

УДК 546.655.3/4

Синтез нанопорошков CeO_2 и ZnO с контролируемым размером частиц методом гомогенного гидролиза в присутствии гексаметилентетрамина

В. К. ИВАНОВ¹, В. В. КОЗИК², А. С. ШАПОРЕВ¹, А. Е. БАРАНЧИКОВ¹, С. А. КУЗНЕЦОВА², А. В. ЗАБОЛОТСКАЯ²¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский проспект, 31, Москва ГСП-1, 117907 (Россия)

E-mail: van@igic.ras.ru

²Томский государственный университет, проспект Ленина, 36, Томск 634050 (Россия)

(Поступила 01.06.10)

Аннотация

Проведен синтез нанопорошков CeO_2 и ZnO из растворов солей церия (III) и цинка в присутствии гексаметилентетрамина. Установлено влияние основных параметров синтеза, включая молярное соотношение реагентов и температуру синтеза, на микроморфологию формирующихся оксидных порошков. Показана возможность варьирования размера наночастиц ZnO и CeO_2 в гидротермально-микроволновых условиях.

Ключевые слова: оксид цинка, диоксид церия, наноматериалы

ВВЕДЕНИЕ

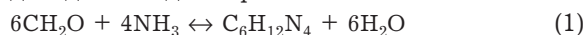
Широкозонные оксидные полупроводники, включая оксиды цинка, титана, церия и др., находят широкое применение в современной технике, в том числе в производстве компонентов высокоомощных полупроводниковых приборов (тиристоры, варисторы), УФ-фильтров, солнечных батарей. Переход указанных оксидов в наноразмерное состояние сопровождается изменением ряда имеющихся и появлением принципиально новых функциональных свойств. В частности, уменьшение частиц до размеров, сопоставимых с радиусом экситона, может приводить к проявлению квантоворазмерных эффектов и, соответственно, к существенному изменению фотофизических и фотохимических свойств материалов. Это закономерно обуславливает значительный интерес, проявляемый в последнее время к наноматериалам на основе широкозонных оксидных полупроводников. Так, оксиды цинка и титана в настоящее время рас-

сматриваются в качестве наиболее перспективных фотокатализаторов, при этом уменьшение размеров частиц обеспечивает существенное увеличение их фотокаталитической активности. В свою очередь, уменьшение размеров частиц нанокристаллического диоксида церия сопровождается не только изменением ширины запрещенной зоны, но и существенным увеличением кислородной нестехиометрии этого материала, благодаря чему резко возрастает его биологическая активность [1].

Традиционно оксиды цинка, церия и титана синтезируют осаждением сильными основаниями из растворов солей соответствующих металлов с последующим прокаливанием образующихся осадков. Осаждение гидратированных оксидов металлов обычно протекает в условиях значительного пересыщения, что зачастую практически исключает возможность направленного варьирования микроморфологии образующихся твердофазных продуктов. Удачной альтернативой представляется использование реагентов, способных мед-

ленно гидролизуются с образованием гидроксил-ионов, что позволяет контролировать степень пересыщения и избежать возникновения локальных градиентов концентраций. К числу таких реагентов в первую очередь относятся мочевины и гексаметилентетрамин.

Гексаметилентетрамин (ГМТА) синтезируют при взаимодействии аммиака и формальдегида в жидкой фазе:



Реакция (1) является обратимой, вследствие чего в водных растворах ГМТА подвергается медленному гидролизу с образованием гидроксида аммония [2]; частичный гидролиз ГМТА происходит также при хранении реагента во влажной атмосфере. Указанное свойство ГМТА находит применение при синтезе дисперсных оксидов и гидратированных оксидов ряда переходных металлов, лантанидов и актинидов, в том числе железа (III) [3, 4], марганца [5], алюминия [6], скандия [7], родия [8], урана [9, 10], циркония [11], а также сложных оксидов, в частности галлата цинка [12]. В ряде работ отмечается, что использование ГМТА вместо традиционных осадителей позволяет получать оксидные нанопорошки с меньшими размерами частиц и большей удельной поверхностью (см., например, [6]).

Количество работ, посвященных разработке методов гомогенного осаждения в присутствии ГМТА, сравнительно невелико даже по сравнению с аналогичными работами, базирующимися на использовании мочевины. В отдельных публикациях (см., например, [13]) отмечается принципиальная возможность регулирования размеров наночастиц за счет изменения условий проведения реакции гомогенного гидролиза солей металлов.

