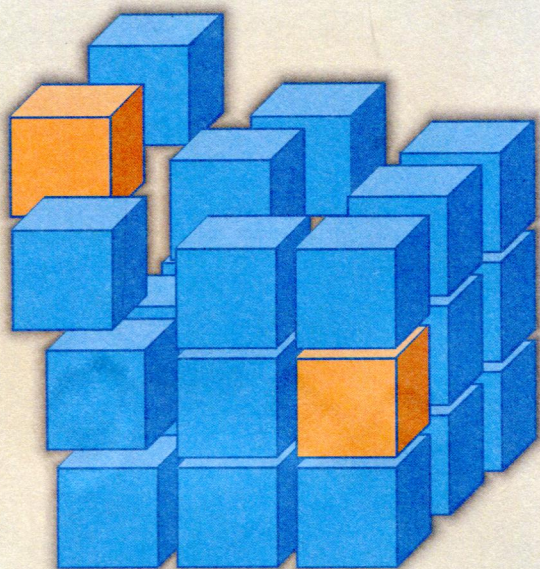


Новосибирский государственный университет



НАНО
СТРУКТУРИРОВАННЫЕ
ОКСИДЫ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ

Под редакцией С. В. Цыбули

Новосибирск
2016

УДК 544.022 + 548.73

ББК 24.5

Н 25

Рецензент

д-р хим. наук, проф. *В. А. Садыков*

Н 25 Наноструктурированные оксиды / С. В. Черепанова, У. В. Анчарова, О. А. Булавченко и др. ; под ред. С. В. Цыбули ; Новосиб. гос. ун-т. — Новосибирск : ИПЦ НГУ, 2016. — 206 с.

ISBN 978-5-4437-0574-3

В книге представлены результаты исследований наноструктурированных оксидов — метастабильных форм, существующих только в нанокристаллическом состоянии, и нестехиометрических фаз, характеризующихся наличием локального порядка. Рассмотрены возможности получения наноструктур путем термического разложения предшественников с использованием явления псевдоморфозы. Изучены условия самоорганизации наноструктурированных состояний при расслоении марганецсодержащих оксидов за счет изменения содержания кислорода под действием температуры и среды. Описаны типы наноструктур, реализующихся в сложных оксидах нестехиометрического состава, относящихся к структурным типам перовскита, шпинели и NaCl.

Книга предназначена для исследователей, работающих в области химии твердого тела и материаловедения, студентов и аспирантов.

*Коллективная монография «Наноструктурированные оксиды»
подготовлена в рамках выполнения проекта РНФ №14-23-00037.*

УДК 544.022 + 548.73

ББК 24.5

© Новосибирский государственный университет, 2016

© Черепанова С. В., Анчарова У. В.,
Булавченко О. А., Венедиктова О. С.,
Герасимов Е. Ю., Леонтьева Н. Н.,
Матвиенко А. А., Масленников Д. В.,
Пахарукова В. П., Сидельников А. А.,
Цыбуля С. В., Чижик С. А.,
Яценко Д. А., 2016

ISBN 978-5-4437-0574-3

Оглавление

Предисловие	7
Глава 1. Исследование механизма образования высокопористых нанокристаллических оксидных материалов при термическом разложении предшественников.....	9
1.1. Псевдоморфозы как продукты реакции термического разложения твердых веществ	9
1.2. Релаксация механических напряжений разрушением — фактор, определяющий размер частиц твердого продукта термического разложения.....	11
1.3. Фазообразование при твердофазных реакциях термического разложения	14
1.4. Морфология твердого продукта для случая твердофазной химической реакции, приводящей к неограниченным твердым растворам	15
1.5. Морфология твердого продукта химической реакции, сопровождающейся образованием и ростом локализованных выделений.....	20
1.6. Факторы, влияющие на морфологию продукта реакции.....	24
1.7. Термическое разложение дигидрата оксалата железа(II)	26
1.7.1. Методы синтеза, морфология и кристаллическая структура предшественника.....	26
1.7.2. Последовательность превращений при реакции окислительного термолиза	28
1.7.3. Дегидратация дигидрата оксалата железа.....	28
1.7.4. Фазовый состав дегидратированного продукта	29

