

На правах рукописи

Шариков Феликс Юрьевич



**РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ
ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ДИСПЕРСНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

*Специальность 05.17.01 – Технология неорганических
веществ*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Санкт-Петербург – 2022

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Официальные оппоненты:

Гордеев Сергей Константинович

доктор технических наук, старший научный сотрудник, Акционерное Общество «Центральный научно-исследовательский институт материалов», лаборатория наноматериалов и карбидных композитов, начальник лаборатории;

Яценко Елена Альфредовна

доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова», кафедра общей химии и технологии силикатов, заведующая кафедрой;

Шляхтин Олег Александрович

доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра неорганической химии, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва.

Защита диссертации состоится 26 апреля 2022 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.15 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д. 2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 26 января 2022 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



САЛТЫКОВА
Светлана Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Исследование общих закономерностей и кинетики реакций синтеза новых веществ и материалов является важной составной частью процесса их создания и технологии получения. Моделирование сложного процесса в аппарате с заданными характеристиками на основе его кинетической модели является мощным инструментом исследования и позволяет решать задачи поиска технологических режимов, выбора аппаратного оформления, масштабирования и оценки термической безопасности. Математическая модель также устанавливает связь критерия оптимальности, характеризующего качество продукта, с технологическими параметрами процесса. Кинетическую модель процесса создают на основе экспериментальных исследований, позволяющих установить взаимосвязь между составом и свойствами продуктов реакции, химической природой прекурсоров и условиями проведения экспериментов. Классические методы исследования кинетики с периодическим отбором проб имеют ряд принципиальных ограничений. Проведение процесса под высоким давлением и при повышенной температуре, в многофазной системе и агрессивной среде создает значительные технические трудности для реализации представительного отбора проб. Поэтому актуально использовать экспериментальные методы *in situ* контроля конверсии компонентов в реакционной смеси. Выбранный метод должен адекватно отражать кинетику ключевых химических реакций и фазовых превращений для конкретной задачи. Реакционная калориметрия теплового потока по праву является одним из таких методов. Методология исследования и моделирования гетерофазных процессов с использованием калориметрии Кальве и физико-химических методов анализа промежуточных и конечных продуктов была предложена и реализована в данной работе применительно к реакциям гидротермального синтеза ряда важных неорганических дисперсных материалов.

Интерес к высокодисперсным материалам обусловлен уникальной возможностью направленного изменения их функциональных характеристик при уменьшении размеров и изменении формы кристаллитов. Их синтез и внедрение, поиск и исследование новых

эффектов, свойственных веществу в нанокристаллическом состоянии – требует наличия воспроизводимых и масштабируемых методов получения. Методы «мягкой химии» справедливо считают универсальными и весьма перспективными для синтеза оксидных и солевых дисперсных материалов. Известные методики не всегда обеспечивают возможность направленного и воспроизводимого получения наночастиц заданного размера и морфологии. Во многом это обусловлено тем, что последовательность сложных физико-химических процессов в растворах и суспензиях в ходе гидротермального синтеза, приводящих к формированию нанодисперсных оксидов и солей, долгое время оставалась малоизученной. Поэтому существует очевидная необходимость в разработке и совершенствовании эффективных и доступных методов исследования гидротермальных процессов, обеспечивающих мониторинг реакции в режиме реального времени по одному или нескольким ключевым параметрам. Калориметрия Кальве позволяет получать информацию *in situ* о температурном интервале, стадийности и продолжительности процесса гидротермального синтеза, а также определять тепловые эффекты стадий и выбирать характеристические точки для проведения анализа химического состава, структуры и морфологии образующихся продуктов.

Работа выполнена в рамках развития одной из критических технологий Российской Федерации – «Нанотехнологии и наноматериалы». Часть исследований сделана по заказу Министерства образования и науки РФ в рамках гранта «Университеты России» (проект УР.06.01.285) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 05-03-33036, 14-29-04064 офи_м). Исследования также выполнялись при реализации ведомственной целевой программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы на 2009-2010 годы» по проекту 1.4.09 «Исследование закономерностей синтеза наноструктур, свойств синтезированных и природных нанообъектов и обоснование приоритетных направлений и их использования в горнодобывающей и перерабатывающей промышленности». Отдельные разделы выполнены при поддержке Российского агентства по науке и инновациям в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям

развития науки и техники на 2007–2012 годы», Российской академии наук (программа Президиума РАН №8 «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», ОХНМ РАН №7 «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Отработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов») и хозяйственных договоров Горного университета с МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва) и ЗАО «Метакхим» (г. Волхов).

Степень разработанности темы исследования. В литературном обзоре рассмотрены возможности и ограничения известных *in situ* спектральных методов исследования гидротермальных реакций в растворах. *In situ* ИК-спектроскопия применительно к гидротермальным реакциям представлена, в том числе, в Институте экспериментальной минералогии РАН (г. Черноголовка) и в университете Ноттингема, Великобритания (*School of Chemistry, University of Nottingham, Nottingham, UK*). Среди исследователей можно назвать Ю.Е. Горбатого, Г.В. Бондаренко, E. Venardou, S.J. Barlow, E. Garcia-Verdugo, T.B. Brill. *In situ* УФ-спектроскопия применительно к гидротермальным реакциям в растворах получила развитие в университете Рейкьявика, Исландия (*Institute of Earth Sciences, University of Iceland, Reykjavik, Iceland*) и в Институте минералогии и петрографии в Цюрихе, Швейцария (*Institute für Mineralogie und Petrographie, Zürich, Switzerland*). *In situ* ЯМР-спектроскопия в многоядерном варианте для изучения сложных гидротермальных реакций развивается такими учеными как M. Haouas, C. Gerardin, F. Taulelle, R.F. Mortlock, A.T. Bell, C.J. Radke, O.W. Sorensen, M.C. In-Gerardin, F. Taulelle. Приборно-методическая часть для проведения таких исследований реализована в университете Луи Пастера, Франция (*RMN et Chimie du Solide, UMR 50 du CNRS, Universite Louis Pasteur, Strasbourg, France*).

Метод энергодисперсионной дифракции (EDD) для *in situ* исследования кинетики и механизма гидротермальных реакций реализован в Великобритании (*Industrial Materials Group, Department of Crystallography, Birkbeck College, London, UK*). Другие варианты *in situ* дифракционных методов с использованием жесткого рентгеновского излучения получили развитие в Стенфордском университете,

США (Stanford Synchrotron Radiation Light Source, Stanford University, USA – TR WAXS). Метод нейтронной дифракции для *in situ* исследований процессов формирования неорганических материалов в гидротермальных условиях получил развитие в Великобритании, в Лаборатории Резерфорда (The U.K. pulsed spallation neutron source ISIS, Rutherford Appleton Laboratory). Эти методы сопряжены со значительными затратами на организацию и проведение экспериментов, требуют наличия уникального оборудования и мощных источников жесткого рентгеновского или нейтронного излучения. Для исследования детального механизма сложных гидротермальных реакций на уровне элементарных стадий они весьма информативны, но во многих случаях *ex situ* анализы позволяют полностью или частично компенсировать ограничение *in situ* калориметрии.

В литературе нет информации, что до начала наших работ калориметрию теплового потока применяли для исследования и моделирования гидротермальных реакций синтеза неорганических материалов. Разработанный в работе подход к исследованию гидротермальных реакций в концентрированных растворах и суспензиях с использованием *in situ* калориметрии теплового потока в сочетании с *ex situ* анализами продуктов реакции, а также моделирование гидротермальных реакций в автоклавах различного размера с учетом нестационарных и стационарных температурных и концентрационных полей в аппаратах для решения задачи масштабирования технологии – следует считать новым и оригинальным.

Цель исследования. Цель работы – получение дисперсных неорганических материалов с заданными свойствами в гидротермальных условиях на основе развитого подхода с использованием *in situ* калориметрии Кальве в сочетании с *ex situ* методами анализа твердофазных продуктов для исследования кинетики и математического моделирования гидротермальных реакций в различных аппаратах с учетом конвективных процессов тепло- и массопереноса для последующего масштабирования технологического процесса.

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

– исследование общих закономерностей, кинетики и определение тепловых эффектов гидротермальных реакций получения раз-

личных дисперсных материалов с использованием *in situ* калориметрии Кальве и анализа фазового состава и морфологии твердофазных нанодисперсных продуктов;

- синтез и анализ дисперсных материалов на основе оксида цинка, диоксидов подгруппы титана, диоксида церия, хризотила $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и сложных фосфатов LiMPO_4 , ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$).

- кинетический анализ реакций гидротермального синтеза дисперсных неорганических материалов с использованием аппарата формальной кинетики и моделирование процессов в гидротермальном реакторе-автоклаве с учетом конвективного тепло- и массопереноса;

- исследование кинетики гидро- и сольвотермальных реакций при комплексном воздействии на реакционную систему в условиях гидротермальной обработки и при приготовлении прекурсоров;

- разработка алгоритма поиска оптимального температурного режима для реакторного узла при реализации гидротермального процесса с использованием кинетической модели тепловыделения и учетом естественной конвекции в аппарате;

- гидротермальный синтез и испытание дисперсных добавок в цементный клинкер для уменьшения времени схватывания и повышения конечной прочности бетона.

Предмет и объекты исследования. Из огромного разнообразия функциональных оксидных материалов и методов их получения на первом этапе работы были выбраны простые оксиды и гидротермальные реакции их синтеза. Дисперсный оксид цинка и нанокристаллические оксиды общей формулы MO_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), представляют значительный фундаментальный интерес с позиций неорганической химии и практический интерес в качестве современных функциональных материалов и их компонентов (катализаторы, твердые электролиты, светодиоды, газовые сенсоры). На втором этапе объектами исследования стали сложные солевые системы и гидротермальные реакции их получения. Это слоистые гидросиликаты состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с различной морфологией частиц и сложные фосфаты с формулой LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$), используемые в качестве катодных материалов в литий-ионных аккумуляторах. Далее было рассмотрено решение проблемы масштабирования гид-

ротермальных реакций получения дисперсных неорганических материалов в реакторах-автоклавах различного размера на основании полученных кинетических моделей и с учетом процессов тепло- и массообмена за счет естественной конвекции. Для проверки разработанного подхода был выбран процесс гидротермального синтеза дисперсных добавок к цементному клинкеру для улучшения потребительских свойств товарных цементов. Предложена принципиальная схема организации гибкого пилотного производства дисперсных неорганических материалов.

Научная новизна

1. Разработана методология исследования сложных гидротермальных реакций получения дисперсных оксидных материалов и их математического моделирования для поиска оптимальных условий синтеза с использованием *in situ* калориметрии Кальве.

2. Исследована кинетика гидротермальных реакций получения ряда важнейших нанодисперсных оксидов – ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , – определены температурно-временные интервалы, тепловые эффекты и оценен вклад ключевых параметров синтеза в формирование фазового и морфологического состава продуктов.

3. Получены математические модели гидротермальных реакций формирования важнейших ультрадисперсных простых оксидов (ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2). Для этих реакций установлен эффект автокатализа продуктами кристаллизации и оценен вклад автокаталитической стадии в рамках предложенной кинетической модели.

4. Проведено систематическое исследование процесса формирования неорганических нанопластин и наносвитков $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила в гидротермальных условиях, зафиксирован момент перехода пластинчатой модификации в свиток. Найдены условия получения однородных по морфологическому составу продуктов. Подтверждено, что модификация свитка термодинамически более выгодна, что является фундаментальной причиной ее формирования при эволюции пластинчатой модификации.

5. Исследован процесс формирования сложных фосфатов состава LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) в гидротермальных и сольвотермальных условиях, определены температурно-временные интервалы, тепловые эффекты и воздействие ключевых параметров синтеза на фазо-

вый и морфологический состав продуктов. Найдены условия одностадийного разложения прекурсоров по автокаталитическому механизму при формировании конечных продуктов.

6. Предложен алгоритм поиска и реализации оптимального температурного режима для реактора-автоклава с использованием кинетической модели тепловыделения и решение проблемы масштабирования гидротермального синтеза в аппаратах без перемешивания. Разработан алгоритм решения проблемы масштабирования для создания гибкой технологии получения функциональных дисперсных материалов с использованием математических моделей реакторных узлов.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложен новый метод исследования и поиска оптимальных условий проведения гидротермальных реакций на основе кинетической модели реакции с тепловыделением и модели тепло- и массообмена в реакторе-автоклаве за счет естественной конвекции. С применением этого подхода были разработаны научные основы получения ряда важнейших нанодисперсных оксидов – ZnO и MO_2 ($M = Ti, Zr, Hf$), а также неорганических наносвистков и нанопластин со структурой хризотила состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и сложных дисперсных фосфатов $LiMPO_4$ ($M = Fe, Mn$) с контролируемой морфологией частиц. Для этих объектов были разработаны математические модели реакций гидротермального синтеза и подтверждена их адекватность. Предложена принципиальная технологическая схема получения дисперсных оксидных и солевых материалов с использованием гидротермального синтеза в реакторах-автоклавах. С учетом установленных закономерностей синтезирован и испытан ряд перспективных наноструктурированных добавок в цементный клинкер для увеличения скорости набора прочности и повышения конечной прочности бетонных композиций. Разработанный в работе подход универсален и может быть применен при создании и совершенствовании технологии получения многих других дисперсных продуктов.