Цель данной работы – изучение влияния параметров синтеза в присутствии ГМТА (в том числе, в гидротермально-микроволновых условиях) на морфологические характеристики высоко- и нанодисперсных порошков ZnO и CeO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нанодисперсных порошков диоксида церия в качестве исходных реагентов использовали (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ и гексаметилентетрамин квалификации “х. ч.”.

Концентрация гексанитратоцерата (IV) аммония в исходных растворах составляла 0.00394 М, концентрация ГМТА – 0.0038, 0.0118, 0.0394, 0.0935, 0.1576 М.

Осаждение диоксида церия проводили из растворов с молярным соотношением Се : ГМТА, равным 1 : 1, 1 : 3, 1 : 10, 1 : 24, 1 : 40.

Навески исходных веществ растворяли в дистиллированной воде (180 мл) и термостатировали в открытой стеклянной ячейке при 30, 60, 90 °С. В ходе термостатирования растворы перемешивали с помощью магнитной мешалки. Продолжительность синтеза при 60 и 90 °С составляла 1 ч (частота вращения 1500 мин⁻¹), точность поддержания температуры была ±1 °С. Дополнительно для изучения влияния продолжительности синтеза на размеры частиц диоксида церия (IV) был осуществлен синтез при температуре 60 °С в течение 27 ч при молярном соотношении реагентов, равном 1 : 10.

Образовавшиеся осадки четырежды промывали дистиллированной водой с промежуточным центрифугированием (6000 мин⁻¹) и сушили при 50 °С в течение 24 ч в сушильном шкафу.

Гидротермально-микроволновую (ГТМВ) обработку растворов гексанитратоцерата (IV) аммония и ГМТА проводили в установке Berghof Speedwave MWS-3+. Использовали полифторэтиленовые автоклавы вместимостью 100 мл (степень заполнения автоклава составляла 50 %). Температуру обрабатываемой суспензии контролировали при помощи ИК-пирометра (точность определения температуры при 150 °С составляла ±1 °С), давление внутри реактора – с использованием оптического датчика давления (точность определения давления при 150 °С – 1 атм). Мощность нагрева была 700 Вт, скорость подъема температуры – 40 °С/мин. Синтез проводили при температуре 180 °С в течение 1 ч.

По окончании эксперимента автоклав извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт выделяли центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой, после чего высушивали в течение 24 ч на воздухе при температуре 50 °С.

При получении оксида цинка методом гомогенного гидролиза в присутствии ГМТА в качестве исходных реагентов использовали Zn(NO₃)₂ · 6H₂O (квалификации “х. ч.”) и ГМТА (“ч.”).

Синтез в догидротермальных условиях проводили следующим образом: нагретые до температуры изотермической выдержки (75, 85, 90 и 95 °С) растворы нитрата цинка и ГМТА (концентрация раствора нитрата цинка 0.05, и 0.1 М; молярное соотношение реагентов 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, 1 : 5, 1 : 10; концентрация ГМТА 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 М) перемешивали и выдерживали при заданной температуре в течение 1, 2, 3, 5, 15, 30, 60, 150 мин.

Синтез ZnO ГТМВ-обработкой проводили в условиях, аналогичных описанным выше. Скорость нагрева до температуры изотермической выдержки в ходе гидротермального синтеза составляла 2 °С/мин, температура обработки, °С: 105, 115, 125, 135, 150, 170; длительность обработки, ч: 0.5, 1, 2, 4, 8, 24. В ходе ГТМВ-синтеза мощность нагрева составляла 350–1400 Вт, температура синтеза, °С: 105, 115, 125, 135, 150, 170; продолжительность процесса составляла 30, 60 и 120 мин.

По окончании синтеза полученные суспензии центрифугировали, однократно промывали дистиллированной водой, центрифугировали и сушили при 30–60 °С.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) при частоте вращения гониометра 1–2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS. Рентгенографический метод (РГА) использовали для определения размера областей когерентного рассеяния (ОКР). Для определения величин общих уширений дифракционных максимумов проводили их математическое описание функцией Лоренца:

$$y(x) = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_0)^2 + \omega^2}$$

где A – площадь под пиком; ω – ширина на полувысоте; x_0 – положение центра пика. Величина физического уширения рассчитывалась по формуле

$$\beta_{hkl} = \sqrt{\beta_s^2 - s^2}$$

где s – инструментальное уширение ((0.09±0.01)°2θ). В качестве эталонного образца для определения инструментального уширения использовали монокристаллический сапфир. Расчет значения размеров областей когерентного рассеяния проводили по формуле Шерера:

$$D = K\lambda/\beta_{hkl}\cos\theta$$

где K – фактор формы частиц, принятый равным 1; λ – длина волны рентгеновского излучения, равная 0.154056 нм; β_{hkl} – физическое уширение дифракционного максимума, ед. рад.; θ – положение дифракционного пика. Относительная погрешность определения размеров ОКР составила 5 %.

