

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

Химический Факультет

Кафедра Неорганической Химии

Лаборатория Неорганического Материаловедения

---

**«Гидротермальный синтез нанодисперсных  
неорганических материалов»**

Аспирант 2 г/о

Мескин Павел Евгеньевич

*Научный руководитель: д.х.н. Чурагулов Б.Р.*

## Содержание доклада

### I) Метод гидротермального синтеза

- Основы метода, краткая история развития;
- Влияние параметров гидротермального синтеза на свойства получаемых продуктов

### II) Метод гидротермального синтеза с одновременным ультразвуковым воздействием

- Особенности ультразвукового воздействия на водные растворы, кавитация
- Результаты экспериментов, проведенных с использованием данного метода

## Что такое гидротермальный синтез

Получение твердофазных веществ в закрытой системе при использовании воды в качестве растворителя при температуре выше 100<sup>0</sup> С.

### История развития

Первая публикация – 1845 г. (синтез природных минералов (кварца, корунда, силикатов и др.), моделирование геологических процессов)



40 - 70<sup>е</sup> годы XX века (промышленный синтез монокристаллов кварца для электроники, получение цеолитов, глин, слюды)



Начало 80<sup>х</sup> годов XX века – настоящее время (синтез функциональных материалов, получение веществ в высокодисперсном состоянии, теоретическое моделирование гидротермальных процессов, изучение механизмов гидротермальной кристаллизации, экспериментальное изучение термодинамики и кинетики гидротермальных систем)

## Преимущества гидротермального метода

- Одностадийный метод
- Высокая степень смешения реагентов
- Относительно мягкие условия синтеза (температура  $< 350^{\circ}\text{C}$ )



*получение метастабильных соединений ( $\text{Te}_2\text{I}$ ) и метастабильных фаз ( $t\text{-ZrO}_2$ )*

- Возможность контроля морфологии, размера частиц и фазового состава получаемых продуктов

## Вещества и материалы, получаемые гидротермальным методом

Монокристаллы  
(кварц, берлинит, кальцит,  
гидроксиапатит)

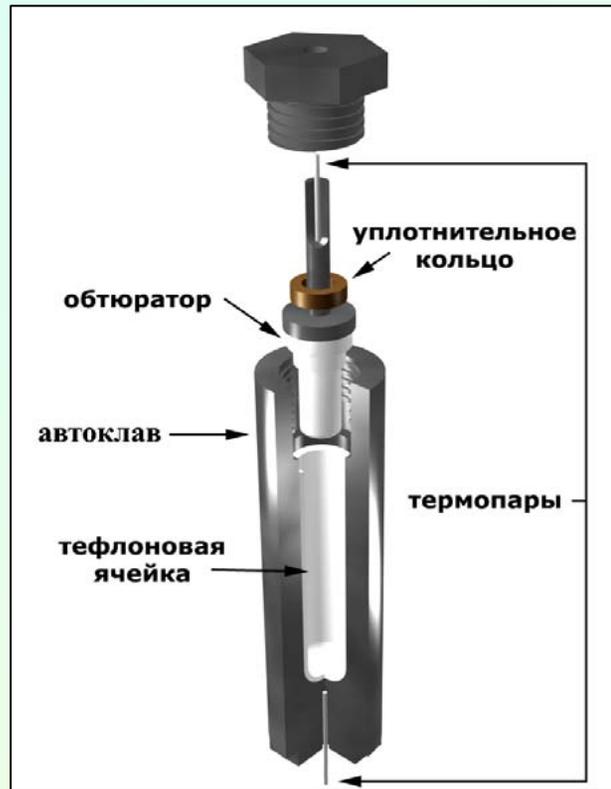
Пористые и слоистые материалы  
(цеолиты, молекулярные сита)

Пленки и покрытия

Высокодисперсные  
порошки

Оксиды

## Экспериментальная установка



## Параметры гидротермального синтеза

Минерализаторы и  
кислотность среды

Температура

Давление

Продолжительность  
синтеза

# Влияние параметров гидротермальной обработки на свойства продуктов синтеза

## Минерализаторы и кислотность среды

### Минерализаторы

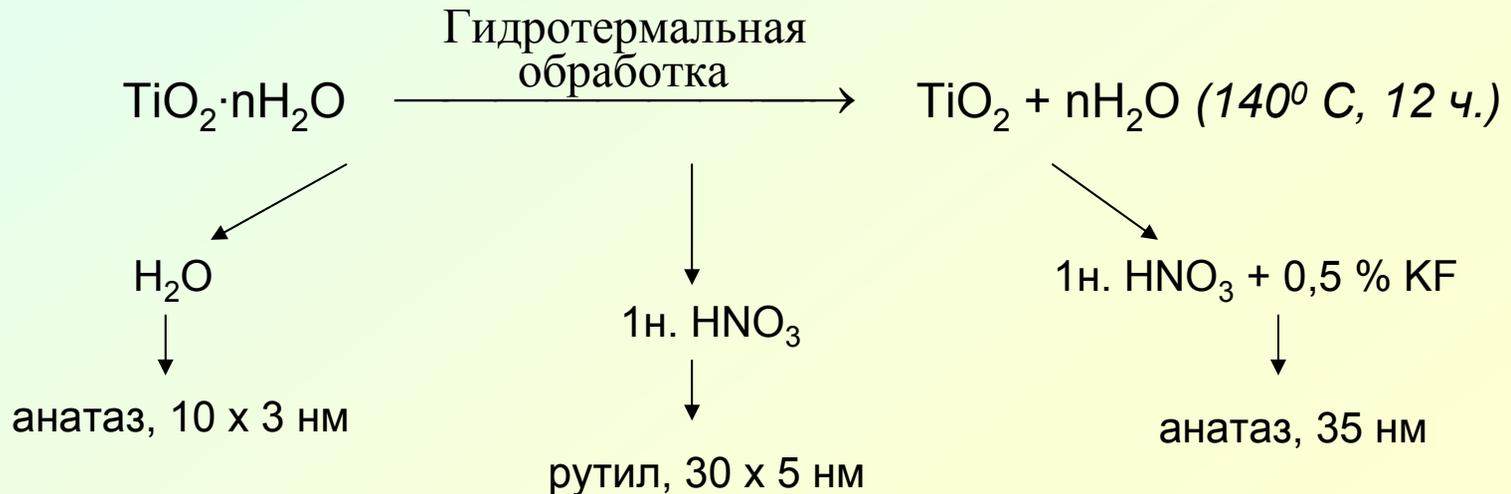
Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов

Гидроксид аммония

Сильные кислоты (HCl, HNO<sub>3</sub>, HCOOH и др.)

Соли (KF, NH<sub>4</sub>F, NaHCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и др.)

