

Сонохимический синтез неорганических материалов

А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Ю.Д.Третьяков

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495) 954–1279*

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
Химический факультет и Факультет наук о материалах
119992 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–0998*

Рассмотрены основные методы синтеза дисперсных неорганических материалов, основанные на использовании ультразвукового воздействия. Особое внимание уделено новым направлениям сонохимии, появившимся в последние годы, — гидротермально-ультразвуковой и высокотемпературной ультразвуковой обработке жидко- и твердофазных систем.

Библиография — 218 ссылок.

Оглавление

I. Введение	147
II. Методы генерации акустических колебаний	148
III. Воздействие ультразвука на жидкофазные системы	149
IV. Параметры кавитации	150
V. Сонохимические реакции в водных средах	153
VI. Сонохимические процессы в неводных средах	157
VII. Сонохимические процессы в гидротермальных условиях	160
VIII. Твердофазные сонохимические процессы	161
IX. Заключение	165

I. Введение

Синтез современных неорганических материалов, как правило, сопряжен со значительными трудностями, связанными с тем, что такие материалы представляют собой многокомпонентные системы и процесс их формирования включает несколько последовательных стадий образования более простых промежуточных продуктов. Многостадийностью синтеза обусловлено возникновение неоднородностей химического и фазового состава (что в значительной степени затрудняет получение многокомпонентных продуктов в однофазном состоянии), а также микроструктуры материалов. Для решения этих проблем используют различные методы химической гомогенизации,^{1,2} позволяющие получать реак-

ционные смеси, в которых исходные вещества находятся в высокодисперсном активном состоянии. За счет хорошего смешения реагентов обеспечивается формирование большого числа межфазных контактов. Это может привести к возникновению развитой межфазной реакционной границы, скорость образования новых фаз вблизи которой значительно превышает скорость взаимодействия реагентов в обычном состоянии. Однако далеко не все межфазные контакты, образовавшиеся на стадии гомогенизации, в ходе синтеза превращаются в межфазные реакционные границы. Прежде всего это происходит из-за усадки (уплотнения) частиц реагентов и нарушения контактов, созданных на стадии механического смешения реагентов, а также из-за расслоения реакционных смесей, вызванного различиями химической природы реагирующих веществ.

Для решения ряда проблем синтеза неорганических материалов необходимо привлечение новых методов, позволяющих направленно изменять характер реакционной зоны или механизм реакции, а также проводить дополнительную активацию реакционных смесей.³ В последнее время значительное развитие получил ряд синтетических подходов, основанных на использовании микроволнового воздействия.^{4–6} Применение микроволновой обработки позволяет существенно повысить скорость таких важных физико-химических процессов, как дегидратация, разложение солевых и гидроксидных предшественников, синтез многокомпонентных композиций и спекание керамики. Показано, что перспективность данного подхода связана с тем, что в условиях микроволновой обработки удается добиться высокой скорости и низкой инерционности нагрева при отсутствии контакта между

А.Е.Баранчиков. Кандидат химических наук, научный сотрудник ИОНХ РАН. Телефон: (495) 236–2044, e-mail: a.barantchikov@gmail.com

В.К.Иванов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник того же института. Телефон: (495) 236–2044, e-mail: van@igic.ras.ru

Ю.Д.Третьяков. Академик, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Химического факультета, декан Факультета наук о материалах МГУ. Телефон: (495) 939–2074, e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов авторов: неорганическая химия, наноматериалы, сонохимия, химическая синергетика, нанотехнологии.

Дата поступления 25 мая 2006 г.

нагревателем и нагреваемым телом, а также проводить избирательный нагрев компонентов реакционных смесей.⁷ Тем не менее на практике чрезвычайно сложно предсказать поведение системы в микроволновом поле. Это связано с тем, что электро- и теплофизические характеристики, которые определяют поглощающую способность веществ, сильно зависят от температуры. Точный учет этого фактора представляет собой практически неразрешимую задачу. Ситуация становится еще более сложной для систем, в которых протекают химические процессы, поскольку при изменении фазового состава электро- и теплофизические характеристики таких систем меняются скачкообразно и часто неконтролируемым образом.

Другая важная задача, стоящая перед современной неорганической химией и неорганическим материаловедением, — разработка методов направленного синтеза нанодисперсных материалов.⁸ Методы получения нанопорошков исследуют довольно продолжительное время и многие из них уже успешно применяют не только в лабораторной практике, но и в промышленности. В литературе неоднократно обсуждались механизмы формирования свободных наночастиц, и некоторые из них нашли экспериментальное подтверждение. Это позволило определить подходы к синтезу нанопорошков с заданными физико-химическими свойствами, однако остались и нерешенные проблемы.⁹ В частности, известно, что порошки, находящиеся в высокодисперсном состоянии, обладают избыточной поверхностной энергией, это приводит к их значительной агрегации. Кроме того, повышенная по сравнению с объемными кристаллами реакционная способность нанопорошков обуславливает их неустойчивость к воздействию различных сред и быструю деградацию. Данные проблемы могут быть решены за счет введения нанопорошков в инертные матрицы или использования в процессе синтеза низко- и высокомолекулярных поверхностно-активных веществ, образующих на поверхности наночастиц оболочку, которая препятствует их агрегации и деградации.^{10, 11}

Перспективным методом, позволяющим решить некоторые из описанных задач, является ультразвуковое воздействие. Использование акустических колебаний ультразвуковой частоты в химии и материаловедении давно вышло за рамки научно-исследовательских лабораторий. Ультразвук широко применяют в промышленности для интенсификации многих технологических процессов, таких как дегазация расплавов металлов, диспергирование жидкостей и твердых тел, экстракция, фильтрация, очистка различных поверхностей.^{12, 13} Значительное внимание уделяется применению ультразвука в химическом синтезе, в том числе в синтезе перспективных неорганических материалов. Развитие исследований в этом направлении привело к появлению нового большого раздела химической науки — сонохимии.[†]

В последнее десятилетие опубликован ряд обзорных статей и монографий, посвященных различным аспектам применения ультразвукового воздействия в неорганической химии и материаловедении.^{14–20} К настоящему времени появилось достаточно большое число новых работ, касающихся возможностей сонохимического синтеза, которые могут привлечь внимание химиков и материаловедов. Необходимо также отметить появление в сонохимии ряда перспективных направлений, например таких как высокотемпературный синтез сложных оксидов²¹ и синтез высокодисперсных оксидных материалов с использованием гидротермально-ультразвукового воздействия.²² При подготовке

настоящего обзора авторы стремились, с одной стороны, дать общие представления о синтетических возможностях, которые появляются при ультразвуковом воздействии, а также о механизмах протекающих при этом процессов, и, с другой — систематизировать последние достижения в области сонохимического синтеза.

II. Методы генерации акустических колебаний

Акустическими (звуковыми) принято называть упругие (механические) продольные колебания, распространяющиеся в среде. Спектр частот акустических колебаний обычно разделяют на три области: инфразвук (частоты < 30 Гц), слышимый звук (частоты 30 Гц–20 кГц) и ультразвук (частоты > 20 кГц). Такое деление во многом условно, поскольку основано на восприятии звуковых колебаний человеком.

По областям применения ультразвуковые колебания принято разделять на низко- (интервал частот от 20 кГц до 1 МГц) и высокочастотные (> 1 МГц).²³ Первые используют в основном в промышленности, химии и материаловедении (получение металлов и сплавов с необходимым микроструктурой, ультразвуковые резка и сварка,²⁴ прессование,²⁵ синтез различных веществ и материалов,¹⁵ пробоподготовка в аналитической химии²⁶ и др.). Высокочастотный (диагностический) ультразвук используют в неразрушающих методах анализа (ультразвуковые дефекто- и микроскопия, исследование биологических объектов и др.), в частности, он широко применяется для бесконтактного прецизионного измерения параметров жидкостей в проточных системах.²⁶ Скорость акустической волны определяется свойствами среды, через которую она распространяется, поэтому любые изменения жидкой фазы, например в результате химических реакций, будут приводить к изменению данного параметра, а следовательно, к изменению временного интервала между испусканием акустического импульса и приемом отраженного сигнала. Методы контроля, основанные на использовании диагностического ультразвука, применяют, если имеется большое число бесконтактных измерительных устройств, например в нефтехимической промышленности.^{27–29}

Генерация акустических колебаний ультразвуковой частоты основана на преобразовании электромагнитных колебаний в упругие механические при помощи специальных устройств. Преобразование электрической энергии в колебательную осуществляется с использованием магнитострикционного или пьезоэлектрического эффекта.³⁰ Сущность этих явлений заключается в том, что некоторые материалы обладают способностью изменять свои линейные размеры под действием переменного электрического (пьезоэлектрический эффект) или переменного магнитного (эффект магнитострикции) поля.

Для решения ряда задач препаративной химии и металлургии наиболее эффективны магнитострикционные преобразователи, которые на частотах до 30 кГц позволяют достигать интенсивности ультразвуковой обработки до нескольких десятков ватт на 1 см² (электроакустический к.п.д. в жидких средах превышает 50%). Максимальная амплитуда акустических колебаний для ферритовых преобразователей составляет ~2 мкм, для металлических — > 10 мкм.

Пьезоэлектрические преобразователи применяют в основном для получения ультразвуковых колебаний высокой частоты (от 500 кГц до 100 МГц) в дефектоскопах, гидролокаторах, в приборах, использующихся в акустоэлектронике. Интенсивность излучения может достигать 60 Вт·см⁻², а в отдельных случаях, в частности в импульсном режиме, — 200–500 Вт·см⁻² (при к.п.д. 60–65%).¹³

Для увеличения интенсивности акустической волны в некотором локальном объеме пространства по сравнению с интенсивностью на поверхности ультразвукового излучателя

[†] О значительной востребованности работ в данной области свидетельствует, в частности, создание специализированного журнала *Ultrasonics Sonochemistry*, который выпускается с марта 1994 г. издательством Elsevier.

используют так называемые концентраторы.³¹ Наибольшее распространение получили стержневые концентраторы (акустические волноводы) благодаря простоте конструкции и возможности их легкой замены. Принцип действия стержневого концентратора основан на увеличении амплитуды колебаний за счет уменьшения его поперечного сечения или плотности в соответствии с законом сохранения количества движения. Коэффициент усиления интенсивности акустической волны, создаваемый волноводом, зависит от формы последнего. Наиболее просты в изготовлении ступенчатые и конические концентраторы, самые большие коэффициенты усиления обеспечивают экспоненциальные и катеноидальные концентраторы. Если ставится цель получить максимальную амплитуду колебательной скорости, то наилучшими материалами для изготовления концентраторов будут титан и его сплавы. Однако максимальная рабочая температура этих материалов не превышает 500–600°C, поэтому для работы в области более высоких температур целесообразно использовать различные стали с высокими акустическими характеристиками, например марок ХГСА, ХГМ и ХГВ.

III. Воздействие ультразвука на жидкофазные системы

Основные явления, сопровождающие распространение звуковой волны в жидкости, отражены на рис. 1. Приведенные ниже численные данные (в том числе значения интенсивности акустических волн) относятся к низкочастотной ультразвуковой области.

При достаточно небольшой интенсивности (как правило, $< 0.1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$) поведение системы может быть удовлетворительно описано на основе классического волнового уравнения. В таком случае в системе не наблюдаются явления, которые могли бы найти применение в препаративной химии и материаловедении. Выше было отмечено, что ультразвук низкой интенсивности можно использовать только для решения отдельных диагностических задач.

С увеличением плотности потока акустической энергии до $\sim 1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (и выше) в жидкости возникает ряд нелинейных явлений, важнейшее из которых — кавитация.^{14, 32–34}

Механизм возникновения кавитации можно описать следующим образом.^{14, 35} При прохождении акустических колебаний через жидкость в ней появляются чередующиеся области сжатия и разрежения. В области разрежения возникает отрицательное давление, причем при высоких плотностях энергии звуковой волны оно может превысить

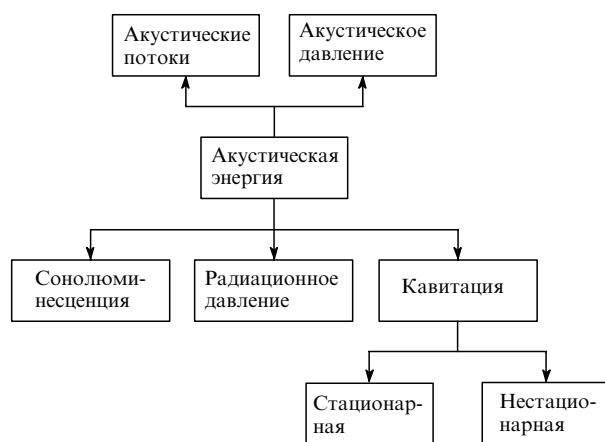


Рис. 1. Физические явления, сопровождающие действие высокоинтенсивного акустического излучения на жидкость.

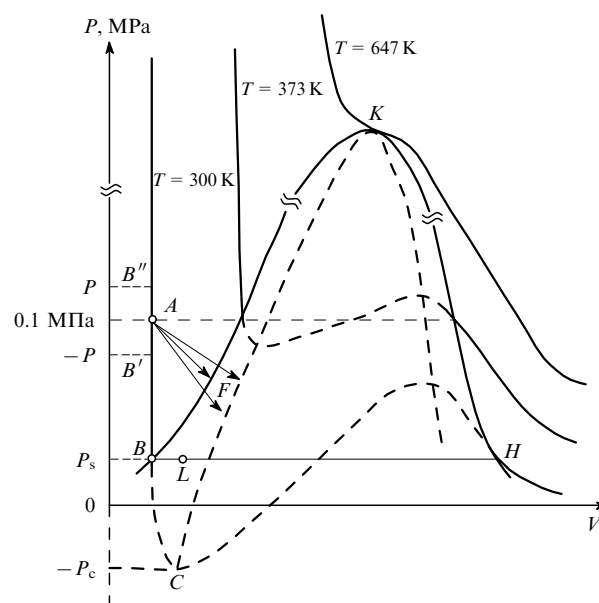


Рис. 2. Диаграмма состояния воды.¹⁴

AF — кавитация, K — критическая точка, BKH — бинодаль, BK — начало процесса кипения, KH — конденсация пара, $СК$ — спинодаль, P — звуковое давление, P_s — давление насыщенного пара, P_c — предел прочности на разрыв.

критическую величину, при которой происходят разрыв сплошности жидкости и образование в ее объеме парогазовых (кавитационных) пузырьков (рис. 2, кривая $АС$ или ABL). Значение критического давления звука для идеальной жидкости должно соответствовать разности между атмосферным давлением и давлением, при котором происходит кипение жидкости при данной температуре (P_s). В реальных условиях критическое давление значительно меньше указанной разности из-за наличия растворенных газов и механических примесей в жидкости. В связи с этим реальный процесс образования кавитационных пузырьков можно представить как переход AF (см. рис. 2).

В настоящее время существуют два основных подхода к объяснению механизма инициирования сонохимических реакций. Первый подход обычно называют теорией «горячей точки» (hot spot theory), его широко используют в зарубежной научной литературе. Он основан на следующих представлениях.

Размер возникшего кавитационного пузырька осциллирует в течение некоторого времени практически синфазно с изменением внешнего акустического поля, затем за счет значительной разности между гидростатическим давлением жидкости и давлением внутри полости кавитационного пузырька, а также резкого повышения акустического давления в жидкой фазе в цикле сжатия ультразвуковой волны жидкость устремляется к центру пузырька, вследствие чего происходит его «схлопывание» — коллапс (рис. 3).³⁶ При этом, как и при фокусировке сходящейся ударной волны, происходит значительное концентрирование энергии. В центральной области коллапсирующего пузырька создается высокое давление, за счет которого формируется расходящаяся сферическая ударная волна.³⁷ Принято считать, что при коллапсе кавитационного пузырька в его центральной части формируется «горячая зона» с локальными температурой $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ K}$ (в отдельных случаях температура может достигать $(2-3) \cdot 10^4 \text{ K}$)³⁸ и давлением порядка 500–1000 атм.³⁹ Скорость охлаждения «горячей зоны» достигает $10^{10} \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.⁴⁰). Отметим, что при определении приведенных значений

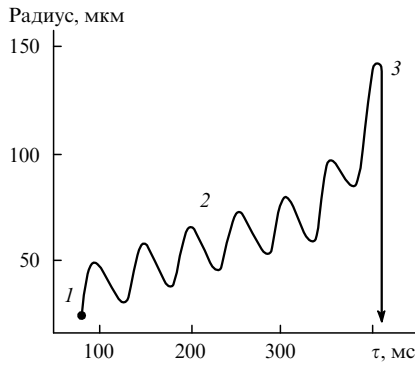


Рис. 3. Схема эволюции кавитационного пузырька.³⁴
1 — образование зародыша, 2 — рост и осцилляции, 3 — коллапс.

не учитывались как влияние процесса теплообмена, поверхностного натяжения и вязкости среды на параметры коллапса, так и поправка на неидеальность газа.^{41–44}

Таким образом, основное положение теории «горячей точки» заключается в том, что при ультразвуковой кавитации происходит концентрирование энергии акустического поля в очень малых объемах среды. Это приводит к созданию исключительно высоких локальных плотностей энергии (преимущественно в тепловой форме), что и инициирует протекание сонохимических реакций.⁴⁵

В соответствии со вторым подходом к объяснению механизма инициирования сонохимических процессов проводят анализ электрических явлений, сопровождающих эволюцию кавитационных пузырьков. Наиболее полно этот подход разработан в исследованиях Маргулиса,^{42, 46–50} предложившего теорию локальной электризации кавитационных пузырьков. Основные положения данной теории сводятся к следующему. Под действием акустических потоков удаляется часть двойного электрического слоя у поверхности раздела жидкости и кавитационного пузырька. В результате частичного разрушения этого слоя на поверхности кавитационного пузырька образуется нескомпенсированный электрический заряд. В дальнейшем при осцилляции размеров кавитационных пузырьков в акустическом поле нарушается устойчивость их сферической формы, что приводит к образованию на поверхности пузырьков различного рода микронеровностей — отростков и выступов. В предельном случае деформация пузырьков приводит к их расщеплению и отрыву осколочных пузырьков. В ходе деформации поверхности пузырьков создаются благоприятные условия для возникновения высоких локальных плотностей нескомпенсированного электрического заряда, что в конечном счете приводит к электрическим пробоям. Электрические разряды сопровождаются возбуждением и расщеплением молекул газов и жидкости в кавитационном пузырьке. Таким образом, механизм сонохимических реакций тесно связан с процессами, протекающими при электрическом разряде в парогазовой среде в полости кавитационного пузырька.

