

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°C .

История развития

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



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



Начало 80^х 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° С)



получение метастабильных соединений (Te_2I) и метастабильных фаз ($t-ZrO_2$)

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

Вещества и материалы, получаемые гидротермальным методом

Монокристаллы
(кварц, берлинит, кальцит,
гидроксоапатит)

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

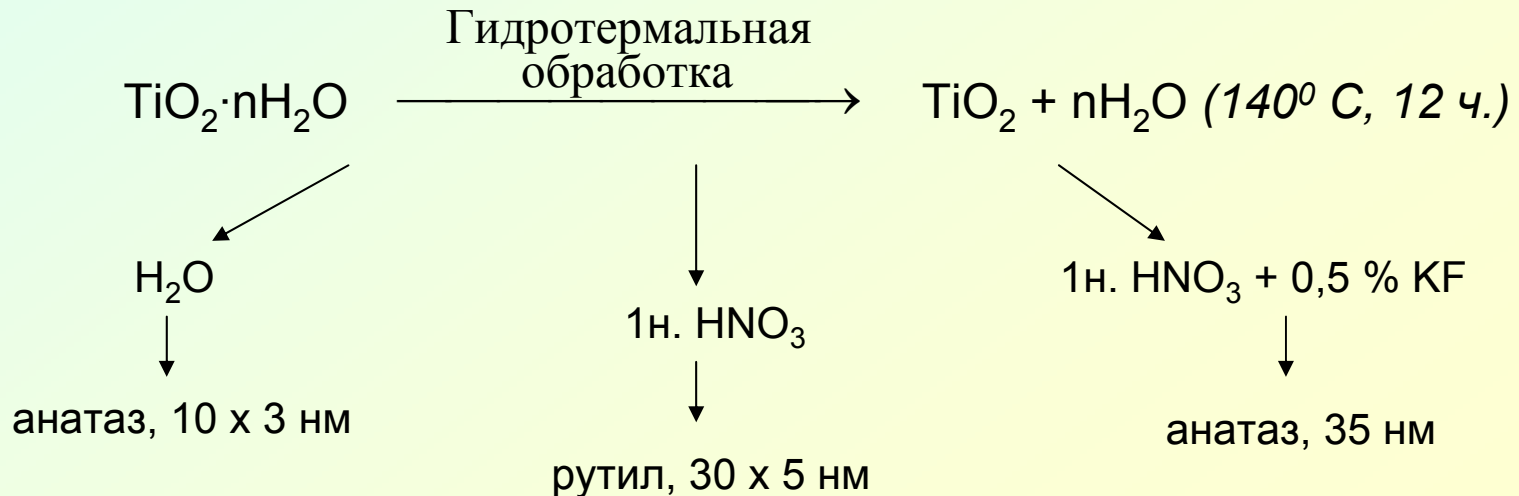
Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов

Гидроксид аммония

Сильные кислоты (HCl, HNO₃, HCOOH и др.)

Соли (KF, NH₄F, NaHCO₃, K₂CO₃ и др.)

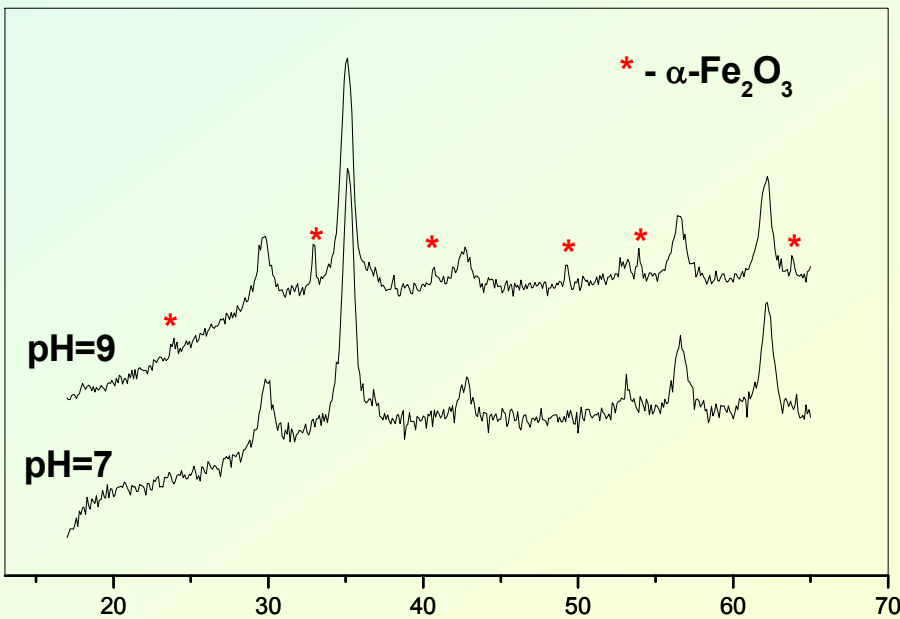
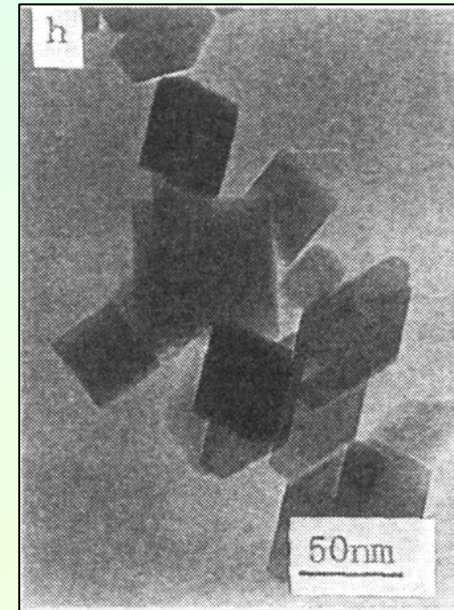
Chen Q., Qian Y., Chen Z. и др. // Mater. Lett. (1995)



1ч. HNO₃



1ч. HNO₃ + 0,5 % KF



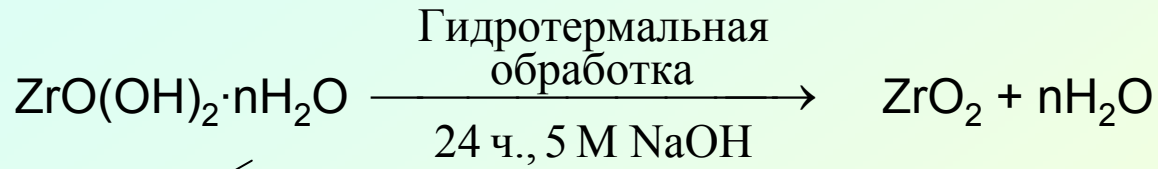
Рентгенограммы ZnFe₂O₄,
полученного при различных
значениях pH исходной
суспензии