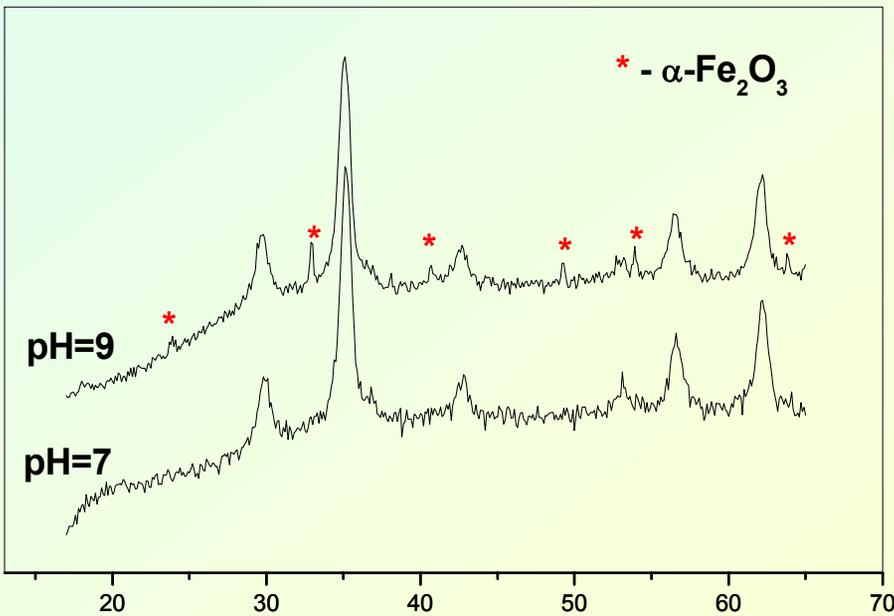
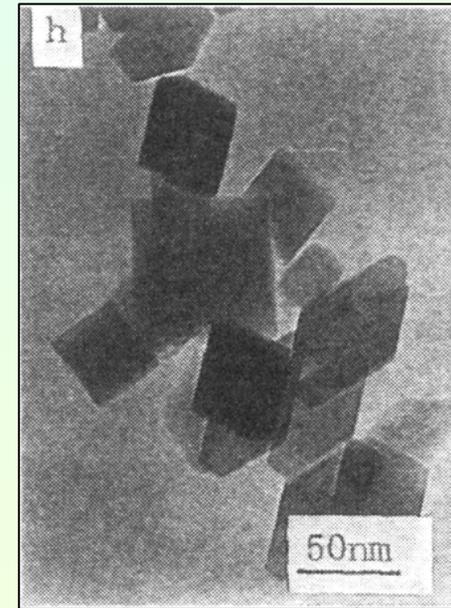
**Chen Q., Qian Y., Chen Z. и др. // Mater. Lett. (1995)**



1ч. HNO<sub>3</sub>



1ч. HNO<sub>3</sub> + 0,5 % KF



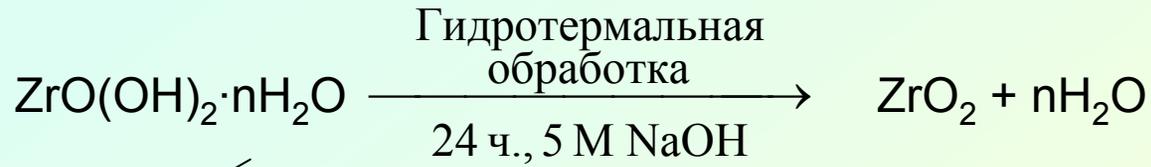
Рентгенограммы ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  
полученного при различных  
значениях pH исходной  
суспензии

Физико-химические свойства образцов, синтезированных гидротермальным методом при различных значениях кислотности исходного раствора

рН среды	Исходные вещества	Состав продукта синтеза	Температура, °С	Время, ч.	Размер кристаллитов ПЭМ, РЭМ*
рН=1,5	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	$\text{ZrO}_2$ (m)	240	6	7x20 нм
рН=7,0	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{ZrO}_2$ (t)	240	6	10-12 нм
рН=11,0	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3$	$\text{ZrO}_2$ (t)	240	6	10-12 нм
рН=13,0	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{BaZrO}_3$	240	6	4-5 *мкм
			130	6	2-3 *мкм

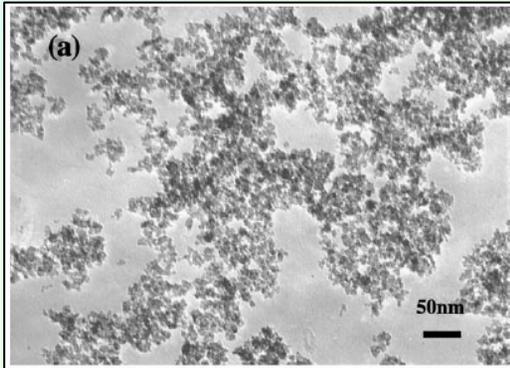
# Температура синтеза

Noh H., Seo D., Kim H., Lee J., Mater. Lett. (1999)