Необходимо отметить, что теория локальной электризации позволяет удовлетворительно описать ряд экспериментальных результатов, которые не могут быть объяснены в рамках теории «горячей точки»,⁴² в том числе протекание сонохимических реакций при крайне низких интенсивностях ультразвука (порядка 10^{-3} Вт·см⁻²) или высоких частотах (> 100 Гц) акустического излучения, а также увеличение эффективности подавления сонохимических реакций при использовании добавки с повышенной температурой кипения и др.

IV. Параметры кавитации

Кавитация может быть охарактеризована тремя основными параметрами: интенсивностью, порогом начала кавитации и стационарностью.⁵¹

Под интенсивностью кавитации понимают усредненную по объему величину интенсивности (мощности) сферических ударных волн, которые генерируются в жидкой среде при «схлопывании» кавитационных пузырьков. Чем больше мощность образующихся ударных волн, тем интенсивнее кавитация.

Интенсивность колебаний I (количество энергии, проходящее в единицу времени через единицу площади) можно оценить, используя соотношение

$$I = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} I(\zeta) d\zeta = \frac{P^2}{2\rho c_0} = \frac{\xi^2 \omega^2 \rho c_0}{2},$$

где τ — время, ζ — переменная интегрирования, $P = \xi \omega \rho c_0$ — амплитуда звукового давления, ρ — плотность среды, c_0 — скорость распространения звука, ξ — амплитуда акустических колебаний, $\omega = 2\pi f$ — угловая частота колебаний.

Необходимо отметить, что в литературе удельную мощность (интенсивность) акустических колебаний принято выражать либо в Вт·см⁻² (мощность, отнесенная к площади излучателя), либо в Вт·см⁻³ (мощность, отнесенная к объему обрабатываемого тела).⁵²

Очевидно, что приведенное выше соотношение применимо для определения плотности потока энергии звуковой волны только в случае ее распространения в сплошной изотропной среде, когда не происходит рассеяния акустической мощности и распространение звука в обрабатываемой системе не приводит к возникновению в нем нелинейных физико-химических эффектов (докавитационный режим).

В противном случае необходимо использовать косвенные методы определения плотности потока энергии.^{52, 53} Наиболее распространенным среди них является калориметрический метод.⁵⁴ В основе этого метода лежит предположение, что значительная доля поглощенной акустической энергии выделяется в системе в виде тепла. Его основным достоинством является простота реализации и проведения последующих расчетов. В соответствии с данным методом измеряют скорость повышения температуры среды, в которую происходит излучение звуковой волны, и рассчитывают удельную акустическую мощность. Для этого используют очевидное соотношение

$$I = \frac{C_p \Delta T v}{S \tau},$$

где C_p — молярная (массовая) теплоемкость среды, ΔT — экспериментально определяемое изменение температуры за время τ , v — количество (масса) обрабатываемого вещества, S — площадь излучающей поверхности волновода (или объем обрабатываемой системы).

Определение удельной поглощенной акустической мощности позволяет оценить эффективность (η_{ef}) сонохимического процесса

$$\eta_{ef} = \frac{m}{S I \tau},$$

где m — количество вещества (в молях), вступившего в сонохимическую реакцию. Выход сонохимического процесса (η) может быть определен,⁵⁵ если вместо поглощенной акустической мощности использовать входную мощность источника колебаний W

$$\eta = \frac{m}{W \tau}.$$

Однако у описанного выше калориметрического метода есть ряд существенных недостатков.⁵⁶ Во-первых, при контакте металлического волновода с кавитирующей жидкостью между ними происходит интенсивный теплообмен; во-вторых, теплоемкость системы, в которой производится измерение, может значительно отличаться от теплоемкости жидкости (следует также принять во внимание, что свойства кавитирующей жидкости отличны от свойств жидкости, находящейся в обычном состоянии); в-третьих, в ходе эксперимента в жидкости могут возникать значительные локальные градиенты температур.

В качестве альтернативы был предложен сравнительный калориметрический метод, описанный в работе⁵⁷. В соответствии с этим методом вначале жидкость в течение некоторого небольшого промежутка времени (τ) облучают ультразвуком, при этом регистрируют зависимость ее температуры от продолжительности обработки (зависимость A). После охлаждения жидкости ее нагревают обычным способом (например, с помощью нагревателя электросопротивления) и также регистрируют зависимость температуры жидкости от времени (зависимость B). В дальнейшем, изменяя мощность нагревателя, добиваются того, чтобы зависимость B совпала с зависимостью A . В этом случае мощность, отдаваемая нагревателем, считается эквивалентной акустической мощности, поглощенной в исследуемом объеме жидкости. Наиболее благоприятными для проведения калориметрических измерений являются следующие условия: небольшой рост температуры ($0.1\text{--}0.4^\circ\text{C}$), непродолжительная работа источника ультразвука ($5\text{--}15$ с), эффективное перемешивание жидкости.

Порогом начала кавитации называют минимальную интенсивность ультразвуковых волн, при которой начинается процесс кавитации. Количественно момент возникновения кавитации характеризуют так называемым критическим числом кавитации (χ_c), определяемым соотношением

$$\chi_c = \frac{P_0 - P_s}{P_c},$$

где P_0 — внешнее давление. Интересно, что значение χ_c , соответствующее началу кавитации, обычно отличается от значения, соответствующего ее исчезновению, т.е. наблюдается гистерезис. Величина χ_c зависит от многих параметров, характеризующих как состояние жидкости (содержания растворенных газов, температуры, наличия примесей), так и звуковое поле (частоты, продолжительности импульса и т.д.). Например, увеличение порога начала кавитации происходит при снижении содержания газа в жидкости, повышении частоты акустических колебаний и снижении длительности импульсов, а также при усилении турбулентности потока.

В зависимости от времени жизни кавитационных пузырьков принято выделять два вида кавитации:²³ стационарную и нестационарную. Нестационарные кавитационные пузырьки образуются при плотности акустической энергии порядка $10 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ и существуют в течение одного (или нескольких) акустических циклов. Радиус пузырьков увеличивается по крайней мере вдвое по сравнению с начальным, затем они интенсивно «схлопываются» в фазе сжатия жидкости. При этом часть пузырьков распадается на меньшие по размеру, которые в свою очередь образуют центры дальнейшей кавитации. Нестационарная кавитация характеризуется высокой интенсивностью, благодаря тому что давление пара в полостях пузырьков очень низкое в связи с их коротким временем жизни.

Стационарные кавитационные пузырьки характеризуются относительно длительным временем жизни и высо-

ким давлением пара в полостях. Такие пузырьки образуются при достаточно низких интенсивностях ультразвука ($1\text{--}3 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$).

Долгое время считалось, что только нестационарная кавитация способна вызывать сонохимические процессы. Однако проведенные в последнее время расчеты показали, что температуры и давления, возникающие в стационарных пузырьках при их «схлопывании», лишь незначительно меньше, чем при «схлопывании» нестационарных пузырьков. К тому же время жизни стабильных пузырьков гораздо продолжительнее, и, соответственно, они сильнее влияют на ход сонохимического процесса.¹⁴

Основные параметры акустической кавитации (интенсивность и порог начала кавитации) зависят от большого числа факторов, основные из которых перечислены ниже

Мощность и частота ультразвука. При выборе мощности ультразвука, необходимой для осуществления сонохимического процесса, следует учитывать,²³ во-первых, порог мощности, который нужно преодолеть, чтобы началась кавитация (для водных растворов $1\text{--}5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$); во-вторых, оптимальную мощность (для водных растворов $10\text{--}50 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$), дальнейшее увеличение которой приводит к снижению эффективности сонохимических процессов. Ограничение по второму параметру связано с тем, что при высоких мощностях ультразвука у излучающей поверхности возникает кавитационное облако, препятствующее развитию кавитации в остальном объеме жидкости.¹⁴

Для проведения сонохимических процессов обычно используют ультразвук с частотой $20\text{--}500$ кГц, так как при более низких частотах значительно возрастает роль паровой кавитации, а это приводит к снижению суммарной интенсивности кавитации. В то же время при акустических частотах порядка $2\text{--}3$ МГц порог начала кавитации существенно возрастает,¹⁴ и снижается эффективность сонохимических процессов.

Физические свойства растворителя. Согласно современным представлениям,⁴⁰ повышение вязкости среды приводит к существенному увеличению порога начала кавитации и снижению ее интенсивности. Расчеты показали,⁵⁸ что для акустических колебаний с частотой 23 кГц увеличение вязкости среды с 0.001 до $0.1 \text{ Па} \cdot \text{с}$ приводит к снижению интенсивности кавитации более чем в 2 раза. При дальнейшем увеличении вязкости жидкой фазы (до $1.0 \text{ Па} \cdot \text{с}$) кавитация практически исчезает.

На основании анализа экспериментальных данных предложено⁵⁹ следующее количественное соотношение между вязкостью жидкой среды η и когезионным давлением p_{co} , которое характеризует сопротивление жидкости образованию кавитационных пузырьков

$$\lg\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = -3.05 p_{co},$$

где $\eta_0 = 0.13 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, эмпирическая константа -3.05 имеет размерность атм^{-1} .

Несмотря на то что когезионное давление не может быть измерено непосредственно, его можно выразить через экспериментально определяемые величины: амплитуду звукового давления ($p_{\min}$) и интенсивность ультразвуковых волн, при которой начинается акустическая кавитация ($I_{\min}$) — порог начала кавитации⁶⁰

$$p_{co} = p_0 - p_{\min} = p_0 - \sqrt{2 I_{\min} \rho v_{us}},$$

где p_0 — гидростатическое давление, v_{us} — скорость ультразвуковых волн в жидкой среде.

Помимо вязкости на интенсивность и порог начала кавитации существенно влияет поверхностное натяжение жидкой фазы. Согласно экспериментальным данным,⁶¹ при уменьшении поверхностного натяжения жидкости от 0.072 до $0.040 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ скорость сонохимических реакций увеличивается более чем в 3 раза. По мнению авторов работы⁶¹, данный эффект в первую очередь связан со снижением порога начала кавитации.

Расчеты показали,⁵⁸ что при ультразвуковых колебаниях с частотой 23 кГц поверхностное натяжение жидкости не оказывает заметного влияния на интенсивность кавитации. В то же время при акустических колебаниях с высокой частотой ($2\text{--}3 \text{ МГц}$) увеличение поверхностного натяжения жидкой среды с 0.020 до $0.1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ приводит к снижению интенсивности кавитации почти в 2.5 раза.

Таким образом, правильный выбор среды очень важен для проведения сонохимических процессов: в жидких средах с низкой вязкостью (слабым межмолекулярным взаимодействием) и малым значением поверхностного натяжения легче создать акустическую кавитацию с высокой интенсивностью, при этом порог начала кавитации будет низким.

Наличие растворенных газов и степень чистоты реакционной системы. При резком снижении внешнего давления растворенный в жидкости газ выделяется из нее. В фазе разрежения акустической волны растворенные газы выделяются в виде малых пузырьков, которые могут служить зародышами кавитационных центров, при этом существенно снижается порог начала кавитации.⁶² Для создания дополнительных зародышей кавитационных центров обычно через жидкость продувают инертный газ (азот или аргон).

Значительному снижению порога начала кавитации способствует наличие в жидкой среде любых микронеоднородностей или свободных поверхностей, также выступающих в качестве зародышей кавитационных пузырьков.⁶³

Температура. Согласно экспериментальным данным,⁶² повышение температуры, с одной стороны, способствует снижению порога начала кавитации, а с другой — приводит к возрастанию скорости испарения растворителя и повышению его парциального давления внутри пузырька. Вследствие этого может произойти переход от газовой к паровой кавитации,⁶⁴ при которой эффективность «схлопывания» пузырьков резко падает и наблюдается снижение интенсивности акустической кавитации. Так, согласно данным работы⁶², окисление водного раствора FeSO_4 в ультразвуковом поле подавляется при 50°C , а сонолиз воды с образованием H_2O_2 — при 67°C . Таким образом, температура проведения сонохимических процессов в открытых системах должна быть существенно ниже температуры кипения растворителя.

Внешнее давление. Значение порога начала кавитации зависит от давления, развивающегося в фазе разрежения, которое по абсолютному значению превосходит гидростатическое давление жидкой среды. Повышение внешнего давления приводит к уменьшению разности между звуковым давлением в фазе разрежения и гидростатическим давлением. При высоком внешнем давлении эта разность может оказаться недостаточной для образования в жидкой среде кавитационных пузырьков. В этом случае для возникновения кавитации необходимо значительно понизить звуковое давление в фазе разрежения (увеличить амплитуду акустических колебаний). Экспериментально показано,¹⁴ что оптимальное внешнее давление для осуществления сонохимических процессов в открытых системах составляет $0.1\text{--}0.5 \text{ МПа}$.

Таким образом, кавитация, возникшая вследствие ультразвукового воздействия на системы, содержащие жидкость, повышает эффективность этого воздействия за счет того, что энергия акустического поля концентрируется в малых

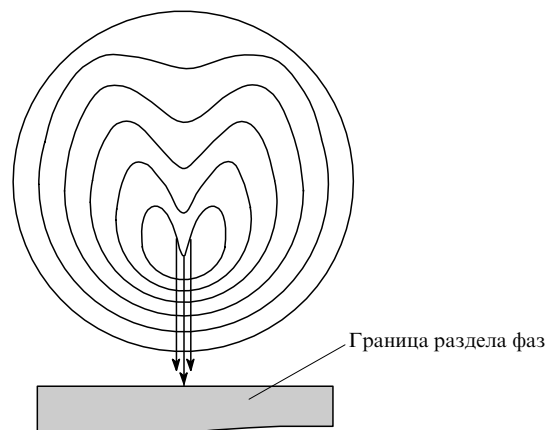


Рис. 4. Схема коллапса кавитационного пузырька вблизи границы раздела фаз.¹⁵

Стрелками указано направление потока жидкости после коллапса пузырька.

объемах. Использование этого эффекта позволяет решать ряд химических, материаловедческих и технологических задач, таких, например, как получение металлических слитков с однородной микроструктурой,^{65–68} тонкодисперсных порошков,⁶⁹ эмульсий^{60, 70} и аэрозолей.^{71–73} Кроме того, ультразвуковое воздействие успешно применяют для травления поверхностей,²³ регенерации катализаторов,⁷⁴ контроля процессов осаждения²³ и т.д.

Использование ультразвуковой обработки в процессах диспергирования основано на эффекте нарушения симметричности коллапса кавитационного пузырька вблизи границы раздела фаз (например, жидкость–твердое тело) (рис. 4).¹⁵ Этот эффект приводит к возникновению мощных локальных микропотоков жидкости к фазовой границе, скорость которых достигает нескольких десятков метров в секунду. Физико-химические следствия данного явления можно проследить на примере ультразвуковой обработки различных суспензий.

Экспериментально установлено,⁷⁵ что при ультразвуковом воздействии на суспензии неорганических оксидных и сульфидных материалов в органических растворителях площадь поверхности получаемых порошков значительно увеличивается (в $20\text{--}30$ раз за ~ 45 мин при начальной удельной площади поверхности $0.3\text{--}0.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) вследствие дробления частиц материала при их взаимных столкновениях. При этом может значительно возрастать и скорость химических процессов в системах жидкость–твердое тело,⁷⁶ особенно процессов молекулярной интеркаляции в слоистые неорганические материалы. Например, скорость интеркаляции при ультразвуковом воздействии аминов, металлоценов, металлических сульфидных кластеров и ряда других веществ в ZrS_2 , V_2O_5 , TaS_2 , MoS_2 и MoO_3 возрастает более чем на 2 порядка по сравнению со скоростью интеркаляции традиционными методами. В результате ультразвуковой обработки суспензий в обычных условиях могут протекать реакции образования бинарных соединений из простых веществ (рис. 5).⁷⁷

Упомянутые выше области применения мощного ультразвука объединяет то, что в них используются в основном механические эффекты акустического воздействия на жидкость. Вместе с тем существует большой круг чисто химических задач, которые можно решить с помощью акустического воздействия на жидкую фазу.