Результаты, полученные при выполнении работы, используются в учебно-научном процессе Санкт-Петербургского горного университета при подготовке диссертаций, выполнении договорных работ, при проведении занятий по курсам «Устойчивость и безопас-

ность реакторных узлов», «Моделирование объектов и систем» для магистров кафедры автоматизации технологических процессов.

Методология и методы исследований. В качестве объектов исследования на первом этапе выполнения работы были выбраны простые оксиды - дисперсный оксид цинка и нанокристаллические оксиды общей формулы MO_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), представляющие значительный фундаментальный и практический интерес (светодиоды, катализаторы, твердые электролиты, газовые сенсоры, сорбенты). На втором этапе объектами исследования выступали сложные солевые системы – слоистые гидросиликаты $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ с различной морфологией и сложные фосфаты LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$), используемые в качестве катодных материалов в литий-ионных аккумуляторах. Для решения поставленных задач были исследованы закономерности гидротермального синтеза выбранных объектов, проведен кинетический анализ экспериментальных данных и сделан физико-химический анализ продуктов гидротермального синтеза. Значительное внимание было уделено выявлению взаимосвязи между химической природой прекурсоров, структурой и морфологией конечных продуктов, а также закономерностям тепловыделения в ходе кинетического эксперимента. Для масштабирования гидротермальных процессов в автоклавах различного размера и конструкции был предложен новый подход с учетом процессов естественной конвекции и тепловыделения в ходе реакции.

Процессы формирования дисперсных оксидных и солевых материалов и их физико-химические свойства исследовали с использованием следующих методов: калориметрия Кальве с использованием различных экспериментальных ячеек и температурных режимов эксперимента; дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и синхронный термический анализ (ТГ/ДСК, в том числе, совмещенный с масс-спектрометрическим определением состава газообразных продуктов); рентгенофазовый анализ (РФА) с уточнением параметров кристаллической структуры по методу Ритвельда; растровая (РЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия; дифракция электронов; зондовый микроанализ; оптическая спектроскопия в УФ- и ИК-диапазонах.

Положения, выносимые на защиту

1) Методология исследования и моделирования процессов гидротермального синтеза дисперсных оксидных материалов с использованием формально-кинетических моделей на основе калориметрических данных и результатов анализа продуктов в конечных точках.

2) Закономерности кинетики тепловыделения, изменения микроструктуры дисперсного оксида цинка при гидротермальной обработке прекурсоров с различной химической предысторией и результаты кинетического исследования с использованием формально-кинетической модели обобщенного автокатализа.

3) Результаты кинетического исследования гидротермального синтеза и изменения микроструктуры нанодисперсных оксидов TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 при гидротермальной обработке прекурсоров с различной химической предысторией и результаты кинетического исследования с использованием модели обобщенного автокатализа.

4) Результаты кинетического исследования гидротермального синтеза неорганических нанотрубок и нанопластин со структурой хризотила $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и результаты анализа их микроструктуры и морфологии. Оптимальные условия получения продуктов с контролируемой морфологией.

5) Результаты исследования закономерностей и кинетики теплопоглощения, изменения микроструктуры и морфологии при гидротермальном синтезе сложных фосфатов состава LiMPO_4 , ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) с различной предысторией прекурсоров.

6) Решение проблемы масштабирования процессов гидротермального синтеза оксидных материалов, основанное на моделировании поля температур и концентраций в гидротермальном реакторе-автоклаве с учетом температурного режима на стенке, кинетики и тепловых эффектов химических реакций, конвективного тепло- и массообмена.

Степень достоверности результатов исследования. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций обеспечены представительным выбором объектов исследования, направленностью и значительным объемом экспериментальных исследований, использованием комплекса современного калоримет-

рического оборудования и физико-химических методов исследования состава, структуры и свойств функциональных дисперсных материалов; широким применением методов математического моделирования и статистического анализа при обработке и интерпретации полученных результатов, разработкой «цифровых двойников» гидротермальных реакций и реакторных процессов с использованием программных средств; обобщением полученных результатов на основе современных представлений неорганической химии, физической химии и химии твердого тела; сотрудничеством с ведущими специалистами, представляющими признанные научные школы по тематике синтеза и исследования неорганических дисперсных материалов, в том числе – МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (Санкт-Петербург). Результаты работы нашли отражение в совместных публикациях с ведущими российскими учеными (чл.-корр. РАН В.К. Иванов, чл.-корр. РАН В.В. Гусаров, чл.-корр. РАН Е.В. Антипов), были неоднократно доложены на профильных конференциях и семинарах и получили высокую оценку.

Апробация результатов работы. Результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: 3-rd International Conference on Fluid Dynamics & Aerodynamics (Germany, Berlin, October 25-26 2018); Global Summit and Expo on Fluid Dynamics & Aerodynamics (United Kingdom, London, August 15-16 2016); XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016, Санкт-Петербург); II и III Международные конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке» (Санкт-Петербург, 2014 и 2016); XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013, Санкт-Петербург); конференция «Высокотемпературная химия оксидных наносистем» (Санкт-Петербург, 2013); конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Санкт-Петербург, 2010); XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2007, Суздаль); XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной хи-

мии (Москва, 2007); конференция «Спектроскопия и кристаллохимия минералов 2007» (Екатеринбург); Joint Meeting of 8-th International Symposium on Hydrothermal Reactions and 7-th International Conference on Solvothermal Reactions 2006 (Sendai, Япония); Topical meeting of the European Ceramic society (Санкт-Петербург, 2006); E-MRS 2006 Spring Meeting (Nice, Франция). За ряд исследований, составляющих основу диссертации, автор был удостоен премии «МАИК/Наука» (2007 г., диплом № 5, цикл публикаций в «Журнале неорганической химии») и диплома XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии (RTAC-2013) за лучший доклад по циклу работ с использованием калориметрии Кальве.

Личный вклад автора. В диссертации представлены результаты исследований, которые выполнены лично автором в Санкт-Петербургском горном университете и в РНЦ «Прикладная химия». Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач работы в целом и по отдельным объектам, разработке экспериментальных методик исследования, планировании, подготовке и проведении всех кинетических и реакторных экспериментов, проведении моделирования, анализе и обобщении полученных результатов. Вклад автора в постановку задач и интерпретацию результатов исследований, выполненных в соавторстве, является определяющим.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в достаточной степени в 29 печатных работах, в том числе в 4 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 9 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы научные результаты диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук (далее – Перечень ВАК) и входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus, Web of Science, в 8 статьях – в научных журналах, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus, Web of Science, в 6 статьях – в прочих изданиях и в 2 монографиях издательства Lambert Academic Publishing. Получены 3 свидетельства об официальной регистрации программ для ЭВМ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и библиографического списка. Работа изложена на 321 странице машинописного текста, иллюстрирована 186 рисунками и 38 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 309 ссылок.

Благодарности. Автор глубоко благодарен своим учителям: акад. РАН Ю.Д. Третьякову и чл.-корр. РАН Н.Н. Олейникову.

Автор благодарен руководству Горного университета в лице Ректора, профессора, д.т.н. В.С. Литвиненко и Первого проректора, профессора, д.э.н. Н.В. Пашкевич за оказанное доверие и значимую поддержку. Автор благодарен профессору, д.т.н. М.А. Пашкевич и д.т.н. В.Ю. Бажину за поддержку исследований.

Автор выражает особую признательность чл.-корр. РАН В.К. Иванову за многолетнее сотрудничество. Автор признателен чл.-корр. РАН В.В. Гусарову и чл.-корр. РАН Е.В. Антипову за атмосферу научной школы. Автор благодарен проф. В.М. Сизякову и проф. В.Н. Бричкину за ценные замечания. Автор благодарен проф. И.Н. Белоглазову, д.т.н. А.И. Бенину, д.х.н. Б.Р. Чурагулову, к.т.н. А.А. Коссому, к.х.н. А.Н. Баранову, к.х.н. О.А. Дрожжину, к.х.н. А.Е. Баранчикову, к.т.н. П.Ю. Смыкалову, к.х.н. Э.Н. Корытковой.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 посвящена обзору литературы, в котором проведен анализ известных в настоящее время методов *in situ* исследования и контроля гидротермальных процессов. Ключевые преимущества гидротермального синтеза – широкие возможности для формирования морфологии и структурно-чувствительных характеристик материалов, универсальность применения для синтеза самых разных объектов, относительная простота пилотной реализации, экономичность и экологическая чистота. При технологической реализации гидротермального синтеза необходимо иметь возможность моделировать процессы в реакторах-автоклавах различного размера и конструкции на основе кинетических моделей гидротермальных реакций. Для выбора оптимальных условий нужна детальная информация о кинетике и параметрах тепловыделения во всем интервале степеней превращения. Крайне важно иметь возможность непре-

рывного инструментального контроля одного или нескольких ключевых свойств реакционной системы с последующим выходом на контроль конверсии прекурсоров в целевые продукты. Калориметрия теплового потока – универсальный и сравнительно доступный инструмент *in situ* исследования кинетики химических превращений в гидротермальных условиях. Наблюдаемая скорость тепловыделения связана со скоростями химических реакций следующим образом (формулы 1-3):

$$\frac{dQ_{gen}}{dt} = \sum w_{ij} \cdot H_j \quad (1)$$

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^{NR} \sum_{i=1}^{NC} w_{ij} \quad (2)$$

$$w_{ij} = -k_j \cdot \prod_{i=1}^{Nr} c_i^{ni} + k_{-j} \cdot \prod_{i=Nr+1}^{Np} c_i^{ni} \quad (3)$$

где Q_{gen} - общее количество выделившегося (или поглощенного) тепла в химическом процессе, $\kappaДж$; w_{ij} - скорость реакции превращения i -го компонента реакционной смеси в j -й химической реакции, $\kappaмоль \cdot м^{-3} \cdot мин^{-1}$; $k_j = \exp\{\ln k_{0,j} - (E_j/RT)\}$ - константа скорости прямой реакции; $k_{-j} = \exp\{\ln k_{0,-j} - (E_{-j}/RT)\}$ - константа скорости обратной реакции; H_j - тепловой эффект j -й химической реакции, $\kappaДж \cdot \kappaмоль^{-1}$; t - текущее время процесса, $мин$; NR - общее число реакций в системе; NC - общее число компонентов в системе.

Процедура поиска значений кинетических параметров для математической модели реакции состоит в выборе таких значений внутри заданных интервалов, при которых выполняется условие минимального рассогласования между исходными экспериментальными данными и результатами математического моделирования процесса. В качестве критерия рассогласования используется сумма квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными значениями в каждой точке. Задача поиска значений кинетических параметров сводится к поиску минимального значения для функции $R\sigma$, в которой кинетические параметры модели u_p выступают в качестве аргументов (формула 4):

$$R\sigma = \sum_{k=1}^K \sum_{s=1}^S \left(X_{k,s}^{(\text{расч})} - X_{k,s}^{(\text{эксп})} \right)^2 = R\sigma(u_p) \quad (4)$$

где k – индекс положения экспериментальной точки по времени; s – индекс измеряемой переменной состояния в кинетической модели; K – общее число экспериментальных точек на данной кривой; S – общее число переменных состояния математической модели; u_p – искомые кинетические параметры математической модели реакции (энергии активации, предэкспоненциальные множители и порядки реакций). Значения кинетических параметров получают путем численного решения системы дифференциальных уравнений кинетической модели при заданных начальных значениях. На модельном массиве данных была доказана принципиальная возможность однозначного определения кинетических параметров по скорости тепловыделения для одностадийной модели. При исследовании кинетики сложных многостадийных реакций и работе с многостадийными моделями необходимо дополнять информацию по тепловыделению данными химического анализа реакционной смеси в характеристических точках кривых тепловыделения при установлении взаимосвязи между тепловыделением и конверсиями по компонентам модели. При анализе коммерчески доступных калориметров теплового потока показано, что калориметры Кальве отвечают базовым критериям для решения поставленных задач. По совокупности характеристик это универсальные инструменты для исследования процессов, сопровождающихся выделением или поглощением тепла, в том числе, в гидротермальных условиях.

В Главе 2 дано обоснование выбора объектов для разработки методологии исследования процессов гидротермального синтеза с использованием калориметрии теплового потока. Были выбраны две группы простых оксидов: **1)** ультрадисперсные и нанокристаллические материалы на основе оксида цинка, **2)** аморфные гидратированные и нанокристаллические оксиды подгруппы титана. На следующем этапе работы в рамках решения материаловедческих задач были выбраны две сложные солевые системы: **3)** неорганические нанотрубки и нанопластины со структурой хризотила состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и **4)** сложные дисперсные фосфаты состава LiMPO_4

(M = Fe, Mn). Приведены краткие сведения о структуре и свойствах этих оксидов, рассмотрены особенности строения и синтеза нанодисперсного хризотила с различной морфологией частиц и сложных фосфатов состава LiMPO_4 , дана информация о механизмах образования, физико-химических свойствах и практическом применении. Эти объекты представляют значительный теоретический и практический интерес как в отношении закономерностей формирования наноразмерных оксидов различной химической природы и морфологии в гидротермальных условиях, так и в плане применения наноструктурированных материалов на их основе. ZnO , в частности, является основой перспективных фотокатализаторов, и уменьшение размера частиц при их оптимальной морфологии обеспечивают существенное увеличение фотокаталитической активности. Оксиды титана, циркония и гафния находят применение в качестве компонентов газовых сенсоров, солнечных батарей, фотокатализаторов, катализаторов для нефтехимии и систем очистки и нейтрализации выхлопных газов автомобильных двигателей, люминофоров, твердых электролитов, диэлектрической керамики и т.д.