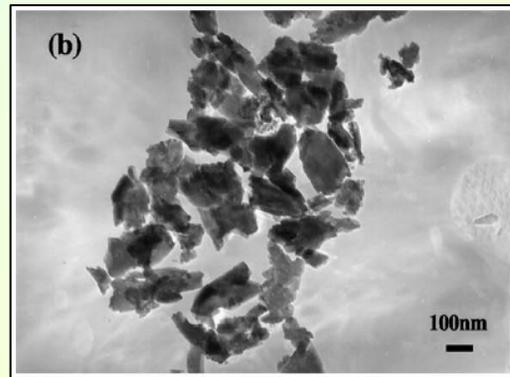
150° C

t-ZrO<sub>2</sub>, сферические  
частицы, 20-30 нм



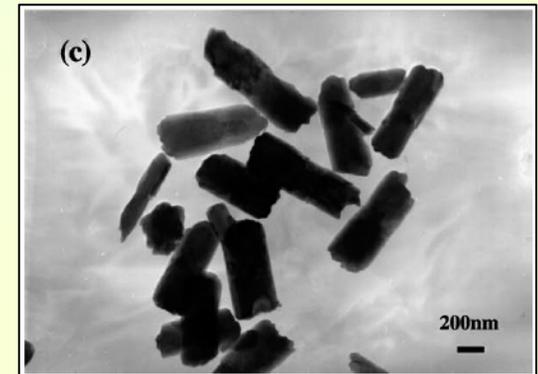
200° C

m-ZrO<sub>2</sub>,  
палочкообразные  
частицы, 200 нм



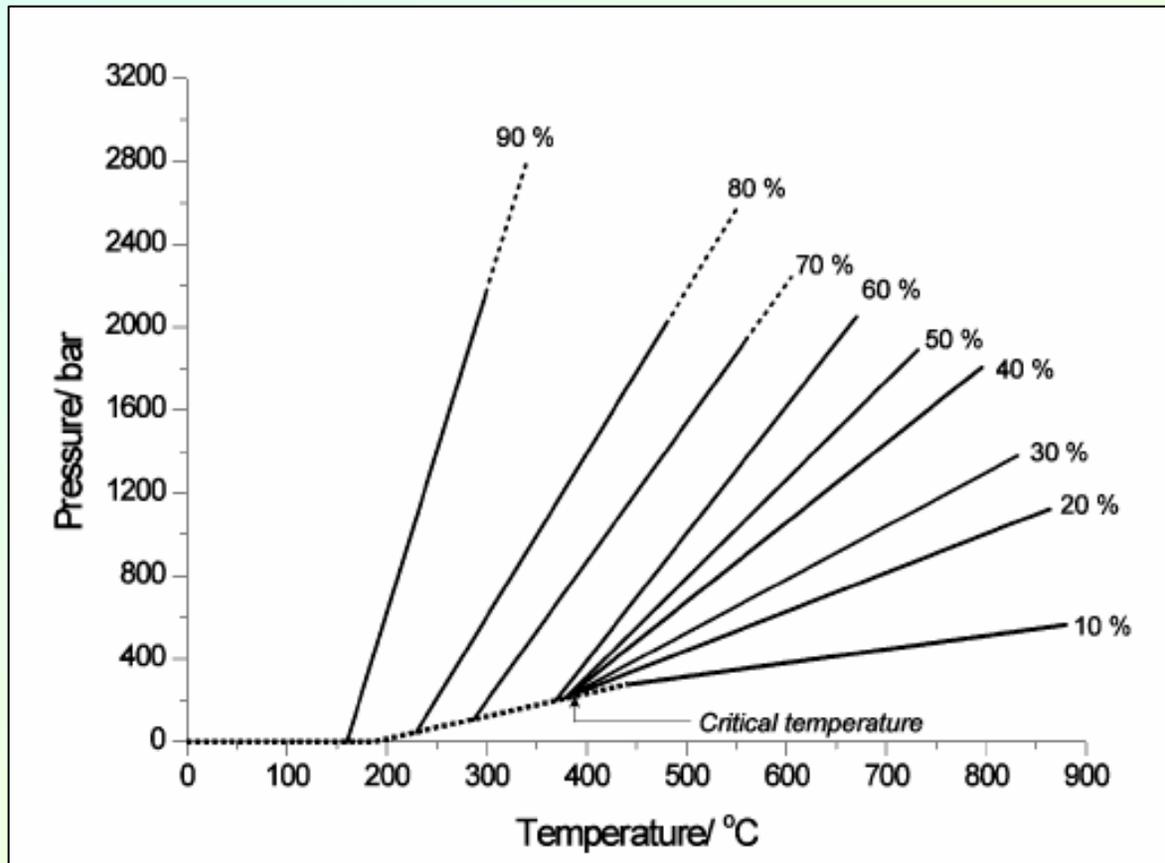
250° C

m-ZrO<sub>2</sub>,  
палочкообразные  
частицы, 500 нм



## Давление в системе

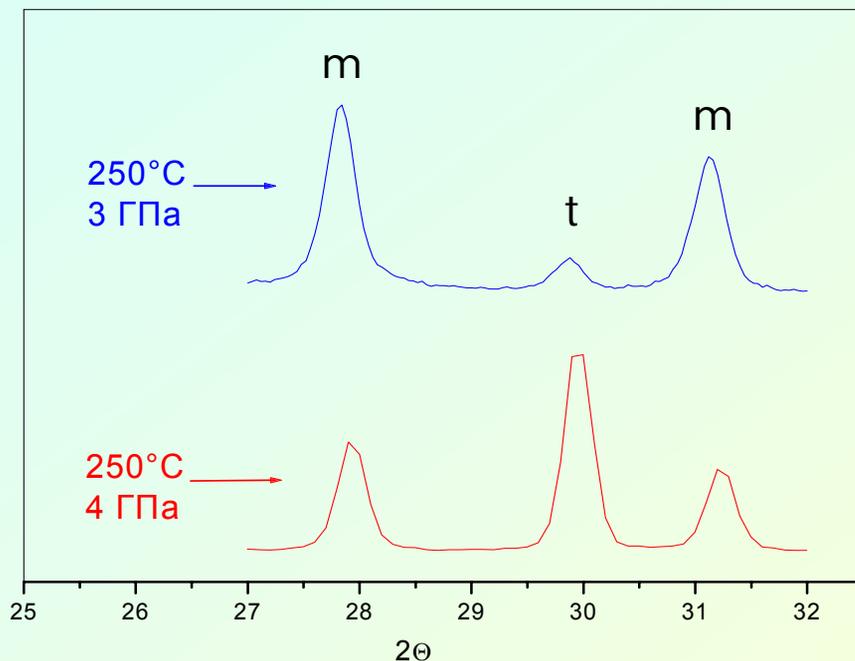
- Степень заполнения реакционной ячейки;
- Внешнее давление;



Зависимость давления в системе от степени заполнения реакционной ячейки

## Использование внешнего давления

Работа выполнена в ВНИИСИМС (г. Александров)



Рентгенограммы образцов  $ZrO_2$ , полученных гидротермальной обработкой ( $250^\circ C$ ) водного раствора  $ZrO(NO_3)_2$  при высоком твердофазном давлении

Физико-химические свойства образцов  $ZrO_2$ , синтезированных гидротермальным методом при высоком давлении

Прекурсор	Условия синтеза		Фазовый состав, %		Размер частиц, нм (РГА)
			m-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	250°C 30 мин	3 ГПа	95	5	42
		4 ГПа	60	40	60

## Продолжительность синтеза

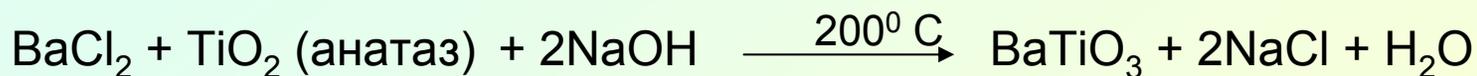
Физико-химические свойства образцов  $ZrO_2$ , синтезированных гидротермальным методом при различной продолжительности синтеза

Исходное вещество	Условия синтеза	Фазовый состав	Размер частиц (РФА), нм ( $\pm 10\%$ )		Размер частиц (ПЭМ), нм ( $\pm 10\%$ )
			m- $ZrO_2$	t- $ZrO_2$	
Аморфный гель $ZrO(OH)_2$	<b>250°C 10 мин.</b>	m – $ZrO_2$ – 40% t – $ZrO_2$ – 60%	<b>8,5</b>	<b>9,4</b>	<b>15</b>
	<b>250°C 1 час</b>	m – $ZrO_2$ – 40% t – $ZrO_2$ – 60%	<b>9,6</b>	<b>9,7</b>	<b>18</b>
	<b>250°C 6 часов</b>	m – $ZrO_2$ – 50% t – $ZrO_2$ – 50%	<b>12</b>	<b>11</b>	<b>21</b>
	<b>250°C 24 часа</b>	m – $ZrO_2$ – 65% t – $ZrO_2$ – 35%	<b>12,8</b>	<b>11,2</b>	<b>23</b>

## Методы исследования гидротермальных процессов

- Измерение проводимости
- Потенциометрические измерения
- Калориметрия
- Нейтронная дифракция

Walton R., O'Hare D. // Chem. Comm. (2000)