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	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	ZrO_2 (m)	240	6	7x20 нм
рН=7,0	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	ZrO_2 (t)	240	6	10-12 нм
рН=11,0	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3$	ZrO_2 (t)	240	6	10-12 нм
рН=13,0	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$	BaZrO_3	240	6	4-5 *мкм
			130	6	2-3 *мкм

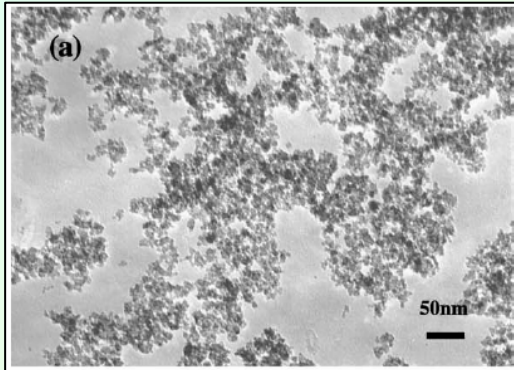
Температура синтеза

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



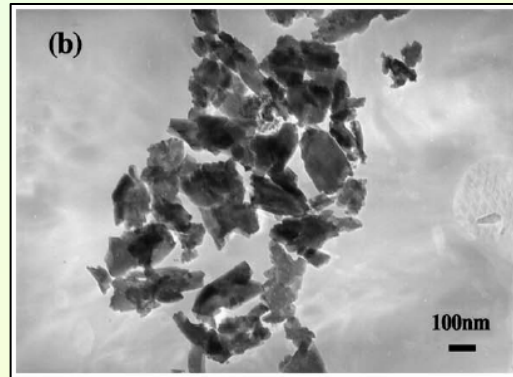
150° C

t-ZrO₂, сферические
частицы, 20-30 нм



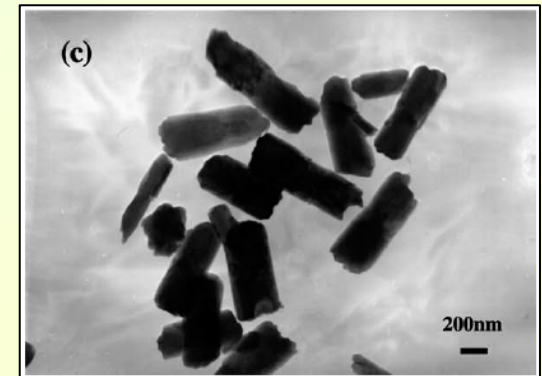
200° C

m-ZrO₂,
палочкообразные
частицы, 200 нм



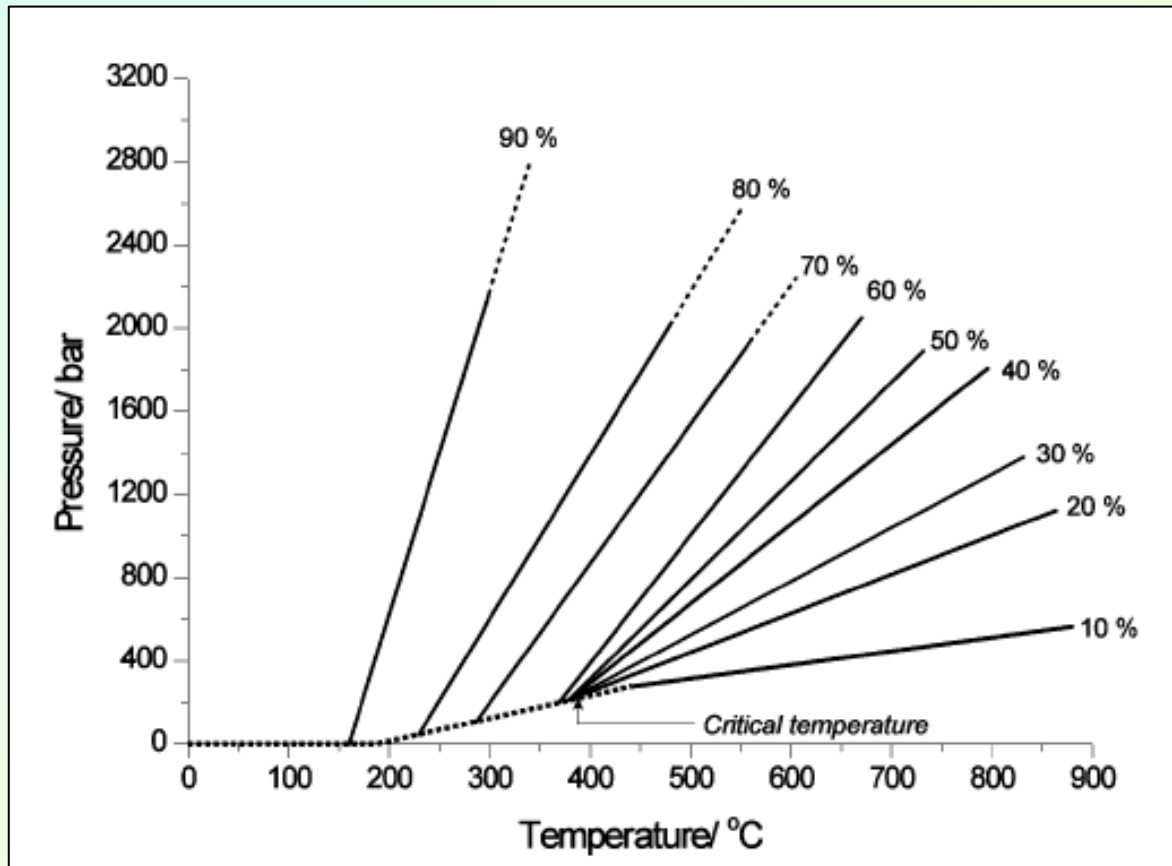
250° C

m-ZrO₂,
палочкообразные
частицы, 500 нм



Давление в системе

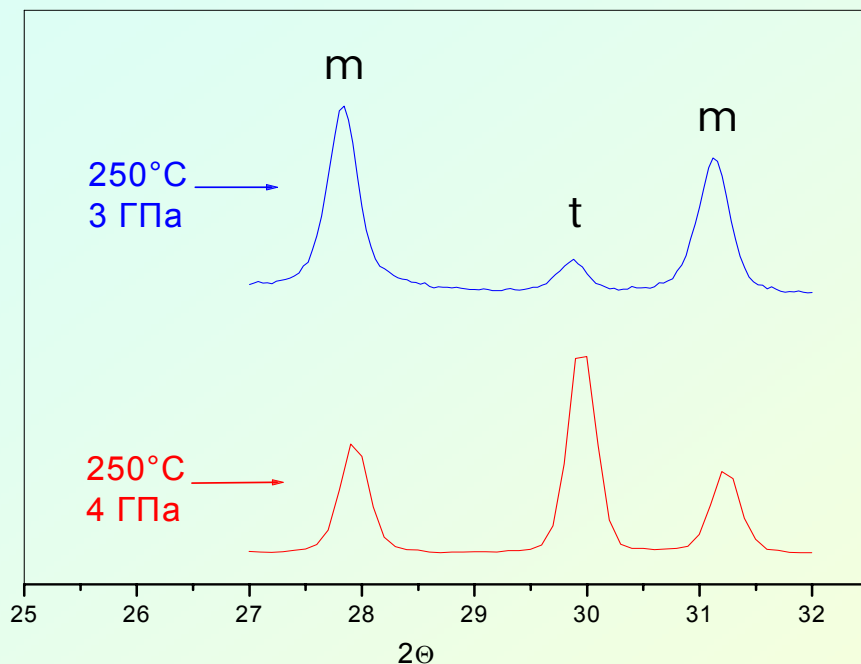
- Степень заполнения реакционной ячейки;
- Внешнее давление;