1.7.5. Процессы, происходящие при дегидратации кристаллогидрата оксалата железа(II).....	31
1.7.6. Окислительный термолиз	32
1.7.7. Морфология псевдоморфозы.....	32
1.7.8. Фазовый состав и скорость окисления дегидратированного продукта.....	39
1.8. Термическое разложение декагидрата оксалата церия	41
1.8.1. Дегидратация в вакууме и на воздухе.....	41
1.8.2. Дегидратация в квазиравновесных условиях	44
1.8.3. Окислительный термолиз	46
1.8.4. Влияние условий дегидратации на скорость реакции и морфологию продукта	49
Глава 2. Структурные исследования метастабильных нанокристаллических форм простых оксидов. Оксиды железа, алюминия, галлия	52
2.1. Специфика изучаемых систем как объектов рентгеноструктурного анализа ультрадисперсных систем.....	52
2.2. Структура оксида железа, полученного терморазложением дигидрата оксалата железа(II).....	54
2.3. Низкотемпературные формы оксида алюминия	67
2.4. Структуры нанокристаллической формы оксида галлия $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$	85
Глава 3. Формирование наноструктур при расслоении сложных марганецсодержащих оксидов	92
3.1. Особенности формирования твердых растворов на основе структуры шпинели в марганецсодержащих оксидах	92
3.2. <i>In situ</i> рентгенографическое изучение поведения системы на воздухе и в инертной среде.....	94
3.3. Изменение состава Mn-Al-шпинели при нагреве и охлаждении на воздухе	98

3.4. Результаты РФЭС: изменение соотношения Mn/Al на поверхности	100
3.5. Исследование микроструктурных характеристик образцов, полученных при нагреве и охлаждении, методом просвечивающей электронной микроскопии	101
3.6. Результаты термогравиметрических исследований	103
3.7. Механизм (схема) расслоения $Mn_{1,5}Al_{1,5}O_4$ в результате окисления при нагреве и охлаждении на воздухе	105
3.8. Прокаливание образцов $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ в вакууме и на воздухе	107
3.9. Заключение	112
Глава 4. Кислород-дефицитные перовскитоподобные ферриты: нанодоменные структуры	114
4.1. Общие представления о структуре перовскита и механизмах реализации нестехиометрии	114
4.2. Моделирование рентгеновских дифракционных картин.....	127
4.2.1. Ферриты лантана, допированные катионами кальция в позиции А: 1D-нанодоменная структура перовскит-фаза Гринье.....	127
4.2.2. Ферриты стронция, допированные высокозаряженными катионами в позиции В: 1D- и 3D-нанодоменные структуры перовскит — браунмиллерит.....	132
4.3. Заключение.....	145
Глава 5. Терморазложение слоистых двойных магний-алюминиевых и никель-алюминиевых гидроксидов: структура метастабильных оксидных фаз.....	151
5.1. Общие представления о структуре слоистых двойных гидроксидов.....	151
5.2. Структура гидроталькита.....	152

5.3. Процесс терморазложения слоистых двойных гидроксидов. Структура дегидратированных фаз	154
5.3.1. Магний-алюминиевые слоистые двойные гидроксиды	154
5.3.2. Никель-алюминиевые слоистые двойные гидроксиды	159
5.4. Существующие модели оксидных фаз.....	160
5.4.1. Магний-алюминиевый оксид	160
5.4.2. Никель-алюминиевый оксид	164
5.5. Моделирование разупорядоченной структуры смешанных оксидов.....	166
5.5.1. Уточнение структуры магний-алюминиевого оксида.....	166
5.5.2. Уточнение структуры никель-алюминиевого оксида	175
5.6. Заключение	178
Литература	181