.	100% а-TiO $_2$	26	25	25	60
TiГ-ГТ-250-3	ГТ, 250 $^{\circ}$ С, 3 ч.	100% а-TiO $_2$	27	28	23	65
TiГ-ГТ-250-6	ГТ, 250 $^{\circ}$ С, 6 ч.	100% а-TiO $_2$	28	28	27	54

В свою очередь, ГТ-МВ обработка аморфного гидроксида титанила при 150 $^{\circ}$ С и продолжительности 0,5 ч. приводит к образованию значительного количества нанокристаллического анатаза. При увеличении продолжительности синтеза до 1 и 1,5 ч. происходит полная кристаллизация исходного гидроксида с образованием

\* В таблицах 1-4 условное обозначение синтезированных образцов включает: обозначение исходного вещества (TiГ – аморфный  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ZrГ – аморфный  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , HfГ – аморфный  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), метод синтеза (ГТ-УЗ, ГТ-МВ, ГТ) и условия синтеза (температура (в  $^{\circ}$ С) и продолжительность (в часах)).

анатаза (Рис. 6, Табл. 1). Размеры кристаллитов ( $d = 10 - 28$  нм) синтезированных образцов анатаза, определенные тремя методами: РГА, ПЭМ и БЭТ оказались достаточно близки (Рис. 7, Табл. 1).

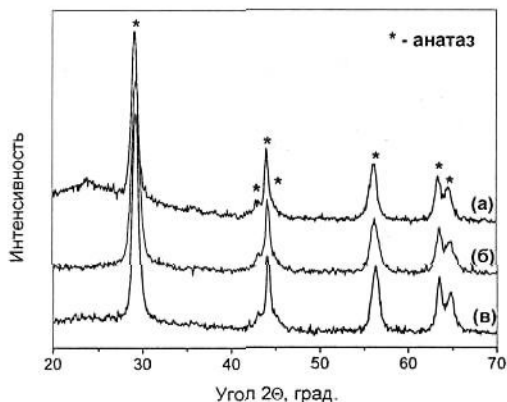


Рис. 6. Дифрактограммы образцов  $\text{TiO}_2$ , синтезированных из аморфного  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $150^\circ\text{C}$  ГТ-МВ методом в течение 0,5 ч (а), 1 ч (б) и 1,5 ч (в).

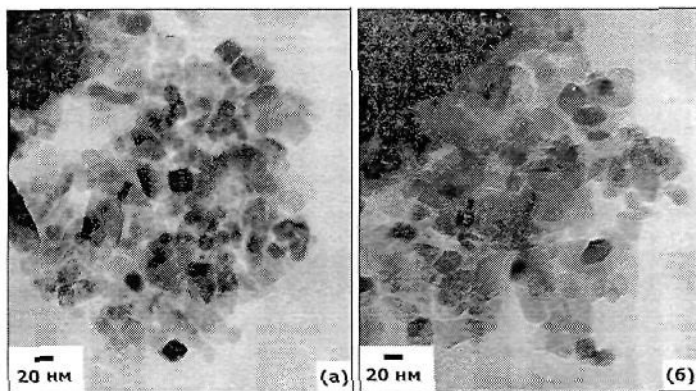


Рис. 7. Электронные микрофотографии (ПЭМ) образцов ТiГ-ГТ-250-3 (а) и ТiГ-ГТУЗ-250-3 (б).

Таким образом, использование ультразвукового воздействия в процессе гидротермального синтеза при температуре  $150^\circ\text{C}$  существенно сокращает продолжительность процесса образования нанокристаллического анатаза из аморфного гидроксида титанила по сравнению с обычной ГТ обработкой, с помощью которой получить нанокристаллический анатаз удастся лишь при более высоких температурах ( $250^\circ\text{C}$ ) (Табл. 1).

Диоксид циркония. Обычная гидротермальная обработка аморфного  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $250^\circ\text{C}$  в течение 0,5 ч. не приводит к образованию

кристаллической фазы диоксида циркония. С увеличением продолжительности обработки до 1 ч. наблюдается образование некоторого количества смеси моноклинной (m) и тетрагональной (t) модификаций  $ZrO_2$ . При этом в продукте синтеза сохраняется значительное количество рентгеноаморфной фазы. Трехчасовая обработка приводит к существенному увеличению содержания нанокристаллического  $ZrO_2$  и уменьшению количества рентгеноаморфной фазы (Рис. 8а). При увеличении времени обработки до 6 и 24 ч. наблюдается полная кристаллизация аморфного гидроксида цирконила с образованием смеси m- $ZrO_2$  и t- $ZrO_2$  (Табл. 2).

Косвенным подтверждением увеличения степени кристалличности полученных образцов могут служить величины удельной площади поверхности (БЭТ) синтезированных образцов: при продолжительности ГТ синтеза 1 ч. величина удельной площади поверхности ( $S_{уд.}$ ) превышает  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда как, при  $t = 3 \text{ ч.}$  величина  $S_{уд.}$  понижается до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ , что, по-видимому, может свидетельствовать о существенном увеличении степени кристалличности получаемого оксидного порошка. И только при  $t > 6 \text{ ч.}$  величина  $S_{уд.}$  становится менее  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  (Табл. 2), что характерно для полностью закристаллизованных образцов  $ZrO_2$ .

Использование ультразвукового воздействия в ходе гидротермальной обработки ( $T = 250^\circ\text{C}$ ) в течение 0,5 - 3 ч. приводит к практически полной кристаллизации аморфного  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$  с образованием смеси m- $ZrO_2$  и t- $ZrO_2$  (Рис. 8б, Табл. 2). При увеличении продолжительности синтеза от 0,5 до 3 ч. величина удельной площади поверхности уменьшается весьма незначительно: от 121 до  $105 \text{ м}^2/\text{г}$  (Табл. 2), что служит косвенным подтверждением достаточно высокой степени кристалличности образцов, полученных ГТ-УЗ методом.