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 ₂	t-ZrO ₂	
ZrO(NO ₃) ₂	250°C 30 мин	3 ГПа	95	5	42
		4 ГПа	60	40	60

Продолжительность синтеза

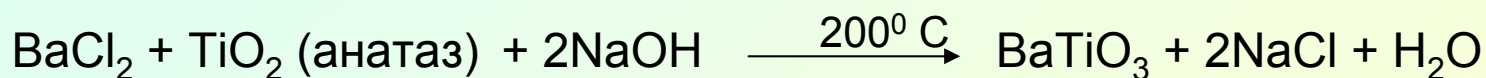
Физико-химические свойства образцов ZrO_2 , синтезированных гидротермальным методом при различной продолжительности синтеза

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	250°C 10 мин.	m – ZrO ₂ – 40% t – ZrO ₂ – 60%	8,5	9,4	15
	250°C 1 час	m – ZrO ₂ – 40% t – ZrO ₂ – 60%	9,6	9,7	18
	250°C 6 часов	m – ZrO ₂ – 50% t – ZrO ₂ – 50%	12	11	21
	250°C 24 часа	m – ZrO ₂ – 65% t – ZrO ₂ – 35%	12,8	11,2	23

Методы исследования гидротермальных процессов

- Измерение проводимости
- Потенциометрические измерения
- Калориметрия
- Нейтронная дифракция