Термогравиметрический (ТГА) и дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов проводили с помощью термоанализатора PYRIS Diamond TG-DTA (PerkinElmer). Для проведения эксперимента использовали алундовые и платиновые тигли. Навески образцов составляли 10–80 мг. Использовали режим линейно-политермического нагрева со скоростью 10 °С/мин до температур 900–1100 °С.

Для анализа микроморфологии нанопорошков CeO_2 и ZnO методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовали электронный микроскоп Leo 912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съемкой образцы помещали на покрытые полимерной пленкой медные сетки диаметром 3.05 мм. Изображения в просвечивающем режиме получали при увеличениях до 500 000 крат, при получении изображений электронной дифракции (ЭД) применяли ограничивающую диафрагму диаметром 0.4 мкм.

На основании данных ПЭМ определяли характерный размер полученных частиц. Для этой цели использовали несколько микрофотографий одного и того же образца, снятых при одном увеличении, но характеризующих различные его участки. Измеряли площадь частиц, имеющих на фотографиях, после чего определяли диаметр частиц в предположении их изотропности. На основании данных по измерению диаметров строили гистограмму распределения частиц по размерам. Полученное распределение аппроксимировали функцией Гаусса по методу наименьших квадратов, после чего из параметров аппроксимирующей функции определяли характерный размер частиц и величину стандартного отклонения.

Для анализа микроморфологии порошков ZnO методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) использовали электронный микроскоп Leo Supra 50 VP (диапазон увеличения 5000–200 000 крат) при ускоряющем на-

пряжении 1–10 кВ. С целью обеспечения эффективного стока заряда на поверхность образцов напыляли углерод.

Измерения удельной площади поверхности порошков ZnO проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализаторов “Сорботметр-М” и АТХ-06 (газ-носитель – гелий марки “А”). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе азота при температурах 50–200 °С в течение 30–120 мин. Масса использованных навесок составляла 100–500 мг. Сорбцию азота проводили при –196 °С, десорбцию – при –50 °С. Парциальное давление азота определяли с использованием катарометра, температуру которого поддерживали на уровне 45 °С. После включения прибор прогревали в течение 30 мин для установления стационарной температуры детектора теплопроводности. Перед измерениями проводили калибровку прибора для повышения точности определения давления. Удельную сорбцию азота измеряли при его парциальных давлениях 0.05–0.40 атм (восемь точек), затем на основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности порошков с использованием модели Брюнауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) по шести точкам (0.05–0.30 атм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, гомогенный гидролиз $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ в присутствии ГМТА в выбранных условиях приводит к образованию однофазного диоксида церия (церианит, PDF № 34-394). Анализ рентгенограмм позволяет заключить, что дифракционные максимумы CeO_2 сильно уширены, что, очевидно, связано с малым размером формирующихся частиц CeO_2 .

Рассмотрим данные, полученные при обработке результатов РФА образцов CeO_2 , синтезированных при 60 °С при различном молярном соотношении $\text{Ce}/\text{ГМТА}$ (1 : 3, 1 : 10, 1 : 24, 1 : 40). На рис. 1 приведены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) CeO_2 в зависимости от состава исходного раствора. Видно, что с увеличением избытка осадителя средний размер частиц уменьшается от 5.0 до 3.6 нм.

Результаты, полученные при обработке данных РФА, находятся в хорошем соответ-

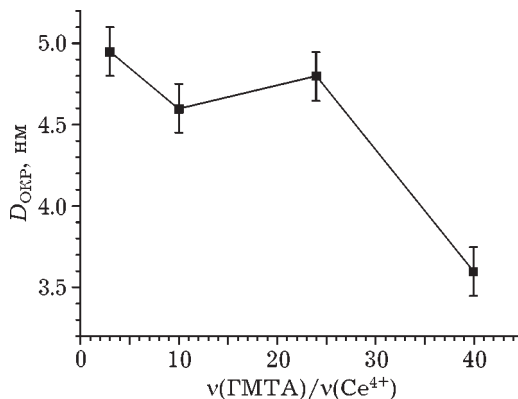


Рис. 1. Зависимость размеров областей когерентного рассеяния CeO_2 ($D_{\text{ОКР}}$) от молярного соотношения ГМТА и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (v) в исходном растворе при температуре реакции 60 °С.