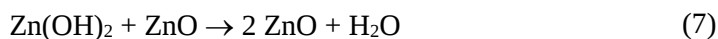
Для синтетического хризотила $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ гидротермальный синтез дает возможность получать изолированные нанопластины и нанотрубки с узким распределением по размерам (длина - 110-130 нм, диаметр - 20-25 нм), а также направленно варьировать морфологию частиц в широких пределах. Сложные фосфаты состава LiMPO_4 (M = Fe, Mn, Co) – перспективные и востребованные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). LiFePO_4 в качестве катодного материала для ЛИА был предложен в 1997 году, и лучшие результаты были получены именно с использованием гидротермального синтеза. Увеличение энергоемкости ЛИА – приоритетная задача мирового уровня. Её решение может быть получено при повышении рабочего потенциала материала катода или при увеличении запасаемого электрического заряда. Потенциал дальнейшего улучшения электрохимических характеристик для материалов этой группы не исчерпан. Направления поиска - синтез материалов с заданной морфологией, размером и анизотропией частиц, применение изовалентного или гетеровалентного допирования, а также решение задачи масштабирования технологии.

Глава 3 содержит описание использованных в работе методик приготовления прекурсоров и проведения кинетических экспериментов при изучении процессов формирования нанодисперсных оксидов ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , а также $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$). В разделе 3.2 описаны инструментальные методы, использованные для *in situ* и *ex situ* исследования процессов формирования нанодисперсных оксида цинка, диоксидов элементов подгруппы титана и церия, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$). Рассмотрены методы анализа их фазового состава, физико-химических свойств и морфологии, перечислено соответствующее оборудование.

В Главе 4 представлены результаты исследования и моделирования реакций гидротермального синтеза оксидов цинка, диоксидов элементов подгруппы титана, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$), а также результаты анализа их фазового состава, микроструктуры и морфологии.

4.1. Результаты исследования процессов гидротермального синтеза нанодисперсного оксида цинка

Условия осаждения гидроксида цинка и его последующей гидротермальной обработки оказывают существенное влияние на характер кривых скорости тепловыделения, температурные интервалы реакции и микроморфологию нанодисперсных порошков оксида цинка. Это происходит вследствие различной морфологии и фазового состава прекурсоров, а также за счет изменения соотношения скоростей образования и роста зародышей кристаллической фазы ZnO . Были реализованы различные варианты синтеза по предыстории прекурсора и температурному режиму, определены тепловые эффекты и проведен кинетический анализ процессов тепловыделения (рисунки 1, 3), дисперсные продукта были охарактеризованы методами РФА, РГА и электронной микроскопии (рисунки 2, 3). Моделирование и последующая реализация гидротермально-микроволновых экспериментов по синтезу ZnO в итоге позволили получить каталитически активные порошки. При проведении кинетического анализа данных было доказано, что процесс соответствует двухстадийному механизму с автокатализом за счет свежееобразованного оксида в соответствии со следующей кинетической схемой (формулы 6, 7):



Для формально-кинетического описания предложенной последовательности стадий была использована кинетическая модель обобщенного автокатализа (формулы 8, 9):

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{d\alpha}{d\tau} Q^\infty \quad (8)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_1(1-\alpha)^{N_1} + K_2\alpha^{N_2}(1-\alpha)^{N_3} \quad (9)$$

где Q^∞ [Дж/г] – суммарный тепловой эффект реакции; α – степень превращения; N_1 , N_2 и N_3 – параметры модели обобщенного автокатализа; K_1 и K_2 – константы скорости первой и второй стадий в модели полного автокатализа; $K_i = K_{0i} \cdot \exp\{-E_{ai}/RT\}$ – константы скорости реакций соответствующих стадий ($i = 1, 2$).

При решении обратной кинетической задачи по модели (8, 9) в соответствии с уравнением (4) были найдены кинетические параметры, при которых модель адекватно описывает экспериментальные данные. Пример такого описания для предыстории **2** показан на рисунке 3, кинетические параметры для предысторий **1-4** приведены в таблице 1.

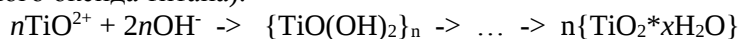
Таблица 1 – Кинетические параметры модели полного автокатализа при моделировании процесса гидротермального синтеза нанокристаллического ZnO с предысториями **1-4** (рисунок 1).

Q_1 Дж/г	E_{a1} кДж/ моль	$\ln K_{01}$ 1/мин	N_1	Q_2 Дж/г	E_{a2} кДж/ моль	$\ln K_{02}$ 1/мин	N_2	N_3
(1,2) -88.1	95.7	28.49	1.00	-88.1	95.7	30.02	1.719	1.00
(3) -46.3	95.7	23.37	1.00	-46.3	95.7	30.10	1.049	1.00
(4) -79.9	200.7	62.10	2.708	0	-	-	-	-

4.2. Результаты исследования процессов гидротермального синтеза нанокристаллических оксидов подгруппы титана

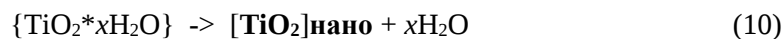
В работе было проведено систематическое исследование процессов гидротермального синтеза нанокристаллических оксидов TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 из нейтральных суспензий свежесоздаваемых гелей гидратированных оксидов с общей формулой $\text{MeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и определены тепловые эффекты этих реакций (рисунок 4).

Приготовление прекурсора: осаждение аморфного геля гидратированного оксида металла в избытке водного раствора NH_4OH из соответствующего нитратного раствора (на примере геля гидратированного оксида титана):

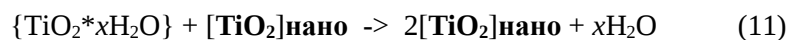


Гидротермальная обработка таких прекурсоров ведет к образованию нанокристаллических оксидов и сопровождается тепловыделением со значительным самоускорением в процессе разложения-кристаллизации, вызванным, по нашему мнению, автокаталитическим действием нанокристаллической оксидной фазы на трансформацию аморфной матрицы гидратированного оксида. Автокатализ был надежно доказан в изотермических экспериментах. Был предложен следующий формальный двухстадийный механизм гидротермальной реакции (уравнения 10, 11):

1) Обработка прекурсора: разложение-кристаллизация – начало («медленная» стадия, появление оксидной наноразмерной фазы).



2) Обработка прекурсора в присутствии нанокристаллического оксида – реализуется автокатализ («быстрая» стадия).



Формально-кинетическая модель обобщенного автокатализа (формулы 8, 9) позволяет успешно реализовать предложенный механизм. При решении обратной кинетической задачи были определены параметры модели и получено адекватное математическое описание экспериментальных данных. Первое слагаемое $K_1(1-\alpha)^{N_1}$ в уравнении (9) соответствует реакции 10, а второе слагаемое $K_2 \cdot \alpha^{N_2} \cdot (1-\alpha)^{N_3}$ – автокаталитической реакции 11. Показатель «степе-

ни самоускорения» - параметр N_2 в модели – варьируется в этом ряду как 1,00 – 0,60 – 1,00 (синтез TiO_2 – ZrO_2 – HfO_2 , таблица 2).

Таблица 2 – Кинетические параметры гидротермальных реакций формирования нанокристаллических оксидов титана, циркония и гафния. Результаты моделирования с использованием формально-кинетической модели обобщенного автокатализа (8, 9) (1) – TiO_2 ; (2) – ZrO_2 ; (3) – HfO_2

Q_1 Дж/г	E_{a1} кДж/ моль	$\ln K_{01}$ 1/мин	N_1	Q_2 Дж/г	E_{a2} кДж/ моль	$\ln K_{02}$ 1/мин	N_2	N_3
(1) 110.8	100.5	22.815	1.00	110.8	33.2	7.751	1.00	1.00
(2) 103.4	101.3	7.067	1.00	103.4	101.3	22.870	0.600	1.00
(3) 85.21	102.6	19.471	1,00	85.21	102.6	22,578	1.00	1,00

Кинетические закономерности формирования нанокристаллического диоксида титана в гидротермальных условиях

На рисунке 5 представлены экспериментальные и расчетные кривые скорости тепловыделения. Реакция образования TiO_2 (анатаза) на 95-98% протекает по второй, автокаталитической стадии модели обобщенного автокатализа. Энергии активации по 1 и 2 стадиям модели составляют 100,5 и 33,26 кДж/моль, а константы скорости, рассчитанные для температуры 125°C – $5,2995 \cdot 10^{-4}$ и $1.0356 \cdot 10^{-1}$ 1/мин, соответственно, то есть константа скорости автокаталитической стадии превышает константу скорости иницирующей стадии почти в 200 раз. Такая кинетическая модель позволяет надежно определять необходимую продолжительность гидротермального синтеза для тех температурных режимов, при которых проведение эксперимента затруднено или нецелесообразно. Например, для изотермических условий при 140 и 160°C длительность синтеза составляет 110 и 65 мин, соответственно.

Анализ уширений дифракционного максимума (101) для образцов TiO_2 (анатаза), синтезированных при 115, 125 и 130°C, свидетельствует о том, что размер кристаллитов TiO_2 практически не зависит от температуры гидротермальной обработки в этом диапазоне

и составляет в среднем ~ 13 нм (рисунок 6). Такое же значение было получено и для образца, синтезированного в условиях линейного нагрева до 165°C , что позволило сделать вывод, что температурный режим гидротермального синтеза в этих интервалах не влияет на характеристики получаемых нанодисперсных порошков диоксида титана. Для направленного изменения микроморфологии TiO_2 необходимо варьировать химическую предысторию прекурсоров, либо использовать дополнительные внешние воздействия.

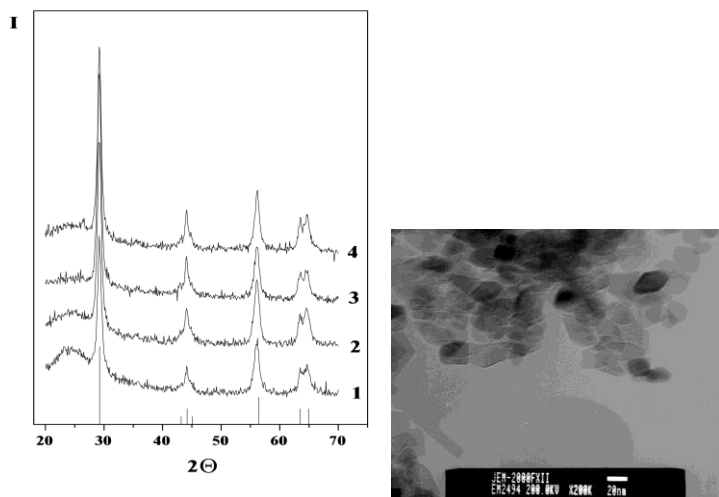


Рисунок 6 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов гидротермального синтеза, полученных в ходе кинетических экспериментов (рисунок 5).

1, 2, 3 – изотермические режимы, 115°C ; 125°C и 130°C , соответственно;

4 – режим линейного нагрева до 165°C со скоростью $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Микрофотография ПЭМ нанокристаллического оксида титана, полученного в эксперименте (**3**) (рисунок 5). Увеличение **x200 000**.

Для гидротермального синтеза нанокристаллических оксидов из аморфных гидратированных гелей существует граничная температура, ниже которой нельзя получить полностью окристаллизованный продукт, даже при условии существенного увеличения продолжительности синтеза в соответствии с результатами моделирования. Например, для синтеза TiO_2 такая температура составляет, по нашим данным, $\sim 120^\circ\text{C}$. Эту особенность необходимо учитывать при реше-

нии проблемы масштабирования гидротермальных технологий на этапе перехода к реакторам большего размера.

Результаты исследования формирования нанокристаллического диоксида циркония в гидротермальных условиях

Предыстория осаждения прекурсора оказывает существенное влияние на закономерности тепловыделения и тепловые эффекты при гидротермальном синтезе дисперсного диоксида циркония. Это также определяет фазовый состав и параметры реальной кристаллической структуры конечного наноразмерного оксида. Причиной является, в первую очередь, различная степень гидроксополимеризации в водных растворах солей цирконила вследствие интенсивного гидролиза. Как следствие – гидроксидные прекурсоры при осаждении из разбавленных растворов образуют объемные осадки с большим количеством мостиковых оксо- и гидроксо-групп между ионами циркония и частично связанной воды. Дегидратация прекурсоров в гидротермальных условиях (эндотермические эффекты, рисунок 7), предшествующая образованию кристаллической фазы, формирует различные условия для начала последующей кристаллизации (рисунок 8), что и создает условия для получения продуктов с широким спектром структурно-чувствительных свойств. Следует отметить, что при топотактической кристаллизации из осажденных прекурсоров всегда образуется смесь тетрагональной и моноклинной модификаций (рисунки 9, 10). Изменение состава гидротермальной среды и предыстории осаждения меняет их соотношение, но всегда присутствуют обе модификации. Для получения моноклинной кристаллической модификации ZrO_2 следует использовать другой вариант гидротермального синтеза – высокотемпературный гидролиз нитратного раствора цирконила.