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



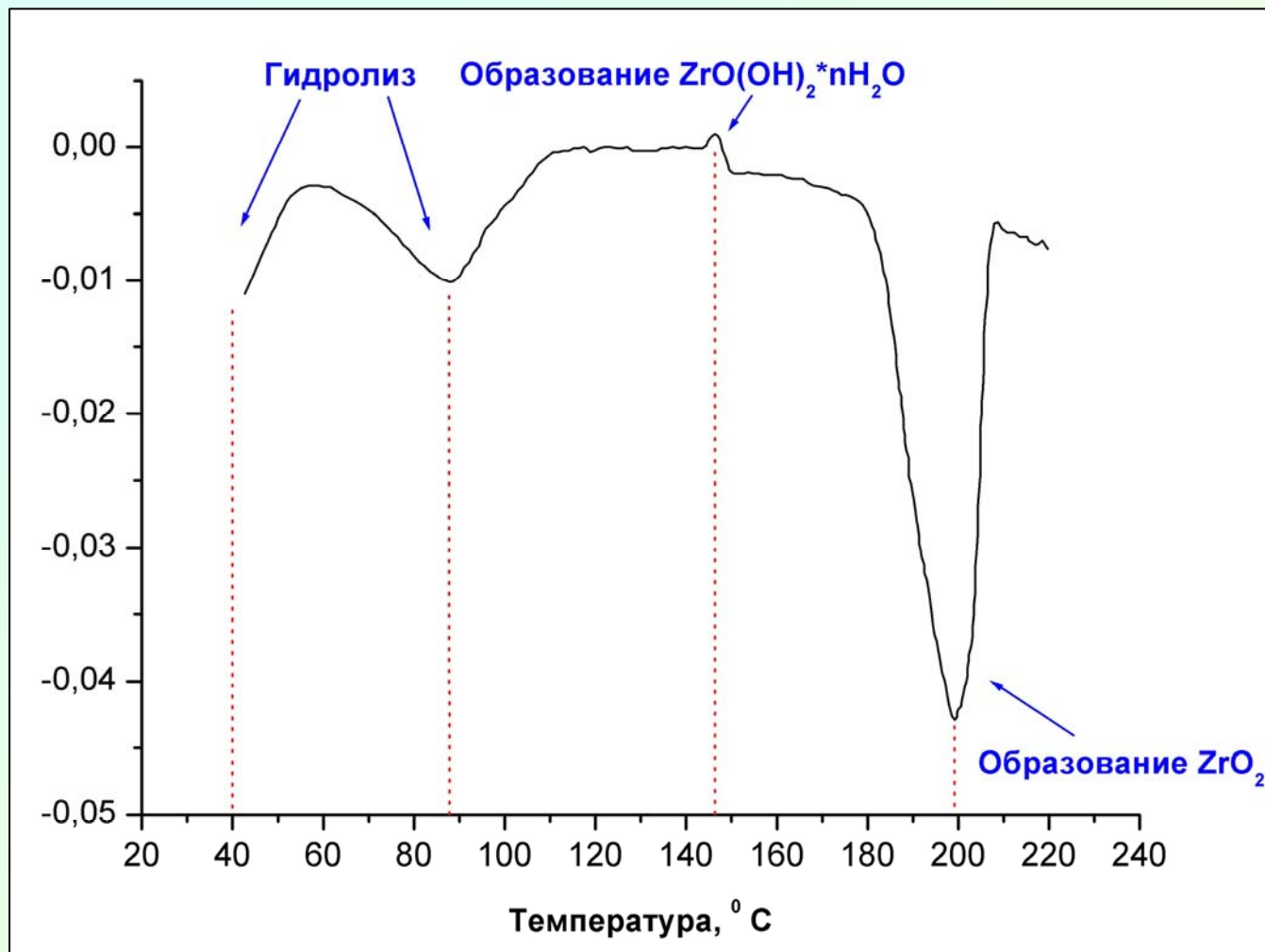
Time-resolved neutron diffraction

**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

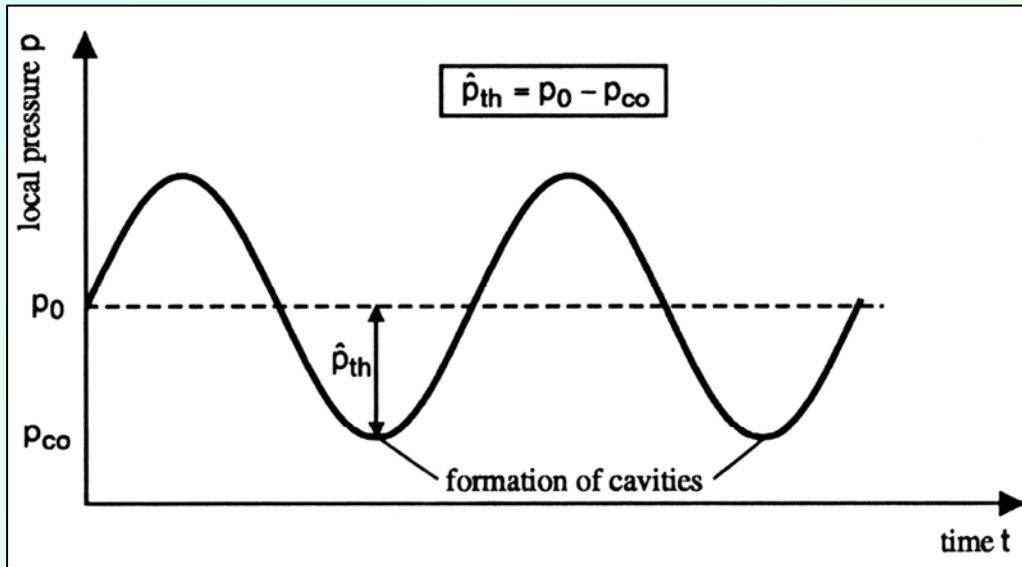


Схема изменения локального давления в жидкой среде при распространении акустических колебаний

p_0 — гидростатическое давление

p_{co} — «критическое» давление

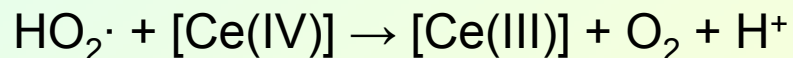
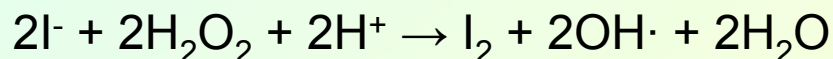
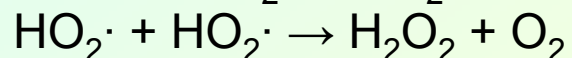
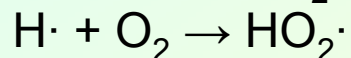
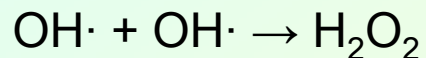
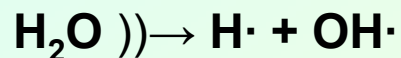
Кавитация — образование паро-газовых микропузырьков в жидкости;

Основные факторы, влияющие на интенсивность и порог начала кавитации:

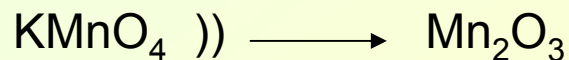
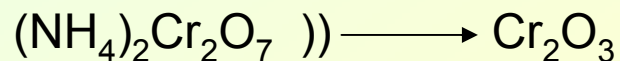
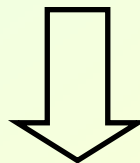
- Мощность и частота ультразвука ($\sim 10-50$ Вт/см³, 20-500 кГц);
- Физические свойства растворителя (поверх. натяжение и вязкость);
- Наличие растворенных газов и неоднородностей в системе;
- Температура;
- Внешнее давление (1-5 атм.);

Сонохимия водных растворов

I) Протекание окислительно-восстановительных реакций;

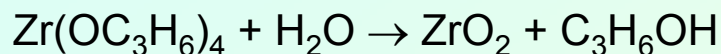
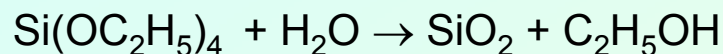


Синтез халькогенидов металлов (оксидов, сульфидов, селенидов)

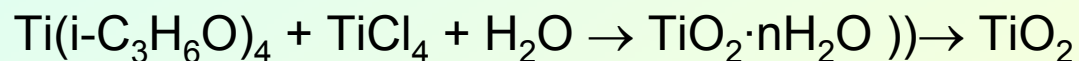


II) Процессы гидролиза и кристаллизации аморфных фаз;

а) Формирование «соногелей» SiO_2 и ZrO_2



б) Увеличение скорости процессов кристаллизации



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

без ультразвука

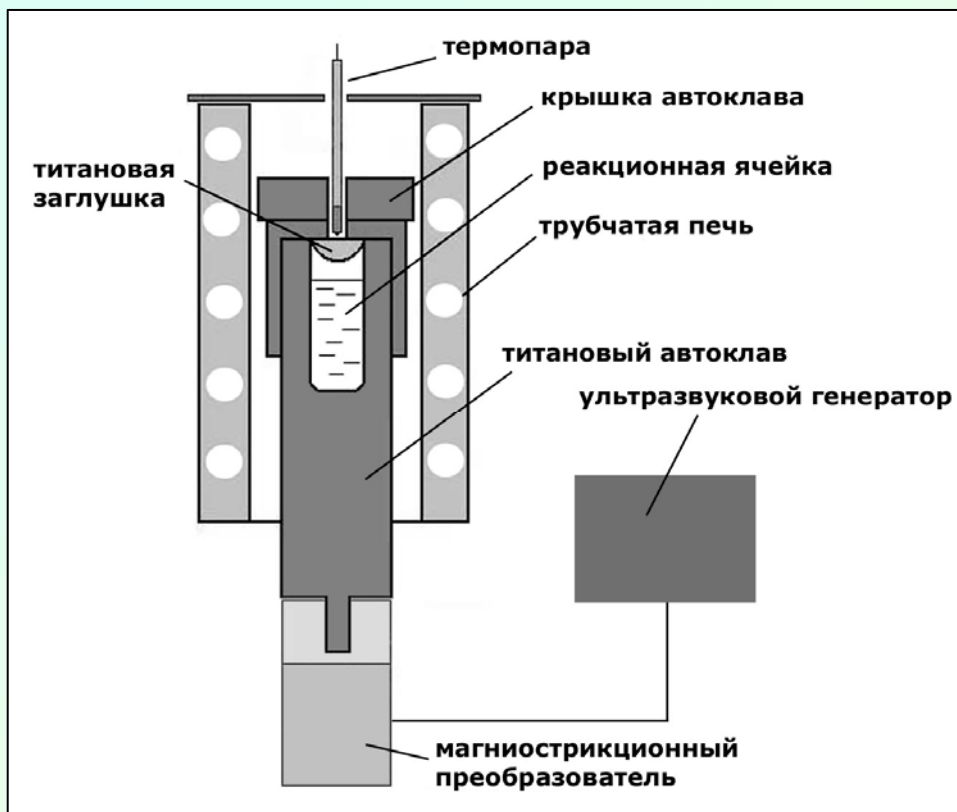
с ультразвуком

аморфный
продукт

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

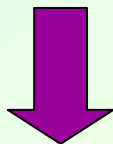
Гидротермально-ультразвуковая обработка водного раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Условия экспериментов:

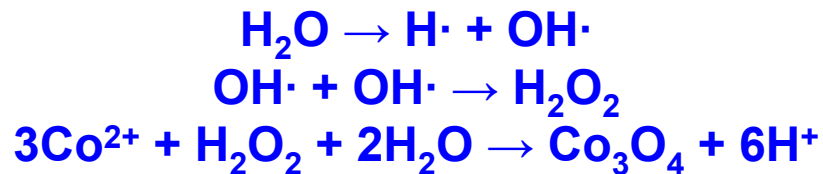
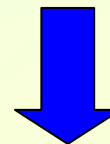
0,6M водный раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $T = 250^\circ \text{C}$, $t = 3 \text{ ч}$.