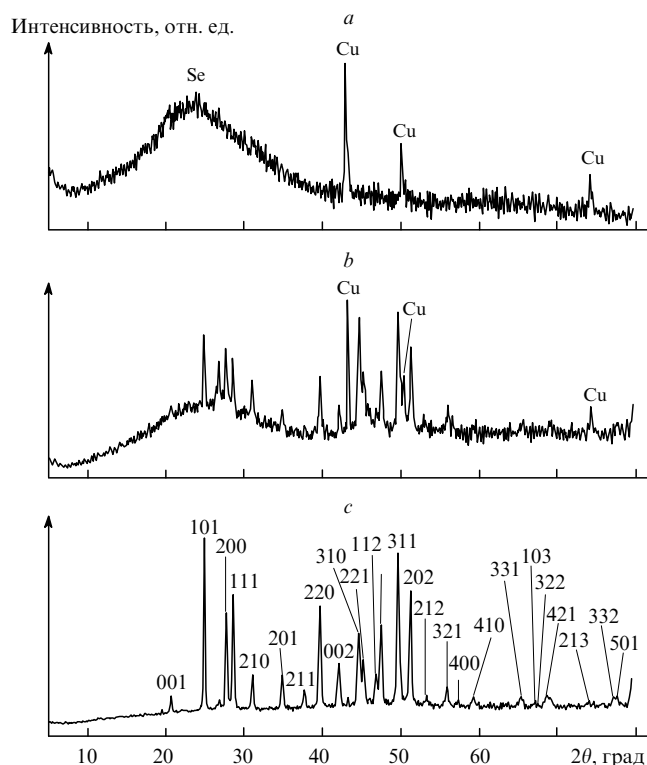
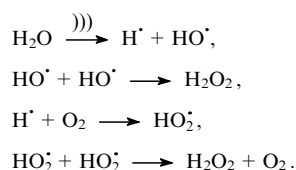


Рис. 5. Данные рентгенофазового анализа образцов, полученных при ультразвуковой обработке суспензии смеси Cu и Se в метаноле в течение 30 (а), 120 (б) и 480 мин (с).⁷⁷ Рентгенограмма, представленная на рис. с, относится к фазе Cu₃Se₂; соответствующие рефлексы проиндексированы согласно [PDF 47-1745].

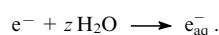
V. Сонохимические реакции в водных средах

Химия водных растворов в ультразвуковом поле изучена достаточно подробно.^{8, 14, 33, 78} Протекание сонохимических реакций в водных растворах в большинстве случаев связано с тем, что водяной пар, находящийся в полости кавитационного пузырька в момент его коллапса, подвергается действию высоких температур и давлений, вследствие чего молекулы воды претерпевают так называемый сонолиз^{79, 80}



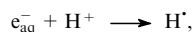
Скорость образования радикалов HO[•] в растворах в отсутствие растворенного в воде кислорода составляет ~25 мкмоль·л⁻¹·мин⁻¹, а скорость образования пероксида водорода в растворах, насыщенных воздухом, — 0.6 ммоль·л⁻¹·мин⁻¹ (см.⁸¹).

При ультразвуковом воздействии на воду появляются гидратированные электроны, образующиеся, по всей видимости, вследствие ионизации молекул воды в момент коллапса кавитационного пузырька⁸²



Наличие сольватированных электронов в водном растворе в значительной степени определяется кислотностью

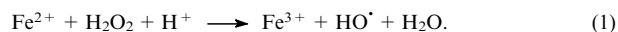
среды.⁸³ Так, в кислой среде сольватированные электроны участвуют в образовании атомарного водорода по реакции



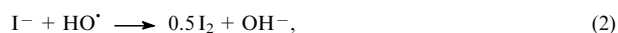
а в щелочной среде наблюдается другой процесс



Таким образом, ультразвуковая обработка водных растворов должна приводить к инициированию в них окислительно-восстановительных и радикальных реакций. Например, при воздействии ультразвука на подкисленный водный раствор соли Мора в присутствии воздуха Fe(II) окисляется до Fe(III) по реакции⁸⁴

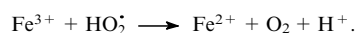


В аналогичных условиях протекает окисление ионов иода в водном растворе KI



В сонохимической практике реакции (1)–(3) рассматриваются как эталонные. Их используют, в частности, в дозиметрических целях при определении удельной мощности акустического воздействия по данным кинетических экспериментов, поскольку очевидно, что существует связь между скоростью этих окислительных реакций и акустической мощностью, поглощенной раствором.⁵³ Кроме реакций окисления двухвалентного железа и иодид-аниона, в качестве эталонных используют также реакции разложения различных производных порфиринов, например 5,10,15,20-тетракис(4-сульфофенил)порфирина (TPPS)⁸⁵ (рис. 6).

В водных растворах под действием ультразвука протекают также и восстановительные реакции, например восстановление Fe(III) при облучении слабокислого или нейтрального водного раствора комплекса K₃[Fe(C₂O₄)₃] на воздухе⁸⁶



Аналогично происходит восстановление Ce(IV) до Ce(III) при ультразвуковом воздействии на подкисленный водный раствор сульфата церия(IV).⁸⁷

Следует особо отметить цикл работ по исследованию колебательных процессов в ультразвуковом поле на примере реакции Белоусова–Жаботинского, обобщенных в монографии¹⁴. Показано, что параметры автоколебательного хими-

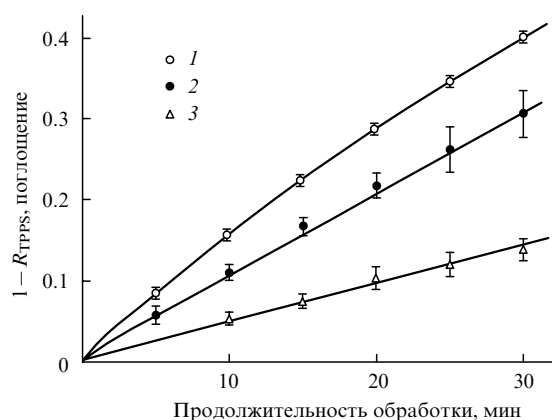


Рис. 6. Зависимости степени разложения TPPS (1) и поглощения растворов Fe³⁺ (2) и I⁻ (3) от продолжительности ультразвуковой обработки.⁸⁵

$R_{\text{TPPS}} = c_{\text{TPPS}}/c_{\text{TPPS}}^0$ — отношение концентрации TPPS после проведения ультразвуковой обработки к его исходной концентрации.

ческого процесса (частота, интенсивность, продолжительность колебаний) во многом зависят от того, в какой момент периода колебаний концентрации компонентов реакционной смеси акустическая энергия подается в обрабатываемую среду.

В ряде работ исследованы радикальные процессы, протекающие под воздействием мощного ультразвука в водных растворах, насыщенных кислородно-азотной смесью.^{88–90} Установлено, что молекулярный азот претерпевает ряд химических превращений с образованием нитрат- и нитрит-ионов с примерно одинаковой скоростью (порядка $0.03 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{Вт}^{-1}$).⁹⁰

Выше было отмечено, что при ультразвуковой обработке водных и водно-спиртовых растворов в результате сонолиза воды реализуются благоприятные условия для протекания окислительно-восстановительных реакций, что можно использовать для получения различных веществ в высокодисперсном состоянии. При этом целесообразно выделить процессы прямого (в которых химическая реакция протекает только за счет пероксида водорода, образующегося в ходе сонолиза) и косвенного сонохимического окисления – восстановления (окислитель или восстановитель добавляют в реакционную смесь при синтезе).

Необходимо отметить, что часто роль ультразвукового воздействия в процессе синтеза дисперсных порошков из водных растворов сводится к интенсификации процессов перемешивания реакционной среды, дезагрегации образующихся частиц, обновлению их поверхности, получению однородных гетерогенных смесей твердых веществ и т.д. Таким образом, процесс сонолиза воды практически не оказывает влияния на физико-химические особенности синтеза.

1. Синтез металлов из водных растворов

В форме дисперсных простых веществ методом прямого сонохимического восстановления (т.е. без использования дополнительных восстанавливающих агентов) могут быть получены металлы, для которых окислительно-восстановительный потенциал соответствующей полуреакции положителен и составляет значительную величину (золото, платина, палладий). Так, путем ультразвуковой обработки водных растворов тетрахлорауратов в атмосфере аргона можно получать коллоидные растворы золота (10 нм),⁹¹ характеризующиеся очень узким распределением частиц по размерам. При добавлении в реакционную смесь алифатических спиртов значительно увеличивается скорость образования коллоидного раствора, а с усилением гидрофобных свойств спирта этот эффект заметно возрастает. Аналогичные результаты получены авторами работы⁹² при изучении влияния алифатических спиртов на скорость восстановления платины из H_2PtCl_6 . По-видимому, этот эффект обусловлен тем, что при взаимодействии спиртов с первичными радикалами $\text{H}^\bullet$ и $\text{HO}^\bullet$, образующимися при сонолизе воды, появляются более устойчивые и долгоживущие вторичные радикалы, которые в дальнейшем играют роль восстановителей. С увеличением гидрофобной части молекул концентрация спирта на границе кавитационный пузырек – раствор повышается. Это приводит к тому, что большая доля первичных радикалов вступает во взаимодействие с молекулами спирта, т.е. увеличивается выход вторичных радикалов. Следовательно, наибольшей скорости сонохимических реакций в водных растворах можно ожидать в присутствии поверхностно-активных веществ.

Действительно, скорость сонохимического восстановления некоторых металлов в отсутствие поверхностно-активных веществ чрезвычайно низка. Так, восстановление гексахлорплатиновой кислоты и формирование нанодисперсных частиц платины (3 нм) происходят только в присутствии

анионных ПАВ (таких как додецилсульфат, додецилбензилсульфонат или полиэтиленгликольмоностеарат натрия), при этом увеличение концентрации ПАВ свыше критической концентрации мицеллообразования ($0.1\text{--}5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$) практически не сказывается на скорости реакции.⁹³

Влияние концентрации поверхностно-активного вещества на микроморфологию формирующихся при сонохимическом восстановлении нанодисперсных порошков изучено в работе⁹⁴. В отсутствие ПАВ ультразвуковая обработка водного раствора золотохлористоводородной кислоты в присутствии поли-*N*-винил-2-пирролидона приводит к формированию высокодисперсных частиц золота (средний размер $\sim 7 \text{ нм}$) практически сферической формы. В присутствии $\text{NaO}_3\text{SC}_{12}\text{H}_{23}$ формируются частицы различной морфологии, в том числе сферические и игольчатые, а также в форме плоских дисков и треугольных кристаллов (рис. 7). При этом с уменьшением отношения $[\text{HAuCl}_4]:[\text{NaO}_3\text{SC}_{12}\text{H}_{23}]$ от 1 до 0.05 (с увеличением концентрации ПАВ) средний размер частиц уменьшается от 18 до 10 нм, и, кроме того, практически исчезают частицы в форме треугольных кристаллов (при высоких концентрациях ПАВ формируются только дисковидные или сферические частицы золота).

Наличие ПАВ в растворе приводит к такому негативному последствию, как снижение эффективности кавитации за счет уменьшения поверхностного натяжения раствора. Вследствие этого снижается эффективность процессов образования первичных радикалов.

В работе⁹⁴ приведены результаты исследования влияния мощности акустических колебаний на микроморфологию и средний размер формирующихся частиц золота. Установлено, что с увеличением акустической мощности от 30 до 90 Вт средний размер частиц уменьшается от 20 до 10 нм. Кроме того, при высоких значениях мощности формируются частицы практически идеальной сферической формы, в то время как при низких значениях наблюдается образование частиц в форме дисков, призм и игл. Авторы считают, что с повышением мощности ультразвука увеличиваются скорость восстановления ионов золота и скорость формирования зародышей новой фазы, и, соответственно, снижается

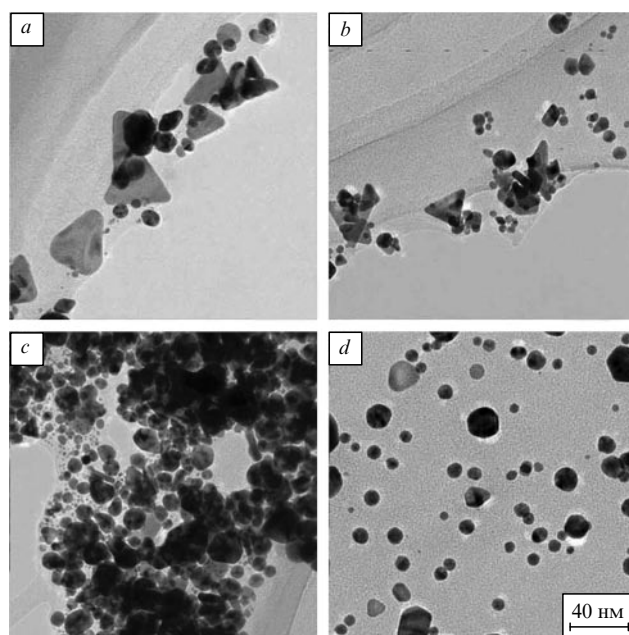


Рис. 7. Микрофотографии образцов нанодисперсного золота, полученных при их ультразвуковой обработке в течение 1 ч при отношении $[\text{HAuCl}_4]:[\text{NaO}_3\text{SC}_{12}\text{H}_{23}] = 1$ (a), 0.2 (b), 0.1 (c), 0.05 (d).⁹⁴

средняя скорость роста формирующихся частиц. Восстанавливающим агентом может быть не только пероксид водорода, образующийся в ходе сонолиза воды, но и другие соединения. При этом механизм ультразвукового воздействия скорее всего связан с инициированием окислительно-восстановительных реакций за счет появления в водном растворе активных радикалов. К подобным процессам косвенного сонохимического восстановления можно отнести синтез нанодисперсной (50–70 нм) металлической меди, осуществленный авторами работы⁹⁵; в качестве исходного вещества они использовали гидразинкарбоксилат меди(II).

Следует особо отметить результаты, полученные в работе⁹⁶ при сонохимическом восстановлении дицианоаурата(I) калия в присутствии аскорбиновой кислоты. Показано, что в водном растворе происходит формирование сильно агрегированных частиц металлического золота неправильной формы. В то же время наночастицы золота, образующиеся в полиэтиленгликоле (ПЭГ-400), имеют игольчатую морфологию (диаметр ~40 нм при коэффициенте анизотропии порядка 15). Авторы предположили, что механизм формирования частиц подобной морфологии связан с тем, что индивидуальные частицы золота (размером ~3 нм), образующиеся в ходе окислительно-восстановительной реакции, выстраиваются в цепочки за счет их координации группами OH и C—O—C полимерных молекул растворителя. В дальнейшем эти цепочки объединяются в игольчатые агрегаты. Предложенный механизм подтверждается результатами исследования влияния концентрации дицианоаурата(I) калия на микроморфологию получаемых частиц. При сонохимическом восстановлении золота из растворов с более высокой концентрацией соли размеры и коэффициенты анизотропии агрегатов существенно увеличиваются, кроме того, увеличивается доля частиц с дендритной морфологией.

К настоящему времени опубликовано небольшое число работ, посвященных синтезу композиционных неорганических материалов на основе простых металлов методами сонохимического восстановления. В частности, авторами работ^{97–101} успешно использовано прямое сонохимическое восстановление HAuCl_4 , AgNO_3 и PdCl_2 для получения нанокompозитов на основе ксерогелей SiO_2 , содержащих наночастицы (4–7 нм) соответствующих металлов. В формировании нанодисперсных частиц металлов матрица (SiO_2) играет важную роль: во-первых, диаметр пор ксерогеля определяет размер частиц металла; во-вторых, матрица препятствует агрегации индивидуальных частиц. Аналогичным образом — путем сонохимического восстановления трихлорида рутения в присутствии мезопористого диоксида кремния SBA-15 — синтезированы нанодисперсные частицы рутения.¹⁰²

Методом сонохимического восстановления HAuCl_4 и H_2PtCl_6 получены также электропроводящие композитные материалы на основе полипиррола¹⁰³ и полианилина.¹⁰⁴ Показано, что использование акустической обработки позволяет значительно увеличить скорость образования композита (в ~50 раз) и выход продукта реакции.

2. Сонохимический синтез оксидов и гидроксидов металлов в водных средах

Такие металлы, как железо, хром, марганец, не могут быть получены из водных растворов в результате сонохимического восстановления (стандартный электродный потенциал полуреакции отрицателен или имеет невысокое положительное значение). Однако ультразвуковое воздействие можно использовать для получения соответствующих оксидов в высокодисперсном состоянии. Так, при ультразвуковой обработке раствора $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ и пропускании через него аргона получен нанокристаллический порошок Fe_3O_4 ,

состоящий из частиц игловидной формы (средний размер 14×48 нм).¹⁰⁵ К типичным публикациям, описывающим подобные методики, можно отнести работы^{83, 106, 107}. В частности, авторы статьи¹⁰⁷ синтезировали высокодисперсные (50–200 нм) порошки рентгеноаморфных оксидов марганца (Mn_2O_3) и хрома (Cr_2O_3), используя в качестве исходных веществ перманганат калия и бихромат аммония. При добавлении этилового спирта в реакционную смесь скорость сонохимического синтеза значительно увеличивается, что связано с формированием вторичных радикалов (α -гидроксипропилового радикала). Исследование влияния температуры обрабатываемого раствора на сонохимический процесс показало, что с повышением температуры выход продукта реакции увеличивается, а не уменьшается вследствие снижения интенсивности кавитации. По-видимому, в данном случае преобладают термодинамические и кинетические факторы. Различные модификации сонохимического синтеза оксидов марганца из водных растворов в последнее время привлекают пристальное внимание исследователей, поскольку это весьма перспективные соединения для создания материалов для источников постоянного тока.^{108–110}

Выше отмечено, что в некоторых случаях механизм сонохимического синтеза не включает процессы окисления – восстановления, а роль кавитации сводится к различным механическим эффектам. При этом продукты реакции, полученные в ходе ультразвуковой обработки, могут отличаться по фазовому составу и микроморфологии от веществ, синтезированных в аналогичных условиях, но без акустического воздействия. В частности, подобный эффект наблюдали авторы работы¹¹¹, получившие нанодисперсный порошок (20 нм) α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ путем осаждения из водных растворов солей никеля в условиях ультразвуковой обработки. В отсутствие ультразвука в аналогичных условиях осаждалась β -модификация гидроксида никеля, при этом размер формирующихся частиц был несколько больше (70 нм).