Результаты исследования формирования нанокристаллического диоксида гафния в гидротермальных условиях

Химия диоксида гафния и особенности получения функциональных материалов на его основе изучены значительно меньше, чем для оксидов титана и циркония. Были определены температурные интервалы, соответствующие образованию нанокристаллического HfO_2 в различных гидротермальных средах, в том числе, при наличии дополнительных воздействий. Интересной особенностью

химии диоксида гафния является то, что в гидротермальных условиях при обработке гидроксида гафния практически всегда образуется только термодинамически стабильная моноклинная модификация, в отличие от оксидов титана и циркония. Анализ уширений дифракционного максимума (101) для образцов *m*-HfO₂, синтезированных при 200, 210 и 216°C, свидетельствует, что размер кристаллитов *m*-HfO₂ практически не зависит от температуры обработки и составляет в среднем 15-16 нм. Такое же значение было получено и для образца, полученного в условиях линейного нагрева до конечной температуры 255°C. Результаты исследования фазового состава и морфологии при формировании нанокристаллического диоксида гафния приведены на рисунках 11, 12. Очевидно, что для направленного изменения микроморфологии HfO₂ необходимо варьировать состав и химическую предысторию прекурсоров, либо использовать дополнительные внешние воздействия, например, варьировать состав гидротермального раствора. При проведении процесса в щелочной среде существенно изменяется кинетика процесса тепловыделения при формировании нанокристаллической фазы (рисунок 13) и морфология продукта. Кристаллизация происходит раньше, а размер ОКР продукта ощутимо возрастает (до 27-29 нм), что подтверждается данными сканирующей микроскопии. Это открывает дополнительные возможности для направленного получения материалов заданного состава и морфологии.

4.3. Закономерности формирования неорганических нанотрубок со структурой хризотила в гидротермальных условиях

Были определены общие закономерности и температурно-временные интервалы процессов тепловыделения при гидротермальном синтезе нанотрубок и нанопластин со структурой хризотила состава Mg₃Si₂O₅(OH)₄, а также показано влияние состава гидротермального раствора и термической предыстории исходных реагентов на продолжительность синтеза и морфологию конечного продукта. На рисунке 14 представлены результаты кинетических экспериментов в воде и в 1,0% растворе NaOH. Для моделирования процесса гидротермального синтеза наноструктурированного магниевого хризотила с частицами различной морфологии был проведен

формально-кинетический анализ экспериментальных данных по скоростям тепловыделения для процессов гидратации оксида магния в присутствии стехиометрического количества оксида кремния для вариантов **A** и **B**. Результаты кинетического анализа представлены на рисунках 15-16.

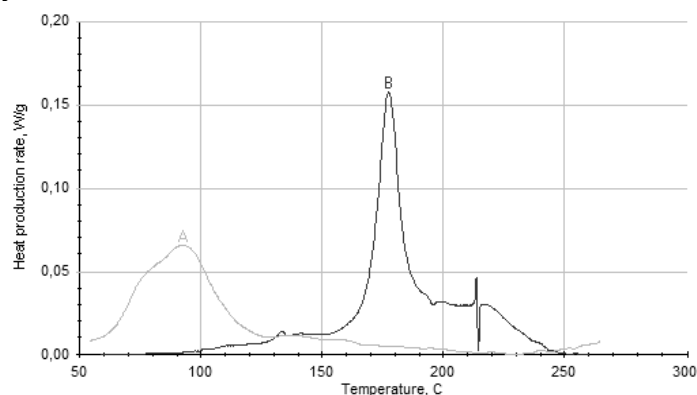


Рисунок 14 – Экспериментальные кривые скорости тепловыделения для процесса гидротермального синтеза хризотила состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в воде (**A**) и 1,0% водном растворе NaOH (**B**). Обработка исходных оксидов магния и кремния в соотношении $\{3\text{MgO}+2\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\}$.

Линейный нагрев, $\beta = 0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

A: 1 стадия (30-130°C) – быстрая гидратация большей части MgO с образованием $\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\{\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}\}$; **2 стадия** (130-230°C) – остаточная гидратация MgO и рекристаллизация образовавшегося $\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\{\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\}$;

3 стадия (230-260°C) – формирование пластинчатой формы хризотила

B: 1 стадия (30-140°C) – медленная гидратация части MgO с образованием $\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\{\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}\}$; **2 стадия** (140-190°C) – быстрая автокаталитическая гидратация MgO с образованием микрокристаллического $\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\{\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}\}$; **3 стадия** (190-260°C) – быстрое формирование пластинчатой формы хризотила и активное образование нанотрубок

Найденные при решении обратной кинетической задачи параметры моделей приведены в таблицах 3 и 4. Для решения обратной кинетической задачи (предыстория **B**) была использована формально-кинетическая модель, включающая стадию обобщенного автокатализа (формулы 8, 9 - для ключевой стадии 2). Для анализа экспери-

ментальных данных процесса гидратации ($2\text{MgO}+3\text{SiO}_2$) в воде (предыстория А) была использована формальная модель N -го порядка (формулы 12, 13):

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{d\alpha}{d\tau} Q^\infty \quad (12)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_1(1-\alpha)^{N_1} \quad (13)$$

где Q^∞ [Дж/г] – полный тепловой эффект реакции; α – степень превращения; N_1 – параметр модели N -ного порядка;

$K_1 = K_{01} \cdot \exp\{-E_{a1}/RT\}$ – константа скорости в модели N -ного порядка.

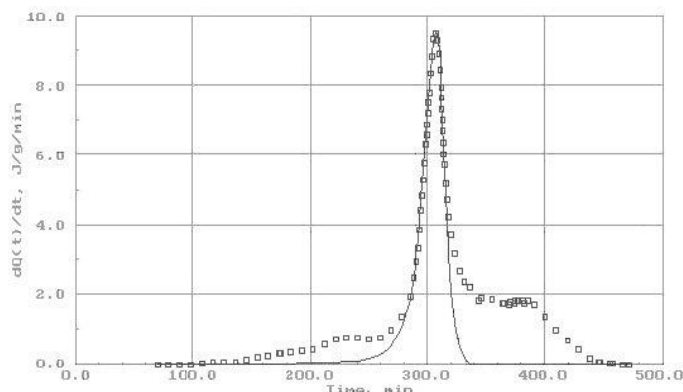


Рисунок 15 – Результаты кинетического анализа ключевой автокаталитической стадии процесса гидратации MgO в 1,0% растворе NaOH в гидротермальных условиях в присутствии $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Экспериментальная (точки) и расчетная (линии) кривые скорости тепловыделения. Режим линейного нагрева ($\beta = 0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Таблица 3 – Кинетические параметры модели обобщенного автокатализа для гидротермального синтеза нанотрубчатого магниевого хризотила

Q_1 Дж/г	E_{a1} (кДж/ моль)	$\ln K_{01}$ (1/мин)	N_1	Q_2 Дж/г	E_{a2} (кДж/ моль)	$\ln K_{02}$ (1/мин)	N_2	N_3
242,7	4,82	-7,51	1,0	242,7	126,45	32,44	1,0	1,0

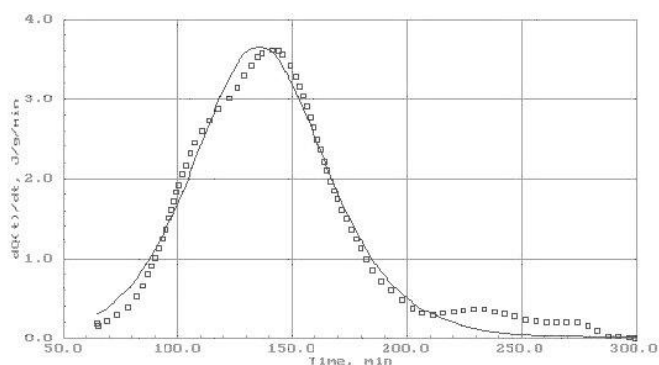


Рисунок 16 – Результаты кинетического анализа процесса гидратации MgO в воде в присутствии SiO_2 в гидротермальных условиях. Экспериментальная (точки) и расчетная (линии) кривые скорости тепловыделения.

Режим линейного нагрева ($\beta = 0,5^\circ C/мин$).

Таблица 4 – Кинетические параметры модели N -ного порядка для гидротермального синтеза нанопластинчатого магниевого хризотила

$\ln K_{01}(1/мин)$	$E_{a1}(кДж/моль)$	N_1	$Q^\infty(Дж/г)$
30,72	99,93	1,85	278,7

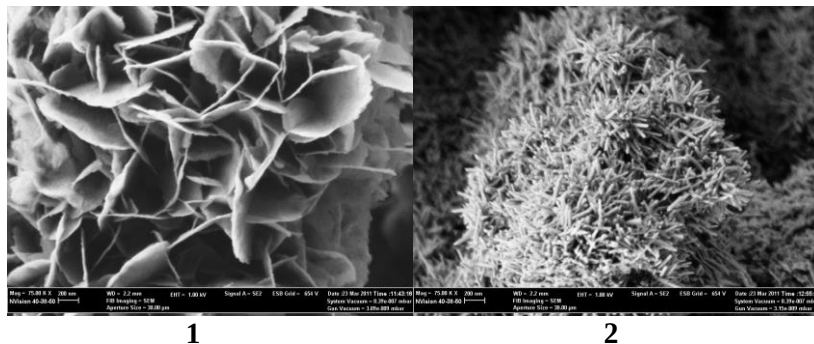


Рисунок 17 – Микрофотографии (СЭМ) образцов синтетического хризотила различной морфологии, полученных в ходе гидротермальной обработки при оптимальных условиях. **1 – Пластинчатая морфология** (дистиллированная вода, линейный нагрев, $\beta = 0,20^\circ C/мин$, $20 \dots 275^\circ C$).

2 – Нанотрубчатая морфология (3,0% водный раствор $NaOH$, линейный нагрев, $\beta = 0,30^\circ C/мин$, $20 \dots 275^\circ C$). Увеличение $\times 75\ 000$.

Нанотрубки и нанопластины состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, полученные при гидротермальной обработке в тонком слое суспензии, оказались весьма однородными по морфологии за счет существенно лучшего массообмена между твердой фазой и гидротермальным раствором (рисунок 17).

4.4. Результаты исследования гидротермального синтеза сложных дисперсных фосфатов состава LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$)

Известно много различных методов синтеза сложных фосфатов состава LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) для применения в качестве катодных материалов в литий-ионных аккумуляторах. В 2008 году для получения LiFePO_4 был впервые применен гидротермальный синтез, и это направление стало быстро развиваться, в том числе, для синтеза многих других катодных материалов, включая смешанные фосфаты, фторированные и допированные фосфаты. Количественное описание закономерностей синтеза во взаимосвязи с механизмом реакций и последовательностью фазовых превращений, а также проблема масштабирования этого сложного синтеза не были затронуты в должной мере. Поэтому было проведено систематическое исследование и моделирование гидротермальных реакций синтеза дисперсных порошков состава LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) с использованием *in situ* калориметрии Кальве в сочетании с *ex situ* РФА и СЭМ анализами твердой фазы в конечных точках. Варьировали условия осаждения при приготовлении исходных прекурсоров, а также условия их гидротермальной обработки. Для осаждения были использованы четыре различных концентрации раствора сульфата железа(II), от 0.10 М ((LFP10)) до 0.65 М (LFP65). На рисунке 18 показаны результаты калориметрических экспериментов, на рисунке 19 приведены дифрактограммы продуктов, а в таблице 5 приведен фазовый состав образцов и параметры элементарной ячейки для фазы LiMPO_4 . Из полученных результатов следует, что синтез сопровождается поглощением тепла, а условия формирования прекурсоров существенным образом влияют на общие закономерности и температурный интервал процесса.

С использованием *in situ* и *ex situ* РФА ранее было доказано, что формированию фазы LiFePO_4 предшествует образование фазы

вивианита $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ из полукристаллического прекурсора. Был сделан вывод, что для прекурсоров, полученных из концентрированных растворов, дегидратация и формирование новой кристаллической фазы происходят последовательно, и с использованием *in situ* калориметрии Кальве можно найти условия как для разделения этих процессов, так и для их одновременной реализации.

Таблица 5 – Фазовый состав, параметры элементарной ячейки и величина теплового эффекта для образцов LFP10-LFP65 при различных условиях осаждения прекурсоров.

Образец	C (FeSO_4), M	Фазовый со- став*	Параметры и объем элементарной ячей- ки, Å и Å ³	Величина теплового эффекта, ±1,5; Дж·г ⁻¹
LFP10	0,10	$\text{LiFePO}_4 + \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (~5%)	a = 10.358(4), b = 6.000(3), c = 4.716(4), V = 293.1(4)	179,2
LFP20	0,20	$\text{LiFePO}_4 + \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (~3%)	a = 10.341(4), b = 5.999(3), c = 4.707(3), V = 292.0(4)	197,0
LFP35	0,35	LiFePO_4	a = 10.324(2), b = 5.987(2), c = 4.701(1), V = 290.5(2)	194,5
LFP65	0,65	LiFePO_4	a = 10.317(3), b = 5.976(2), c = 4.696(2), V = 289.5(2)	143,8

* приведена относительная интенсивность 100% пика примеси

Показано, что для достижения фазовой чистоты и минимального объема элементарной ячейки LiFePO_4 необходимо использовать прекурсоры, характеризующиеся более низкой температурой дегидратации, так как конечное упорядочение катионов в кристаллической решетке при формировании сложной конечной фазы является относительно медленным процессом. Морфология полученных образцов LiFePO_4 на микроуровне также в значительной степени

определяется условиями осаждения прекурсора перед синтезом (рисунок 20). Следует отметить, что величины суммарных тепловых эффектов (таблица 5) существенно отличаются для различных предисторий, так как по существу эти величины определяются суммой всех процессов, которые приводят к образованию конечного продукта, а также свойствами самого продукта с учетом дисперсности и формы частиц.