Выход конечного продукта Co_3O_4 при гидротермально-ультразвуковой обработке на порядок превышает выход при обычной гидротермальной обработке

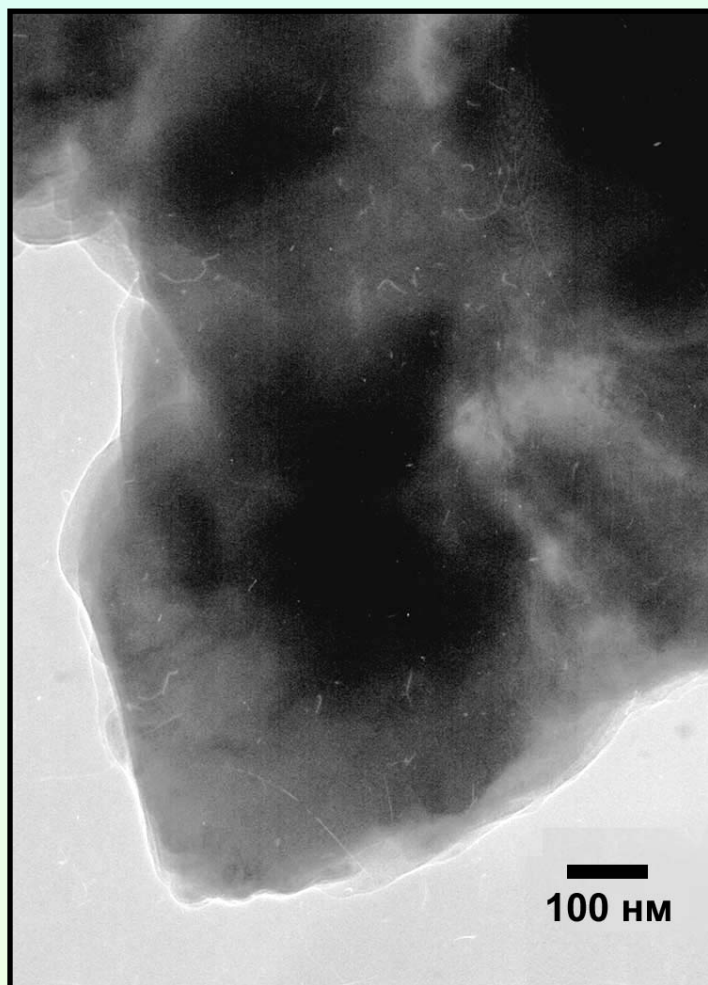
Гидротермальная обработка



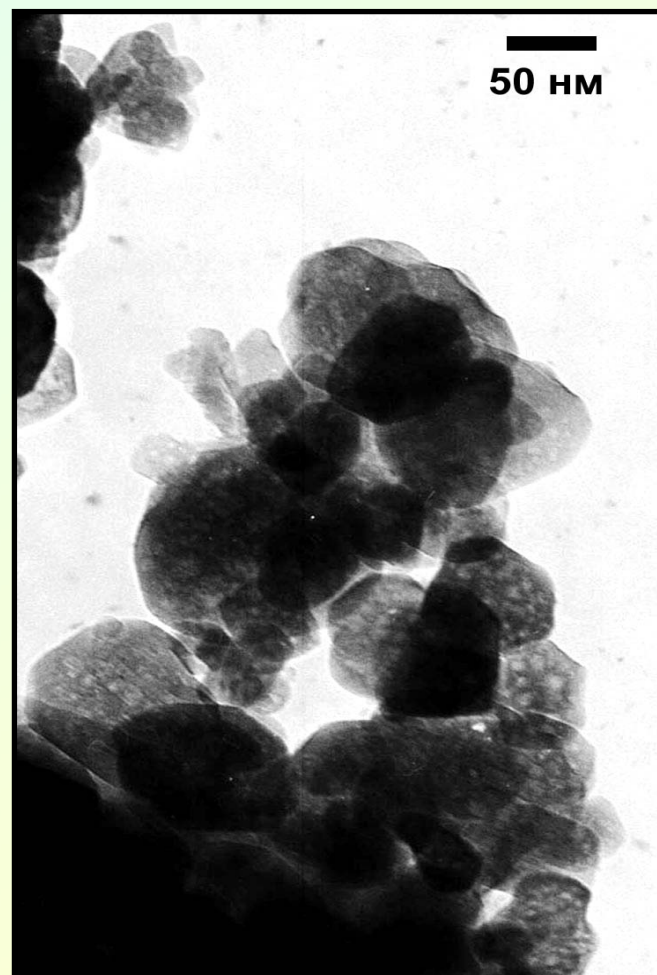
Гидротермально-
ультразвуковая обработка



Гидротермальный метод

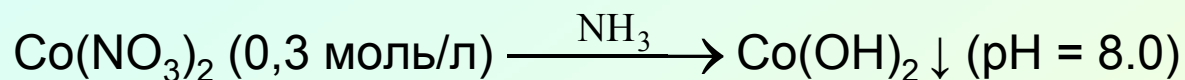


Гидротермально-ультразвуковой метод



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

Схема эксперимента:

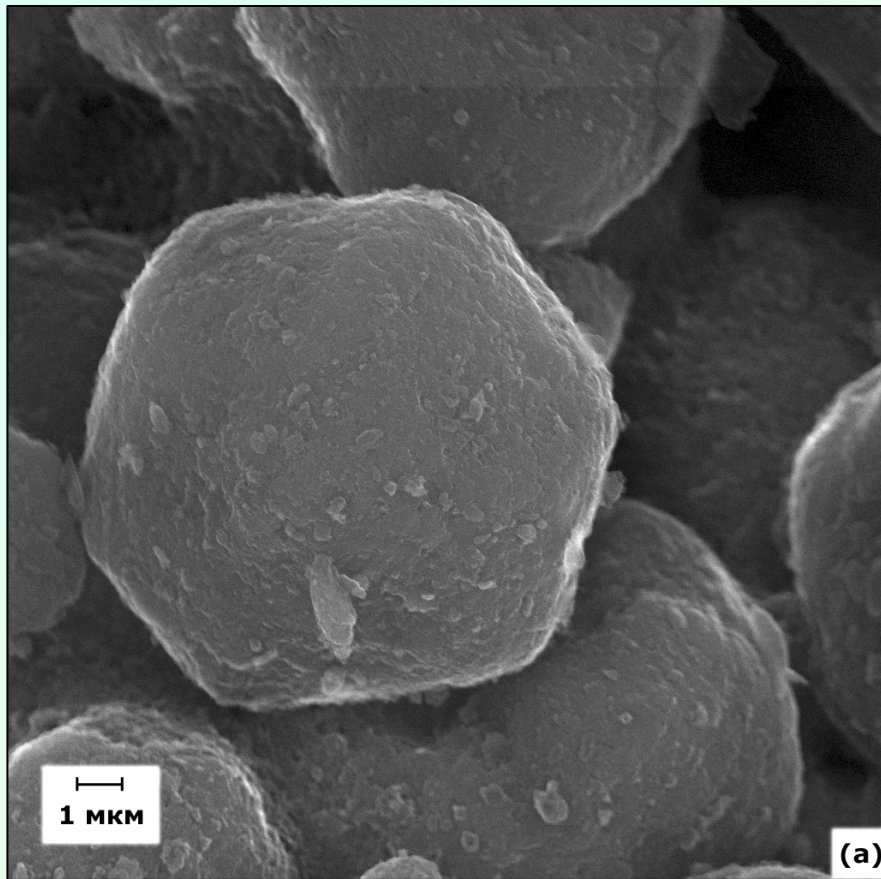


↓
Гидротермальная и
гидротермально-ультразвуковая обработка
при $T = 250^\circ \text{C}$, $t = 3 \text{ ч}$.

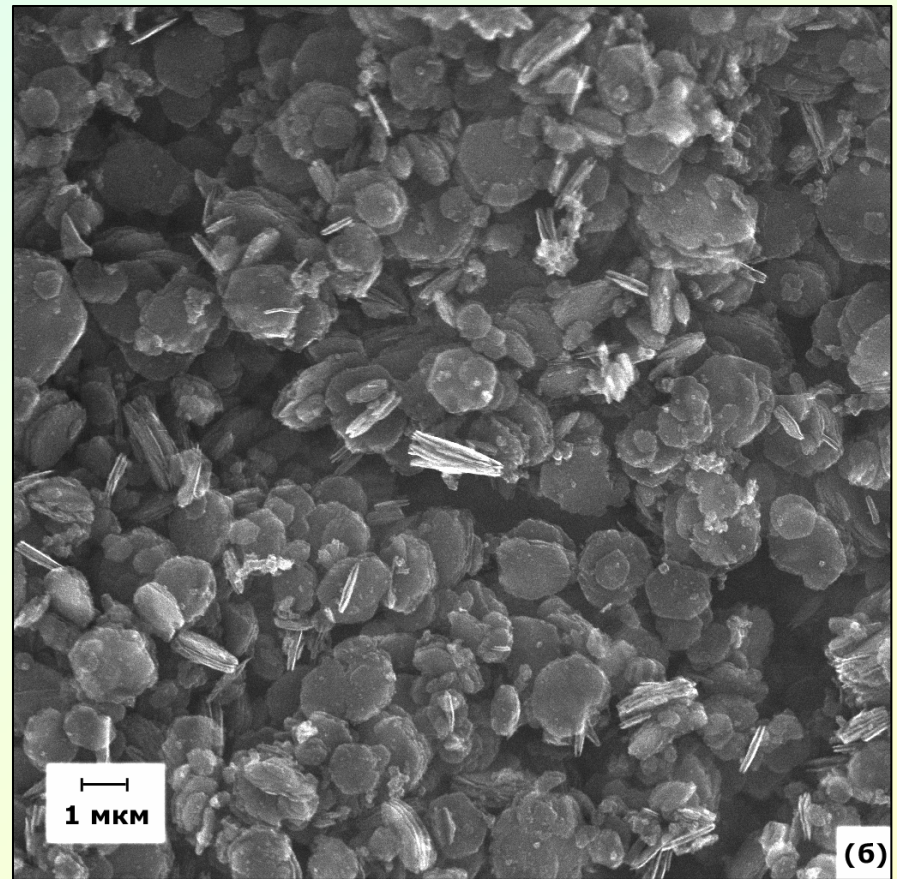
Физико-химические характеристики образцов, полученных гидротермальной и гидротермально-ультразвуковой обработкой $\text{Co}(\text{OH})_2$

Условия синтеза		Фазовый состав	Средний размер частиц (РЭМ, ПЭМ)	Величина удельной поверхности S , $\text{м}^2/\text{г}$ ($\pm 5 \%$)
ГТ-УЗ	250°C , 3 ч.	80% $\text{Co}(\text{OH})_2$ 20% Co_3O_4	1.7 мкм ($\text{Co}(\text{OH})_2$) 0.2 мкм (Co_3O_4)	 8.7
ГТ	250°C , 3 ч.	100% $\text{Co}(\text{OH})_2$	13 мкм	 2.2