Аналогичным образом — путем соногидролиза — получен ряд простых оксидов металлов в высокодисперсном состоянии.⁸ В частности, авторы работ^{112, 113} синтезировали нанодисперсный диоксид церия с использованием в качестве исходных веществ нитрата церия-аммония, гексаметилентетрамина и полиэтиленгликоля. Полученные частицы были сравнительно небольшими (2–4 нм) и характеризовались узким распределением по размерам. Кроме того, показано, что при осаждении из раствора, содержащего нитрат церия и азотформамид, добавки некоторых оснований способствуют заметному изменению микроморфологии получаемого порошка. В частности, при добавлении четвертичных аммониевых оснований получен монодисперсный порошок CeO_2 с размером частиц 3.3 нм.

В последнее время появилось достаточно большое число публикаций, посвященных синтезу порошков диоксида титана в условиях ультразвукового воздействия.^{114–122} Интерес к получению высокодисперсного диоксида титана вызван прежде всего тем, что он является перспективным фотокатализатором и находит применение для очистки сточных вод от органических загрязнений. Чаще всего сонохимический синтез TiO_2 проводят путем гидролиза тетраизопропилата титана смесью воды и этанола с последующим термическим отжигом продукта при относительно низких температурах (400–500°C). В этом случае в зависимости от выбранных условий проведения процесса формируются сферические плотные или мезопористые частицы однофазного анатаза (среднего размера 100–500 нм) либо анатаза с примесью брукита.^{117, 119} В некоторых случаях для получения сферических частиц в ходе синтеза целесообразно добавлять высокомолекулярные соединения, например полиэтиленгликоль¹¹⁵ или октадециламин.¹¹⁸ Необходимо отметить, что при синтезе диоксида титана из тетрахлорида титана получается

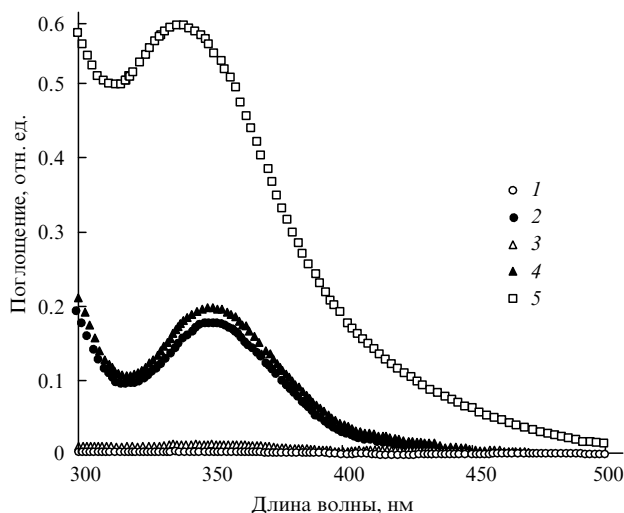


Рис. 8. Спектр поглощения водного раствора KI после обработки УФ-светом (1), ультразвуком (2), с добавлением TiO_2 (3), без него (4) и после совместной обработки УФ-светом и ультразвуком с добавлением TiO_2 (5).¹²³

однофазный рутил,^{119,121} имеющий игольчатую или дендритную морфологию.

При акустической обработке суспензий рутила в растворе гидроксида натрия¹²² формируются нанотрубки и игольчатые частицы примерного состава $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. В отсутствие ультразвукового воздействия образования подобных структур не наблюдается. Авторы предполагают, что это связано с частичным растворением TiO_2 при акустической обработке.

Отметим, что фотокаталитическая активность диоксида титана может быть существенно повышена при проведении реакции фотодегradации в условиях ультразвукового воздействия (рис. 8).¹²³ Данный эффект обусловлен постоянным обновлением и активированием поверхности частиц диоксида титана.

Исследование фотокаталитической активности порошков диоксида титана, синтезированных путем соногидролиза тетраизопрропилата титана в водной и водно-спиртовой сре-

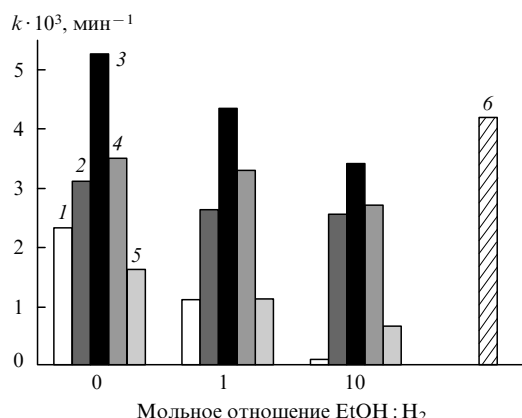


Рис. 9. Зависимости кажущейся константы скорости фотодегradации (k) ацетона от состава растворителя и от температуры дополнительной термической обработки образцов диоксида титана, полученных сонохимическим методом.¹¹⁴
 $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 100, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600, 5 — 700, 6 — образец Degussa-P25.

дах, проведенное авторами работы¹¹⁴, показало, что подобная методика позволяет получать фотокатализаторы с активностью не меньшей, чем у коммерческих образцов (проведено сопоставление с образцом Degussa-P25, рис. 9).

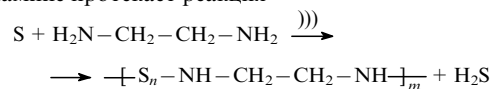
С использованием аналогичных сонохимических методик (с добавлением осадителя к водным растворам солей металлов) синтезированы более сложные соединения, в частности алюминаты,¹²⁴ никелаты и манганиты.⁸

3. Сонохимический синтез халькогенидов металлов

В последнее время значительное число публикаций посвящено сонохимическому синтезу халькогенидов переходных металлов. Таким методом получены нанодисперсные порошки ZnS ,^{125–127} Sb_2S_3 ,^{128,129} HgSe ,¹³⁰ HgS ,¹³¹ SnS_2 ,¹³² CdS ,^{133–137} CdSe ,^{133,138} PbX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$),^{139–141} CuS ,^{96,142} Cu_{2-x}Se , Cu_3Se_2 , CuSe ,^{143–145} $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$, Ag_2Se , Ag_2Te , Cu_5Se_4 , PbSe , Ni_3Se_4 ,¹⁴⁶ Ag_2Se , $\text{NiS}_{1-x}\text{Se}_x$,^{142,147} MoS_2 ,¹⁴⁸ Ag_2S ,¹⁴⁹ $\text{RuS}_{1.7}$,¹⁵⁰ Bi_2S_3 ,¹⁵¹ HgTe ,¹⁵² MoTe_2 ,¹⁵³ BiTe_3 .¹⁵⁴

Источником металла служат в основном соли — прежде всего ацетаты,^{125,130,139} нитраты и хлориды,¹³² — а источником серы — тиоацетамид, тиомочевина, элементарная сера или тиосульфат натрия. При синтезе селенидов и теллуридов в качестве источника неметалла используют главным образом элементарные селен и теллур, хотя ряду исследователей удалось провести синтез селенидов и теллуридов с использованием селенита или теллурита натрия.^{138,146}

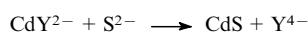
В качестве растворителя чаще всего применяют воду или водно-спиртовые растворы,^{125,134,136} однако в некоторых случаях лучше применять этилендиамин^{145,147,149,152,155} либо полиэтиленгликоль.^{130,140} Использование этилендиамина целесообразно в тех случаях, когда источником неметалла служит элементарная сера (или селен), поскольку при ультразвуковой обработке суспензии халькогена в этилендиамина протекает реакция



с выделением сероводорода.¹⁴⁹ Образование нанодисперсных сульфидов происходит в результате взаимодействия сероводорода с солью или комплексным соединением металла.¹⁵⁶ Использование полиэтиленгликоля, как показано в работе¹³⁰, позволяет значительно снизить минимальную акустическую мощность, необходимую для протекания сонохимического синтеза халькогенидов. В ряде случаев полиэтиленгликоль играет также роль восстанавливающего агента.¹³⁰ Кроме того, синтез халькогенидов металлов в присутствии полиэтиленгликоля или других полимеров, способных выступать в качестве комплексообразующих агентов (например, гидроксипропилацетата¹³⁶), позволяет получать субмикродисперсные частицы в виде лент и дендритов. Аналогичным методом (сонохимическим окислением ацетата железа(II) в водном растворе в присутствии β -циклодекстрина в качестве матрицы) получены¹⁰⁵ игольчатые наночастицы магнетита (Fe_3O_4).

Необходимо отметить, что низкомолекулярные комплексообразующие агенты влияют на микроморфологию порошков, формирующихся в ходе сонохимического синтеза. Это показано, в частности, для таких комплексообразователей, как тартрат и цитрат натрия.^{143,151} Однако наиболее интересные результаты получены при использовании этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в качестве комплексообразующего агента: в присутствии ЭДТА скорости реакций образования игольчатых или лентовидных нанодисперсных частиц Bi_2S_3 ,¹⁵¹ PbS ,¹⁴¹ CdS (см.¹³⁶) существенно увеличивались. Для объяснения того, что в присутствии ЭДТА происходит формирование сильно анизотропных частиц, предло-

жен следующий механизм. Образуется очень устойчивый пятидентатный комплекс ЭДТА (Y^{4-}) с ионом Cd^{2+} , и из-за стерических затруднений взаимодействие ионов Cd^{2+} и S^{2-}



возможно только по одному направлению.¹⁶ Соответственно, вдоль этого направления и происходит преимущественный рост формирующихся частиц (рис. 10).

При синтезе халькогенидов в водных средах на состав и структуру продуктов значительно влияет pH раствора. В частности, на примере сульфидов ртути показано,¹³¹ что синтез нанодispersных порошков α -HgS можно осуществить только из растворов с pH 9–11. В более кислых средах происходит быстрое образование крупнокристаллического осадка. Если для создания необходимой кислотности среды используют аммиак, то формирующийся порошок характеризуется средним размером частиц ~ 35 нм, а если триэтанолламин, то образуются сферические частицы размером 10–15 нм. Меньший размер частиц авторы работы¹³¹ связали с тем, что триэтанолламин — эффективный лиганд, образующий устойчивые комплексы с Hg^{2+} . Синтез нанодispersного порошка β -HgS происходит только в интервале pH 3–5. В менее кислых средах формируется крупнокристаллический осадок β -модификации сульфида ртути. Кроме того, показано, что размер частиц β -HgS зависит и от продолжительности обработки: с увеличением времени сонохимического синтеза с 0.5 до 1 ч средний размер частиц изменяется от 13 до 20 нм. Этот эффект может быть обусловлен процессами перекристаллизации и роста образующихся нанодispersных частиц.

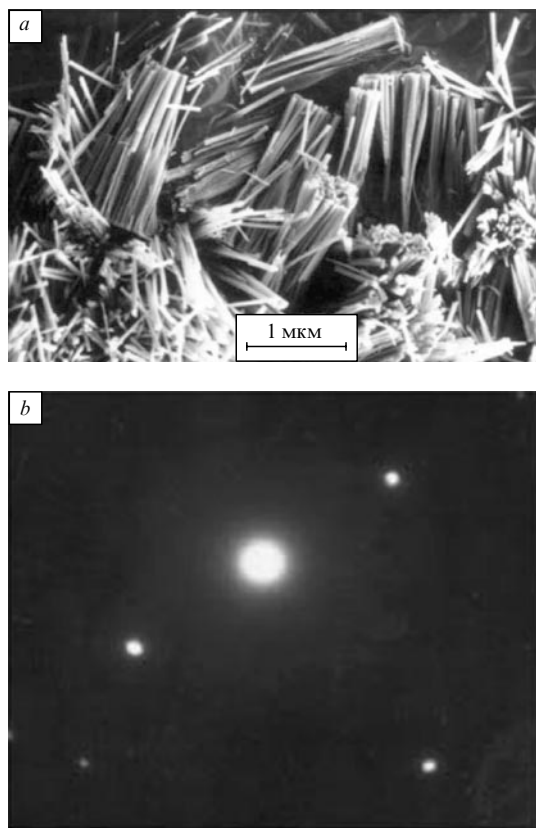


Рис. 10. Микрофотография стержневидных кристаллов CdS, образовавшихся в ультразвуковом поле в присутствии ЭДТА (диаметр ~ 80 нм, длина ~ 1.3 мкм) (a), и электронограмма отдельного стержня (b).¹⁶

В целом микроморфология продуктов сонохимического синтеза в значительной степени определяется условиями процесса. Например, при синтезе Sb_2S_3 были получены как аморфные наносферы, так и наночастицы игловидной формы.¹²⁸ Авторами работы¹²⁹ в несколько иных условиях синтезированы частицы Sb_2S_3 со звездообразной морфологией.

Предложен¹³⁹ механизм сонохимического образования нанодispersных порошков сульфида свинца, который, видимо, можно обобщить на сульфиды и селениды других металлов, если источником неметалла является элементарная сера или селен. При воздействии ультразвука на подобные системы увеличивается скорость растворения неметалла (в обычных условиях данный процесс является лимитирующей стадией реакций образования халькогенидов), а следовательно, образования ионов E^{2-} ($E = S, Se, Te$). Кроме того, акустическая обработка препятствует агрегации формирующихся частиц халькогенидов.

VI. Сонохимические процессы в неводных средах

Выше было показано, что при осуществлении сонохимических реакций в водных средах в полости кавитационного пузырька находятся только пары воды и газы, присутствовавшие в воде в растворенном состоянии, поскольку летучести остальных компонентов водного раствора, как правило, пренебрежимо малы. Механизм сонохимических процессов в водных растворах заключается в образовании при коллапсе кавитационных пузырьков в основном таких радикалов, как $H^\bullet$, $HO^\bullet$, $HO_2^\bullet$, и их последующем взаимодействии с соединениями в растворе.

Для неводных растворов круг веществ, обладающих летучестью, сравнимой с летучестью растворителя, существенно шире (в него входят, например, различные комплексы металлов). Подобные соединения наряду с молекулами растворителя могут находиться в значительном количестве в газовой фазе кавитационного пузырька. При коллапсе пузырька происходит их разложение с образованием твердофазных продуктов сонолиза. Поскольку каждый кавитационный пузырек при коллапсе играет роль своеобразного микро-реактора, то и дисперсность продуктов сонохимического разложения очень высока.

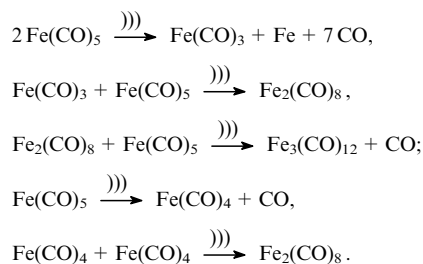
К веществам, которые могут быть получены сонолизом неводных растворов, относятся как простые (металлы) и более сложные вещества (бинарные — нитриды, карбиды, оксиды, сульфиды, силициды, бориды), так и их композиции.¹⁵ На состав и структуру получаемых наноматериалов существенно влияет реакционная среда — тип растворителя, его химическая инертность или способность к взаимодействию с обрабатываемым веществом; наличие поверхностно-активных веществ, высокомолекулярных соединений; окислительный, восстановительный или инертный характер атмосферы, в которой проводится ультразвуковая обработка.

1. Синтез нанодispersных металлов и сплавов

При ультразвуковом воздействии на растворы карбониллов переходных металлов ($Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $Co(CO)_3NO$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$) в высококипящих алканах образуются агрегаты наноразмерных кластеров аморфных частиц металлов.^{39, 157–161} Так, в работе³⁹ при мощном ультразвуковом воздействии на раствор пентакарбонила железа в декане при $0^\circ C$ и пропускании аргона наблюдалось слабое агрегирование аморфных частиц элементарного железа размером не более 5–6 нм. При последующей термической обработке полученного таким образом порошка при $350^\circ C$ в инертной атмосфере происходила частичная кристаллизация железа.

Если в качестве исходных веществ использовать смесь карбониллов металлов, то возможно получение нанодисперсных сплавов. Так, при ультразвуковом воздействии на раствор карбониллов железа и кобальта в декане был получен высокодисперсный сплав Fe–Co с размером частиц 6–10 нм.¹⁶² Варьируя концентрации исходных веществ, можно получить непрерывный ряд железо-кобальтовых сплавов, начинающийся с чистого железа и заканчивающийся чистым кобальтом.^{162, 163} Аналогичные результаты получены авторами работ^{164, 165} при синтезе сплавов Co–Ni и Fe–Ni.

Авторы статьи³⁹ наблюдали наряду с элементарным железом образование карбонильных комплексов более сложного строения



Комплекс $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ не может быть получен в ходе термолиты или фотолиты $\text{Fe}(\text{CO})_5$, а также другими методами. С учетом этого можно считать синтез данного соединения специфической сонохимической реакцией.

Формирующиеся в ходе сонохимического процесса частицы металлов и их сплавов в силу малого размера подвержены значительной агрегации. Использование поверхностно-активных (и некоторых других) веществ позволяет значительно повысить дисперсность получаемых порошков. В работах^{166–168} предложен метод синтеза стабильных коллоидных растворов элементарных железа и кобальта с использованием мощного ультразвукового воздействия. Метод основан на сонохимическом разложении пентакарбонила железа или карбонилнитрозила кобальта в декане в присутствии таких стабилизаторов, как поли-*N*-винил-2-пирролидон, олеиновая кислота^{8, 15} или высшие алифатические спирты.^{167, 168} В результате формируется стабильный коллоидный раствор наноразмерных частиц железа (8–10 нм), обладающих суперпарамагнитными свойствами (рис. 11). По модифицированной методике синтезирован коллоидный раствор Fe_2O_3 , стабилизированный олеиновой кислотой.⁸

Необходимо отметить, что в качестве исходных веществ при сонохимическом синтезе нанодисперсных металлов из неводных сред могут быть использованы не только карбо-

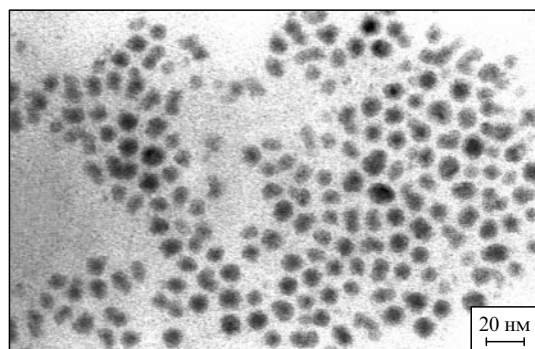


Рис. 11. Микрофотография образца коллоидного железа, полученного сонохимическим методом и стабилизированного олеиновой кислотой.¹⁵

нилы, но и другие летучие соединения металлов. Так, авторами работы¹⁶⁹ из ацетилацетоната никеля в присутствии трифенилфосфина и диэтилацетонгидрида в качестве восстанавливающего агента при температуре -40°C получен коллоидный раствор никеля (частицы размером 3.9–4.3 нм) в диэтиловом эфире. Показано, что коллоидные частицы можно отделить и диспергировать в другом полярном растворителе, например в пиридине. Устойчивость коллоидных частиц обусловлена наличием оболочки из фенилфосфиновых групп на их поверхности.