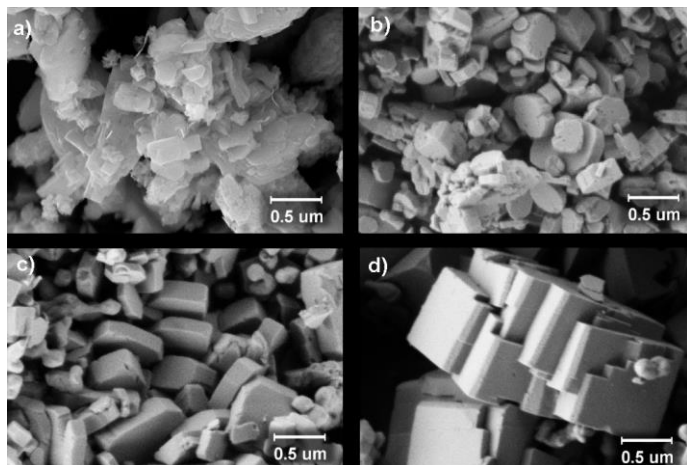


Рисунок 20 – Электронные микрофотографии (СЭМ) для образцов LFP65 (a), LFP35 (b), LFP20 (c) и LFP10 (d) полученных при различных условиях осаждения прекурсоров.

Для поиска возможностей дальнейшего снижения температуры дегидратации прекурсора в гидротермальных условиях с целью лучшего упорядочения катионов в кристаллической решетке LiFePO_4 были проведены синтезы в присутствии изопропилового спирта в отношении $v/v = 50/50$ по объему жидкой фазы. В результате удалось существенно снизить температурный интервал разложения прекурсора, сохранить при этом одностадийный характер наблюдаемого процесса и получить однофазный LiFePO_4 с морфологией в виде тонких плоских частиц (рисунки 21 и 22).

Автокаталитический характер разложения прекурсора в присутствии изопропилового спирта в гидротермальных условиях был

показан при кинетическом анализе процесса теплоглощения с использованием модели обобщенного автокатализа и при последующих изотермических экспериментах.

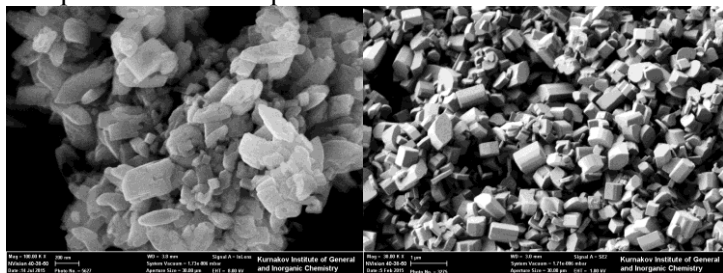


Рисунок 22 – Микрофотографии продуктов реакции для предисторий C/2 (LFP20) из этих серий: слева – водно-спиртовой раствор, справа – водный раствор.

Этот подход был успешно применен при исследовании синтеза LiMnPO_4 и смешанных составов $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$. Полученные результаты демонстрируют возможность направленно искать новые варианты гидротермального синтеза с использованием кинетической модели процесса теплоглощения и оценить влияние ключевых параметров на температурно-временные закономерности этого сложного процесса и электрохимические характеристики катодных материалов для ЛИА.

В главе 5 представлены результаты моделирования гидротермальных реакций в аппаратах-автоклавах большего размера с учетом естественной конвекции для решения проблемы масштабирования и показан алгоритм поиска оптимального температурного режима для экзотермической или эндотермической реакции с использованием кинетической модели.

Решение проблемы масштабирования для технологии получения функциональных материалов с использованием гидротермальных реакторов-автоклавов различного размера - следующий важный этап после успешной реализации синтеза на микро-уровне. Невозможно воспроизвести температурный режим и условия тепло- и массообмена, характерные для микрореактора в калориметре, при использовании аппаратов объемом от 1 л и более. Конвективный тепло- и массообмен играет ключевую роль в аппаратах без переме-

шивания. В математической модели процесса в жидкой многокомпонентной реагирующей среде реализованы следующие допущения:

- 1) жидкая фаза рассматривается как ньютоновская жидкость;
- 2) Нагрев реакционной смеси в реакторе-автоклаве и формирование поля температур и концентраций происходит, преимущественно, за счет естественной конвекции;
- 3) Нагрев со стороны боковой поверхности и со стороны днища происходит при граничных условиях 1-го рода, то есть при $T_{ст.}=T(t)$;
- 4) Нагрев на верхней границе смеси происходит при граничных условиях 3-го рода (коэффициент теплопередачи стремится к нулю).
- 5) рассеивание энергии из-за вязкой диссипации, а также термодиффузия и диффузионная теплопроводность не учитываются;
- 6) для описания функции плотности жидкой фазы используется классическое приближение Буссинеска.

Были выбраны процессы гидротермального синтеза нанодисперсных диоксидов титана и циркония (модель обобщенного автокатализа, кинетические константы приведены в таблице 2, описания на рисунках 5 и 10). Сначала тестировали режим максимально быстрого прогрева до заданной температуры изотермической выдержки. Было построено поле температур и конверсий для микрореактора, который использовали для кинетических исследований. Затем было проведено моделирование для автоклава объемом 1 л. Результаты представлены на рисунках 23-24. Очевидно, что прогрев в кинетическом микрореакторе идет существенно быстрее и равномернее, градиент температур при нестационарном нагреве значительно меньше, а поле температур и конверсий имеет качественное различие по сравнению с таковым для реактора объемом 1 л. Результаты кинетических исследований не могут быть непосредственно использованы для прогнозирования процессов гидротермального синтеза в реакторах объемом от 1 л и более без учета динамики изменения градиента поля температур и конверсий. Для реакторов большего объема (например, 1 м³) возможен только стационарный режим со скоростью нагрева не выше 0,66°С/мин (рисунок 25). Таким образом можно найти оптимальный технологический режим для данного ап-

парата, обеспечивающий ~100% конверсию в объеме реакционной смеси.

В Главе 6 представлены результаты развитого в работе подхода к исследованию и моделированию гидротермальных реакций применительно к синтезу наноструктурированных добавок в цементный клинкер для уменьшения времени схватывания и повышения конечной прочности бетона. Синтезы добавок проводили в тefлоновых автоклавах при микроволновом нагреве и в стальном реакторе-автоклаве объемом 1 л. Температура и время выдержки были выбраны на основании кинетического моделирования реакций применительно к соответствующим аппаратам. Добавки были охарактеризованы методами РФА и СЭМ и испытаны в заводской лаборатории ЗАО «Метакхим» (г. Волхов) в рамках выполнения договорной работы. По результатам испытаний был сделан вывод, что введение добавки пластинчатой модификации дисперсного хризотила не улучшает прочностные характеристики контрольного бетонного бруска, в то время как введение чешуйчатой и трубчатой модификаций, полученных при синтезе в щелочных растворах с высокой концентрацией минерализатора, повышает качество помола цемента и прочность контрольного бетонного бруска. При концентрации добавки ~0.25% конечная величина прочности бетонного бруска на излом возрастает на 11-13% и достигается на несколько суток быстрее по сравнению с контрольным образцом бруска без добавок.

Для получения опытных партий дисперсных неорганических материалов была предложена принципиальная технологическая схема организации пилотного производства (рисунок 26). В рамках этой схемы возможно реализовать различные варианты синтеза дисперсных неорганических материалов с использованием аппаратов нужного размера и производительности. Эффективность синтеза материалов с заданными характеристиками достигается за счет развитого подхода с использованием *in situ* калориметрии теплового потока для изучения кинетики гидротермальных реакций и последующего моделирования процесса в реакторе-автоклаве.

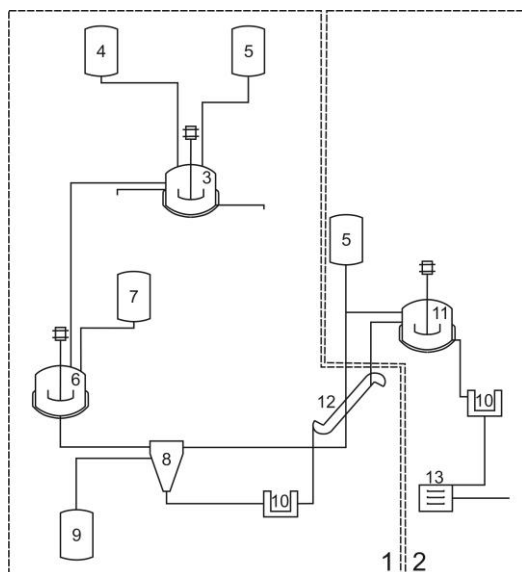


Рисунок 26 – Принципиальная технологическая схема получения дисперсных неорганических материалов с использованием гидротермального синтеза.

Линия 1 приготовления прекурсоров:

3- реактор I для приготовления раствора осадителя; 4- емкость с осадителем; 5- емкость с дистиллированной водой; 6- реактор II для приготовления суспензии; 7- мерный сосуд с раствором нитратной соли для синтеза простого оксида или раствором нескольких нитратных солей для синтеза сложного оксида; 8- декантатор; 9- емкость для декантата; 10- центрифуга.

Линия 2 гидротермального синтеза:

5- емкость с дистиллированной водой для промывки; 10- центрифуга; 11- реактор III для гидротермального синтеза; 12- подъемник, соединяющий линию 1 приготовления прекурсоров с реактором III; 13- устройство для сушки готового продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является завершенной научно-исследовательской работой, в которой разработана оригинальная методология изучения и моделирования гидротермальных реакций с использованием *in situ* калориметрии теплового потока, получен и обработан обширный

экспериментальный материал для исследованных объектов и реакций, сформулирована концепция масштабирования гидротермальной технологии получения дисперсных неорганических материалов в реакторах-автоклавах различного размера с учетом процессов естественной конвекции и тепловыделения за счет химической реакции.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1) Обоснована необходимость *in situ* методов исследования гидротермальных реакций получения неорганических материалов и проведен анализ известных *in situ* спектроскопических и дифракционных методов, а также оборудования для проведения таких экспериментов. Рассмотрен ряд основополагающих работ по исследованию механизма формирования оксидных и солевых материалов в гидротермальных условиях. Показано, что все рассмотренные *in situ* методы исследования имеют ограничения, при этом дифракционные методы в значительной степени отвечают требованиям для решения фундаментальных и прикладных материаловедческих задач, особенно при исследовании механизма фазообразования. Эти методы требуют наличие источников жесткого рентгеновского или нейтронного излучения, они уникальны и крайне малодоступны.

2) Сформулирован и развит новый методологический подход к исследованию и кинетическому моделированию процессов гидротермального синтеза дисперсных неорганических материалов. *In situ* калориметрия теплового потока в сочетании с *ex situ* анализом продуктов реакции – мощный инструмент для решения задач исследования кинетики и механизма гидротермальных процессов получения дисперсных неорганических материалов. Можно эффективно оценить и выбрать оптимальные прекурсоры для гидротермального синтеза, получать информацию о стадийности, механизме, тепловых эффектах и кинетике реакций и определить оптимальный технологический режим для проведения реакции в конкретном аппарате. Многие технологические и материаловедческие задачи могут быть успешно решены с использованием этого подхода.

3) Проведено тестирование процедуры поиска кинетических параметров химической реакции для модельного эксперимента в кало-

риметре теплового потока. Установлено, что для надежной параметрической идентификации кинетической модели достаточно использовать интегральные отклики тепловыделения $H(t)$ и/или дифференциальные отклики теплового потока $H'(t)$ в качестве исходных данных для кинетического анализа с использованием методов нелинейного программирования. Эти результаты являются основой организации кинетического эксперимента при проведении исследования, последующего выбора структуры модели и кинетического анализа экспериментальных данных.

4) Для разработки методологии исследования процессов гидротермального синтеза были выбраны две группы простых оксидов: ультрадисперсные и нанокристаллические материалы на основе оксида цинка и аморфные и нанокристаллические оксиды подгруппы титана. Применение калориметрии теплового потока дает возможность эффективно тестировать реакции с участием прекурсоров различной химической предыстории, включая модифицирующие агенты и поверхностно-активные вещества - для поиска оптимальных условий синтеза материалов с заданными свойствами и последующего кинетического моделирования для масштабирования технологии.

5) Применение таких физических воздействий, как ультразвуковая обработка прекурсоров, нагрев с использованием микроволнового излучения, варьирование состава газовой атмосферы и величины давления в автоклаве – предоставляет дополнительные возможности для формирования материалов с заданными свойствами в гидротермальных условиях. Показано, что ультразвуковое воздействие оказывает существенное влияние на формирование аморфных прекурсоров гидротермального синтеза на уровне мезоструктуры, что в итоге приводит к получению однородных продуктов.

6) На следующем этапе работы были рассмотрены две сложные солевые системы: неорганические наносвитки и нанопластины со структурой хризотила и сложные дисперсные фосфаты. Исследованы процессы гидротермального синтеза наноструктурированного хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ с контролируемой морфологией частиц с использованием *in situ* калориметрии Кальве, проведено кинетиче-

ское моделирование экспериментальных данных и предложены оптимальные технологические режимы для получения пилотных партий синтетического хризотила.