ствию с данными ПЭМ. Действительно, средние размеры частиц, синтезированных из растворов с молярным соотношением $\text{Ce}/\text{ГМТА}$, равным 1 : 3 и 1 : 24, практически одинаковы и составляют около 5 нм, в то время как размер частиц, полученных из растворов с молярным соотношением $\text{Ce}/\text{ГМТА}$ = 1 : 40, составляет примерно 4 нм.

При повышении температуры синтеза CeO_2 до 90 °С соотношение исходных реагентов оказывает более заметное влияние на размер частиц продукта реакции. Так, при малом избытке ГМТА (1 : 3) размер частиц CeO_2 составляет около 7 нм, что значительно превышает аналогичную величину для частиц, полученных из аналогичного раствора при 60 °С. При увеличении избытка ГМТА до соотношений 1 : 10, 1 : 24 и 1 : 40 размеры частиц в порошках CeO_2 , синтезированных при 90 °С, закономерно снижаются до 4.9, 4.9 и 4.2 нм соответственно. Отметим, что размеры частиц CeO_2 , осажденных из растворов с молярным соотношением $\text{Ce}/\text{ГМТА}$, равным 1 : 10 и 1 : 24, при 60 и 90 °С, практически не различаются и составляют примерно 5 нм.

На рис. 2 приведены результаты обработки рентгенограмм образцов, синтезированных из растворов с различным соотношением $\text{Ce}/\text{ГМТА}$ при температурах от 30 до 180 °С. Видно, что с повышением температуры синтеза происходит закономерное увеличение размеров ОКР CeO_2 . При этом в догидротермальных условиях размеры частиц, синтезированных при одинаковых температурах, до-

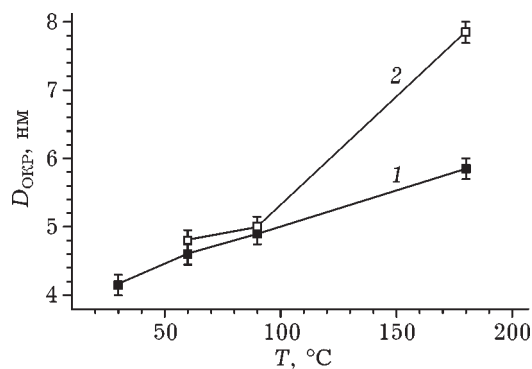


Рис. 2. Зависимость размера частиц ($D_{\text{ОКР}}$) нанокристаллического диоксида церия от температуры проведения гомогенного осаждения. Соотношение Ce/GMTA в исходном растворе: 1 : 10 (1), 1 : 24 (2).

статочны близки, тогда как в случае ГТМВ-синтеза при 180 °С наблюдаются значимые различия между размерами ОКР образцов, синтезированных из растворов с различным молярным избытком GMTA.

Известно, что с уменьшением размера частиц диоксида церия увеличивается степень его кислородной нестехиометрии и значение параметра элементарной ячейки (см. рис. 2, а). При этом для крупнокристаллического диоксида церия параметр элементарной ячейки составляет 0.541 нм, а при уменьшении размеров частиц до нескольких нанометров он может возрасти, по разным данным, до 0.545–0.561 нм [13].

Результаты расчетов параметров элементарной ячейки ряда синтезированных нами образцов приведены на рис. 3. Видно, что зависимость параметра элементарной ячейки

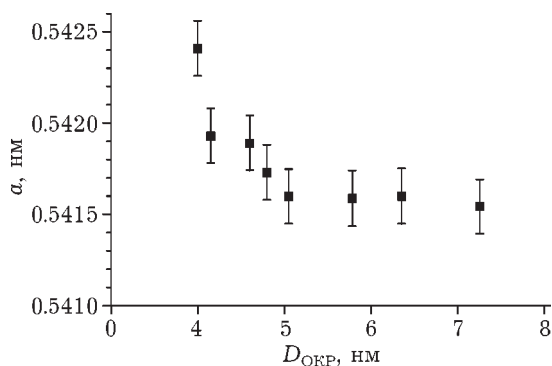


Рис. 3. Зависимость параметра ячейки (a) от размера частиц CeO_2 для образцов, синтезированных методом гомогенного гидролиза.

CeO_2 от размеров частиц является степенной, при этом с увеличением размера частиц от 3.5 до 7 нм параметр элементарной ячейки уменьшается от ~0.5423 до ~0.5417 нм. Наиболее значимое уменьшение параметра ячейки наблюдается в интервале 3.5–4.5 нм, после чего данная величина остается неизменной в пределах погрешности вычислений.