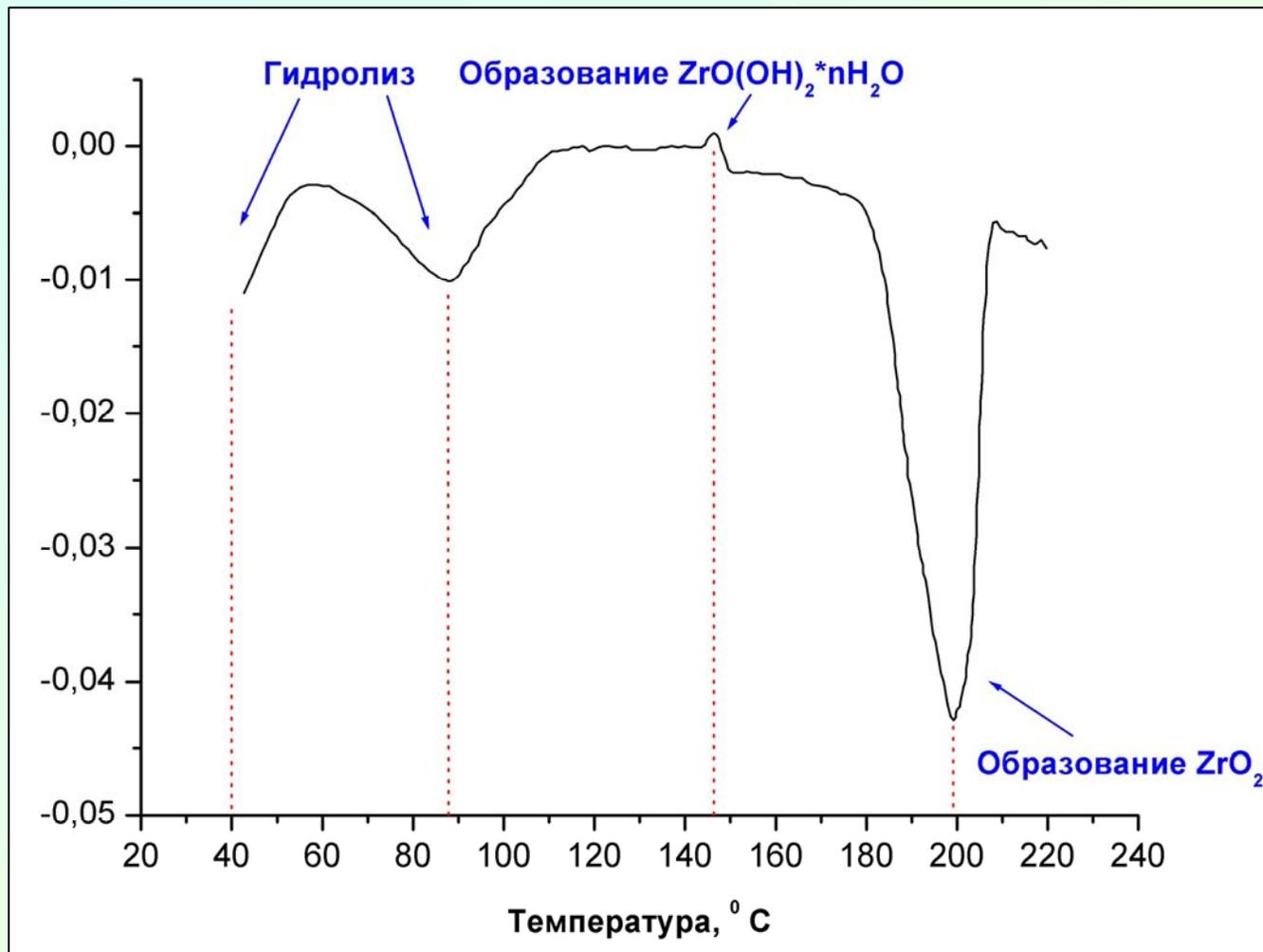
Time-resolved neutron diffraction

**Калориметрические исследования процесса  
высокотемпературного гидролиза  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$**

*Исследования проведены совместно с ГИПХ РАН*

Водный раствор  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  ( $C = 0,726$  моль/л), титановая и тефлоновая ячейки;

Режим линейного нагрева:  $20-220^\circ \text{C}$ , скорость нагрева:  $0,5$  град/мин.



Результаты калориметрического исследования процесса гидролиза в 0,726М водном растворе  $ZrO(NO_3)_2$  в режиме линейного нагрева (титановая ячейка)

## Содержание доклада

### I) Метод гидротермального синтеза

- Основы метода, краткая история развития;
- Влияние параметров гидротермального синтеза на свойства получаемых продуктов

### II) Метод гидротермального синтеза с одновременным ультразвуковым воздействием

- Особенности ультразвукового воздействия на водные растворы, кавитация
- Результаты экспериментов, проведенных с использованием данного метода

## Гидротермальный синтез с одновременным ультразвуковым воздействием

Ультразвук: частота > 20 кГц

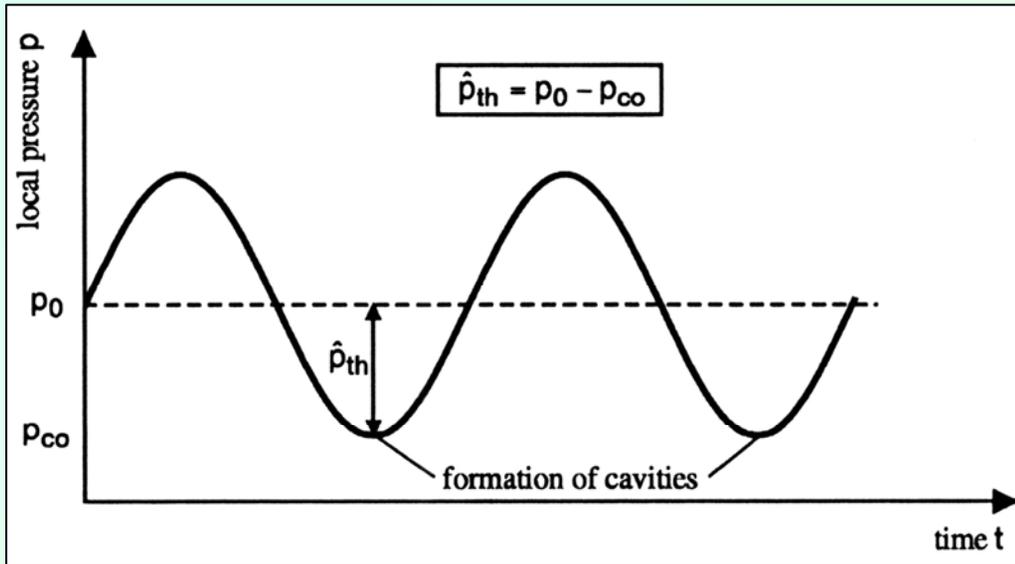


Схема изменения локального давления в жидкой среде при распространении акустических колебаний

$P_0$  – гидростатическое давление

$P_{co}$  – «критическое» давление

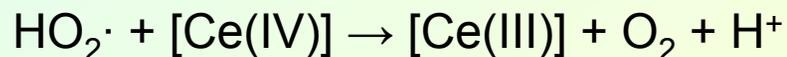
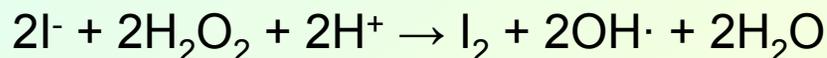
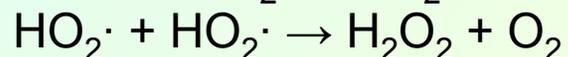
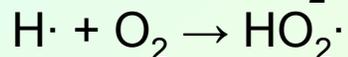
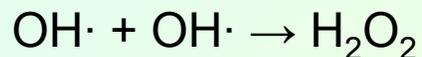
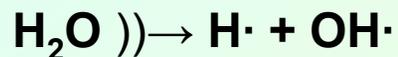
Кавитация – образование паро-газовых микропузырьков в жидкости;

Основные факторы, влияющие на интенсивность и порог начала кавитации:

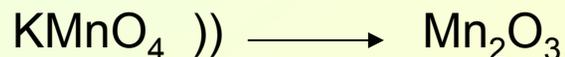
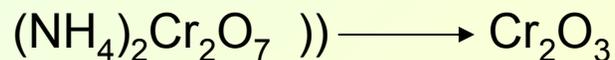
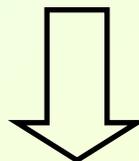
- Мощность и частота ультразвука ( $\sim 10-50$  Вт/см<sup>3</sup>, 20-500 кГц);
- Физические свойства растворителя (поверх. натяжение и вязкость);
- Наличие растворенных газов и неоднородностей в системе;
- Температура;
- Внешнее давление (1-5 атм.);

## Сонохимия водных растворов

I) Протекание окислительно-восстановительных реакций;

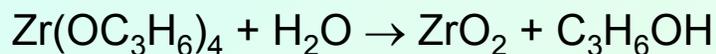
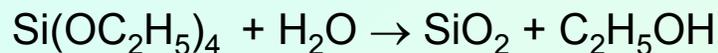


Синтез халькогенидов металлов (оксидов, сульфидов, селенидов)

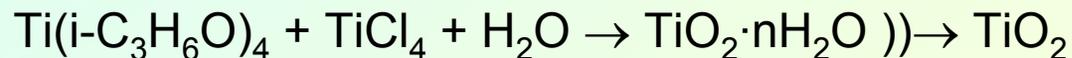


## II) Процессы гидролиза и кристаллизации аморфных фаз;

а) Формирование «соногелей»  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$