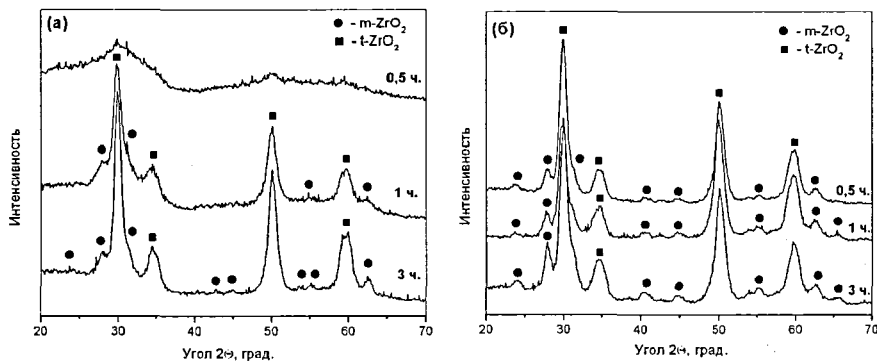


Рис. 8. Дифрактограммы образцов  $ZrO_2$ , синтезированных ГТ (а) и ГТ-УЗ (б) обработкой водной суспензии аморфного гидроксида цирконила  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$  при  $250^\circ\text{C}$  и различных продолжительностях.

Величины средних размеров кристаллитов синтезированных образцов диоксида циркония (9 – 15 нм), определенные различными методами: РГА, ПЭМ и БЭТ оказались достаточно близки (Рис. 9, Табл. 2 и 3).

Следует также отметить, что использование ультразвукового воздействия при гидротермальной обработке аморфного  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$  способствует увеличению доли термодинамически стабильной моноклинной модификации  $m-ZrO_2$  в продукте синтеза (Табл. 2). Так, содержание фазы  $m-ZrO_2$  в образце, полученном в результате трехчасовой ГТ-УЗ обработки (45 %), намного больше, чем в порошке синтезированном при трехчасовой ГТ обработке (30 %) и равна доле  $m-ZrO_2$  в образце, полученном шестичасовой ГТ обработкой (45 %). Аналогичный эффект ультразвукового воздействия, выражающийся в увеличении доли термодинамически стабильной модификации оксида в продукте синтеза, как упоминалось выше, был выявлен в случае высокотемпературного гидролиза оксалатного комплекса титанила  $H_2TiO(C_2O_4)_2$ . По-видимому, данные эффекты связаны с увеличением в ультразвуковом поле скорости процессов рекристаллизации первоначально образовавшихся метастабильных фаз в термодинамически стабильные.

Таблица 2. Условия синтеза и основные физико-химические свойства нанокристаллических порошков диоксида циркония, полученных ГТ и ГТ-УЗ обработкой аморфного гидроксида  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ .

Образец	Условия синтеза	Фазовый состав (РФА)	Размер ОКР, нм ( $\pm 10\%$ ) (РГА)	Средний размер частиц, нм		Суммарная потеря массы, % (ТГА)	Удельная площадь поверхности, $m^2/g$ ( $\pm 5\%$ ) (БЭТ)
				ПЭМ	БЭТ		
ZrГ-ГТУЗ-250-0,5	ГТ-УЗ, 250 <sup>0</sup> С, 0,5 ч.	75% t-ZrO <sub>2</sub> 25% m-ZrO <sub>2</sub>	10	11	9	6,0	121
ZrГ-ГТ-250-0,5	ГТ, 250 <sup>0</sup> С, 0,5 ч.	Аморфная фаза	—	—	3	17,2	318
ZrГ-ГТУЗ-250-1	ГТ-УЗ, 250 <sup>0</sup> С, 1 ч.	65% t-ZrO <sub>2</sub> 35% m-ZrO <sub>2</sub>	10	13	9	5,0	120
ZrГ-ГТ-250-1	ГТ, 250 <sup>0</sup> С, 1 ч.	75% t-ZrO <sub>2</sub> 25% m-ZrO <sub>2</sub> + Аморфная фаза	12	14	5	12,0	222
ZrГ-ГТУЗ-250-3	ГТ-УЗ, 250 <sup>0</sup> С, 3 ч.	55% t-ZrO <sub>2</sub> 45% m-ZrO <sub>2</sub>	9,0	13	10	4,5	105
ZrГ-ГТ-250-3	ГТ, 250 <sup>0</sup> С, 3 ч.	70% t-ZrO <sub>2</sub> 30% m-ZrO <sub>2</sub> + Аморфная фаза	10	12	5	10,1	202
ZrГ-ГТ-250-6	ГТ, 250 <sup>0</sup> С, 6 ч.	55% t-ZrO <sub>2</sub> 45% m-ZrO <sub>2</sub>	12	14	12	3,0	86
ZrГ-ГТ-250-24	ГТ, 250 <sup>0</sup> С, 24 ч.	35% t-ZrO <sub>2</sub> 65% m-ZrO <sub>2</sub>	13	15	14	1,5	74

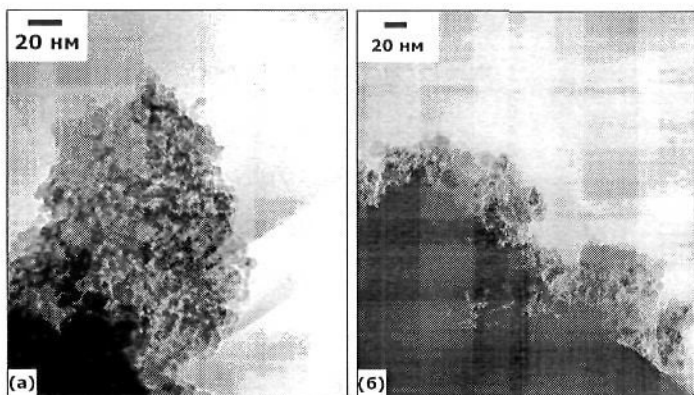


Рис. 9. Электронные микрофотографии (ПЭМ) образцов ZrГ-ГТ-250-3 (а) и ZrГ-ГТУ3-250-3 (б).