Использование β -дикетонатных комплексов переходных металлов в качестве альтернативы карбонильным и карбонилнитрозильным комплексам не перспективно, так как значения энергий связи металл–кислород, а также кислород–углерод в β -дикетонатах достаточно высоки. Вследствие этого при сонолизе растворов таких комплексов даже в высококипящих алканах (C_{12} – C_{17}) не происходит их полного разложения, а образуются продукты с содержанием достаточно большого количества остатков органических соединений.^{170, 171}

Одной из наиболее обширных областей применения нанодисперсных металлов является катализ.¹⁷² Подавляющее большинство металлов, используемых в качестве гетерогенных катализаторов, — нанесенные. В качестве носителей используют соединения с высокими значениями удельной поверхности, как правило, оксид алюминия или оксид кремния(IV). Стандартный метод синтеза таких катализаторов включает пропитку пористого носителя раствором соответствующей соли металла и последующую термообработку в восстановительной атмосфере. Очевидно, что при таком подходе частицы металла адсорбируются не только на поверхности, но и в объеме пор носителя, что значительно снижает удельную активность катализатора. С учетом этого достаточно перспективной представляется разработка сонохимических методов синтеза, которые позволяют получать катализаторы с однородно распределенными по поверхности носителя нанодисперсными частицами металла, характеризующимися узким распределением по размерам (рис. 12).^{173, 174}

При сонолизе пентакарбонила железа в декане в присутствии силикагеля формируются нанодисперсные порошки

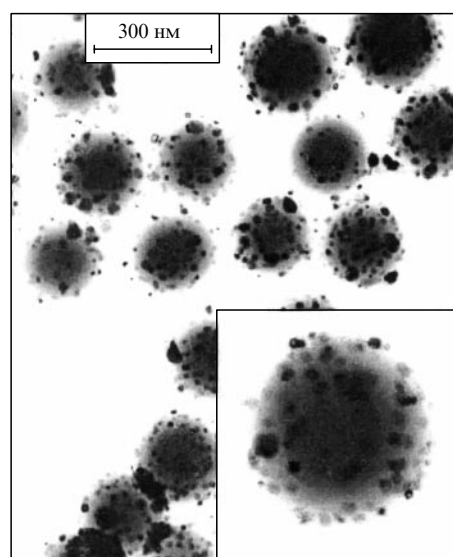


Рис. 12. Микрофотография образца, полученного сонолизом пентакарбонила железа в декане в присутствии микросфер диоксида кремния с последующей обработкой водородом.¹⁷⁴

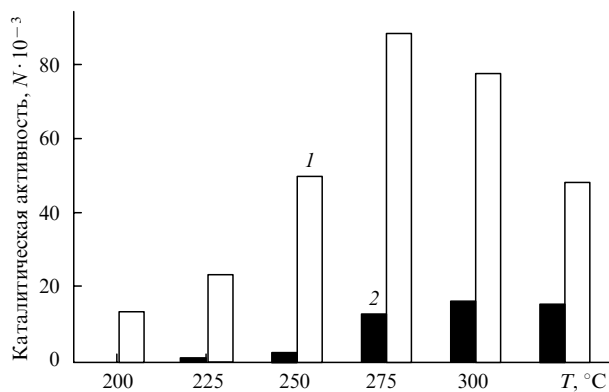


Рис. 13. Зависимость каталитической активности Fe/SiO₂ от температуры гидрирования монооксида углерода.¹⁷⁵ N — число молекул CO, подвергающихся гидрированию на одном активном сайте за 1 с; катализаторы приготовлены сонохимическим методом (1) и методом пропитки (2).

аморфного металлического железа (3–8 нм), при этом частицы порошка равномерно распределяются по поверхности частиц диоксида кремния.¹⁷⁵ В дальнейшем были проведены исследования каталитической активности полученного таким образом материала в реакции Фишера–Тропша. Сопоставление его каталитической активности с активностью катализатора, приготовленного методом пропитки, показало, что при одинаковых степенях загрузки активность «сонохимического» катализатора примерно на порядок превышала активность «пропитанного», причем первый образец имел высокую активность при относительно низких температурах (< 250°C), при которых активность второго катализатора была крайне незначительна (рис. 13).

2. Синтез бинарных соединений

Карбонилы металлов могут служить предшественниками при синтезе бинарных соединений металлов, таких как карбиды и халькогениды. В зависимости от условий синтеза, а также от характера последующей обработки полученных веществ продуктами могут быть различные соединения,¹⁷⁶ при этом зачастую методика получения конечного продукта включает стадию высокотемпературной термической обработки интермедиата. Так, в результате сонохимического разложения гексакarbонила молибдена в гексадекане и последующего нагрева образовавшегося продукта в атмосфере CH₄–H₂ получен наноразмерный порошок состава Mo₂C_{1.02} с размером частиц 3–5 нм.¹⁶²

Для синтеза халькогенидов металлов проводят ультразвуковую обработку соответствующего карбонила и элементарного халькогена в высококипящем неполярном растворителе. Так, при ультразвуковом воздействии на раствор гексакarbонила молибдена и серы в тетраметилбензоле, барботируемый аргоном, образуется нанокристаллический MoS₂ (размер частиц ~ 15 нм) с необычной морфологией (агрегаты пористых сферических частиц).¹⁴⁸ Теллурид молибдена MoTe₂ синтезирован¹⁵³ путем обработки теллура и Mo(CO)₆ в декалине в токе аргона в течение 4 ч. Полученный непосредственно после акустического воздействия продукт представлял собой рентгеноаморфный сильно агрегированный порошок, состоящий из частиц размером 50–150 нм. При меньшей продолжительности синтеза микроморфология порошка была другой: он состоял из пластинчатых частиц примерно такого же размера. При последующем термическом отжиге продуктов сонохимического синтеза при 650°C в течение 10 ч получен порошок теллурида молиб-

дена, частицы которого представляли собой нанотрубки диаметром 20–50 нм и длиной 100–500 нм.

Методом сонохимического разложения карбонила железа Fe(CO)₅ и карбонилнитрозила кобальта Co(CO)₃NO в декалине при 0°C в токе кислорода синтезирован аморфный наноразмерный порошок феррита кобальта CoFe₂O₄.¹⁷⁷ В аналогичных условиях получен аморфный наноразмерный феррит никеля NiFe₂O₄.¹⁷⁸ Последующий отжиг аморфных продуктов при 450°C привел к их частичной кристаллизации с сохранением наноразмерного состояния.

С использованием описанного выше подхода возможен синтез композитных материалов. Значительный вклад в развитие данной области внесла исследовательская группа под руководством профессора Геданкена. Большая часть работ этой группы посвящена получению высокоактивных каталитических материалов.^{8,15} В частности, в публикации¹⁷⁹ описан новый метод получения композитов оксид молибдена–диоксид кремния и карбид молибдена–диоксид кремния. Синтез указанных материалов проводили путем ультразвуковой обработки суспензии микросфер диоксида кремния и гексакarbонила молибдена в декане. При проведении обработки на воздухе в качестве продукта получали композит Mo₂O₅–SiO₂ в виде аморфного порошка, а при ультразвуковой обработке в атмосфере аргона — аморфный композит Mo₂C–SiO₂.

К специфическим сонохимическим методам синтеза можно также отнести получение нанодисперсных аморфных оксидов, в частности оксидов никеля и кобальта. Авторы работы¹⁸⁰ считают, что синтез подобных соединений возможен только в рамках сонохимического подхода, поскольку для этого необходимы необычайно высокие скорости охлаждения — до 10¹⁰–10¹¹ град·с^{–1}.

Следует отметить, что сонохимические реакции в неводных средах далеко не ограничиваются превращениями карбониллов металлов. Большое число работ посвящено сонохимическим превращениям органических соединений: алканов, галогенпроизводных углеводородов, металлоорганических соединений; протеканию реакций Дильса–Альдера, Фриделя–Крафуса и других в ультразвуковом поле.

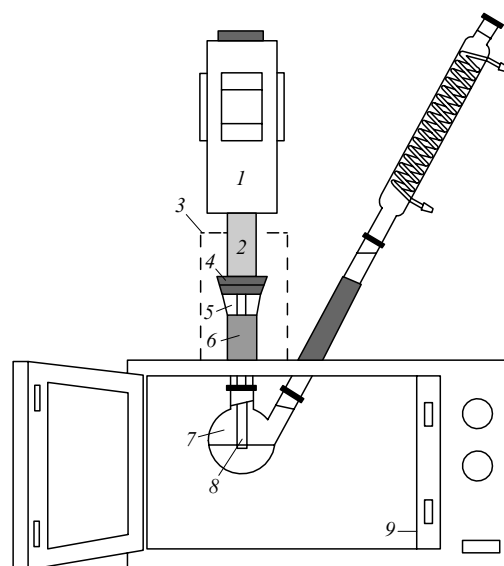


Рис. 14. Схема установки для одновременной микроволновой и ультразвуковой обработки растворов.¹⁸¹

1 — преобразователь, 2 — верхняя секция волновода, 3 — экран из медной сетки, 4 — резиновая заглушка, 5 — переходник, 6 — трубка, 7 — колба, 8 — съемный наконечник, 9 — микроволновая печь.



Рис. 15. Сонохимические методы синтеза различных нанодисперсных неорганических материалов в неводных средах.¹⁵

В работе¹⁸¹ показана перспективность одновременной микроволновой и ультразвуковой обработки для ускорения реакций гидразинолиза сложных эфиров. Схема такой установки представлена на рис. 14. Опубликованы обзорные работы, посвященные разным аспектам жидкофазной и гетерофазной сонохимии неводных сред.^{14, 23, 33, 182}

Таким образом, в настоящее время в качестве исходных веществ в сонохимическом синтезе нанодисперсных неорганических материалов в неводных средах чаще всего применяют карбонильные и карбонилнитрозильные комплексы переходных металлов. Возможные методы синтеза таких материалов отражены на рис. 15.

VII. Сонохимические процессы в гидротермальных условиях

Изначально метод гидротермального синтеза применяли как эффективный способ выращивания монокристаллов различных неорганических соединений, а также для получения неорганических материалов высокой чистоты.^{183, 184} Позже была показана перспективность его использования для синтеза высокодисперсных (в том числе нанодисперсных) неорганических материалов. В настоящее время гидротермальный метод успешно применяют для получения как монокристаллов, так и высокодисперсных порошков простых и сложных оксидов, халькогенидов, гидроксидов, фосфатов, цеолитов, супрамолекулярных и многих других соединений.¹⁸⁵

Перспективность использования одновременной гидротермальной и ультразвуковой обработки для синтеза дисперсных порошков показана в работах^{22, 186–188}. Авторы исходили из предположения, что основные эффекты, сопровождающие ультразвуковое воздействие на жидкофазные и гетерогенные системы жидкость – твердое тело при обычных условиях (кавитация, реакции сонолиза и сонохимического окисления – восстановления, интенсивные локальные микропотоки жидкости и ударные волны), должны наблюдаться и в гидротермальных условиях. В то же время возможность возникновения кавитации в водных растворах при температурах выше 100°C требовала экспериментального подтверждения. Оно было получено в работе¹⁸⁶ при анализе уровня акустических шумов в водной среде, измеряемого с помощью электродинамического датчика амплитуд звукового давления. Установлено, что интенсивность кавитации при 250°C составляет 70–80% от интенсивности кавитации при комнатной температуре. К сожалению, в этой работе не определена температурная зависимость интенсивности кавитации в интервале 100–250°C. Кроме того, остался открытым вопрос о влиянии на параметры кавитации физико-химических

свойств жидких сред при температурах выше 100°C (вязкости, поверхностного натяжения, давления насыщенного пара и др.).

В работе¹⁸⁶ также показано, что акустическое воздействие на гидротермальные растворы приводит к инициированию в них окислительно-восстановительных процессов. Авторы предположили, что окисление солей и гидроксида двухвалентного кобальта до Co_3O_4 происходит с участием радикалов $\text{HO}^\bullet$, генерированных в водных растворах при сонолизе воды. Необходимо отметить, что нанодисперсные частицы Co_3O_4 , образующиеся в условиях гидротермально-ультразвуковой обработки раствора нитрата кобальта, имеют хорошо выраженную мезопористую структуру (рис. 16). Известно,¹⁸⁹ что мезопористые порошки оксидов металлов в условиях обычной гидротермальной обработки растворов формируются в диапазоне концентраций, в котором скорости процессов зародышеобразования (доминируют при низких концентрациях) и роста кристаллитов (доминируют при высоких концентрациях) соизмеримы. Экспериментально показано, что при гидротермальной обработке растворов солей кобальта(II) преобладает рост кристаллитов. В то же время применение ультразвукового воздействия, по-видимому, увеличивает скорость зародышеобразования новой фазы, что смещает процесс гидротермального синтеза в переходную область зародышеобразования – рост кристаллитов, наиболее благоприятную для формирования мезопористых оксидных порошков.

Исследование синтеза смешанных никель-цинковых ферритов¹⁹⁰ показало, что в гидротермальных условиях ультразвуковое воздействие приводит к незначительному увеличению размеров нанодисперсных кристаллитов синтезированного продукта (на 10–20%) и в то же время к получению порошков с более узким распределением кристаллитов по размерам, чем распределение в случае обычного гидротермального синтеза.

Ультразвуковое воздействие при гидротермальном синтезе также не очень сильно влияет на микроморфологию порошков оксидов титана и циркония, полученных путем кристаллизации рентгеноаморфных гелей гидроксидов циркония и титанила.¹⁹⁰ Вместе с тем порошки TiO_2 и ZrO_2 , синтезированные в условиях гидротермально-ультразвуковой обработки, значительно отличаются по фазовому составу от порошков, полученных обычным гидротермальным методом. Так, гидротермальная обработка аморфного геля гидроксида циркония при 250°C в течение 3 ч приводит к образованию смеси двух кристаллических модификаций

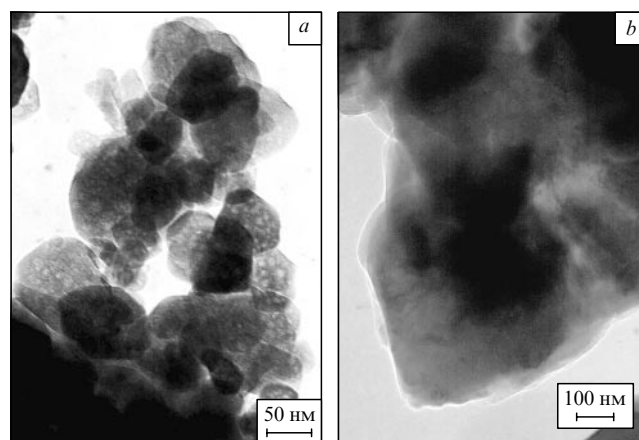


Рис. 16. Микрофотографии образцов Co_3O_4 , синтезированных при одновременной гидротермальной обработке и ультразвуковом воздействии (a) и при обычной гидротермальной обработке (b).¹⁸⁶

диоксида циркония: термодинамически стабильной моноклинной (содержание $\sim 12\%$) и метастабильной тетрагональной (содержание $\sim 88\%$). Если гидротермальная обработка аморфного геля $ZrO_2 \cdot nH_2O$ проводится в аналогичных условиях, но с использованием ультразвукового воздействия, скорость кристаллизации аморфной фазы значительно возрастает, при этом в продукте увеличивается содержание термодинамически стабильной моноклинной модификации диоксида циркония (до $\sim 30\%$).

Аналогичные результаты получены при синтезе нанодисперсного диоксида титана путем высокотемпературного гидролиза водного раствора $H_2TiO(C_2O_4)_2$.¹⁹⁰ Обычная гидротермальная обработка раствора приводила к формированию смеси термодинамически стабильной (рутил) и метастабильной (анатаз) модификаций TiO_2 , причем содержание рутила не превышало 10%. При одновременном ультразвуковом воздействии содержание рутила увеличивалось до 20%.

В то же время при ультразвуковой обработке в ходе гидротермального синтеза ZrO_2 и TiO_2 соответственно из нитрата циркония и рентгеноаморфного геля $TiO_2 \cdot nH_2O$ фазовый состав продуктов синтеза практически не изменялся.

Таким образом, ультразвуковое воздействие в ходе гидротермального синтеза оксидных порошков может сопровождаться значительным увеличением скорости кристаллизации рентгеноаморфных гелей с формированием высоко- и нанодисперсных порошков; увеличением содержания термодинамически стабильных фаз в продуктах синтеза, если синтезируемый оксид существует в виде нескольких полиморфных модификаций; иницированием окислительно-восстановительных реакций в водных растворах с формированием высокодисперсных (в том числе и мезопористых) частиц.