7) Исследованы реакции гидротермального синтеза сложных фосфатов LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) с использованием *in situ* калориметрии Кальве. Доказано, что процесс идет с поглощением тепла, что в значительной степени определяется эндотермической реакцией дегидратации прекурсора $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Показано, что варьирование условий приготовления прекурсоров и состава жидкой фазы существенно изменяет стадийность, температурный интервал и характер теплопоглощения, что, в свою очередь, определяет параметры кристаллической решетки и морфологию дисперсных порошков LiMPO_4 . Смешанные составы LiMPO_4 разлагаются в одну стадию, что свидетельствует о высокой однородности прекурсоров и создает условия для получения материалов с оптимальными свойствами.

8) Рассмотрено решение проблемы масштабирования гидротермальной технологии получения пилотных партий новых перспективных дисперсных материалов. Оно основано на математическом моделировании гидротермальных реакций в реакторах-автоклавах с учетом естественной конвекции и химической реакции, сопровождающейся выделением или поглощением тепла, и учете формирования неоднородного поля температур и конверсий в аппарата для выбранного технологического режима.

9) Предложена принципиальная технологическая схема для приготовления прекурсоров и проведения гидротермального синтеза опытных партий дисперсных неорганических материалов с использованием результатов исследования и моделирования гидротермальных реакций в соответствии с методологией, развитой в диссертационной работе. Синтезирован ряд перспективных наноструктурированных добавок на основе синтетического хризотила для увеличения скорости набора и повышения конечной прочности бетона. Показана их эффективность при создании новых специальных сортов цемента.

Методология исследования процессов гидротермального синтеза с использованием калориметрии теплового потока, развитая в диссертации, может быть с успехом использована для многих других объектов при разработке научных основ технологии промыш-

ленного получения перспективных функциональных материалов. Можно исследовать и моделировать промышленные органические реакции, сопровождающиеся значительным выделением тепла, в том числе, в многофазных системах, с выходом на выбор типа и размера реакторного узла с системой теплообмена, нахождением оптимальных технологических условий проведения процесса и использованием кинетической модели тепловыделения в контуре управления для поддержания необходимого температурного режима.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из перечня ВАК:

1. Шариков, Ф.Ю. Исследование кинетических закономерностей формирования нанокристаллического диоксида титана в гидротермальных условиях / Ф.Ю. Шариков, В.К. Иванов, Ю.В. Шариков, И.Н. Белоглазов // Цветные металлы. – 2008. – №5. – С. 47-51.

2. Шариков, Ф.Ю. Применение калориметрии Кальве для исследования процессов гидротермального синтеза нанокристаллических оксидов переходных металлов / Ф.Ю. Шариков // Цветные металлы. – 2010. – №7. – С. 73-77.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science:

3. Sharikov, F.Yu. Hydrothermal synthesis of nanosized zirconia as probed by heat-flow calorimetry / F.Yu. Sharikov, P.E. Meskin, V.K. Ivanov, B.R. Churagulov, Yu.D. Tret'yakov // Doklady Chemistry. – 2005. – V. 403. – I. 4-6. – PP. 152-154.

4. Sharikov, F.Yu. Formation of highly dispersed ZnO powders under hydrothermal conditions / F.Yu. Sharikov, A.S. Shaporev, V.K. Ivanov, Yu.V. Sharikov, Yu.D. Tret'yakov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 50. – I. 12. – PP. 1822-1828.

5. Sharikov, F.Yu. Hydrothermal synthesis of ultrafine ZnO powders as investigated by Calvet calorimetry / F.Yu. Sharikov, V.K. Ivanov, Yu.D. Tret'yakov // Doklady Chemistry. – 2006. – V. 410. – I. 2. – PP. 185-188.

6. Sharikov, F.Yu. Thermal analysis of formation of ZrO₂ nanoparticles under hydrothermal conditions / F.Yu. Sharikov, O.V. Almjashева, V.V. Gusarov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. – V. 51. – I. 10. – PP. 1538-1542.

7. **Sharikov, F.Yu.** Mechanism and kinetics of the hydrothermal synthesis of titanium dioxide / **F.Yu. Sharikov**, V.K. Ivanov, Yu.V. Sharikov, Yu.D. Tret'yakov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. – Vol. 51. – I. 12. – PP 1841-1845.
8. Formation of nanocrystalline ceria from cerium(III) nitrate solutions in aqueous alcohol / V.K. Ivanov, **F.Yu. Sharikov**, O.S. Polezhaeva, Yu.D. Tret'yakov // Doklady Chemistry. – 2006. – V. 411. – I. 2. – PP. 223-225.
9. **Sharikov, F.Yu.** Effect of the thermal prehistory of components on the hydration and crystallization of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ nanotubes under hydrothermal conditions / **F.Yu. Sharikov**, E.N. Korytkova, V.V. Gusarov // Glass Physics and Chemistry. – 2007. V. 33. – I. 5. – PP. 515-520.
10. Microwave-hydrothermal synthesis of gadolinium-doped nanocrystalline ceria in the presence of hexamethylenetetramine / E.A. Dolgoplova, O.S. Ivanova, **F.Yu. Sharikov**, Yu.D. Tret'yakov, et al. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2012. – V. 57. – I. 10. – PP. 1303-1307.
11. Sharikov, Yu.V. Application of heat-flow calorimetry for developing mathematical models of reactor processes / Yu.V. Sharikov, **F.Yu. Sharikov**, O.V. Titov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2016. – V. 50. – I. 2. – PP. 225-230.
12. Benin, A.I. Automated system of kinetic research in thermal analysis. II. Organization of kinetic experiments in ASKR / A.I. Benin, A.A. Kossoy, **F.Yu. Sharikov** // Journal of Thermal Analysis. – 1992. – Vol. 38. – PP. 1167-1180.
13. Hydrothermal and microwave-assisted synthesis of nanocrystalline ZnO photocatalysts / V.K. Ivanov, A.S. Shaporev, **F.Yu. Sharikov**, A.Ye. Baranchikov // Superlattices and Microstructures. – 2007. – V. 42(1). – PP. 421-424.
14. Rapid formation of nanocrystalline HfO_2 powders from amorphous hafnium hydroxide under ultrasonically assisted hydrothermal treatment / P.E. Meskin, **F.Yu. Sharikov**, V.K. Ivanov, B.R. Churagulov, Yu.D. Tret'yakov // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – V. 104. – № 2-3. – PP. 439-443.
15. Ultrasound-induced changes in mesostructure of amorphous iron(III) hydroxide xerogels: A small-angle neutron scattering study / V.K. Ivanov, G.P. Kopitsa, **F.Yu. Sharikov**, A.Ye. Baranchikov, A.S. Shaporev, et al. // Physical Review B. – 2010. – V. 81. – PP. 174201.
16. **Sharikov, F.Yu.** The study and modeling of cyclocarbonylation reactions for chlorinated epoxy resins with applying Calvet calorimetry / **F.Yu. Sharikov**, Yu.V. Sharikov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2016. – Vol. 125. – PP. 1-12.

17. **Sharikov, F.Yu.** On the thermodynamic aspect of zinc oxide polymorphism: calorimetric study of metastable rock salt ZnO / **F.Yu. Sharikov**, P.S. Sokolov, A.N. Baranov, V.L. Solozhenko // *Mendeleev Communications*. – 2017. – V. 27. – PP. 613-614.

18. **Sharikov, F.Yu.** Exploring the peculiarities of LiFePO₄ hydrothermal synthesis using *in situ* Calvet calorimetry / **F.Yu. Sharikov**, O.A. Drozhzhin, V.D. Sumanov, A.N. Baranov, A.M. Abakumov and E.V. Antipov // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – V. 8. – №2. – PP. 879–882.

В прочих изданиях:

19. **Sharikov, F. Yu.** Modeling hydrothermal synthesis of oxide materials in autoclave reactors with considering natural convection / **F.Yu. Sharikov**, Y.V. Sharikov // *World Journal of Engineering Research and Technology (WJERT)*. – 2019. – V. 5. – I. 5 – PP. 244-256.

Монография:

20. **Шариков, Ф.Ю.** Научные основы гидротермального синтеза нанодисперсных оксидов / **Ф.Ю. Шариков**, В.К. Иванов, Ю.В. Шариков // LAMBERT Academic Publishing. – 2013. – 160р. – ISBN 978-3-659-46596-3.

Свидетельства на программы для ЭВМ:

21. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2020667036 РФ. Программа для расчета параметров кинетической модели процесса гидротермального синтеза оксидных материалов по результатам экспериментального исследования скорости тепловыделения в калориметре теплового потока // **Шариков Ф.Ю.**, Мартынова Е.С. – №2020666229: заявл. 09.12.2020; опублик. 21.12.2020 – заявитель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет». – 1 с.: ил.

22. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2021611824 РФ. Программа для расчета оптимального температурного профиля для процесса, описываемого реакцией обобщенного автокатализа в реакторе идеального вытеснения // **Шариков Ф.Ю.**, Мартынова Е.С. – №2021610781: заявл. 28.01.2021; опублик. 08.02.2021 – заявитель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет». – 1 с.: ил.

23. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2021613716 РФ. Программа для расчета параметров кинетической модели процесса циклокарбонилирования эпоксидных смол в системе «газ-жидкость» с учетом массообмена между фазами // **Шариков Ф.Ю.**, Мартынова Е.С., Паляницын П.С. – №2021612816: заявл. 10.03.2021; опублик. 12.03.2021 – заявитель ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет». – 1 с.: ил.

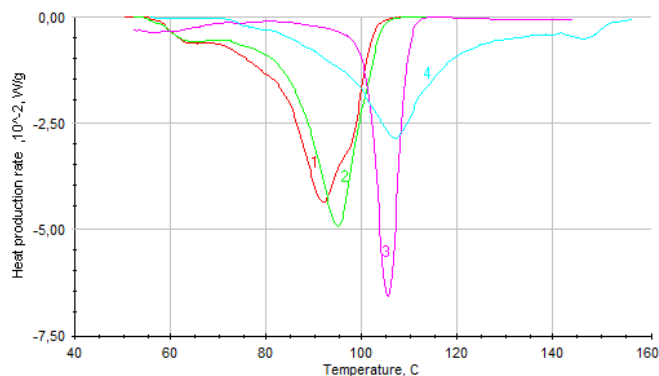


Рисунок 1 – Экспериментальные кривые скорости теплопоглощения (режим линейного нагрева, $\beta = 0.5^\circ/\text{мин}$), полученные при гидротермальной обработке суспензий гидроксида цинка, осажденных из 0.43 М раствора нитрата цинка в 10-кратном избытке раствора NaOH:

1, 2 – концентрация осадителя 0.40-0.45 М ; $\Delta H(1,2) = 7.45 \pm 0.15$ кДж/моль;
 3 – концентрация осадителя 0.18 М ; $\Delta H(3) = 3.90 \pm 0.10$ кДж/моль;
 4 – концентрация осадителя 1.00 М ; $\Delta H(4) = 7.30 \pm 0.15$ кДж/моль

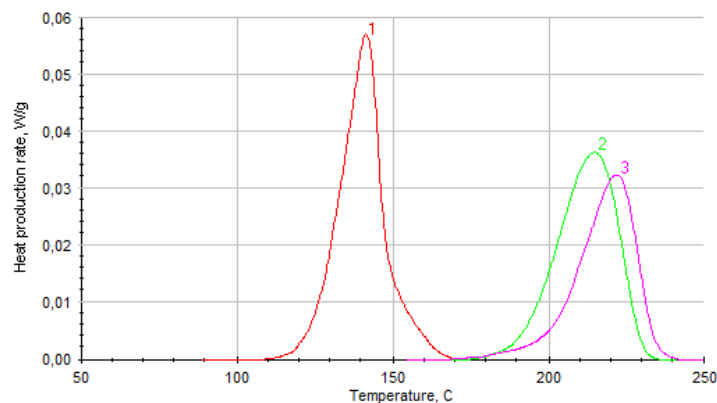


Рисунок 4 – Сравнение реакционной способности аморфных гидроксидов в ряду Ti-Zr-Hf (1-2-3) при образовании соответствующих нанокристаллических оксидов в гидротермальных условиях из свежесозаженных гелей. Линейный нагрев 25...250°C, $\beta = 0.5^\circ/\text{мин}$.