Таблица 3. Условия синтеза и основные физико-химические свойства нанокристаллических порошков диоксида циркония, полученных ГТ и ГТ-МВ обработкой аморфного гидроксида  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ .

Образец	Условия синтеза	Фазовый состав (РФА)	Размер ОКР, нм ( $\pm 10\%$ ) (РГА)	Средний размер частиц, нм		Удельная площадь поверхности, $m^2/g$ ( $\pm 5\%$ ) (БЭТ)
				ПЭМ	БЭТ	
ZrГ-ГТМВ-180-0,5	ГТ-МВ, 180 <sup>0</sup> С, 0,5 ч.	80% t-ZrO <sub>2</sub> 20% m-ZrO <sub>2</sub> + Аморфная фаза	10	11	4	252
ZrГ-ГТ-180-0,5	ГТ, 180 <sup>0</sup> С, 0,5 ч.	Аморфная фаза	—	—	3	320
ZrГ-ГТМВ-180-1	ГТ-МВ, 180 <sup>0</sup> С, 1 ч.	65% t-ZrO <sub>2</sub> 35% m-ZrO <sub>2</sub>	10	13	8	134
ZrГ-ГТ-180-1	ГТ, 180 <sup>0</sup> С, 1 ч.	70% t-ZrO <sub>2</sub> 30% m-ZrO <sub>2</sub> + Аморфная фаза	12	14	3	310
ZrГ-ГТМВ-180-1,5	ГТ-МВ, 180 <sup>0</sup> С, 1,5 ч.	55% t-ZrO <sub>2</sub> 45% m-ZrO <sub>2</sub>	9,0	13	9	117
ZrГ-ГТ-180-1,5	ГТ, 180 <sup>0</sup> С, 1,5 ч.	65% t-ZrO <sub>2</sub> 35% m-ZrO <sub>2</sub>	10	12	7	145

В Табл. 3 представлены физико-химические характеристики образцов ZrO<sub>2</sub>, синтезированных гидротермально-микроволновым методом при температуре 180<sup>0</sup>С (максимально возможная рабочая температура установки «МС-6»). ГТ и ГТ-МВ обработка в течение 1 ч. приводит к получению оксидного порошка в виде смеси двух кристаллических модификаций: тетрагональной t-ZrO<sub>2</sub> и моноклинной m-ZrO<sub>2</sub>. При этом следует отметить, что содержание

рентгеноаморфной фазы значительно выше в образце, синтезированном ГТ-методом (~ 25%), чем в образце, полученном ГТ-МВ методом (~ 10%). Таким образом, продолжительность кристаллизации аморфной фазы в случае ГТ-МВ метода существенно меньше, чем при обычной ГТ обработке. Увеличение времени синтеза от 0,5 до 1,5 ч. приводит к уменьшению содержания аморфной фазы, по данным РФА, с 45 % до 15 % при ГТ обработке и с 35 % до 0 % (т.е. до полной кристаллизации диоксида циркония) в случае ГТ-МВ обработки.

Косвенным подтверждением увеличения степени кристалличности образцов с ростом продолжительности ГТ-МВ обработки аморфного гидроксида цирконила, является значительное уменьшение величин удельной площади поверхности синтезированных образцов (Табл. 3).

Применение микроволнового воздействия так же, как при использовании ультразвуковой обработки, приводит к существенному увеличению содержания термодинамически стабильной моноклинной модификации  $m\text{-ZrO}_2$  в оксидном продукте синтеза по сравнению с образцами, получаемыми обычным ГТ методом (Табл. 3). По-видимому, микроволновое воздействие за счет интенсификации диффузионных процессов в системе значительно ускоряет процессы рекристаллизации, способствуя, тем самым, более быстрому превращению тетрагональной ( $t\text{-ZrO}_2$ ) в моноклинную модификацию ( $m\text{-ZrO}_2$ ).

**Диоксид гафния.** Проведение ГТ обработки аморфного  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $250^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. приводит лишь к частичной кристаллизации гидроксида с образованием  $m\text{-HfO}_2$  (Рис. 10а), в то время как, полная кристаллизация наблюдается при увеличении продолжительности синтеза до 6 ч. (Табл. 4). В то же время, ГТ-УЗ обработка  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $250^\circ\text{C}$  в течение 0,5 ч. приводит к практически полной кристаллизации аморфной фазы с формированием моноклинной модификации  $m\text{-HfO}_2$  (Рис. 10б). Увеличение продолжительности ГТ-УЗ обработки до 1 и 3 ч., согласно данным РФА, способствует получению полностью кристаллического оксида –  $m\text{-HfO}_2$  (Рис. 10б). Более высокая степень кристалличности образца, синтезированного ГТ-УЗ обработкой в течение 3 ч., подтверждается также данными ЭД (Рис. 11).

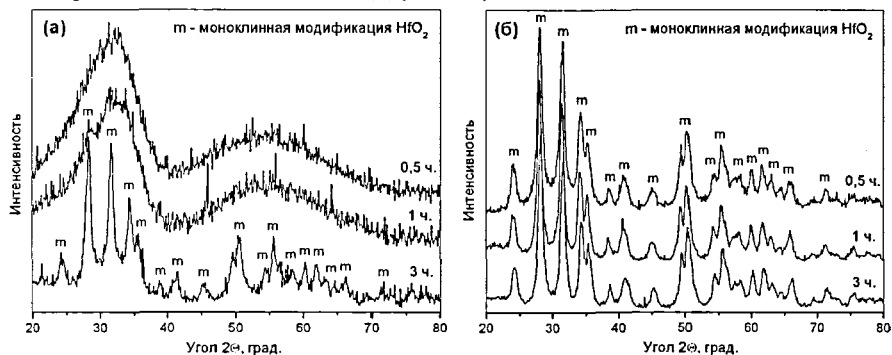


Рис. 10. Данные РФА для образцов, полученных гидротермальной (а) и гидротермально-ультразвуковой обработкой (б) водной суспензии аморфного  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при  $250^\circ\text{C}$  и различных продолжительностях.