VIII. Твердофазные сонохимические процессы

Механизм жидкофазных сонохимических реакций тесно связан с рядом нелинейных эффектов, возникающих при ультразвуковом воздействии на растворы и суспензии, и в первую очередь с кавитацией. Очевидно, что кавитация не может быть движущей силой процессов, протекающих в твердом теле под воздействием интенсивных акустических волн. Значит, механизм действия ультразвука на твердое тело должен быть принципиально иным.

Рассмотрим влияние акустических колебаний на реальную структуру твердых тел. В настоящее время подобные исследования проводят только для поликристаллических металлов и сплавов,¹⁹¹ а также для монокристаллов ионных соединений (галогенидов щелочных металлов) и кристаллов полупроводников типа $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{III}B^{IV}$ (см.¹⁹²). При этом основные закономерности поведения таких систем в поле знакопеременных напряжений носят сходный характер.

Под воздействием ультразвука в твердых телах протекают следующие процессы.

1. Движение дислокаций и их перераспределение по объему кристалла, что возможно только при достижении определенного порогового значения амплитуды ультразвука ($\xi_{\text{порог}}$).^{193, 194} Поступательное движение дислокаций происходит преимущественно в одном направлении, несмотря на периодическое изменение знака напряжений, поскольку формирующийся за движущейся дислокацией шлейф точечных дефектов, мелких дислокационных петель и дислокационных диполей препятствует изменению направления ее движения. Скорость поступательного движения дислокаций в различных кристаллах изменяется в интервале от 0.2 до 2.4 мкм·мин⁻¹ (см.¹⁹²). В результате воздействия ультразвука на кристалл образуются стабильные дислока-

ционные конфигурации, т.е. такое воздействие во многом аналогично термическому отжигу.^{195, 196}

2. Размножение дислокаций и увеличение их концентрации до некоторого предельного значения (насыщение) происходят при достижении значений напряжений, соответствующих динамическому пределу текучести σ_f^0 . Концентрация дислокаций под действием ультразвука увеличивается на несколько порядков — до 10^8 – 10^{10} см⁻² (см.¹⁹⁴). Распределение дислокаций по объему носит крайне неоднородный характер: они сосредоточены в основном вблизи источников, т.е. у границ зерен, трещин и других макроскопических дефектов структуры.

3. Образование точечных дефектов, которое может происходить на ступеньках дислокаций или по механизму аннигиляции дислокаций противоположного знака.^{197, 198}

Следует отметить, что концентрация дефектов структуры в обрабатываемом ультразвуком веществе нелинейно зависит как от мощности подводимых акустических колебаний, так и от температуры обработки. При этом значительное (более чем на порядок) увеличение дефектности наблюдается в определенных диапазонах температуры и мощности ультразвука¹⁹¹ — акустическое и термическое воздействия в данном случае носят ярко выраженный синергетический характер. Очевидно, что подобное изменение реальной структуры твердого тела должно приводить к существенному увеличению диффузионной подвижности ионов в кристаллической структуре, а соответственно, к ускорению ряда твердофазных реакций.

К наиболее простым типам твердофазных реакций можно отнести полиморфные превращения и фазовый распад. Ниже приведены результаты исследований ультразвукового воздействия на твердофазные превращения аустенита в сталях.

В работе¹⁹⁹ исследовано влияние ультразвукового воздействия на кинетику промежуточного (бейнитного) превращения стали 30ХГСН2А. В образцах, обработанных ультразвуком, установлено заметное увеличение доли бейнита, т.е. акустическая обработка способствовала увеличению скорости превращения аустенита. Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что в контрольных образцах плотность дислокаций на порядок меньше (10^8 см⁻²), чем в образцах, прошедших ультразвуковую обработку (не менее 10^9 см⁻²). В образцах стали, обработанных ультразвуком, дислокации располагаются как в объеме зерен, так и на их границах. Кроме того, дислокационная структура аустенита, создаваемая при ультразвуковом воздействии, быстро исчезает после непродолжительной термической обработки стали. Авторы исследования¹⁹⁹ предлагают следующий механизм превращений аустенита. Взаимодействие точечных дефектов (образующихся в большом количестве при ультразвуковом воздействии) с дислокациями во время высокотемпературной выдержки происходит благодаря их диффузионному движению и последующей аннигиляции. Ускорение бейнитного превращения в условиях ультразвукового воздействия вызвано увеличением подвижности атомов углерода, что, в свою очередь, обусловлено повышением плотности дефектов кристаллической решетки (дислокаций и вакансий).

В работе²⁰⁰ изучено влияние ультразвукового воздействия на процесс обратного мартенситного превращения в сплаве железа с никелем (29% Ni), предварительно закаленном от 950°C. Установлено, что при ультразвуковом воздействии он замедляется. Авторы отметили, что в процессе аустенизации при нагревании образуются концентрационные неоднородности — области с повышенной и пониженной концентрацией атомов никеля. Мартенситная фаза, обогащенная никелем, в соответствии с диаграммой состояния Fe—C должна превращаться в аустенит при более низких

температурах, чем обедненная фаза. При непрерывном ультразвуковом облучении достигается высокая концентрация вакансий, вследствие чего возрастает подвижность атомов никеля. При этом образование зон с повышенной концентрацией никеля становится менее вероятным. В результате процесс обратного мартенситного превращения смещается в более высокотемпературную область.

Отметим, что исследования влияния акустической активации на полиморфные превращения проводились для достаточно узкого круга оксидов, в частности для монооксида свинца²⁰¹ и диоксида циркония.²⁰² Так, в работе²⁰¹ показано, что ультразвуковая обработка β -PbO инициирует процесс фазового перехода β -PbO $\rightarrow$ α -PbO даже в отсутствие дополнительной термической обработки; достигнута степень превращения $\sim 5\%$. Эффективность воздействия ультразвука на фазовый переход значительно возрастает с повышением температуры; при 400–475°C происходит частичное окисление образующейся под действием акустической активации фазы α -PbO до Pb₃O₄. Исследование кинетики фазового перехода β -PbO $\rightarrow$ α -PbO и окисления α -PbO до Pb₃O₄ при 425°C показало, что с увеличением продолжительности ультразвуковой обработки β -PbO суммарная степень превращения β -PbO $\rightarrow$ α -PbO + Pb₃O₄ повышается. В дальнейшем скорость фазового перехода снижается, и кривая содержания β -PbO достигает насыщения. Максимальная степень превращения β -PbO при ультразвуковой обработке в данных условиях равна 0.85, что хорошо коррелирует с результатами, полученными при исследовании механохимической активации перехода β -PbO $\rightarrow$ α -PbO.²⁰³

Аналогично происходит сонохимическое инициирование фазового превращения метастабильная модификация $\rightarrow$ стабильная модификация и для диоксида циркония.²⁰² В условиях обычной термической обработки тетрагональная модификация диоксида циркония остается стабильной при нагревании вплоть до 600°C, а в условиях высокотемпературной ультразвуковой обработки образование моноклинной модификации наблюдается уже при 500°C (содержание моноклинной модификации составляет 18%).

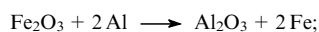
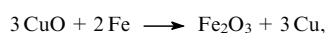
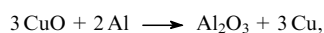
К более сложным типам твердофазных реакций, безусловно, следует отнести процессы в бинарных и многокомпонентных системах, поскольку реакции в таких системах протекают на границах агрегатов компонентов.

Авторы работы²⁰⁴ впервые исследовали возможность протекания твердофазных химических процессов в ультразвуковом поле в системах, отличных от чисто металлических. Ультразвуковое воздействие применяли для осуществления следующих реакций:

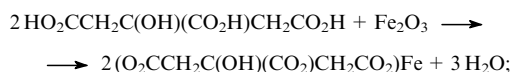
1) разложения



2) замещения в системах металл–оксид (металлотермия)



3) обмена в системе лимонная кислота – оксид железа



4) азосочетания при твердофазном синтезе ряда азокрасителей (бисмарка коричневого, пигмента красного Ж) из стехиометрических смесей, включающих ароматический амин и нитрит натрия.

Показано, что во всех перечисленных случаях ультразвуковая обработка способствует инициированию твердофазных реакций. Так, под действием ультразвука с амплитудой

колебаний 5 мкм на системы металл–оксид металла происходило инициирование реакций и их завершение через 15–25 с в зависимости от системы. Увеличение амплитуды не влияло на скорость реакции. Аналогичное действие ультразвук оказывал на реакции разложения бихромата аммония и взаимодействия оксида железа(III) с лимонной кислотой. В последнем случае максимальная степень превращения составила всего 50%, причем это значение не повышалось с увеличением продолжительности воздействия и подводимой акустической мощности, очевидно, вследствие образования плотного слоя продукта реакции на поверхности Fe₂O₃. Напротив, синтез азокрасителей оказался чувствительным к мощности ультразвука: при увеличении амплитуды колебаний от 10 до 15 мкм скорость реакции возрастала в среднем на 30–40%.

Установлено, что для каждой исследованной системы существует предельное значение амплитуды ультразвуковых колебаний, ниже которого не происходит инициирования реакции. Отмечено,²⁰⁴ что для протекания твердофазных сонохимических реакций необходима достаточно высокая плотность начальной прессовки исходного порошка. Например, инициирование разложения бихромата аммония при ультразвуковом воздействии имело место, только если плотность исходной прессовки составляла не менее 80% от теоретической. По-видимому, это связано с необходимостью создания хороших акустических контактов между частицами порошка (если таких контактов нет, то значительная часть акустической мощности рассеивается на границах раздела фаз и эффективность ультразвукового воздействия заметно снижается).

Авторы работы²⁰⁴ предположили, что инициирующее действие ультразвука приводит к заметному снижению диффузионных ограничений, благодаря чему наблюдаются довольно высокие скорости твердофазных реакций в относительно мягких условиях. Однако, по всей видимости, роль акустической активации в этом случае все же сводится лишь к инициированию приведенных выше твердофазных реакций. В частности, известно, что процессы металлотермии и разложения бихромата аммония характеризуются значительным экзотермическим эффектом. Ультразвуковые деформации способны вызвать локальное повышение температуры в порошковых системах; например, в местах контакта взаимодействующих частиц в момент инициирования реакции происходит выделение тепла. При высокой плотности прессовки практически не происходит диссипации выделившейся энергии — она полностью идет на разогрев окружающих частиц и инициирует дальнейшее взаимодействие. Далее реакция протекает по механизму, аналогичному самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, т.е. ультразвук в этом случае выступает только в роли инициатора реакции. С этим предположением согласуются данные о том, что после достижения порогового значения дальнейшее увеличение амплитуды колебаний не приводит к ускорению реакции: после инициирования влияние ультразвукового воздействия на процесс становится пренебрежимо малым по сравнению с эффектом разогрева реакционной смеси за счет выделяющегося тепла.

Очевидно, данные, относящиеся к получению сложных органических соединений,²⁰⁴ также нельзя интерпретировать только на основании диффузионного подхода. В этом случае реакционные смеси представляют собой многокомпонентные системы, включающие не только ионные, но и молекулярные соединения, а химическое взаимодействие протекает с образованием большого числа промежуточных продуктов.

В работе²⁰⁵ исследовано влияние ультразвукового воздействия на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза соединений состава Ti₅Si₃ и TiSi₂ в системе титан–кремний. Эта система характеризуется нали-

нием большого числа фаз, поэтому в зависимости от состава шихты и условий синтеза продукт взаимодействия может содержать большое число интермедиатов. При наложении акустических колебаний изменяются как температурный профиль волны горения (расширяется зона прогрева), так и скорость горения. Под действием ультразвука снижаются скорость и максимальная температура синтеза. Авторы предположили, что знакопеременные напряжения в местах контактов частиц реагирующих компонентов вызывают локальный разогрев исходной смеси, что может привести к образованию промежуточных продуктов синтеза в зоне прогрева, т.е. изменятся условия химического взаимодействия, при этом будет выделяться меньшее количество тепла, чем при горении смесей без ультразвукового воздействия.

Исследование²⁰⁶ — логическое продолжение работы²⁰⁴. Авторы также изучали ряд твердофазных процессов в ультразвуковом поле, в том числе:

- 1) разложение бихромата, хромата и сульфата аммония;
- 2) дегидратацию кристаллогидратов сульфатов меди(II) и магния;

- 3) разложение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$;

- 4) синтез фталонитрила меди(I) из *o*-фталонитрила



Результаты, полученные в этих работах, во многом аналогичны. Для подавляющего большинства исследованных реакций наблюдалось существование порогового значения амплитуды ультразвуковых колебаний (~ 5 мкм) и предела плотности прессовок, ниже которого взаимодействия не происходило. Увеличение скорости сонохимического процесса авторы связали со снятием диффузионных ограничений.

Вместе с тем были сделаны и некоторые новые наблюдения. Во-первых, выбор систем позволил обнаружить значительное влияние амплитуды колебаний на кинетику реакций. В частности, оказалось, что скорости потери масс образцов при разложении гидроксидов $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ пропорциональны квадрату амплитуды на торце излучателя при одинаковых временах обработки, т.е. скорости реакций прямо пропорциональны подводимой акустической мощности. Кроме того, практически все реакции характеризовались наличием ярко выраженного индукционного периода (3–8 мин), что авторы связали с необходимостью накопления в реакционном объеме энергии, необходимой для начала и поддержания реакции. Показано, что распределение продукта реакции по объему образцов имеет цилиндрическую симметрию.

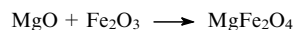
Пороговый характер твердофазных взаимодействий в ультразвуковом поле объяснен тем, что, во-первых, эффективное смешение реагентов происходит в условиях, когда напряжения, вызываемые ультразвуковыми колебаниями, превышают порог их текучести. Расчетная оценка пороговой амплитуды дала значение ~ 5 мкм, что совпадает с экспериментальными данными. Во-вторых, известно, что для начала любой химической реакции необходимо преодолеть энергетический барьер (пороговая амплитуда ≥ 10 –11 мкм).

Авторы работы²⁰⁶ предложили модель, в которой основным фактором, ответственным за увеличение скорости твердофазных реакций в ультразвуковом поле, является не снижение диффузионных ограничений за счет генерации дефектов структуры, а обновление поверхности реагентов и удаление слоя продукта реакции между взаимодействующими частицами.

На наш взгляд, в реальных системах могут быть реализованы оба механизма акустической активации твердофазных процессов.

Впервые экспериментальное доказательство того, что ультразвуковое воздействие на твердофазную реакционную

смесь может ускорять взаимодействие компонентов именно за счет снижения диффузионных ограничений, получено в работах^{207–209}. Авторы исследовали механизм и кинетику реакции



при одновременном воздействии высокой температуры и ультразвукового поля. Установлено, что при 800°C происходило заметное (на 15–20%) увеличение скорости образования феррита магния в условиях акустической активации по сравнению со скоростью для контрольной серии образцов (без активации). При 700°C , напротив, наблюдалось определенное снижение скорости твердофазного взаимодействия в ультразвуковом поле. При 900°C акустическая обработка образцов практически не приводила к изменению скорости образования феррита. Полученные результаты однозначно коррелируют с данными, характеризующими дефектность образцов оксида железа(III), формирующуюся при ультразвуковой обработке в интервале температур 700 – 900°C .^{209, 210} Характер изменения дефектности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ непосредственно отражается на кинетике образования MgFe_2O_4 : если дефектность образцов Fe_2O_3 «ультразвуковой» серии ниже, чем в контрольной серии (700°C), то скорость образования MgFe_2O_4 и выход продукта реакции для образцов, обработанных ультразвуком, ниже, чем в контрольной серии. При 800°C , напротив, как дефектность образцов Fe_2O_3 , так и скорость образования MgFe_2O_4 в обработанных ультразвуком образцах выше, чем в контрольных. При 900°C дефектности образцов, прошедших ультразвуковую обработку, и образцов контрольной серии не различаются. В этом случае образование MgFe_2O_4 в ультразвуковом поле и без него происходит практически с одинаковой скоростью.

В дополнение к сказанному отметим, что механический эффект обновления поверхности реагентов за счет воздействия знакопеременных напряжений при температурах 700 – 900°C , очевидно, должен быть одинаков. Таким образом, все эффекты изменения скорости взаимодействия в ультразвуковом поле по сравнению со скоростями в контрольных сериях экспериментов связаны именно с изменением диффузионной подвижности ионов.

Подобное нелинейное изменение дефектности кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и скорости твердофазного взаимодействия с его участием авторы работ^{207–209} объяснили одновременным протеканием в системе следующих конкурирующих процессов: генерации дефектов структуры в ультразвуковом поле; термического отжига дефектов, начинающего играть доминирующую роль при 900°C ; аннигиляции протяженных дефектов в акустическом поле при ультразвуковом отжиге.

С помощью формально-кинетического анализа экспериментальных данных определены значения эффективной энергии активации твердофазной реакции в ультразвуковом поле и без него. Установлено, что лимитирующей стадией процесса образования MgFe_2O_4 в обоих случаях является диффузия. Анализ аррениусовской зависимости $\ln k = f(T^{-1})$ (k — константа скорости реакции в рамках выбранной кинетической модели) показал, что для контрольной серии образцов кажущаяся энергия активации составляет $180 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В то же время в условиях одновременной термической и ультразвуковой обработки указанная зависимость носит нелинейный характер. В исследованной температурной области существуют два интервала — 700 – 800 и 800 – 900°C , характеризующиеся кажущимися энергиями активации 320 и $100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Эффективность акустического воздействия для интенсификации диффузионных процессов также продемонстрирована на примере твердофазного взаимодействия оксида железа(III) и карбоната лития.²¹¹

Дополнительным подтверждением того, что механизм активации твердофазных реакций в ультразвуковом поле связан со снижением диффузионных ограничений, служат результаты работы²¹², авторы которой исследовали процессы ионного обмена в кислых фосфатах тантала и циркония с добавлением хлорида цезия под действием акустических колебаний.