$\Delta H(1) = -8.25 \pm 0.15$ кДж/моль; $\Delta H(2) = -8.15 \pm 0.15$ кДж/моль;
 $\Delta H(3) = -17.90 \pm 0.20$ кДж/моль

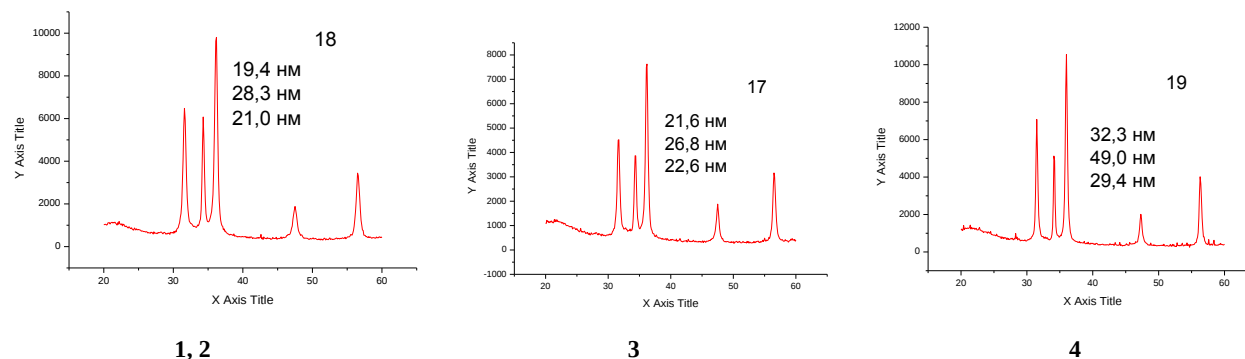


Рисунок 2 – Результаты рентгенофазового (РФА) и рентгенографического (РГА) анализа (по направлениям (100), (002) и (101), соответственно) образцов высокодисперсного оксида цинка с предысторией 1-4 (рисунок 1)

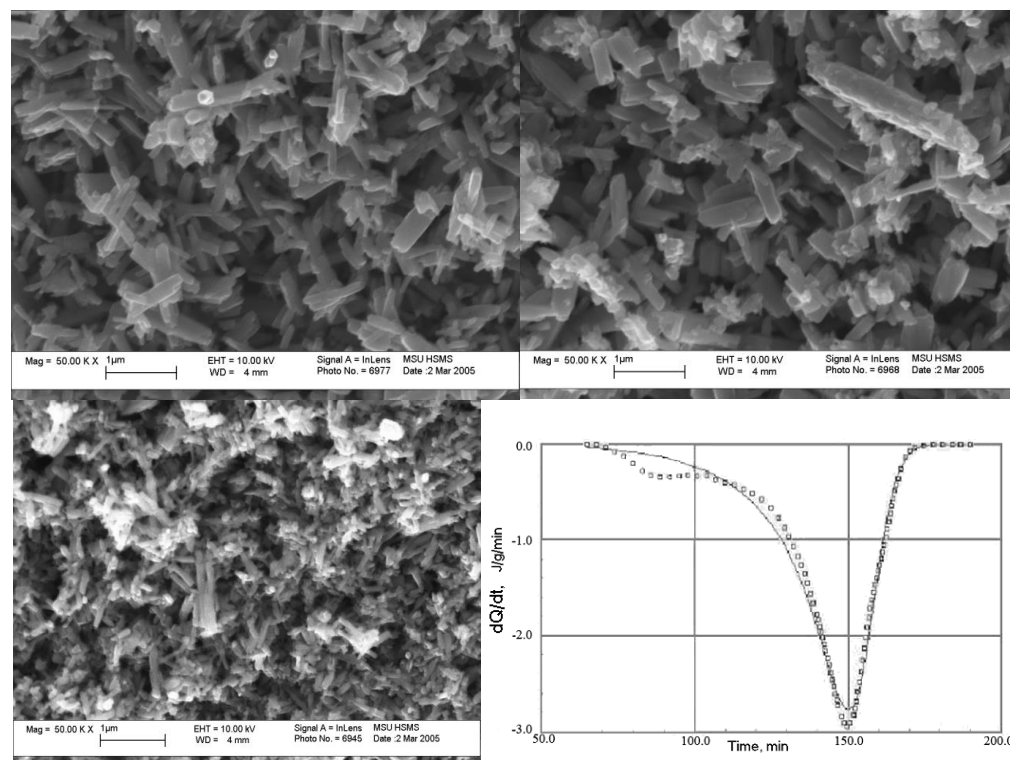


Рисунок 3 – Электронные микрофотографии образцов высокодисперсного оксида цинка с предысторией 1-4 (рисунок 1). 2 – концентрация осадителя 0.40-0.45 М/л - оптимальные условия для синтеза продукта; 3 – концентрация осадителя 0.18 М/л (вверху); 4 – концентрация осадителя 1.00 М/л – широкое распределение частиц и агрегатов по размерам (внизу). Результаты кинетического анализа для оптимальной предыстории 2 с использованием модели обобщенного автокатализа.

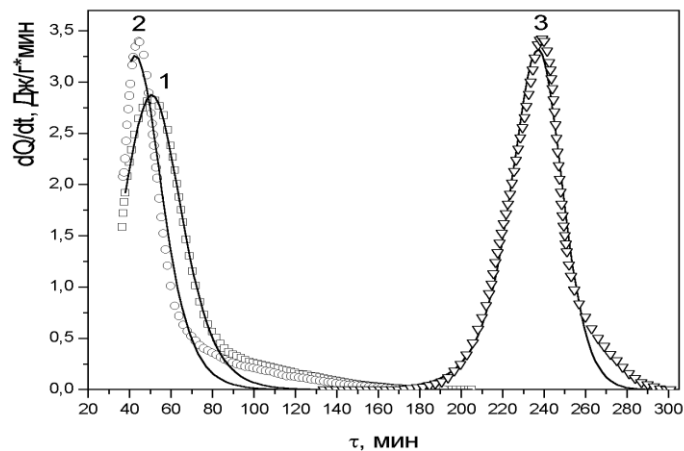


Рисунок 5 – Результаты кинетического анализа. Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) кривые скорости тепловыделения для эксперимента в режиме линейного нагрева (3 - $\beta=0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$) и в изотермических режимах (1 – 125°C ; 2 – 130°C).

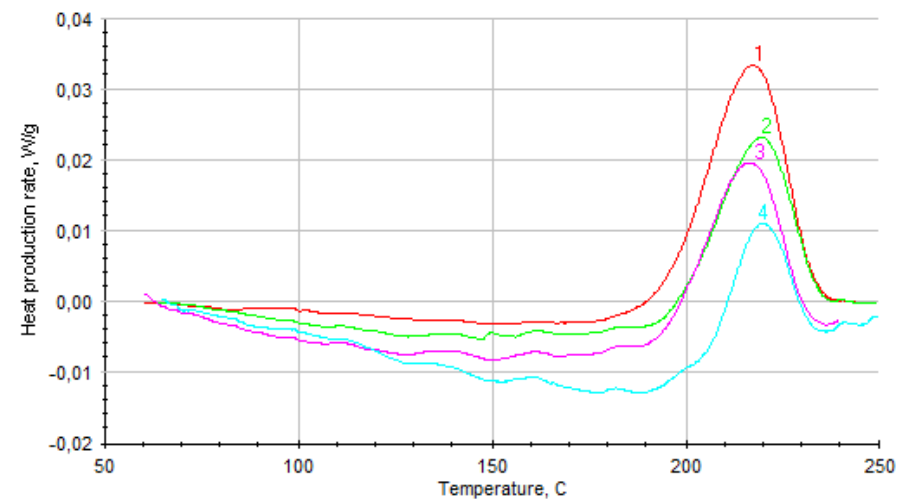


Рисунок 7 – Влияние предыстории осаждения прекурсоров на кинетику тепловыделения при их гидротермальной обработке в дистиллированной воде. Линейный нагрев, $\beta = 0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. 1 – концентрация раствора цирконил-нитрата при осаждении 2,010 М; 2 – концентрация исходного раствора при осаждении 0,725 М; 3 – концентрация исходного раствора при осаждении 0,250 М; 4 – концентрация исходного раствора при осаждении 0,150 М

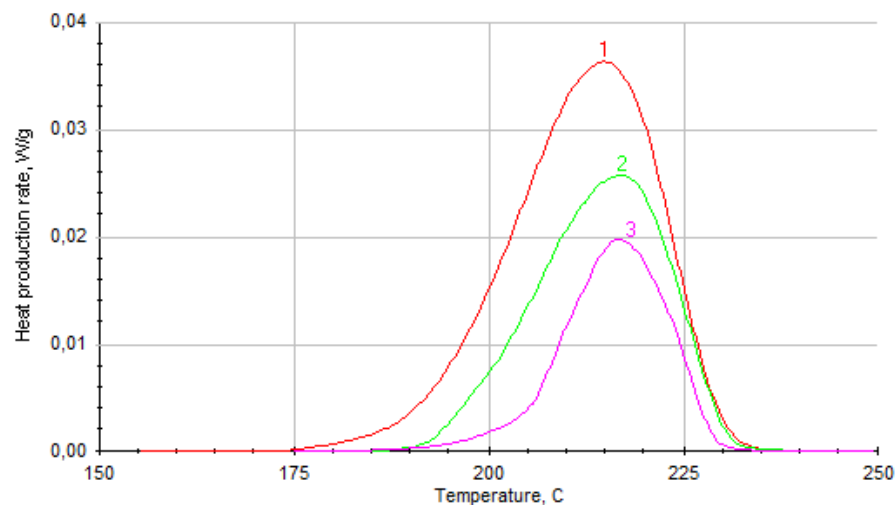


Рисунок 8 – Влияние предыстории осаждения на кинетику тепловыделения и величину соответствующего теплового эффекта при кристаллизации наноразмерного оксида циркония в гидротермальных условиях. Предыстории 1, 2, 3 (рисунок 7). Линейный нагрев, $\beta = 0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$

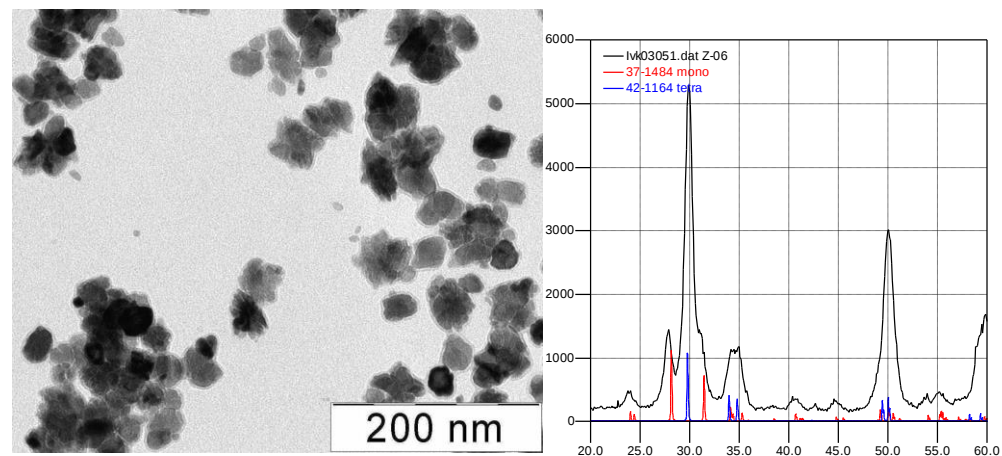


Рисунок 9 – Микрофотография ПЭМ (слева) и рентгеновская дифрактограмма (справа) продукта реакции - нанокристаллического диоксида циркония, полученного непосредственно в ходе кинетического эксперимента (предыстория 2, рисунок 7, линейный нагрев $25 \dots 250^\circ\text{C}$, $\beta = 0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$). $D_{(\text{ОКР})} = 20\text{-}25 \text{ нм}$ (20% *m*- ZrO_2 , 80% *t*- ZrO_2)

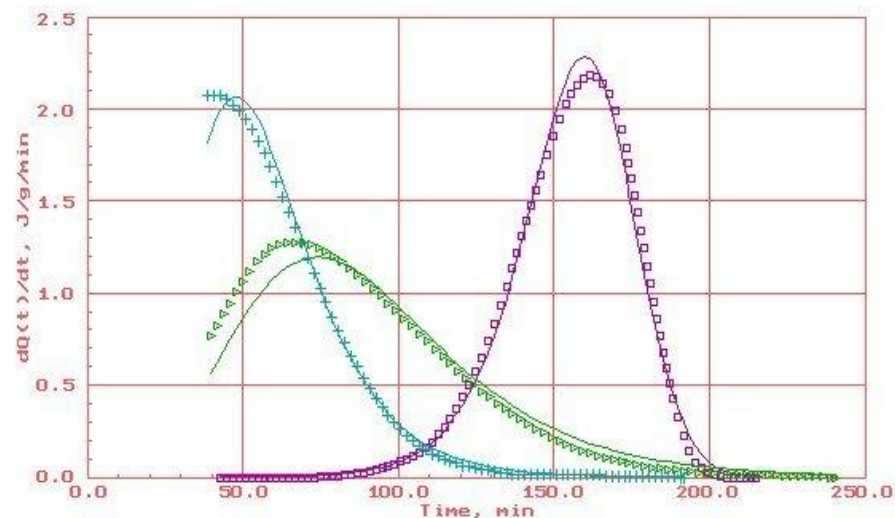


Рисунок 10 – Результаты кинетического анализа процесса формирования нанокристаллического оксида циркония в гидротермальных условиях. Модель полного автокатализа, экспериментальные (точки) и расчетные (линии) кривые скорости тепловыделения. Предыстория 1 (рисунок 7). 1- $T_{\text{изо}} = 190^\circ\text{C}$ (зеленая), 2- $T_{\text{изо}} = 200^\circ\text{C}$ (голубая), 3- линейный нагрев, $\beta = 0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (фиолетовая); $D(\text{ОКР}) = 20\text{-}25$ нм (30% $m\text{-ZrO}_2$, 70% $t\text{-ZrO}_2$)