Величины средних размеров кристаллитов ( $d = 12-15$  нм) синтезированных образцов диоксида гафния, определенные тремя методами: РГА, ПЭМ и БЭТ, оказались весьма близки (Табл. 4). Косвенным подтверждением высокой степени кристалличности образцов является относительно небольшое изменение величины удельной площади поверхности образцов (уменьшение  $S_{уд}$  от 83 до 51  $m^2/g$ ) при увеличении продолжительности ГТ-УЗ обработки от 0,5 до 3 ч.

Таблица 4. Условия синтеза и основные физико-химические свойства нанокристаллических порошков диоксида гафния, полученных ГТ и ГТ-УЗ обработкой аморфного гидроксида  $HfO(OH)_2 \cdot nH_2O$ .

Образец	Условия синтезов	Фазовый состав	Размер ОКР, нм ( $\pm 10\%$ ) (РГА)	Средний размер частиц, нм		Суммарная потеря массы, % (ТГА)	Удельная площадь поверхности, $m^2/g$ ( $\pm 5\%$ ), (БЭТ)
				ПЭМ	БЭТ		
HfГ-ГТУЗ-250-0,5	ГТ-УЗ, 250 $^{\circ}$ C, 0,5 ч.	m-HfO $_2$	12	—	7	5,6	83
HfГ-ГТ-250-0,5	ГТ, 250 $^{\circ}$ C, 0,5 ч.	Аморфная фаза	—	—	3	15,1	228
HfГ-ГТУЗ-250-1	ГТ-УЗ, 250 $^{\circ}$ C, 1 ч.	m-HfO $_2$	13	14	11	3,5	56
HfГ-ГТ-250-1	ГТ, 250 $^{\circ}$ C, 1 ч.	Аморфная фаза	—	—	3	13,4	235
HfГ-ГТУЗ-250-3	ГТ-УЗ, 250 $^{\circ}$ C, 3 ч.	m-HfO $_2$	13	15	12	2,8	51
HfГ-ГТ-250-3	ГТ, 250 $^{\circ}$ C, 3 ч.	m-HfO $_2$ + Аморфная фаза	11	16	5	9,1	124
HfГ-ГТМВ-180-1,5	ГТ-МВ, 180 $^{\circ}$ C, 1,5 ч.	Аморфная фаза	—	—	3	14,1	232
HfГ-ГТ-180-6	ГТ, 180 $^{\circ}$ C, 6 ч.	m-HfO $_2$	12	17	13	2,5	47
HfГ-ГТ-180-24	ГТ, 180 $^{\circ}$ C, 24 ч.	m-HfO $_2$	12	18	15	1,5	42

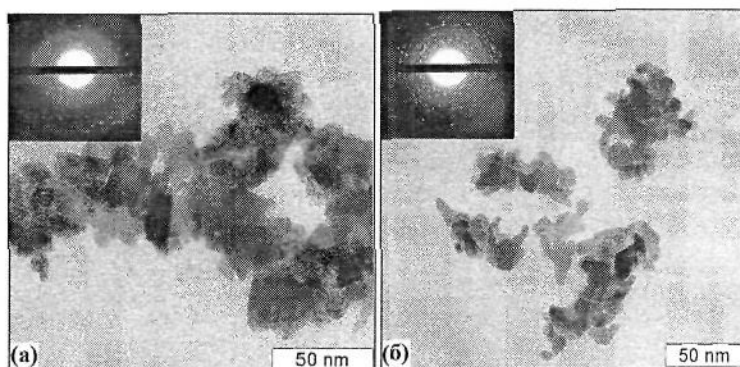


Рис. 11. Микрофотографии (ПЭМ) и ЭД (на вставках) образцов HfГ-ГТ-250-3 (а) и HfГ-ГТУЗ-250-3 (б)

Таким образом, в настоящей работе впервые установлено, что применение ультразвукового, а также микроволнового воздействий при гидротермальной обработке аморфных гидроксидов титанила, цирконила и гафнила позволяет существенно сократить продолжительность процесса их кристаллизации с образованием соответствующих диоксидов. Как упоминалось выше, благодаря наличию акустической кавитации в жидкой среде при ультразвуковом воздействии, синтез оксидных фаз в гидротермальных условиях, может сопровождаться следующими специфическими для ультразвукового воздействия явлениями: созданием дополнительных центров зародышеобразования, возникающих на кавитационных пузырьках и увеличением скорости роста частиц новой фазы за счет увеличения эффективных коэффициентов диффузии ионов.

В случае ГТ-МВ синтеза сокращение продолжительности кристаллизации аморфных гидроксидов, в первую очередь, обусловлено равномерностью и быстротой нагрева водных суспензий гидроксидов, что приводит к существенному увеличению скорости зародышеобразования оксидной фазы.