б) Увеличение скорости процессов кристаллизации



$T = 80^\circ \text{C}, t = 3 \text{ ч.}$

без ультразвука

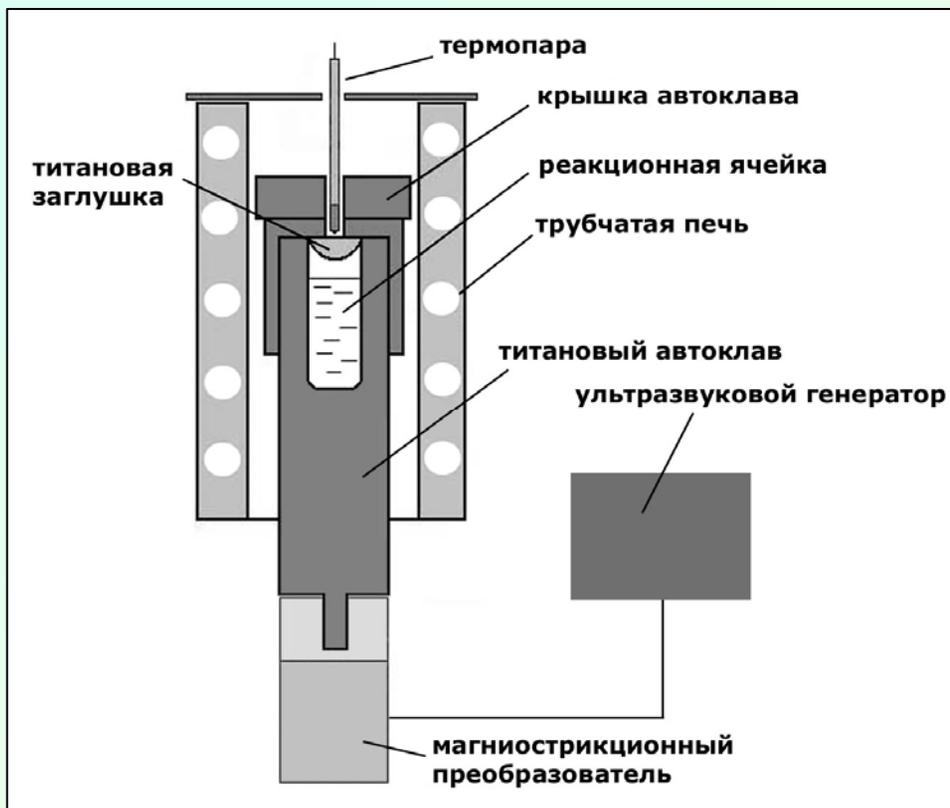
аморфный  
продукт

с ультразвуком

кристаллический продукт  
(рутил + анатаз)

**Цель работы** - изучение влияния ультразвукового воздействия на гидротермальный синтез нанодисперсных порошков простых и сложных оксидов

### Экспериментальная установка



Частота ультразвука: 21,5 кГц

Мощность ультразвука в ячейке:  $\sim 10 \text{ Вт/см}^3$

### Измерение интенсивности кавитации в гидротермальных условиях

Интенсивность кавитации при 250° С составляет 60 %  
от интенсивности кавитации при 20° С

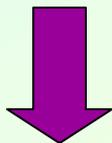
# Гидротермально-ультразвуковая обработка водного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Условия экспериментов:

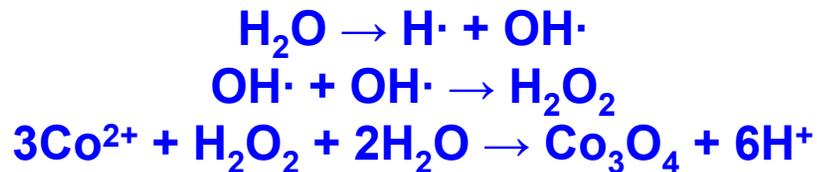
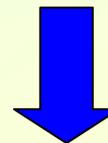
0,6M водный раствор  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $T = 250^\circ \text{C}$ ,  $t = 3 \text{ ч}$ .

Выход конечного продукта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при гидротермально-ультразвуковой обработке на порядок превышает выход при обычной гидротермальной обработке