Таким образом, варьирование молярного соотношения реагентов и температуры проведения реакции гомогенного гидролиза гексанитратоцерата (IV) аммония в присутствии GMTA позволяет в значительных пределах изменять размеры формирующихся наночастиц CeO_2 и их кислородную нестехиометрию.

Аналогичное влияние параметров синтеза на дисперсность продуктов синтеза наблюдается и для оксида цинка.

Согласно данным РФА, нагревание растворов нитрата цинка и GMTA при 75 °С и более высоких температурах приводит к формированию однофазного оксида цинка. При этом размеры ОКР по мере повышения температуры реакции увеличиваются (рис. 4), что связано с постепенным ростом образовавшихся частиц ZnO в условиях малого переизбытка. По данным РФА, рост происходит преимущественно по направлению (002), что весьма типично для ZnO [14] и косвенно подтверждается данными РЭМ.

В полном соответствии с данными РГА и ПЭМ увеличение температуры синтеза закономерно приводит к снижению величины удельной поверхности получаемых порошков

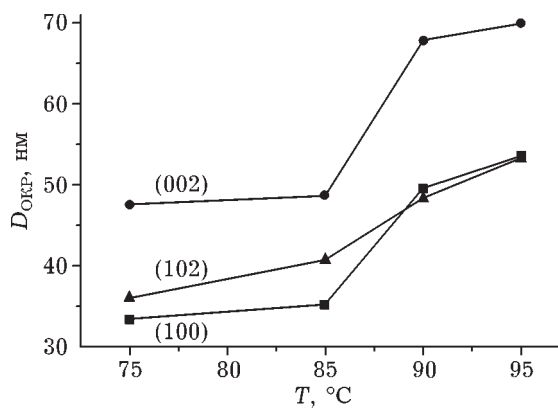


Рис. 4. Зависимость размеров ОКР образцов ZnO , получаемых при гидролизе 0.05 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии 0.05 М GMTA в течение 30 мин, от температуры синтеза.

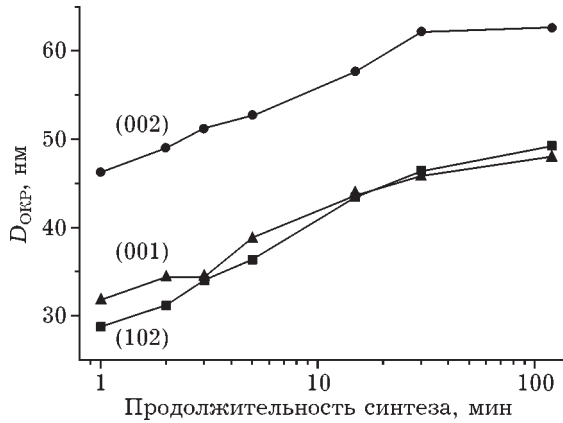


Рис. 5. Зависимость размеров ОКР порошков ZnO, синтезированных при 90 °С в течение 1–120 мин из растворов 0.1 М Zn(NO₃)₂ и 0.1 М ГМТА, от продолжительности синтеза.

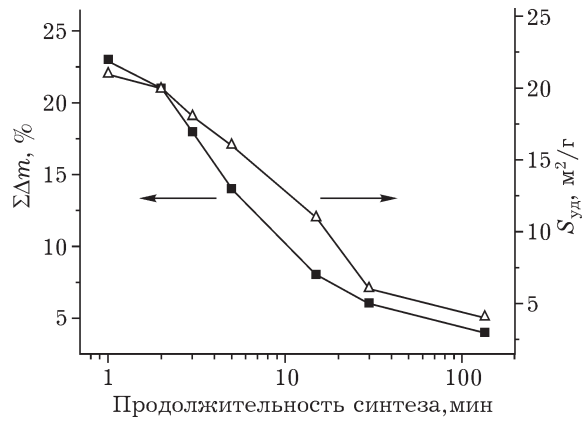


Рис. 6. Зависимость суммарной потери массы ($\Sigma\Delta m$) и удельной поверхности порошков ZnO, синтезированных при 90 °С в течение 1–120 мин из растворов 0.1 М Zn(NO₃)₂ и 0.1 М ГМТА, от продолжительности синтеза.

от 25 до 15 и 2 м²/г при температурах 75, 85 и 95 °С соответственно. Значительное снижение удельной поверхности при относительно небольшом росте размеров ОКР частиц ZnO может свидетельствовать о наличии в образцах примесей рентгеноаморфных гидроксо соединений цинка, характеризующихся высокой величиной удельной поверхности.