Кроме того, установлено, что применение ультразвукового и микроволнового воздействий в гидротермальных условиях приводит к заметному повышению доли термодинамически стабильной моноклинной модификации ( $m\text{-ZrO}_2$ ) в конечном продукте по сравнению с обычным ГТ синтезом. Следует отметить тот факт, что довольно продолжительные ультразвуковое (3 ч.) и микроволновое (1,5 ч.) воздействия не привели к полному превращению метастабильной модификации  $t\text{-ZrO}_2$  в термодинамически стабильную модификацию  $m\text{-ZrO}_2$ . В связи с этим, интересно провести сравнение полученных результатов с данными наших исследований по фазовому составу продуктов гидротермальной обработки аморфного гидроксида цирконила  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при высоком давлении (3,0 ГПа). При давлении насыщенного пара воды ( $P = 1,0\text{-}4,0$  МПа) формирование нанокристаллических диоксидов происходит, как по механизму «топотактической кристаллизации» (в случае  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), так и по механизму «растворение-кристаллизация» (в случае  $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), а также по смешанному механизму (в случае  $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). При этом вероятность формирования термодинамически стабильных модификаций диоксидов заметно увеличивается в ряду  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$  ( $a\text{-TiO}_2$ , смесь  $t\text{-ZrO}_2$  и  $m\text{-ZrO}_2$ ,  $m\text{-HfO}_2$ ). Применение высокого давления (до 3,0 ГПа) способствует значительному увеличению растворимости аморфных гидроксидов (титанила, цирконила и гафнила), которое сопровождается уменьшением объема. При этом преобладающим механизмом образования нанокристаллических порошков каждого из трех диоксидов становится механизм «растворение-кристаллизация», благодаря чему наблюдается формирование кристаллических модификаций, которые являются термодинамически стабильными в данной области давлений и температур: ( $P = 3,0$  ГПа и  $T = 250^\circ\text{C}$ ):  $r\text{-TiO}_2$  – рутил,  $m\text{-ZrO}_2$  и  $m\text{-HfO}_2$ . То есть проведение гидротермального синтеза при высоком давлении (3,0 ГПа) в течение 0,5 ч. приводит к получению образцов, содержащих только термодинамически стабильные модификации диоксидов. В этом проявляется существенное отличие влияния высокого давления от эффекта ультразвукового и микроволнового

воздействий на фазовый состав продуктов гидротермальной обработки аморфных гидроксидов титанила, цирконила и гафнила.

#### 4.2. Синтез высокодисперсных порошков цирконата и гафната бария гидротермально-ультразвуковой и гидротермально-микроволновой обработкой аморфных гидроксидов цирконила и гафнила в насыщенном растворе гидроксида бария

Синтез высокодисперсных порошков  $BaZrO_3$  и  $BaHfO_3$  был осуществлен ГТ, ГТ-УЗ и ГТ-МВ методами при температуре  $180^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Полученные результаты представлены на Рис. 12 ( $BaZrO_3$ ) и 13 ( $BaHfO_3$ ).

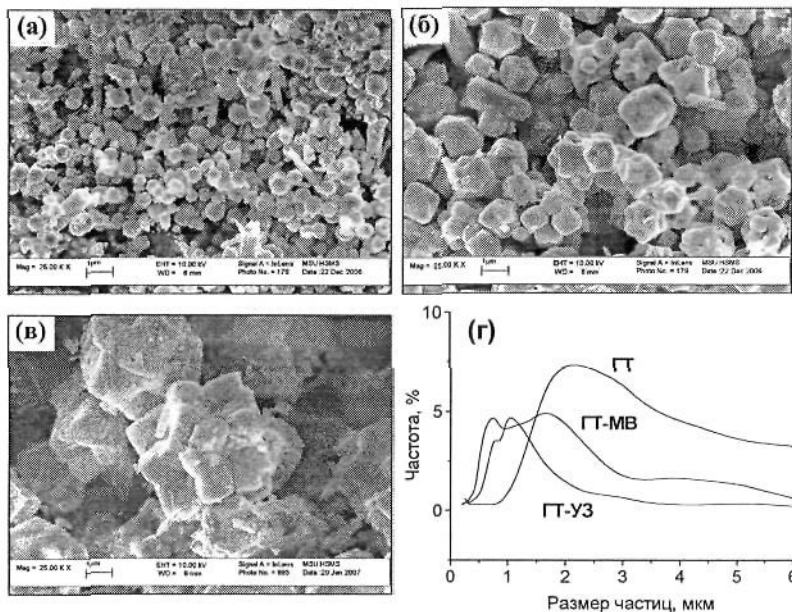


Рис. 12. Электронные микрофотографии (СЭМ) образцов  $BaZrO_3$ , полученных ГТ-УЗ (а), ГТ-МВ (б) и ГТ (в) методами при температуре  $180^\circ\text{C}$  и продолжительности 1 ч; (г) – распределение частиц по размерам в синтезированных образцах.

Согласно данным СЭМ, образцы  $BaZrO_3$ , синтезированные с использованием ультразвукового воздействия, обладают преимущественно сферической формой частиц, характеризуются узким распределением частиц по размерам и имеют в 5 раз меньший средний размер кристаллитов ( $D_{cp} = 0,6$  мкм, Рис. 12а), чем продукт обычного ГТ синтеза ( $D_{cp} = 3,3$  мкм, Рис. 12в). Эти результаты также подтверждаются данными исследования распределения частиц по размерам методом лазерной седиментации (Рис. 12г).

Образцы  $BaZrO_3$ , синтезированные с использованием микроволнового воздействия, имеют ограненные частицы и характеризуются вдвое большим

средним размером частиц ( $D_{cp} = 1,2$  мкм, Рис. 12б), чем у порошка, полученного ГТ-УЗ методом ( $D_{cp} = 0,6$  мкм, Рис. 12а).

По данным СЭМ, образцы  $VaHfO_3$ , синтезированные ГТ-УЗ методом, имеют еще более ярко выраженную сферическую форму частиц, и еще меньший средний размер кристаллитов ( $D_{cp} = 0,4$  мкм, Рис. 13а) - по сравнению с  $VaZrO_3$ . При этом средний размер кристаллитов образцов, синтезированных обычным ГТ методом ( $D_{cp} = 2,6$  мкм, Рис. 13в), более, чем в 6 раз, превышает таковой для порошка  $VaHfO_3$ , полученного ГТ-УЗ методом. Результаты исследования распределения частиц по размерам методом лазерной седиментации (Рис. 13г) согласуются с данными СЭМ.