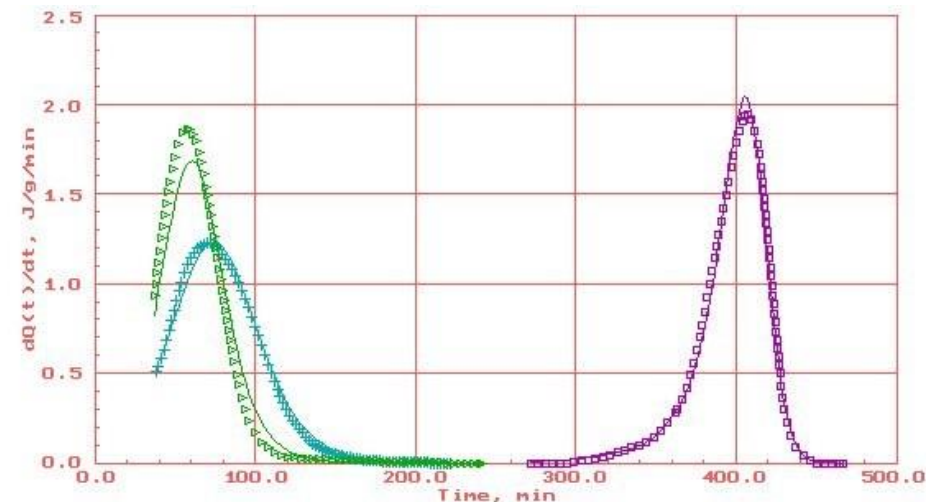


Рисунок 11 – Результаты кинетического анализа процесса формирования нанокристаллического оксида гафния в гидротермальных условиях из нейтральных суспензий. Модель полного автокатализа, экспериментальные (точки) и расчетные (линии) кривые скорости тепловыделения. Концентрация исходного раствора при осаждении 0,75 М. Кинетические константы в таблице 2. (1- $T_{\text{изо}} = 210^\circ\text{C}$ (голубая), 2- $T_{\text{изо}} = 216^\circ\text{C}$ (зеленая), 3- линейный нагрев $25 \dots 250^\circ\text{C}$, $\beta = 0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (фиолетовая); $D(\text{ОКР}) = 15\text{-}16$ нм ($m\text{-HfO}_2$)

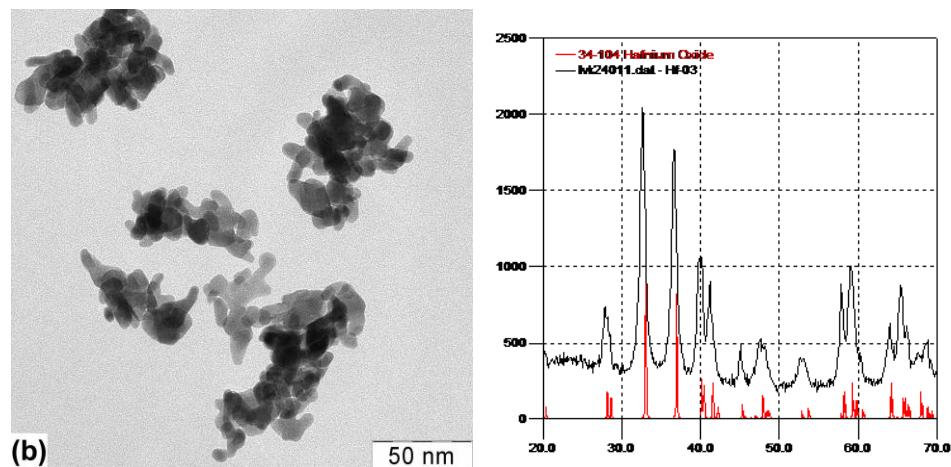


Рисунок 12 – Микрофотография ПЭМ (слева) и рентгеновская дифрактограмма (справа) продукта реакции - нанокристаллического диоксида гафния, полученного в ходе кинетического эксперимента (0,75 М, 3, 216°C , 240 мин, рисунок 11). $D(\text{ОКР}) = 15\text{-}16$ нм ($m\text{-HfO}_2$)

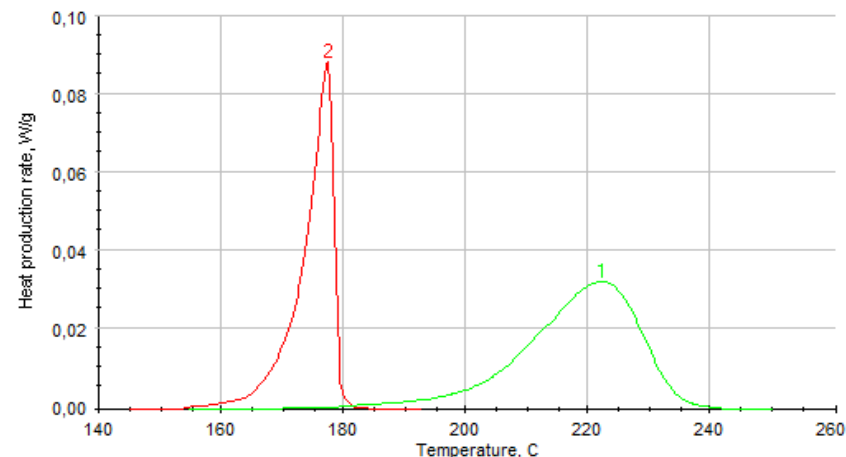


Рисунок 13 – Влияние состава гидротермального раствора на кинетику тепловыделения при формировании нанокристаллического оксида гафния из суспензий свежеосажденных аморфных гелей гидроксидов в гидротермальных условиях. Линейный нагрев, $\beta = 0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$. 1 – дистиллированная вода, нейтральная реакция; 2 – водный раствор NaOH 0,10% $\Delta H(1) = -17,90 \pm 0,20$ кДж/моль; $D(\text{ОКР}) = 14\text{-}15$ нм ($m\text{-HfO}_2$) $\Delta H(2) = -12,75 \pm 0,15$ кДж/моль; $D(\text{ОКР}) = 27\text{-}29$ нм ($m\text{-HfO}_2$)

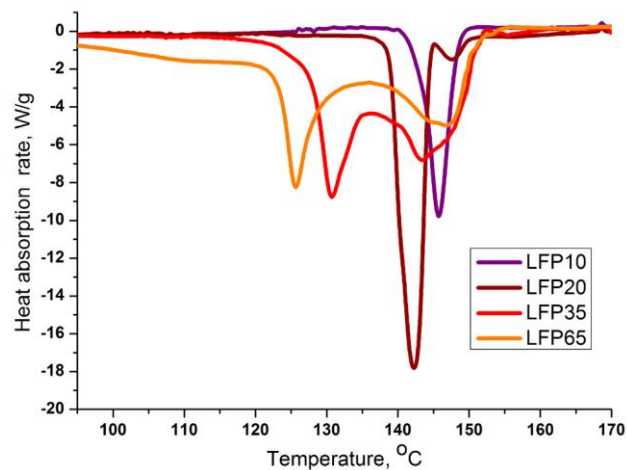


Рисунок 18 – Кривые поглощения тепла при гидротермальном синтезе фазы LiFePO_4 для образцов LFP10-LFP65, полученных при различных условиях осаждения прекурсоров

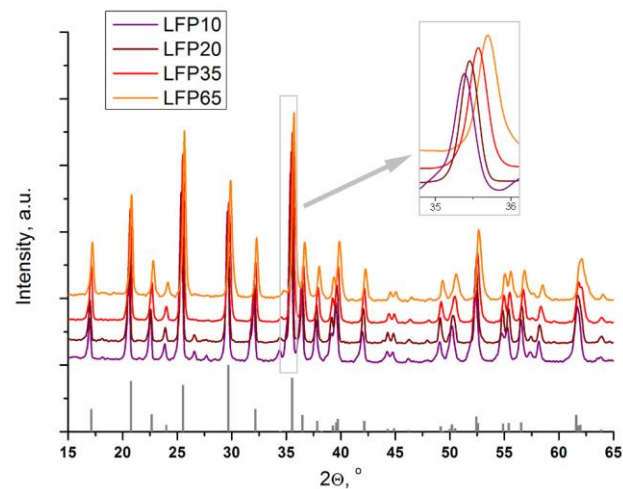


Рисунок 19 – Рентгеновские дифрактограммы для образцов LFP10-LFP65 при различных условиях осаждения прекурсоров (вставка – пик (311). Рефлексы фазы LiFePO_4 (карта ICDD PDF #40-1499) показаны внизу

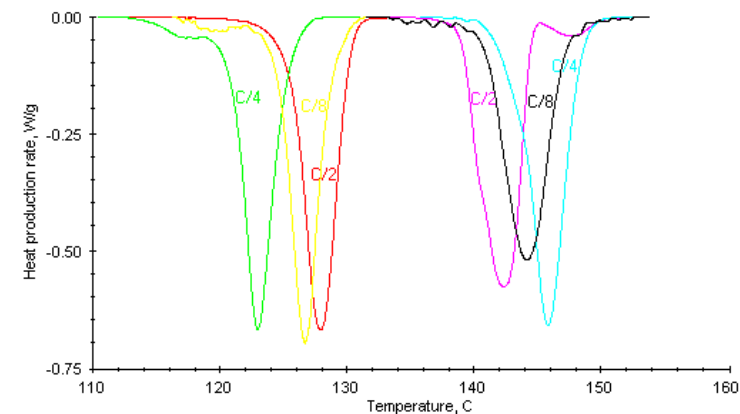


Рисунок 21 – Кривые скорости теплоглобления при гидротермальном синтезе фазы LiFePO_4 при различных условиях осаждения прекурсора (LFP20 (C/2); LFP10 (C/4); LFP5 (C/8) в водно-спиртовом растворе 50/50 v/v – серия слева, и опыты при тех же условиях осаждения по концентрациям (C/2; C/4; C/8), но в водном растворе – серия справа. Линейный нагрев, $\beta = 0,75$ град/мин

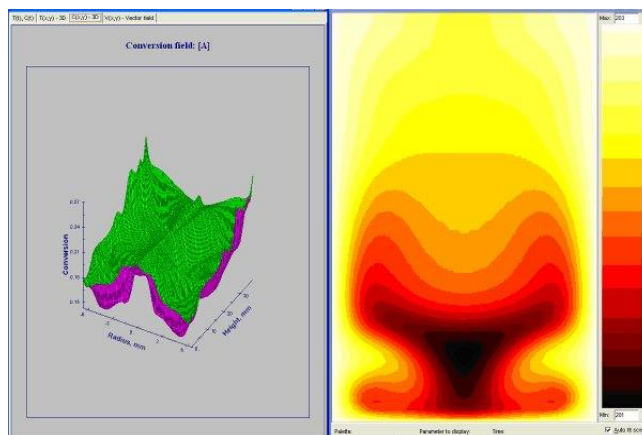


Рисунок 23 – Моделирование нестационарного режима прогрева для микрореактора калориметра C80 объемом 8.5 мл. Распределение температур и конверсий по сечению реакционной смеси через 26 мин после начала нагрева с учетом экзотермической реакции синтеза ZrO_2 . Минимальная температура внутри реактора 201°C (на стенке – 203°C)

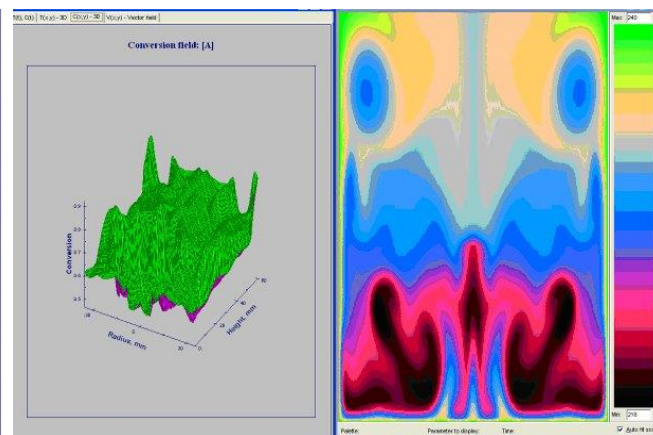


Рисунок 24 – Моделирование нестационарного режима прогрева для гидротермального реактора объемом 1 л. Распределение температур и конверсий по сечению реакционной смеси в аппарате через 60 минут после начала нагрева с учетом экзотермической реакции синтеза ZrO_2 . Минимальная температура внутри реактора -218°C (на стенке – 240°C)

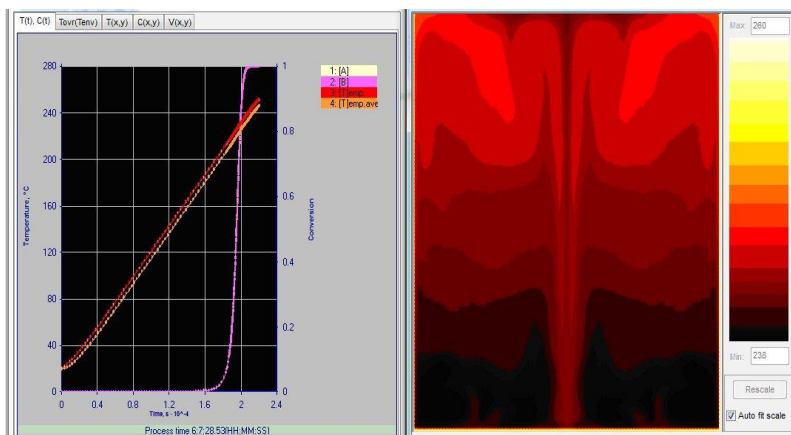


Рисунок 26 – Моделирование конверсии и распределения температур при стационарном режиме нагрева для реактора-автоклава объемом 1 м^3 с учетом экзотермической реакции синтеза TiO_2 ($20\text{-}250^\circ\text{C}$, скорость нагрева $0,66^\circ\text{C}/\text{мин}$). Распределение температур по сечению реакционной смеси в аппарате в конечной точке. Конверсия по химической реакции в точке 255°C – $\sim 100\%$