Показано, что дегидратация смесей кислого фосфата тантала с хлоридом цезия под воздействием ультразвука происходит при более высокой температуре и характеризуется меньшей потерей массы. Наиболее отчетливо это проявляется в снижении потери массы в низкотемпературной области, в которой удаляется слабо связанная вода. Подобный эффект обусловлен замещением части ионов $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ в кислом фосфате тантала на ионы цезия. В образцах, подвергнутых ультразвуковой обработке, также снижаются потери массы, соответствующие процессу твердофазного ионного обмена, который сопровождается выделением HCl . Основным эффектом акустического воздействия достигается на первых этапах обработки; дополнительная обработка образца в реакторе дает существенно меньший эффект. По-видимому, это обусловлено тем, что твердофазный ионный обмен между $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ и ионами цезия лимитируется диффузией катионов через слой формирующегося продукта реакции. Поэтому в начальный момент, когда степень превращения и толщина диффузионного слоя равны нулю, скорость реакции достаточно велика, а по мере развития процесса она уменьшается по экспоненциальному закону.²¹³ Суммарная степень ионного обмена и дегидратации за счет ультразвукового воздействия уменьшается в среднем на 15–20%.

Сходное влияние оказывает ультразвуковое воздействие на процессы ионного обмена между кислым фосфатом циркония $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и хлоридами щелочных металлов. Для образцов, подвергнутых ультразвуковой обработке, тоже зафиксировано уменьшение потери массы по сравнению с массами контрольных образцов, при этом оно также имеет место в области более высоких температур. Данный эффект наблюдали для процессов дегидратации (80–350°C) и ионного обмена (>450°C). Как и в предыдущем случае, это свидетельствует об иницировании ультразвуковыми колебаниями твердофазного ионного обмена.

В цикле работ^{21, 214–218} проведено детальное исследование влияния акустической активации на высокотемпературный твердофазный синтез различных ферритов, в том числе LiFe_5O_8 , ZnFe_2O_4 и NiFe_2O_4 (рис. 17). На основании результатов исследования кинетических закономерностей твердофазных взаимодействий оксида железа(III) с оксидом цинка, оксидом никеля и α -ортоферритом лития, а также изучения эволюции структуры компонентов в ходе синтеза конечных фаз было показано, что механизмы акустической активации данных реакций в целом идентичны. В отсутствие акустической активации формирование продукта реакции (LiFe_5O_8 , ZnFe_2O_4 , NiFe_2O_4) происходит только на внешней поверхности частиц оксида железа(III), представляющих собой плотные агрегаты первичных кристаллитов. При этом микроструктура исходного Fe_2O_3 не претерпевает существенных изменений (размеры области когерентного рассеяния (ОКР) оксида железа(III) практически не изменяются в соответствующем температурном интервале для всех реакционных смесей), а формирующиеся мелкие частицы продукта реакции быстро срываются с образованием относительно крупных кристаллитов (об этом свидетельствует быстрое увеличение размеров ОКР на начальных стадиях реакции).

Вместе с тем при проведении реакций ферритообразования в ультразвуковом поле уменьшение размеров первичных кристаллитов оксида железа(III) и продолжительное сохранение малых размеров ОКР формирующихся ферритов лития, цинка и никеля свидетельствуют о том, что в этом

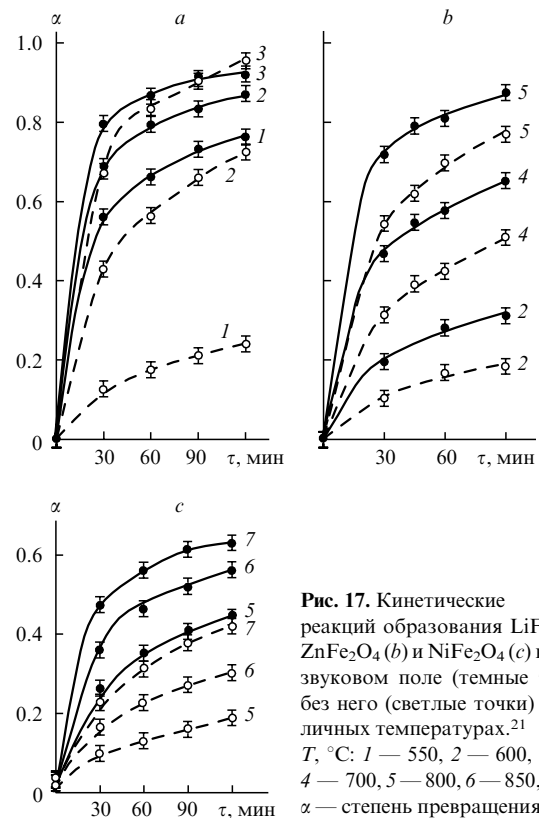


Рис. 17. Кинетические кривые реакций образования LiFe_5O_8 (a), ZnFe_2O_4 (b) и NiFe_2O_4 (c) в ультразвуковом поле (темные точки) и без него (светлые точки) при различных температурах.²¹ T, °C: 1 — 550, 2 — 600, 3 — 650, 4 — 700, 5 — 800, 6 — 850, 7 — 900; α — степень превращения.

случае фронт реакции неоднороден, в ходе развития реакции происходит его проникновение в объем агрегатов Fe_2O_3 за счет интенсификации процессов диффузионного переноса ионов по межкристаллитным границам Fe_2O_3 (рис. 18).

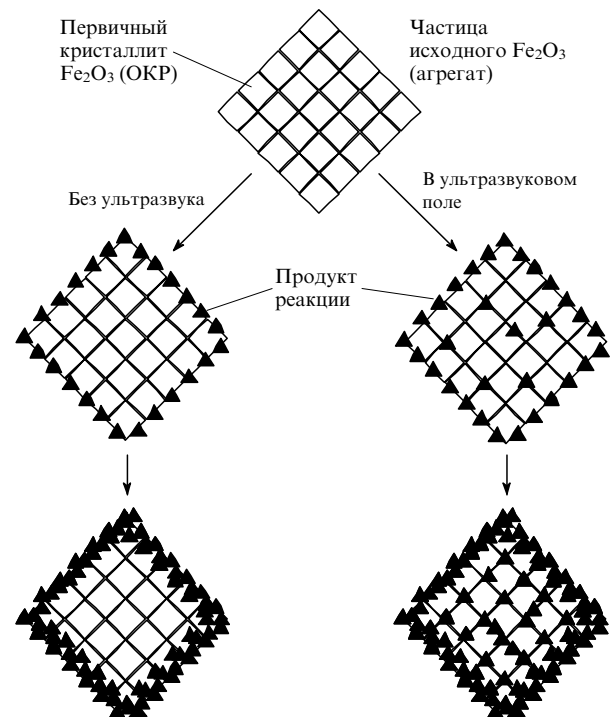


Рис. 18. Схема механизмов реакций ферритообразования в ультразвуковом поле и без него.²¹

IX. Заключение

К несомненному преимуществу ультразвукового воздействия относится возможность его комбинирования с другими методами активации реакционных смесей, в том числе с традиционными термическими. В «комбинированных» методах в той или иной степени проявляются характеристические физические эффекты акустической обработки. Направленное применение акустического поля позволяет значительно расширить возможности существующих синтетических подходов и осуществлять направленный синтез ряда новых неорганических материалов. Основные эффекты, сопровождающие действие мощного ультразвука на жидкофазные и твердофазные объекты, перечислены ниже.

Жидкофазные системы

Твердофазные системы

Процессы, сопровождающие акустическое воздействие

- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Кавитация. Локальный рост температур до ~ 5000 К, давлений до ~ 1000 атм, микропотоки жидкости со скоростями до $100 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, интенсивные локальные электрические разряды. 2. Значительная интенсификация массопереноса. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Движение, генерация и размножение дислокаций (увеличение концентрации в $\sim 10^3$ раз). 2. Рост эффективных коэффициентов диффузии (в ~ 10 раз). 3. Формирование контактов между частицами за счет их взаимных смещений. |
|--|--|

Основные физико-химические следствия акустического воздействия

- | | |
|--|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Разложение летучих компонентов раствора. 2. Иницирование и увеличение скорости окислительно-восстановительных реакций. 3. Деагрегация частиц. 4. Формирование устойчивых суспензий и эмульсий. 5. Дегазация раствора. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Увеличение скорости твердофазных реакций. 2. Снижение температуры протекания реакции. |
|--|---|

Основные области применения мощных ультразвуковых волн

- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Органический и неорганический синтез. 2. Получение нанодисперсных материалов на основе аморфных и кристаллических металлов, простых и сложных оксидов и др. 3. Получение материалов с заданной агрегатной структурой. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Активация твердофазных реакций; осуществление синтеза при более низких температурах. 2. Направленное формирование структуры твердого тела. |
|--|--|

В заключение следует подчеркнуть, что использование ультразвукового воздействия открывает новые возможности для осуществления направленного синтеза различных неорганических материалов. Использование сонохимического подхода позволяет не только значительно повысить скорость химических превращений, в первую очередь в гетерогенных системах, но и во многих случаях добиться получения высокодисперсных фаз с контролируемой микроморфологией.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 06-03-33042, № 05-03-33036), Фонда содействия отечественной науке, программы Отделения химии и наук о материалах РАН «Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов» и программы Президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

Литература

1. Ю.Д.Третьяков, В.И.Путляев. *Введение в химию твердофазных материалов*. Наука, Москва, 2006
2. Yu.D.Tretyakov, N.N.Oleynikov, O.A.Shyakhtin. *Crychochemical Technology of Advanced Materials*. Chapman and Hall, London, 1997
3. А.В.Кнотко, И.А.Пресняков, Ю.Д.Третьяков. *Химия твердого тела*. Академия, Москва, 2006
4. E.T.Thostenson, T.W.Chou. *Composites, Part A*, **30**, 1055 (1999)
5. R.E.Newnham, S.J.Jang, M.Xu. *Ceram. Trans.*, **21**, 23 (1991)
6. А.С.Ванецев. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2004
7. *Microwave Processing of Materials*. (Ed. D.E.Stein). Academic Press, Washington, DC, 1994
8. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Vol. 2*. (Eds C.N.R.Rao, A.Müller, A.K.Cheetham). Wiley-VCH, Weinheim, 2004
9. *Nanotechnology: Molecularly Designed Materials*. (Eds G.M.Chow, K.E.Gonsalves). American Chemical Society, Washington, DC, 1996
10. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. (Eds A.S.Edelstein, R.C.Cammarata). Institute of Physics Bristol, Philadelphia, 1997
11. *Химия привитых поверхностных соединений*. (Под ред. Г.В.Лисичкина). Физматлит, Москва, 2003
12. О.В.Абрамов. *Кристаллизация металлов в ультразвуковом поле*. Металлургия, Москва, 1972
13. Б.Г.Новицкий. *Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах*. Химия, Москва, 1983
14. М.А.Margulis. *Sonochemistry and Cavitation*. Gordon and Breach, Luxembourg, 1995
15. K.S.Suslick. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 295 (1999)
16. A.Gedanken. *Ultrason. Sonochem.*, **11**, 47 (2004)
17. Y.Mastai, A.Gedanken. In *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Vol. 1*. (Eds C.N.R.Rao, A.Müller, A.K.Cheetham). Wiley-VCH, Weinheim, 2004. P. 113
18. Y.Zhao, R.Feng, Y.Shi, M.Hu. *Ultrason. Sonochem.*, **12**, 173 (2005)
19. T.J.Mason. *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 175 (2003)
20. K.E.Gonsalves, H.Li, R.Perez, P.Santiago, M.Jose-Yacamán. *Coord. Chem. Rev.*, **206–207**, 607 (2000)
21. A.Ye.Barantchikov, V.K.Ivanov, N.N.Oleynikov, Yu.D.Tretyakov. *Mendeleev Commun.*, 143 (2004)
22. P.E.Meskin, Yu.V.Kolenko, A.Ye.Barantchikov, V.K.Ivanov, B.R.Churagulov, N.N.Oleynikov. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **788**, L8.12.1 (2004)
23. Т.Мэйсон, Дж.Линдли, Р.Дэвидсон. *Химия и ультразвук*. Мир, Москва, 1993
24. О.В.Абрамов. *Воздействие мощного ультразвука на жидкие и твердые металлы*. Наука, Москва, 2000
25. Т.М.Соболева, И.Ф.Лунин, В.А.Маштакова, В.Н.Монахов, О.А.Троицкий, В.М.Авдюхина. *Сверхпроводимость: физика, химия, технология*, **4**, 199 (1991)
26. R.C.Asher. *Ultrasonics*, **25**, 17 (1987)
27. M.J.Millen, B.D.Sowerby, P.J.Coghilla, J.R.Tickner, R.Kingsleyb, C.Grimac. *Flow. Meas. Instrum.*, **11** (3), 153 (2000)
28. A.R.Guilbert, M.Law, M.L.Sanderson. *Ultrasonics*, **34**, 435 (1996)
29. M.S.Greenwood, J.R.Skorpik, J.A.Bamberger, R.V.Harris. *Ultrasonics*, **37**, 159 (1999)
30. Г.И.Эскин. *Ультразвук в металлургии*. Металлургиздат, Москва, 1961
31. *Ультразвук. Маленькая энциклопедия*. Советская энциклопедия, Москва, 1979
32. *Мощные ультразвуковые поля*. Наука, Москва, 1960
33. М.А.Маргулис. *Основы звукохимии*. Химия, Москва, 1984
34. *Ultrasound, its Chemical, Physical and Biological Effects*. Wiley-VCH, New York, 1988
35. J.P.Lorimer. In *Sonochemistry. The Uses of Ultrasound in Chemistry*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990. P. 9
36. K.S.Suslick. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 26. (4th Ed.)*. Wiley, New York, 1998. P. 517