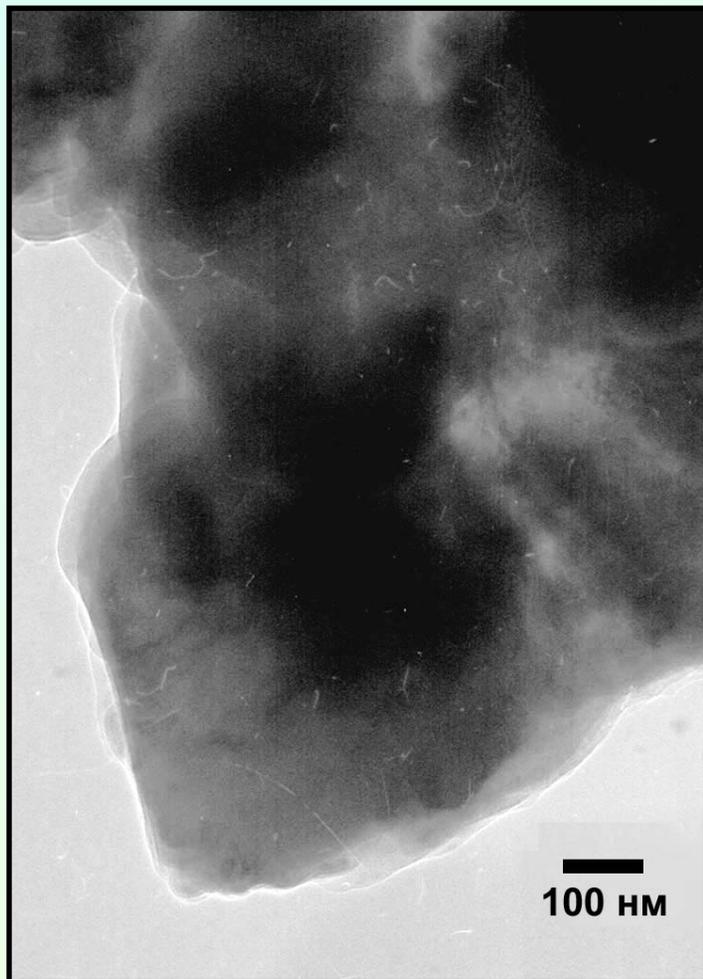
Гидротермальная обработка



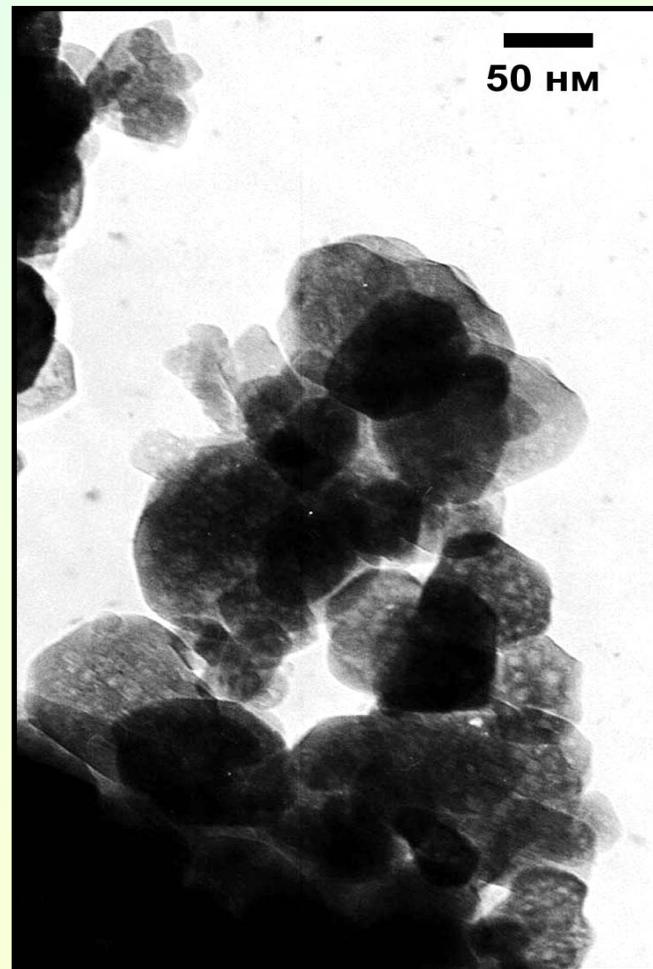
Гидротермально-ультразвуковая обработка



## Гидротермальный метод



## Гидротермально-ультразвуковой метод



# Гидротермально-ультразвуковая обработка аморфного $\text{Co}(\text{OH})_2$

## Схема эксперимента:

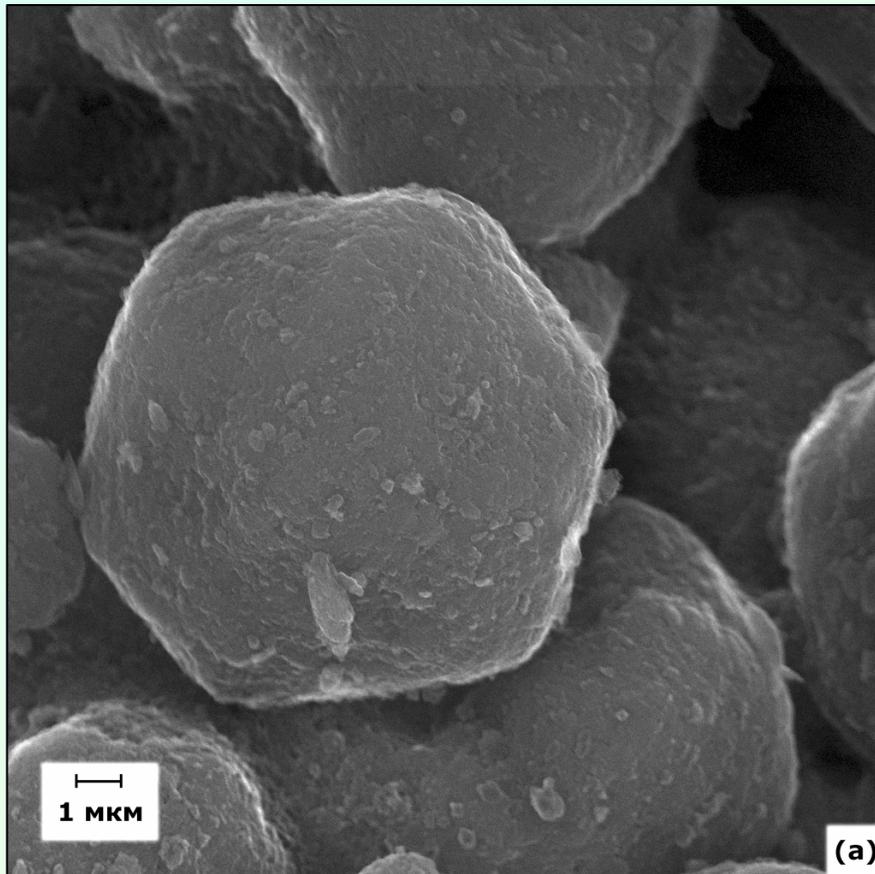


↓  
Гидротермальная и  
гидротермально-ультразвуковая обработка  
при  $T = 250^\circ \text{C}$ ,  $t = 3 \text{ ч.}$

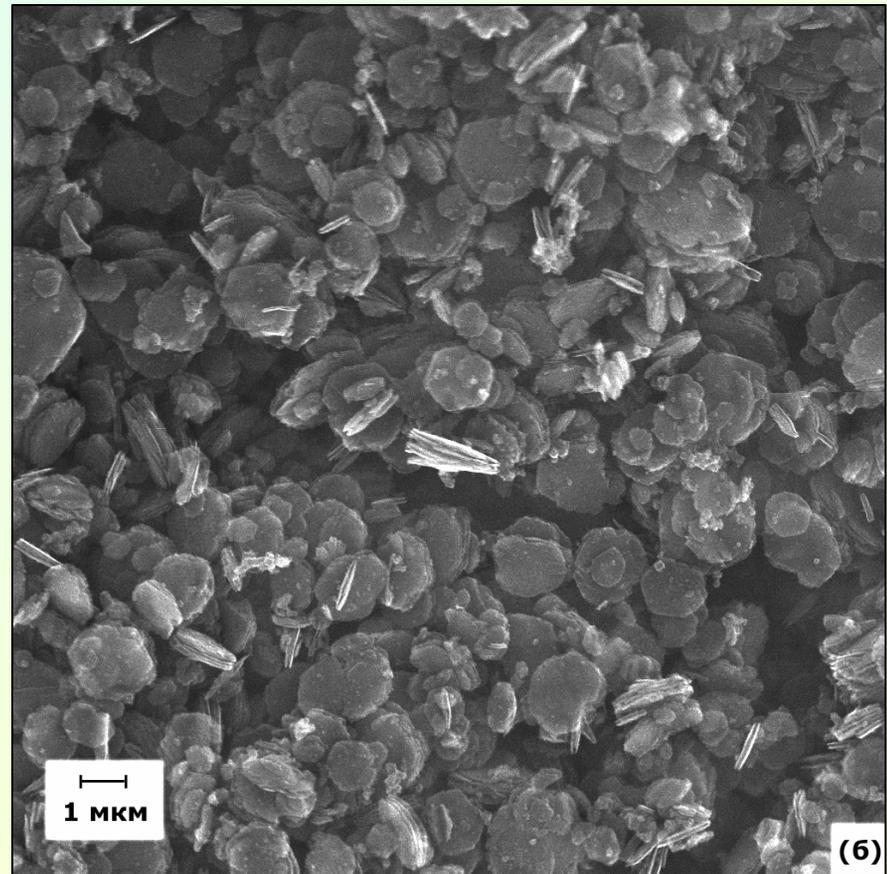
Физико-химические характеристики образцов, полученных гидротермальной и гидротермально-ультразвуковой обработкой  $\text{Co}(\text{OH})_2$

Условия синтеза		Фазовый состав	Средний размер частиц (РЭМ, ПЭМ)	Величина удельной поверхности $S$ , $\text{м}^2/\text{г}$ ( $\pm 5 \%$ )
ГТ-УЗ	$250^\circ \text{C}$ , 3 ч.	80% $\text{Co}(\text{OH})_2$ 20% $\text{Co}_3\text{O}_4$	1.7 мкм ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ) 0.2 мкм ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )	 8.7
ГТ	$250^\circ \text{C}$ , 3 ч.	100% $\text{Co}(\text{OH})_2$	13 мкм	 2.2