Гидротермальный метод

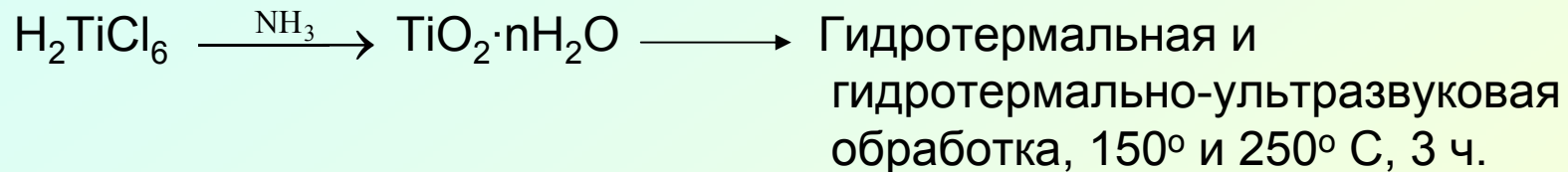


Гидротермально-ультразвуковой метод

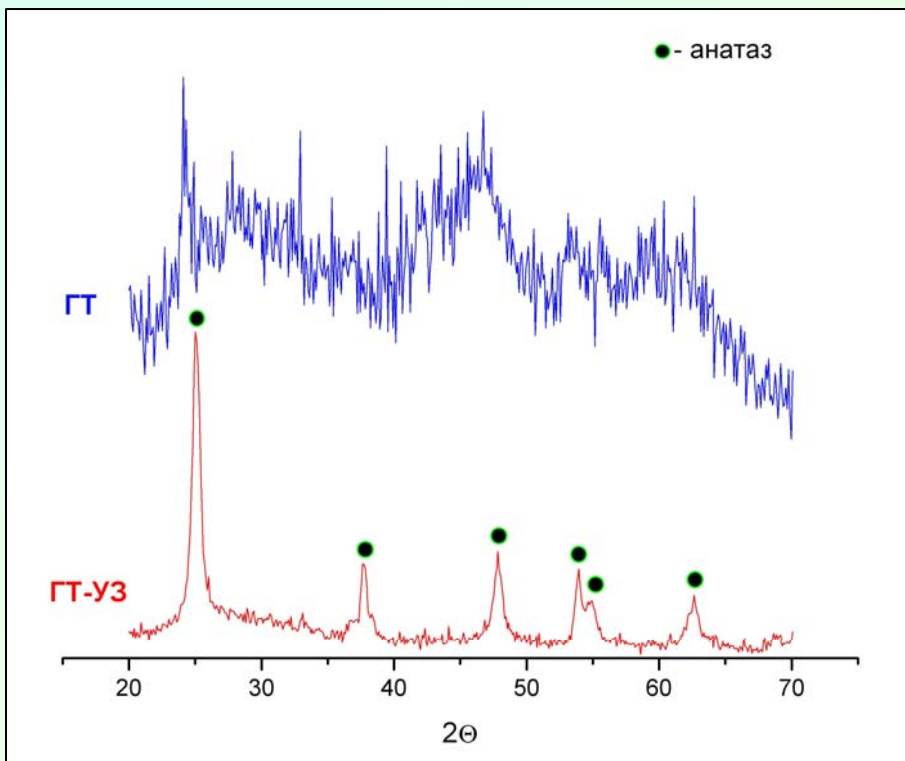


Гидротермально-ультразвуковая обработка аморфного геля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

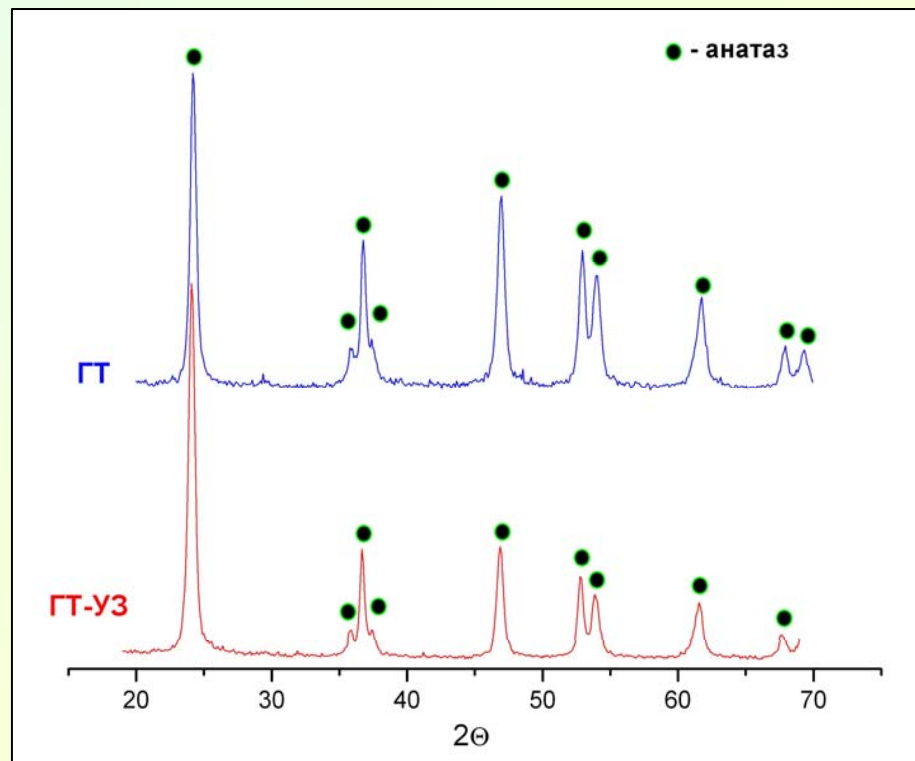
Схема эксперимента



150° C

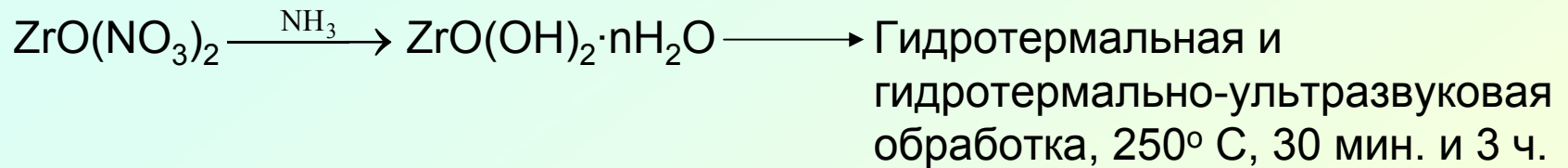


250° C



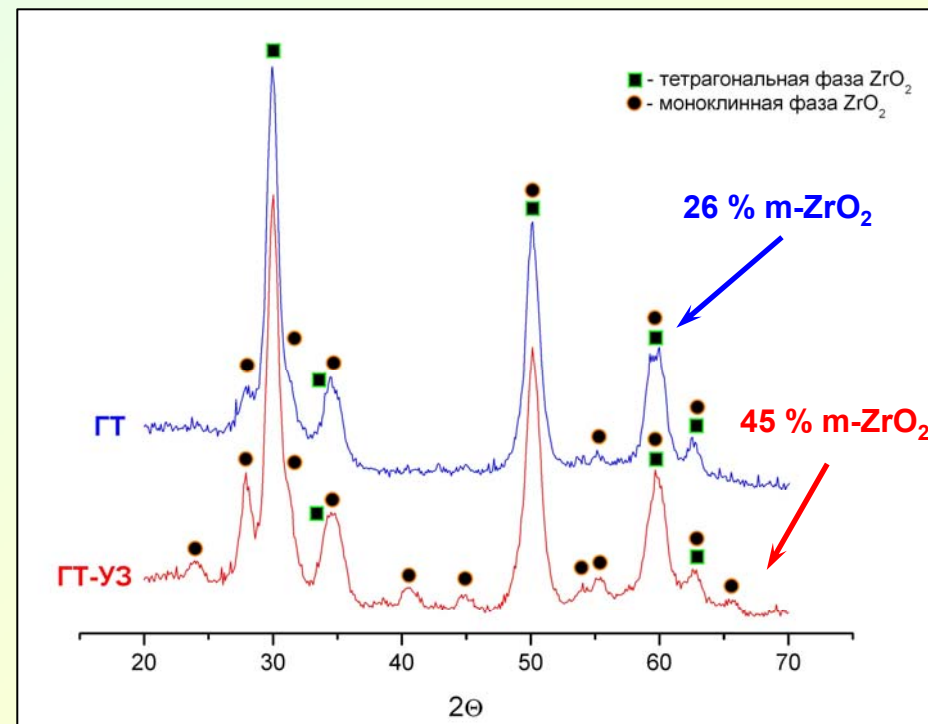
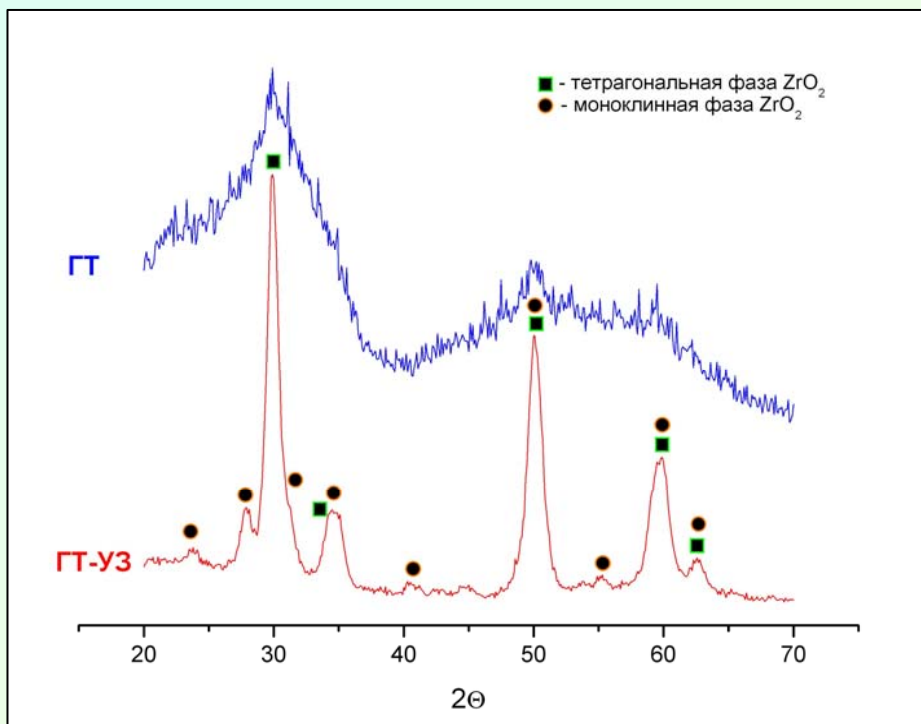
Гидротермально-ультразвуковая обработка аморфного геля $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$