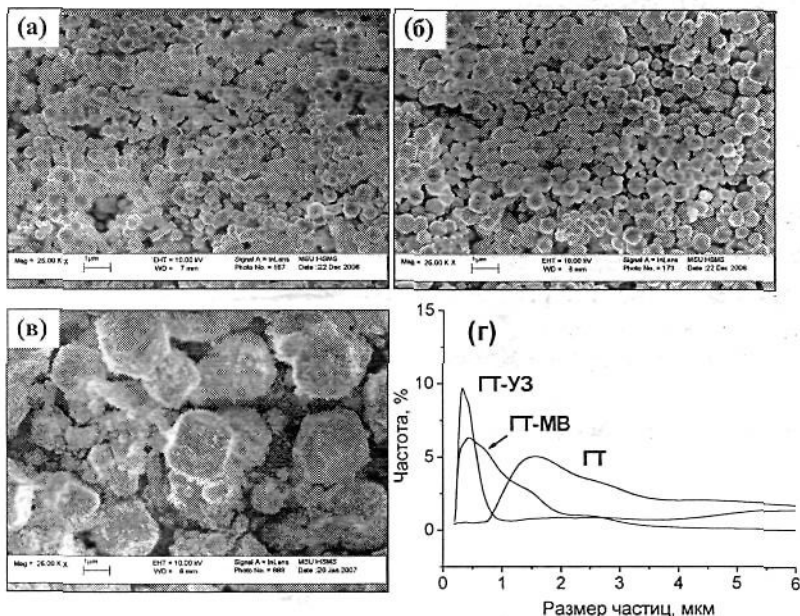


Рис. 13. Электронные микрофотографии (СЭМ) образцов  $VaHfO_3$ , полученных ГТ-УЗ (а), ГТ-МВ (б) и ГТ (в) методами при температуре  $180^{\circ}C$  и продолжительности 1 ч; (г) – распределение частиц по размерам в синтезированных образцах.

Образцы  $VaHfO_3$ , полученные ГТ-МВ методом, также обладают преимущественно сферической формой частиц, имеют более узкое распределение частиц по размерам по сравнению с ГТ методом (Рис. 13в) и средний размер частиц ( $D_{cp} = 0,5$  мкм, Рис. 13б) лишь незначительно превышающий размер частиц порошка, полученного в результате ГТ-УЗ синтеза ( $D_{cp} = 0,4$  мкм, Рис. 13а).

Таким образом, проведенные исследования показали, что ультразвуковое (как и микроволновое) воздействие при проведении гидротермального синтеза способствует получению образцов с преимущественно сферической формой частиц, более узким распределением частиц по размерам, а также приводит к

значительному уменьшению среднего размера кристаллитов в получаемых порошках, по сравнению с образцами, синтезированными обычным ГТ методом.

Основная особенность микроволнового нагрева [7] заключается в равномерном подводе тепловой энергии по всему объему реакционной среды, что обеспечивает высокую скорость нагрева системы и, как следствие, увеличение скорости и однородности процессов зародышеобразования в растворе. Кроме того, малая скорость конвекционных потоков в реакционной среде при ГТ-МВ синтезе приводит к уменьшению скорости роста кристаллитов оксидной фазы. Все это способствует формированию продукта синтеза ( $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{BaHfO}_3$ ) в виде значительно более мелких частиц, обладающих более узким распределением по размерам, чем получаемые при синтезе обычным ГТ методом.

Диспергирующее воздействие ультразвука высокой мощности обычно наблюдается в тех случаях, когда размер твердофазных частиц в обрабатываемых суспензиях сопоставим с размерами кавитационных пузырьков на стадии коллапса и составляет  $\sim 1-10$  мкм [8]. При коллапсе кавитационного пузырька в его центральной части происходит значительная концентрация энергии, что способствует генерации мощных ударных волн. Эти ударные волны, воздействуя на твердофазные компоненты системы, например, на частицы продукта синтеза, приводят их в движение с достаточно высокими скоростями. Столкновение частиц между собой, как показано в работе [1], способствует их разрушению и сглаживанию поверхности. Кроме того, кавитационные пузырьки, с момента их возникновения в системе и до момента коллапса, способны выступать в качестве дополнительных центров зародышеобразования, что также может приводить к уменьшению размеров частиц продуктов синтеза. Очевидно, что в случае нанодисперсных частиц, ударные волны не способны оказывать подобного эффекта вследствие значительной разницы размера частиц и размера кавитационного пузырька. Поэтому при ГТ-УЗ синтезе нанокристаллических образцов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  не наблюдается проявление диспергирующего эффекта ультразвукового воздействия.

Таким образом, в настоящей работе на качественном уровне выявлен ряд эффектов ультразвукового, а также микроволнового воздействий на рассматриваемые системы в гидротермальных условиях (по сравнению с обычным гидротермальным синтезом), основными из которых являются:

- сокращение продолжительности процессов кристаллизации аморфных гидроксидов с образованием нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния;
- увеличение содержания термодинамически стабильных модификаций  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  в получаемых оксидных порошках;
- уменьшение среднего размера кристаллитов цирконата и гафната бария.

Более детальный количественный анализ и сопоставление эффектов ультразвукового и микроволнового воздействий в гидротермальных условиях могут быть проведены при получении новых экспериментальных данных для более широкого круга объектов.

## 5. Выводы

1. Создана установка и разработана методика синтеза высокодисперсных оксидных порошков, основанная на совмещении гидротермальной обработки реакционных смесей с ультразвуковым воздействием высокой мощности. Показано, что интенсивность акустической кавитации в гидротермальных условиях при 250°C составляет не менее 70 % от интенсивности кавитации при 25°C.