## Гидротермальный метод

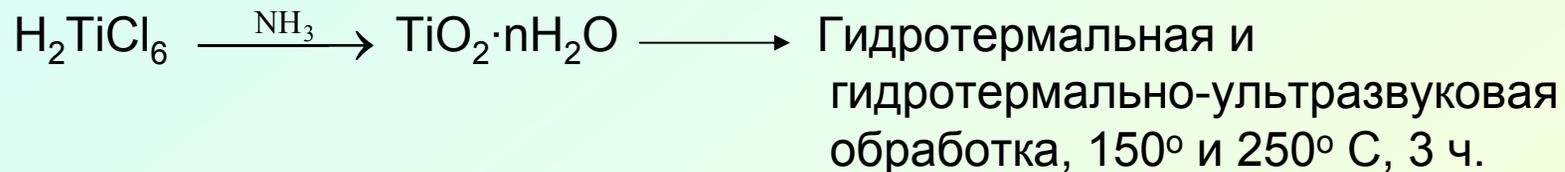


## Гидротермально-ультразвуковой метод

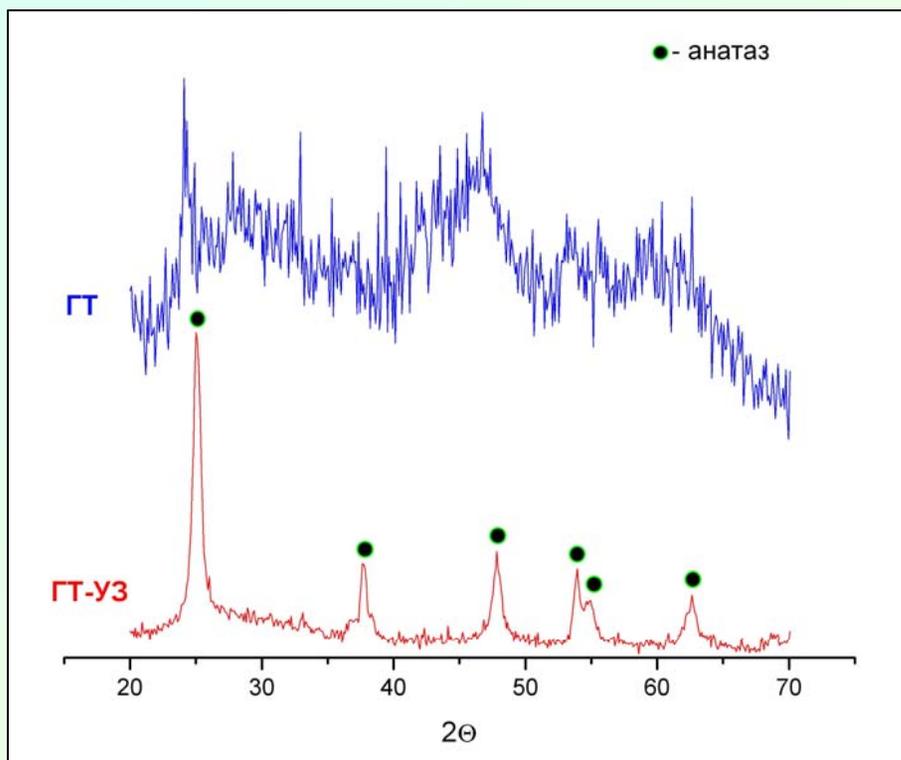


# Гидротермально-ультразвуковая обработка аморфного геля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

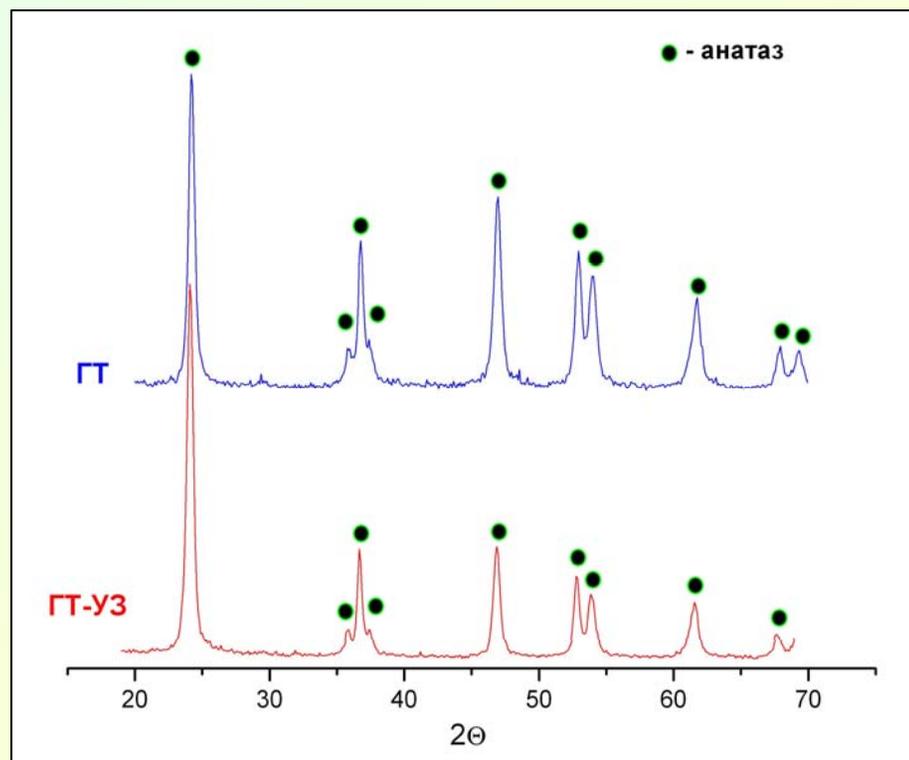
## Схема эксперимента



150° C

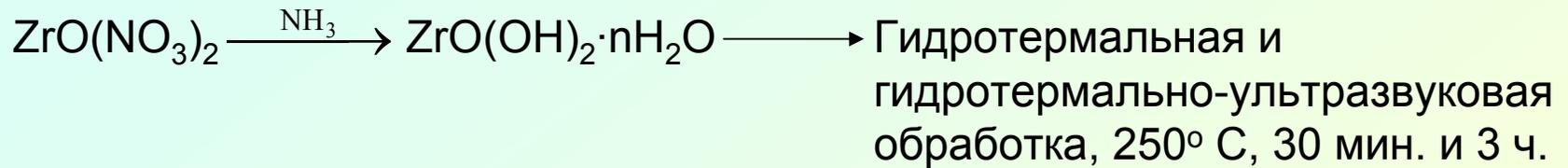


250° C



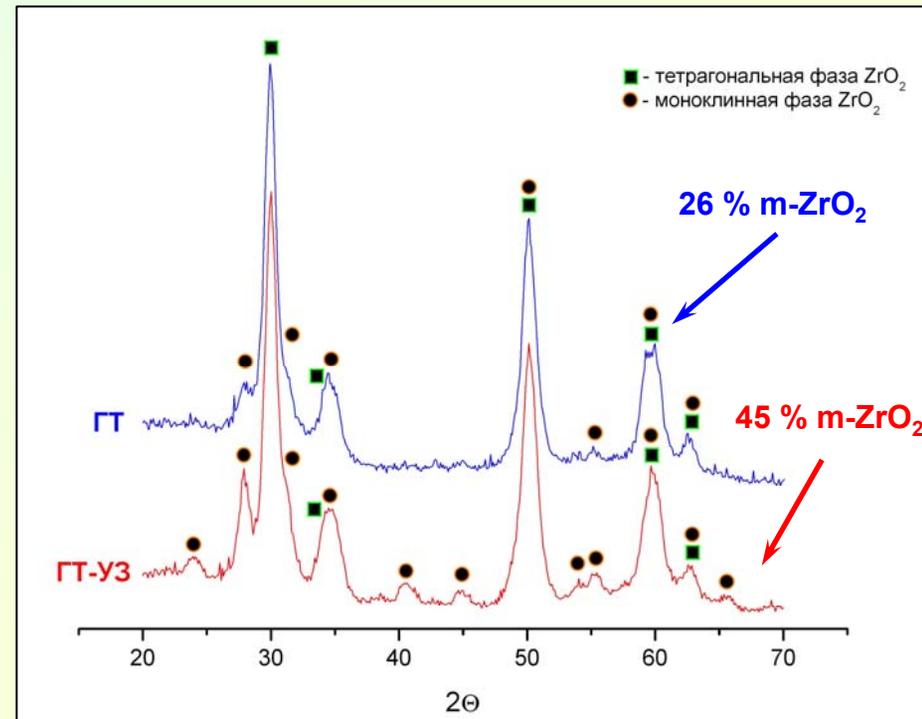
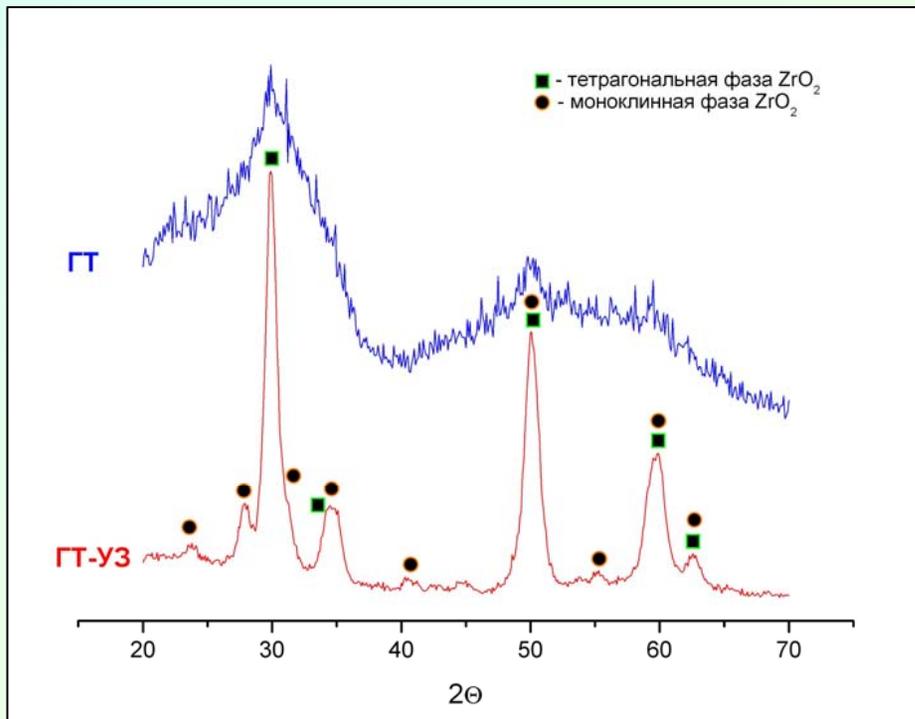
# Гидротермально-ультразвуковая обработка аморфного геля $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$