Для изучения динамики роста частиц ZnO в изотермических условиях синтезирована серия образцов с варьированием продолжительности обработки при постоянных температуре (90 °С) и концентрации реагентов (0.1 М). Из данных рис. 5 видно, что с увеличением продолжительности синтеза размеры ОКР монотонно увеличиваются от 30 до 47 нм по направлениям (100) и (101) и от 47 до 63 нм по направлению (002). Отметим, что синтезированные в течение 1–3 мин образцы являются неоднородными, на их дифрактограммах присутствуют малоинтенсивные максимумы, соответствующие гидроксокарбонату цинка. При дальнейшем увеличении длительности синтеза соответствующие максимумы на рентгенограммах исчезают, и продукт синтеза представлен однофазным ZnO.

При увеличении продолжительности синтеза при постоянной температуре реакционной среды рост частиц оксида цинка сопровождается монотонным снижением удельной поверхности. На рис. 6 представлены зависимости суммарной потери массы и удельной поверхности получаемых образцов от продол-

жительности синтеза. Видно, что данные величины изменяются симбатно. Это означает, что снижение удельной поверхности получаемых образцов в первую очередь связано с разложением остаточных количеств рентгеноаморфных гидроксо соединений цинка, обладающих высокой удельной поверхностью, и лишь в малой степени обусловлено ростом частиц ZnO.

Существенное влияние продолжительности синтеза на микроморфологию получаемых частиц ZnO регистрируется и по данным электронной микроскопии (рис. 7). При синтезах продолжительностью 3–5 мин продукты состоят из монодисперсных полых полусферических агрегатов диаметром 200–400 нм, сложенных кристаллитами с размером 20–40 нм (см. рис. 7, б), что хорошо согласуется с данными РГА. При увеличении продолжительности синтеза до 15–120 мин наблюдается образование стержней ZnO, характеризующихся длиной 0.5–3 мкм и диаметром 200–500 нм (см. рис. 7, в). Близость характерных диаметров частиц, полученных в ходе синтезов с различной продолжительностью, блочная структура, свойственная для получаемых стержней ZnO (см. рис. 7, в, врезка), а также тот факт, что при малых временах синтеза получен низкий (менее 1% от теоретического) выход продукта, позволяют сделать вывод о том, что образующиеся в течение первых 3–5 мин синтеза полусферы выступают в роли первичных частиц, из кото-

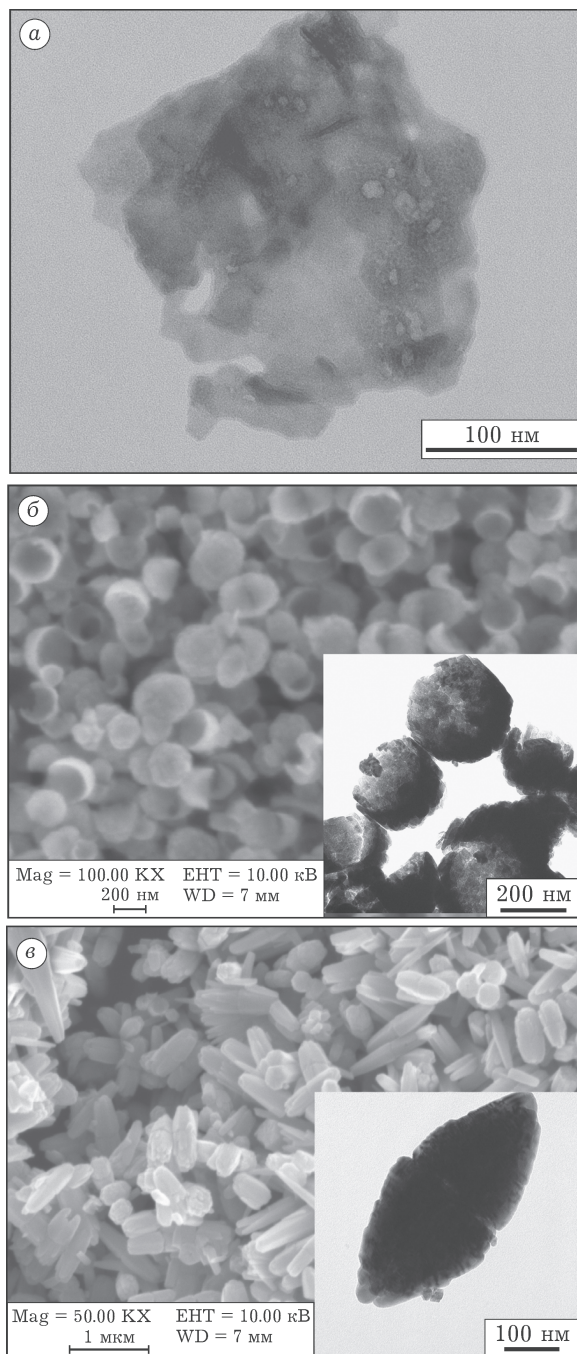


Рис. 7. РЭМ- и ПЭМ-микрофотографии порошков, полученных медленным гидролизом раствора $0.1 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ в присутствии ГМТА (0.1 M) при 90°C в течение 0 (а), 3 (б) и 30 мин (в).