Схема эксперимента



30 мин.

3 ч.



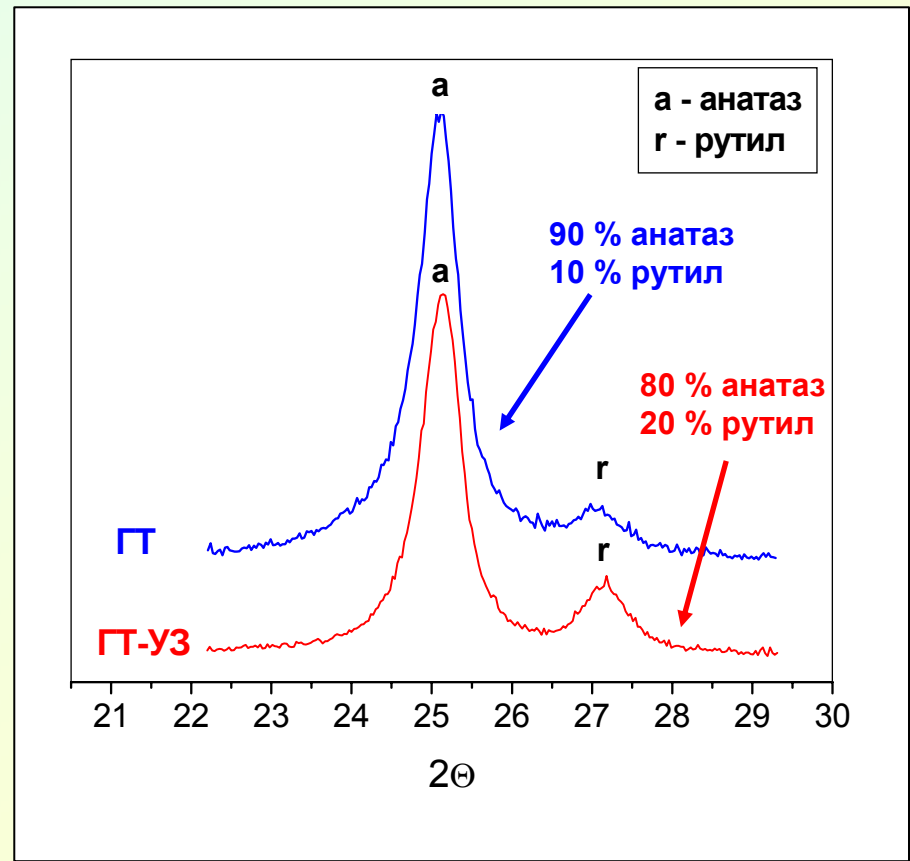
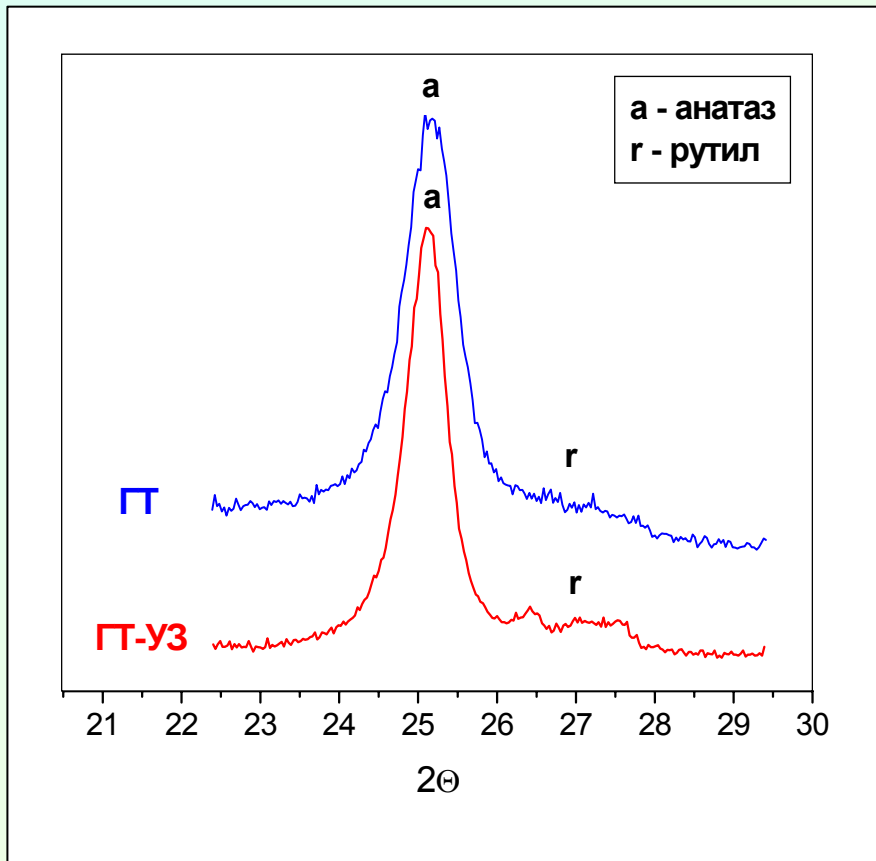
Гидротермально-ультразвуковая обработка 0,3М раствора $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

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