## Схема эксперимента



30 мин.

3 ч.



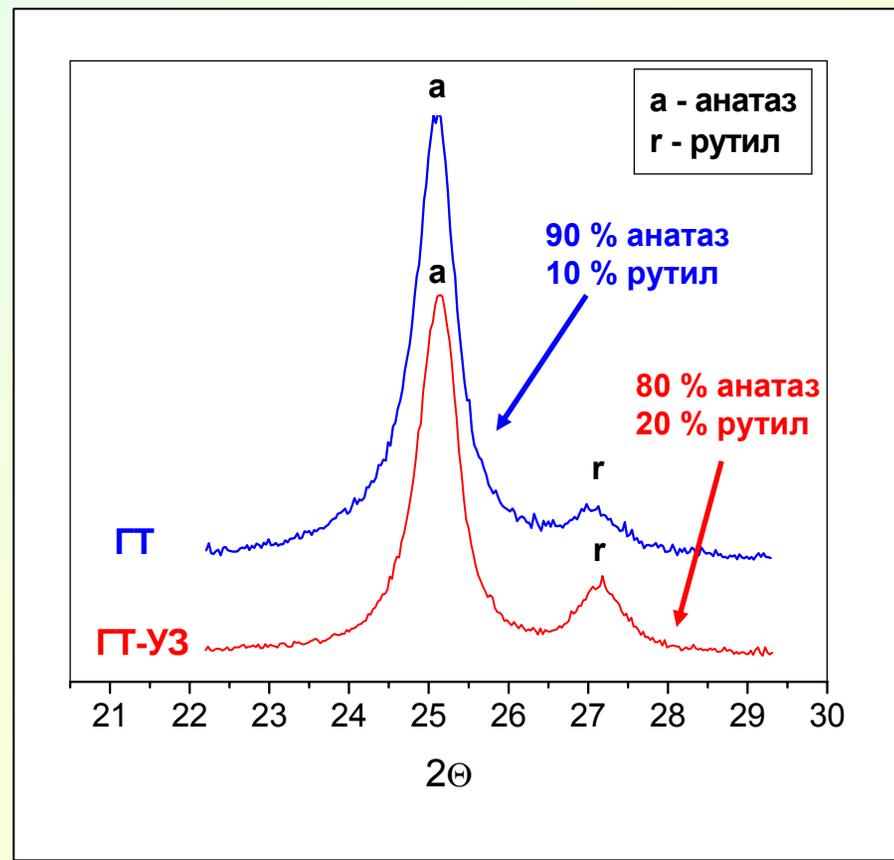
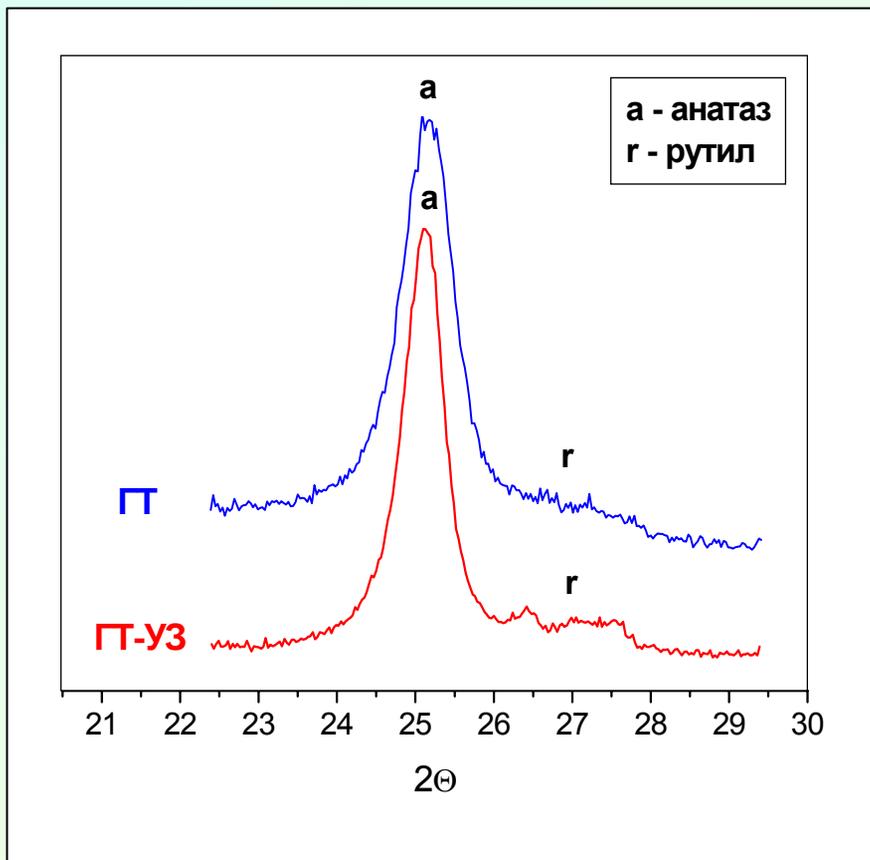
# Гидротермально-ультразвуковая обработка 0,3М раствора $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

## Условия экспериментов

$T = 250^\circ \text{C}$ ,  $t = 1 \text{ ч. и } 3 \text{ ч.}$

10 мин.

3 ч.



## Выводы

- Ультразвуковое воздействие позволяет проводить окислительно-восстановительные реакции в гидротермальных условиях без применения дополнительных реагентов
- Ультразвуковое воздействие позволяет контролировать фазовый состав и размер частиц оксидных порошков, формирующихся в гидротермальных условиях
- Ультразвуковое воздействие позволяет значительно сократить продолжительность гидротермальной кристаллизации аморфных фаз