рых затем по механизму автокатализа [15] растут более крупные частицы оксида цинка.

Для изучения возможности дополнительного увеличения дисперсности синтезируемых материалов проведено систематическое исследование микроморфологии порошков ZnO ,

получаемых ГТМВ-синтезом из растворов $0.1 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ и 0.1 M ГМТА при более высоких температурах ($105\text{--}170^\circ\text{C}$).

Данные РФА образцов, полученных гомогенным гидролизом нитрата цинка в присутствии ГМТА при ГТМВ-обработке, свидетельствуют о том, что температура синтеза практически не влияет на размеры ОКР полученных образцов. Так, размеры ОКР по направлениям (100) и (101) составляют $35\text{--}40 \text{ нм}$, а по направлению (002) – от 50 до 60 нм . Отметим, что размеры ОКР образцов, полученных ГТМВ-синтезом с использованием ГМТА, относительно невелики по сравнению с размерами кристаллитов в порошках, получаемых гидротермальной обработкой гидроксида цинка.

Действительно, согласно данным низкотемпературной адсорбции азота (рис. 8), удельная поверхность образцов, полученных даже при достаточно низких температурах ГТМВ-синтеза (105°C), значительно превышает удельную поверхность образцов ZnO , синтезируемых в догидротермальных условиях из растворов с такими же концентрациями ($2\text{--}5 \text{ м}^2/\text{г}$). Это связано с тем, что в условиях быстрого микроволнового нагрева реакционной смеси, равномерно происходящего по всему объему, до температуры выше 100°C достигается существенно более высокая степень пересыщения раствора, чем при синтезе в догидротермальных условиях при температурах $75\text{--}95^\circ\text{C}$. Таким образом, обеспечивается более высокая скорость зародышеобразования и, следовательно, большая

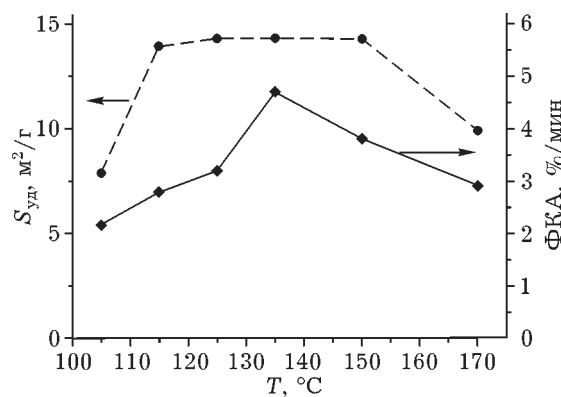


Рис. 8. Зависимость удельной поверхности образцов ZnO и их фотокаталитической активности от температуры ГТМВ-синтеза из растворов $0.1 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ и 0.1 M ГМТА в течение 30 мин.

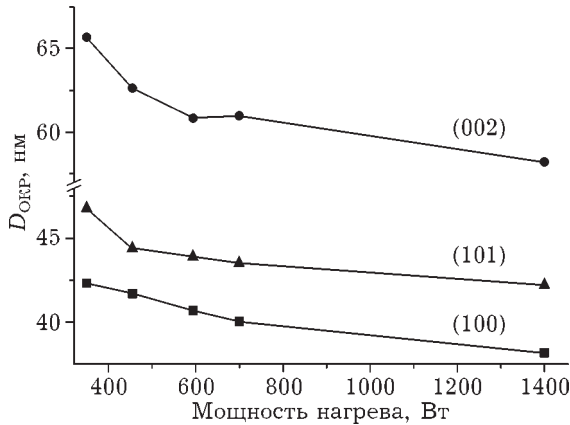


Рис. 9. Зависимость размеров ОКР ZnO от мощности микроволнового нагрева.

дисперсность получаемых образцов. В свою очередь, высокая анизотропия получаемых частиц препятствует их агрегации и, следовательно, снижению удельной поверхности материала. Синтезированные порошки состоят из стержневидных частиц оксида цинка длиной 200–1000 нм и диаметром 30–150 нм, при этом размер частиц ZnO гораздо меньше по сравнению с размером частиц, полученных в догидротермальных условиях.