2. Методом калориметрии теплового потока в гидротермальных условиях (50–250°C) показано, что:

– процесс высокотемпературного гидролиза  $ZrO(NO_3)_2$  с образованием нанокристаллического  $m-ZrO_2$  носит сложный многостадийный характер и включает стадии образования различных полимерных форм гидроксокомплексов циркония, формирования аморфного гидроксида цирконила, его последующего разложения до рентгеноаморфного диоксида циркония и кристаллизацией последнего в моноклинную модификацию  $ZrO_2$ ;

– процесс гидротермальной кристаллизации аморфного гидроксида  $HfO(OH)_2 \cdot nH_2O$  с образованием нанокристаллического диоксида гафния ( $m-HfO_2$ ) сопровождается одним значительным по величине экзотермическим эффектом при температуре 175–250°C ( $\Delta H = -17,9 \pm 0,2$  кДж/моль).

3. Показано, что применение ультразвукового и микроволнового воздействий при гидротермальной обработке аморфных гидроксидов  $TiO_2 \cdot nH_2O$ ,  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$  и  $HfO(OH)_2 \cdot nH_2O$  позволяет существенно сократить продолжительность их кристаллизации с образованием нанокристаллических  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $HfO_2$ .

4. Установлено, что применение ультразвукового воздействия в гидротермальных условиях способствует трансформации метастабильных модификаций в термодинамически стабильные:  $t-ZrO_2$  в  $m-ZrO_2$  при обработке  $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$  и анатаза ( $\alpha-TiO_2$ ) в рутил ( $r-TiO_2$ ) при высокотемпературном гидролизе  $H_2TiO(C_2O_4)_2$ .

5. Установлено, что эффект ультразвукового и микроволнового воздействий отчетливо проявляется в значительном уменьшении среднего размера кристаллитов  $BaZrO_3$  и  $BaHfO_3$ , синтезированных гидротермальной обработкой аморфных гидроксидов цирконила и гафнила в насыщенном растворе  $Ba(OH)_2$ , что связано с близостью размеров кавитационных пузырьков на стадии коллапса (~ 1-10 мкм) и размеров формирующихся частиц цирконата и гафната бария.

### Список цитированной литературы:

1. Suslick K.S., Price G.J. Applications of Ultrasound to Materials Chemistry // Ann. Rev. Mater. Sci., 1999, V. 29, P. 295-326.

2. Toraya H., Yoshimura M., Somiya S. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal  $ZrO_2$  System by X-ray Diffraction // Comm. Am. Ceram. Soc., 1984, V. 67, N. 6, P. C119-C121.

3. Spurr R.A., Myers H. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer // Anal. Chem., 1957, V. 29, P. 760-762.

4. Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. «Химия и технология нанодисперсных оксидов». Москва, ИКЦ «Академкнига», 2006, 309 с.

5. Шариков Ф.Ю., Иванов В.К., Шариков Ю.В., Третьяков Ю.Д. Механизм и кинетика формирования диоксида титана в гидротермальных условиях. // Ж. Неорган. Химии, 2006, Т. 51, № 12, С. 1957-1962.

6. Шариков Ф.Ю., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Термический анализ процесса образования наночастиц  $ZrO_2$  в гидротермальных условиях. // Ж. Неорган. Химии, 2006, Т. 51, № 10, С. 1636-1640.

7. «Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications». Ed. Kingston H.M. and Haswell S.J. Washington, D.C., American Chemical Society, 1997, 772 pp.

8. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Сонохимический синтез неорганических материалов // Успехи химии, 2007, Т. 76, № 2, С. 147-168.

### **Основное содержание диссертации изложено в публикациях:**

#### **Статьи в реферируемых научных журналах:**

1. П.Е. Мескин, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Э.В. Кистерев, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников, Ш. Комарнени, Ю.Д. Третьяков. Синтез нанодispersных порошков  $Co_3O_4$  в гидротермальных условиях с одновременным ультразвуковым воздействием. // Доклады Академии Наук, Серия «Химия», 2003, Т. 389, № 2, С. 207-210.

2. П.Е. Мескин, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Д.Р. Афанасьев, А.И. Гаврилов, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников. Синтез высокодисперсных оксидных порошков в гидротермальных условиях при одновременном ультразвуковом воздействии. // Неорган. Материалы, 2004, Т. 40, № 10, С. 1208-1215.

3. Ф.Ю. Шариков, П.Е. Мескин, В.К. Иванов, Б.Р. Чурагулов, Ю.Д. Третьяков. Исследование процесса гидротермального синтеза нанодispersного диоксида циркония методом калориметрии теплового потока. // Доклады Академии Наук, Серия «Химия», 2005, Т. 403, № 5, С. 181-184.

4. Ю.В. Коленько, П.Е. Мескин, В.А. Муханов, Б.Р. Чурагулов, С.В. Балахонов. Влияние природы катиона на фазовый состав диоксидов подгруппы титана, синтезированных гидротермальной обработкой аморфных гелей гидроксидов. // Ж. неорган. химии, 2005, Т. 50, № 12, С. 1782-1787.

5. Pavel E. Meskin, Vladimir K. Ivanov, Alexander E. Baranchikov, Bulat R. Churagulov, Yuri D. Tretyakov. Ultrasonically-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $NiFe_2O_4$  and  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  powders. // Ultrasonics-Sonochemistry, 2006, V. 13, P. 47-53.

#### **Тезисы докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях:**

1. Pavel E. Meskin, Yurii V. Kolen'ko, Bulat R. Churagulov, Nikolai N. Oleynikov. Hydrothermal-ultrasonic synthesis of ultrafine oxide powders. // 9-th European Conference on Solid State Chemistry, 2003, Stuttgart, Germany. Book of Abstracts, P. P112.