Увеличение температуры ГТМВ-обработки от 105 до 115 °С приводит к существенному увеличению удельной поверхности (от 7 до 14 м²/г). В то же время дальнейшее увеличение температуры до 150 °С практически не влияет на эту величину, и она изменяется в пределах инструментальной погрешности измерений (от 13.9 до 14.3 м²/г). При повышении температуры обработки до 170 °С наблюдается некоторое уменьшение удельной поверхности (до 9.9 м²/г), что, вероятно, связано с ростом частиц оксида цинка по механизму растворения – кристаллизации.

Проведение серии экспериментов с ГТМВ-синтезом при 135 °С в течение 0.5–4 ч позволило установить, что длительность синтеза не оказывает существенного влияния ни на удельную поверхность, ни на размеры кристаллитов. Так, при увеличении длительности синтеза до 4 ч величина $S_{уд}$ варьирует от 13.5 до 14.8 м²/г, а размеры частиц остаются практически неизменными (около 35 нм).

Существенно более значимым фактором оказывается скорость нагрева раствора до

температуры изотермической выдержки, определяемая мощностью микроволнового нагрева. Именно эта величина определяет степень пересыщения раствора в ходе обработки, что должно сказываться на микроморфологии ZnO. Действительно, по данным РФА, увеличение мощности нагрева раствора от 350 до 1400 Вт приводит к монотонному снижению размеров ОКР (рис. 9). Уменьшение размеров синтезированных частиц ZnO наблюдается также и по данным РЭМ, причем увеличение мощности нагрева от 350 до 1400 Вт способствует уменьшению как длины частиц, так и их диаметра.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в рамках настоящей работы показано, что гомогенный гидролиз в присутствии гексаметиленetetрамина представляет собой перспективный способ синтеза нанокристаллических порошков ZnO и CeO₂ с контролируемыми размерами частиц. Установлено влияние основных параметров синтеза, включая молярное соотношение реагентов и температуру синтеза, на микроморфологию формирующихся оксидных порошков. Показано, что проведение синтеза в гидротермально-микроволновых условиях позволяет дополнительно варьировать размеры наночастиц ZnO и CeO₂.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и РФФИ (проекты 10-03-01187, 11-03-12075-офи-м-2011 и 11-03-12085-офи-м-2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Иванов В. К., Щербаков А. Б., Усатенко А. В. // Усп. химии. 2009. Т. 78, № 9. С. 924–941.
- 2 Dreyfors J. M., Jones S. B., Sayed Y. // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1989. Vol. 50. P. 579–585.
- 3 Šarić A., Nomura K., Popović S., Ljubesić N., Musić S. // Mat. Chem. Phys. 1998. Vol. 52. P. 214–220.
- 4 Šarić A., Musić S., Nomura K., Popović S. // Mat. Sci. Eng. B. 1998. Vol. 56. P. 43–52.
- 5 Pike J., Hanson J., Zhang L., Chan S.-W. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 5609–5616.
- 6 Wang J., Wang Y., Qiao M., Xie S., Fan K. // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 5074–5077.
- 7 Li J. G., Ikegami T., Mori T., Yajima Y. // J. Am. Ceram. Soc. 2004. Vol. 87. P. 1003–1013.

- 8 Šarić A., Popović S., Musić S. // *Mater. Lett.* 2002. Vol. 55. P. 145–151.
- 9 Wenli G., Tongxiang L., Xingyu Z., Shaochang H., Xiaoming F. // *Rare Metals.* 2006. Vol. 25. P. 343–346.
- 10 Kumar N., Bamankar Y. R., Pillai K. T., Mukerjee S. K., Vaidya V. N., Venugopal V. // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 359. P. 80–92.
- 11 Shi J. Y., Verweij H. // *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 5570–5575.
- 12 Hirano M., Okumura S., Hasegawa Y., Inagaki M. // *Int. J. Inorg. Mater.* 2001. Vol. 3. P. 797–801.
- 13 Zhang F., Chan S.-W., Spanier J. E., Apak E., Jin Q., Robinson R. D., Herman I. P. // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 80. P. 127–129.
- 14 Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J. L. // *Mater. Today.* 2007. Vol. 10, No. 5. P. 40–48.
- 15 Widegren J. A., Aiken J. D., Özkar S., Finke R. G. // *Chem. Mater.* 2001. Vol. 13, No. 2. P. 312–324.