2. Pavel E. Meskin, Yurii V. Kolen'ko, Alexander E. Baranchikov, Vladimir K. Ivanov, Bulat R. Churagulov, Nikolai N. Oleynikov. Synthesis of Ultrafine Oxide

Powders by Hydrothermal-ultrasonic Method. // Materials Research Society Symposium, 2003, Boston, USA. Conference proceedings, P. L8.12.

3. P.E. Meskin, V.K. Ivanov, B.R. Churagulov. Hydrothermal-ultrasonic synthesis of nanodisperse titania and zirconia powders. // Nanoparticles, nanostructures and nanocomposites. Topical Meeting of the European Ceramic Society, 2004, Saint-Petersburg, Russia. Book of Abstracts, P. 61-62.

4. P.E. Meskin, V.K. Ivanov, B.R. Churagulov. Ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline  $ZrO_2$  and  $TiO_2$  powders. // Fourth International Conference on Inorganic Materials, 2004, Antwerp, Belgium. Book of Abstracts. P. 271.

5. P.E. Meskin, D.R. Afanas'ev, V.K. Ivanov, B.R. Churagulov, N.N. Oleynikov. Ultrasonic-assisted hydrothermal crystallization of amorphous gells of titanyl and zirconyl hydroxides. // VII-th International Workshop "High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering", 2004, Moscow, Russia. Book of Abstracts. P. 93.

6. P.E. Meskin, V.K. Ivanov, B.R. Churagulov, N.N. Oleynikov. Ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline powders of individual ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ) and mixed ( $NiFe_2O_4$ ,  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ) oxides. // International Conference "Solid State Chemistry-2004", 2004, Prague, Czech Republic. Book of Abstracts, P. 156.

7. П.Е. Мескин, В.К. Иванов, Б.Р. Чурагулов, Н.Н. Олейников. Синтез наноразмерных порошков диоксида титана и циркония гидротермально-ультразвуковым методом. // Материалы V-й Международной конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», 2004, Воронеж, Россия. Тезисы докладов, Т. 2, С. 152-153.

8. V.K. Ivanov, P.E. Meskin, A.E. Baranchikov, B.R. Churagulov. Hydrothermal-ultrasonic synthesis of nanodisperse titania and zirconia powders. // The 21-st International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 2004, Gwangju, Korea. Seminar proceedings, P. 541-546.

9. П.Е. Мескин, Ф.Ю. Шариков В.К. Иванов, Б.Р. Чурагулов. Изучение процессов гидротермального получения нанокристаллических  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  методом калориметрии теплового потока. // XV Международная конференция по химической термодинамике в России, 2005, Москва, Россия. Тезисы докладов. Т. 1, С. 250.

10. V.D. Maximov, P.E. Meskin, B.R. Churagulov, Yu.D. Tretyakov. Synthesis of nanoscale zirconia powders by microwave-hydrothermal method. // The 10-th European Conference on Solid State Chemistry, 2005, Sheffield, United Kingdom. Book of Abstracts, P. 077.

11. P.E. Meskin, A.I. Gavrillov, A.S. Shaporev, F.Yu. Sharikov, V.K. Ivanov, B.R. Churagulov. Ultrasonically-assisted and microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline titania. // The 10-th European Conference on Solid State Chemistry, 2005, Sheffield, United Kingdom. Book of Abstracts, P. 078.

12. Pavel E. Meskin, Vladimir K. Ivanov, Bulat R. Churagulov. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline titania, zirconia and hafnia. // Joint Eighth International Symposium on Hydrothermal Reactions and Seventh International Conference on Solvo-Thermal Reactions, 2006, Sendai, Japan. Book of Abstracts, P. 117.

13. P.E. Meskin, F.Yu. Sharikov, V.K. Ivanov, B.R. Churagulov. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of zirconia and hafnia nanopowders. // Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites, 2006, Saint-Petersburg, Russia. Book of Abstracts, P. 66.

14. В.Д. Максимов, П.Е. Мескин. Гидротермально-микроволновой синтез высокодисперсных порошков простых и сложных оксидов циркония и гафния. // VI-й Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», 2006, Астрахань, Россия. Тезисы докладов, С. 87.

15. П.Е. Мескин, В.К. Иванов, Ф.Ю. Шариков, Б.Р. Чурагулов. Синтез наноразмерных порошков оксидов подгруппы титана Гидротермально-ультразвуковым методом. // VI-й Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». 2006, Астрахань, Россия. Тезисы докладов, С. 84.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает глубокую благодарность своим учителям – научному руководителю д.х.н., проф. Б.Р. Чурагулову и безвременно ушедшему из жизни д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Н.Н. Олейникову, коллективам лаборатории Неорганического материаловедения кафедры Неорганической химии Химического факультета МГУ и лаборатории Химической синергетики ИОНХ РАН во главе с академиком РАН Ю.Д. Третьяковым за постоянную помощь в работе и критические замечания. Отдельную благодарность хотелось бы выразить к.х.н. В.К. Иванову, к.х.н. А.Е. Баранчикову и к.х.н. А.С. Ванцеву за конструктивное обсуждение полученных результатов по гидротермально-ультразвуковому и гидротермально-микроволновому синтезу оксидных материалов, к.х.н. Ф.Ю. Шарикову за проведение исследований методом калориметрии теплового потока, к.х.н. А.В. Гаршеву, к.х.н. А.В. Кнотько, к.х.н. Н.В. Лыскову и аспиранту ФНМ МГУ А.С. Вячеславу за помощь в исследовании синтезированных образцов, студентам ФНМ МГУ В.Д. Максиму и А.И. Гаврилову за помощь в проведении ряда экспериментов.

Подписано в печать 23.04.2007 г.  
Исполнено 24.04.2007 г.  
Печать трафаретная.

Заказ № 437  
Тираж: 120 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»  
ИНН 7726330900  
115230, Москва, Варшавское ш., 36  
(495) 975-78-56  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)