37. *Advances in Sonochemistry. Vols 1–3.* (Ed. T.J.Mason). JAI Press, London, 1990–1993
38. L.A.Crum, R.A.Roy. *Science*, **266**, 233 (1994)
39. K.S.Suslick, S.B.Choe, A.A.Cichowas. *Nature (London)*, **353**, 414 (1991)
40. E.B.Flint, K.S.Suslick. *Science*, **253**, 1397 (1991)
41. E.A.Neppiras. *Phys. Rep.*, **61**, 159 (1980)
42. М.А.Маргулис, А.Ф.Дмитриева. *Журн. физ. химии*, **55**, 23 (1981)
43. М.А.Маргулис, А.Ф.Дмитриева. *Журн. физ. химии*, **56**, 170 (1982)
44. М.А.Маргулис. *Успехи физ. наук*, **170**, 263 (2000)
45. M.Gutierrez, A.Henglein, F.Ibanez. *J. Phys. Chem.*, **95**, 6044 (1995)
46. М.А.Маргулис, И.М.Маргулис. *Журн. физ. химии*, **71**, 1890 (1997)
47. М.А.Маргулис, И.М.Маргулис. *Ultrason. Sonochem.*, **9**, 1 (2002)
48. М.А.Маргулис, И.М.Маргулис. *Ultrason. Sonochem.*, **6**, 15 (1999)
49. М.А.Маргулис, И.М.Маргулис. *Химия высоких энергий*, **38**, 323 (2004)
50. М.А.Маргулис, И.М.Маргулис. *Журн. физ. химии*, **71**, 1885 (1997)
51. E.A.Neppiras. *Ultrasonics*, **18**, 201 (1980)
52. T.J.Mason, J.Berlan. In *Advances in Sonochemistry. Vol. 4*. JAI Press, Greenwich, UK, 1996. P. 1
53. S.Koda, T.Kimura, T.Kondo, H.Mitome. *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 149 (2003)
54. J.Raso, P.Manas, R.Pagan, F.J.Sala. *Ultrason. Sonochem.*, **5**, 157 (1999)
55. J.Berlan, T.J.Mason. *Ultrasonics*, **30**, 203 (1992)
56. И.М.Маргулис, М.А.Маргулис. *Акустический журн.*, **51**, 802 (2005)
57. И.М.Маргулис, М.А.Маргулис. *Журн. физ. химии*, **77**, 1318 (2003)
58. S.Sochard, A.M.Wilhelm, H.Delmas. *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 239 (1998)
59. H.Briggs, J.Johnson, W.Mason. *J. Acoust. Soc. Am.*, **19**, 664 (1947)
60. O.Behrend, K.Ax, H.Shubert. *Ultrason. Sonochem.*, **7**, 77 (2000)
61. S.Majumdar, P.Senthil Kumar, A.B.Pandit. *Ultrason. Sonochem.*, **5**, 113 (1998)
62. И.Е.Эльпинер. *Ультразвук. Физико-химическое и биологическое действие*. Физматгиз, Москва, 1963
63. *Физическая акустика. Т. 1. Методы и приборы ультразвуковых исследований*. (Под ред. У.Мэзона). Мир, Москва, 1967
64. M.Degrois, P.Baldo. *Ultrasonics*, **12**, 25 (1974)
65. M.Abdel-Reihim, I.W.Reif. *Metall.*, **12**, 1156 (1984)
66. O.V.Abramov. *Ultrasonics*, **25**, 73 (1987)
67. J.Seifert, F.Fischer. *Ultrasonics*, **15**, 154 (1977)
68. V.S.Arakelyan. *Acta Phys. Hung.*, (2), 185 (1987)
69. R.Pohlman, K.Heisler, H.Chicos. *Ultrasonics*, **12**, 11 (1974)
70. T.J.Mason. *Ultrasonics*, **30**, 192 (1992)
71. А.Агранат. *Ультразвуковая технология*. Металлургия, Москва, 1974
72. M.Blesik, Z.Saponjic, J.M.Nedeljkovic. *Mater. Lett.*, **54**, 298 (2002)
73. I.Taniguchi, C.Lim, D.Song. *Solid State Ionics*, **146**, 239 (2002)
74. T.Inui, J.L.Li. *Appl. Catal. A*, **139**, 87 (1996)
75. K.Chatakondur, M.Green, M.Thompson, K.Suslick. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 900 (1987)
76. K.S.Suslick, D.J.Casadonte, M.Green, M.E.Thompson. *Ultrasonics*, **25**, 56 (1987)
77. T.Ohtani, M.Araki, M.Shohno. *Solid State Ionics*, **172**, 197 (2004)
78. R.Roy. *J. Solid State Chem.*, **111**, 11 (1994)
79. М.А.Маргулис, В.А.Гаврилов. *Журн. физ. химии*, **66**, 771 (1992)
80. P.Birkin, J.Power, T.Leighton. *Chem. Commun.*, 2230 (2001)
81. M.Mizukoshi, R.Oshima, Y.Maeda, Y.Nagata. *Langmuir*, **15**, 2733 (1999)
82. M.Gutierrez, A.Henglein, J.Dohrmann. *J. Phys. Chem.*, **91**, 6687 (1987)
83. А.К.Пикаев. *Импульсный радиолиз воды и водных растворов*. Наука, Москва, 1965
84. М.А.Маргулис. *Журн. физ. химии*, **50**, 2267 (1976)
85. H.Nomura, S.Koda, K.Yasuda, Y.Kojima. *Ultrason. Sonochem.*, **3**, 153 (1996)
86. М.А.Маргулис, А.Н.Мальцев. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, (3), 34 (1969)
87. М.А.Маргулис. *Журн. физ. химии*, **50**, 2271 (1976)
88. A.Virtanen, N.Ellfolk. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1046 (1950)
89. М.А.Маргулис, Ю.Т.Диденко. *Журн. физ. химии*, **58**, 1402 (1984)
90. Supeno, P.Kruus. *Ultrason. Sonochem.*, **7**, 109 (2000)
91. Y.Nagata, Y.Mizukoshi, K.Okitsu, Y.Maeda. *Radiat. Res.*, **146**, 333 (1996)
92. R.A.Caruso, M.Ashokkumar, F.Griezer. *Colloids Surf., A*, **169**, 219 (2000)
93. Y.Mizukoshi, E.Takagi, H.Okuno, R.Oshima, Y.Maeda, Y.Nagata. *Ultrason. Sonochem.*, **8**, 1 (2001)
94. J.E.Park, M.Atoobe, T.Fuchigami. *Ultrason. Sonochem.*, **13**, 237 (2006)
95. N.A.Dhas, C.P.Raj, A.Gedanken. *Chem. Mater.*, **10**, 1446 (1998)
96. X.F.Qui, J.J.Zhu, H.Y.Chen. *J. Cryst. Growth*, **257**, 378 (2003)
97. W.Chen, W.P.Cai, C.H.Liang, L.D.Zhang. *Mater. Res. Bull.*, **36**, 335 (2001)
98. W.Chen, J.Zhang, W.Cai. *Scr. Mater.*, **48**, 1061 (2003)
99. W.Chen, W.Cai, G.Wang, L.Zhang. *Appl. Surf. Sci.*, **174**, 51 (2001)
100. W.Chen, J.Zhang, Y.Di, Z.Wang, Q.Fang, W.Cai. *Appl. Surf. Sci.*, **211**, 280 (2003)
101. W.Chen, W.Cai, Y.Lei, L.Zhang. *Mater. Lett.*, **50**, 53 (2001)
102. S.M.Zhu, H.S.Zhou, M.Hibino, I.Honna. *J. Mater. Chem.*, **13**, 1115 (2003)
103. J.E.Park, M.Atoobe, T.Fuchigami. *Electrochim. Acta*, **51**, 849 (2005)
104. M.Sivakumar, A.Gedanken. *Synth. Met.*, **148**, 301 (2005)
105. R.Vijayakumar, Yu.Koltypin, X.N.Xu, Y.Yeshurun, A.Gedanken, I.Felner. *J. Appl. Phys.*, **89**, 6324 (2001)
106. F.Griezer. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 57 (1997)
107. N.A.Dhas, Yu.Koltypin, A.Gedanken. *Chem. Mater.*, **9**, 3159 (1997)
108. H.Kawaoka, M.Hibino, H.Zhou, I.Honma. *Solid State Ionics*, **176**, 621 (2005)
109. H.Kawaoka, M.Hibino, H.Zhou, I.Honma. *J. Power Sources*, **125**, 85 (2004)
110. A.Odani, A.Nimberger, B.Markovsky, E.Sominsky, E.Levi, V.G.Kumar, M.Motiei, A.Gedanken, P.Dan, D.Aurbach. *J. Power Sources*, **119–121**, 517 (2003)
111. P.Jeevanadam, Yu.Koltypin, A.Gedanken. *Nano Lett.*, **1**, 263 (2001)
112. H.Wang, J.J.Zhu, J.M.Zhu, X.H.Liao, S.Xu, T.Ding, H.Y.Chen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3794 (2002)
113. L.Yin, Y.Wang, G.Pang, Yu.Koltypin, A.Gedanken. *J. Colloid Interface Sci.*, **246**, 78 (2002)
114. J.C.Yu, J.Yu, L.Zhiang, W.Ho. *J. Photochem. Photobiol., A*, **148**, 263 (2002)
115. L.Zhang, J.C.Yu. *Chem. Commun.*, 2078 (2003)
116. W.Guo, Z.Lin, X.Wang, G.Song. *Microelectron. Eng.*, **66**, 95 (2003)
117. J.C.Yu, J.Yu, W.Ho, L.Zhiang. *Chem. Commun.*, 1942 (2001)
118. Y.Q.Wang, S.G.Chen, X.H.Tang, O.Palchik, A.Zaban, Yu.Koltypin, A.Gedanken. *J. Mater. Chem.*, **11**, 521 (2001)
119. W.Huang, X.Tang, Y.Wang, Y.Koltypin, A.Gedanken. *Chem. Commun.*, 1415 (2000)
120. G.Wei-Lin, W.Xi-Kui. *J. Mater. Sci.*, **39**, 3265 (2004)
121. K.Yang, J.Zhu, J.Zhu, S.Huang, X.Zhu, G.Ma. *Mater. Lett.*, **57**, 4639 (2003)
122. Y.Zhu, H.Li, Yu.Koltypin, Y.R.Hacohen, A.Gedanken. *Chem. Commun.*, 2616 (2001)
123. T.Tuziuti, K.Yasui, Y.Iida, H.Taoda, S.Koda. *Ultrasonics*, **42**, 597 (2004)
124. P.Jeevanandam, Yu.Koltypin, A.Gedanken. *Mater. Sci. Eng., B*, **90**, 125 (2002)
125. G.Z.Wang, B.Y.Geng, X.M.Huang, Y.W.Wang, G.H.Li, L.D.Zhang. *Appl. Phys. A*, **77**, 922 (2003)
126. J.L.Yin, X.F.Qian, J.Yin, M.Shi, G.Zhou. *Mater. Lett.*, **57**, 3859 (2003)

127. J.F.Xu, W.Ji, J.Y.Lin, S.H.Tang, Y.W.Du. *Appl. Phys. A*, **66**, 639 (1998)
128. H.Wang, Y.N.Lu, J.J.Zhu, H.Y.Chen. *Inorg. Chem.*, **42**, 6404 (2003)
129. J.H.Zhang, Z.Chen, Z.L.Wang, N.B.Ming. *J. Mater. Res.*, **18**, 1804 (2003)
130. T.Ding, J.J.Zhu, J.M.Hong. *Mater. Lett.*, **57**, 4445 (2003)
131. H.Wang, J.J.Zhu. *Ultrason. Sonochem.*, **11**, 293 (2004)
132. H.Mukaibo, A.Yoshizawa, T.Momma, T.Osaka. *J. Power Sources*, **119**, 60 (2003)
133. H.L.Li, Y.C.Zhu, S.G.Chen, O.Palchik, J.P.Xiong, Yu.Koltypin, Y.Gofer, A.Gedanken. *J. Solid State Chem.*, **172**, 102 (2003)
134. G.Z.Wang, Y.W.Wang, W.Chen, C.H.Liang, G.H.Li, L.D.Zhang. *Mater. Lett.*, **48**, 269 (2001)
135. S.M.Zhou, Y.S.Feng, L.D.Zhang. *Mater. Lett.*, **57**, 2936 (2003)
136. G.S.Wu, X.Y.Yuan, T.Xie, G.C.Xu, L.D.Zhang, Y.L.Zhuang. *Mater. Lett.*, **58**, 794 (2004)
137. M.Shao, Z.Wu, F.Gao, Y.Ye, X.Wei. *J. Cryst. Growth*, **260**, 63 (2004)
138. J.P.Ge, Y.D.Li, G.Q.Yang. *Chem. Commun.*, 1826 (2002)
139. Q.Li, Y.Ding, M.W.Shao, J.Wu, G.H.Yu, Y.T.Qian. *Mater. Res. Bull.*, **38**, 539 (2003)
140. T.Ding, H.Wang, S.Xu, J.J.Zhu. *J. Cryst. Growth*, **235**, 517 (2002)
141. S.M.Zhou, X.H.Zhang, X.M.Meng, X.Fan, S.T.Lee, S.K.Wu. *J. Solid State Chem.*, **178**, 399 (2005)
142. H.Wang, J.R.Zhang, X.N.Zhao, S.Xu, J.J.Zhu. *Mater. Lett.*, **55**, 253 (2002)
143. S.Xu, H.Wang, J.J.Zhu, H.Y.Chen. *J. Cryst. Growth*, **234**, 263 (2002)
144. H.L.Li, Y.C.Zhu, S.Avivi, O.Palchik, J.P.Xiong, Yu.Koltypin, V.Palchik, A.Gedanken. *J. Mater. Chem.*, **12**, 3723 (2002)
145. B.Li, Y.Xie, J.Huang, Y.Qian. *Ultrason. Sonochem.*, **6**, 217 (1999)
146. J.P.Ge, Y.D.Li. *J. Mater. Chem.*, **13**, 911 (2003)
147. N.Chen, J.Zeng, F.Li, W.Zhang, Y.Qian. *J. Cryst. Growth*, **235**, 505 (2002)
148. M.M.Mdeleni, T.Hyeon, K.S.Suslick. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6189 (1998)
149. R.V.Kumar, O.Palchik, Yu.Koltypin, Y.Diamant, A.Gedanken. *Ultrason. Sonochem.*, **9**, 65 (2002)
150. P.Jeevanandam, Yu.Koltypin, Y.Gofer, Y.Diamant, A.Gedanken. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2769 (2000)
151. J.M.Zhu, K.Yang, J.J.Zhu, G.B.Ma, X.H.Zhu, S.H.Zhou, Z.G.Liu. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, **23**, 89 (2003)
152. H.Song, K.Cho, H.Kim, J.S.Lee, B.Min, H.S.Kim, S.W.Kim, T.Noh, S.Kim. *J. Cryst. Growth*, **269**, 317 (2004)
153. L.Qiu, V.G.Pol, Y.Wei, A.Gedanken. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2985 (2003)
154. Y.Y.Zheng, T.J.Zhu, X.B.Zhao, J.P.Tu, G.S.Cao. *Mater. Lett.*, **59**, 2886 (2005)
155. J.H.Zhan, X.G.Yang, S.D.Li, D.W.Wang, Y.Xie, Y.T.Qian. *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 47 (2001)
156. M.Behboudnia, M.H.Majlesara, B.Khanbabaee. *Mater. Sci. Eng., B*, **122**, 160 (2005)
157. M.W.Grinstaff, A.A.Cichowlas, S.B.Choe, K.S.Suslick. *Ultrasonics*, **30**, 168 (1992)
158. M.W.Grinstaff, M.B.Salamon, K.S.Suslick. *Phys. Rev. B*, **48**, 269 (1993)
159. R.Belliscent, G.Galli, M.W.Grinstaff, P.Migliardo, K.S.Suslick. *Phys. Rev. B*, **48**, 15797 (1993)
160. K.S.Suslick, J.W.Goodale, H.H.Wang, P.F.Schubert. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5781 (1983)
161. K.S.Suslick, P.Schubert. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6042 (1983)
162. T.Hyeon, M.Fang, A.Cichowlas, K.Suslick. *Mater. Sci. Eng., A*, **204**, 186 (1995)
163. R.Belliscent, G.Galli, T.Hyeon, S.Magazu, D.Majolino, P.Migliardo, K.S.Suslick. *Phys. Scr.*, **T57**, 79 (1995)
164. K.V.P.M.Shafi, A.Gedanken, R.Prozorov. *J. Mater. Chem.*, **83**, 769 (1998)
165. K.V.P.M.Shafi, A.Gedanken, R.B.Goldfarb, I.Felner. *J. Appl. Phys.*, **81**, 6901 (1997)
166. K.S.Suslick, M.Fang, T.Hyeon. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11960 (1996)
167. G.Kataby, A.Ulman, R.Prozorov, A.Gedanken. *Langmuir*, **14**, 1512 (1998)
168. K.V.P.M.Shafi, S.Wizel, T.Prozorov, A.Gedanken. *Thin Solid Films*, **318**, 38 (1998)
169. A.Duteil, G.Schmid, W.Meyer-Zaika. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 31 (1995)
170. S.I.Nikitenko, P.Moisy, I.A.Tcharushnikova, P.Blanc, C.Madic. *Ultrason. Sonochem.*, **7**, 177 (2000)
171. S.I.Nikitenko, P.Moisy, A.F.Seliverstov, P.Blanc, C.Madic. *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 95 (2003)
172. I.Chorkendorff, J.W.Niemantsverdriet. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley, New York, 2003
173. K.J.Klabunde, Y.X.Li. In *Selectivity in Catalysis*. American Chemical Society, Washington, DC, 1993
174. S.Ramesh, R.Prozorov, A.Gedanken. *Chem. Mater.*, **9**, 2996 (1997)
175. K.S.Suslick, T.Hyeon, M.Fang, A.A.Cichowlas. In *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*. Academic Press, New York, 1996. P. 197
176. K.S.Suslick, T.Hyeon, M.Fang. *Chem. Mater.*, **8**, 2172 (1996)
177. V.Kirikka, P.Shafi, A.Gedanken, R.Prozorov, J.Balogh. *Chem. Mater.*, **10**, 3445 (1998)
178. V.Kirikka, P.Shafi, Yu.Koltypin, A.Gedanken, R.Prozorov, J.Balogh. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6409 (1997)
179. A.N.Dhas, A.Gedanken. *Chem. Mater.*, **9**, 3144 (1997)
180. G.Katabi, X.Cao, A.Gedanken, R.Prozorov, Yu.Koltypin. *J. Non-Cryst. Solids*, **201**, 159 (1996)
181. Y.Peng, G.Song. *Green Chem.*, **3**, 302 (2001)
182. K.S.Suslick. *Adv. Organomet. Chem.*, **25**, 73 (1986)
183. Б.Н.Литвин, В.И.Пополитов. *Гидротермальный синтез неорганических соединений*. Наука, Москва, 1984
184. *Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов*. (Под ред. А.Н.Лобачева). Наука, Москва, 1982
185. K.Byrappa, M.Yoshimura. *Handbook of Hydrothermal Technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*. William Andrew Publishing, Norwich; New York, 2000
186. П.Е.Мескин, А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Э.В.Кистерев, А.А.Бурухин, Б.Р.Чурагулов, Н.Н.Олейников, Ш.Комарнени, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **389**, 207 (2003)
187. P.E.Meskin, V.K.Ivanov, A.E.Baranchikov, B.R.Churagulov, Yu.D.Tretyakov. *Ultrason. Sonochem.*, **13**, 47 (2006)
188. C.Aymonier, M.Bottreau, B.Berdeu, F.Cansell. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4734 (2000)
189. A.A.Burukhin, B.R.Churagulov, N.N.Oleynikov. *High Pressure Res.*, **20**, 255 (2001)
190. П.Е.Мескин, А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Д.Р.Афанасьев, А.И.Гаврилов, Б.Р.Чурагулов, Н.Н.Олейников. *Неорг. матер.*, **40**, 1208 (2004)
191. А.В.Кулемин. *Ультразвук и диффузия в металлах*. Металлургия, Москва, 1978
192. Н.А.Тяпунина, Е.К.Наими, Г.М.Зиненкова. *Действие ультразвука на кристаллы с дефектами*. Изд-во МГУ, Москва, 1999
193. Н.А.Тяпунина, Е.В.Штром, Г.М.Зиненкова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Физика, астрономия*, **19**, 33 (1978)
194. A.Mateo, L.Llanes, L.Iturgoyen, M.Anglada. *Acta Mater.*, **44**, 1143 (1996)
195. М.В.Классен-Неклюдова, А.П.Капустин. *Докл. АН СССР*, **77**, 1019 (1951)
196. А.В.Кулемин, О.М.Смирнов. *Проблемы металловедения и физики металлов. Сборник 1*. Металлургия, Москва, 1972
197. S.Ostapenko. *Appl. Phys. A*, **69**, 225 (1999)
198. L.V.Borkovska, M.P.Baran, N.O.Korsunskia, I.V.Markevich, O.F.Singaevisky, M.K.Sheinkman, T.V.Torchynska. *Physica B: Condens. Matter*, **340–342**, 258 (2003)
199. А.В.Кулемин, С.З.Некрасова, А.Г.Козлова, Р.И.Энтин. *Физика хим. обраб. матер.*, **5**, 111 (1981)
200. Г.Я.Базелюк, Ю.П.Барабанов, В.Г.Горбач. *Металлофизика*, **8**, 53 (1986)
201. А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, А.Н.Баранов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **46**, 2067 (2001)

202. А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, В.А.Кецко, Д.Е.Скловский. *Конденс. среды, межфаз. границы*, **8**, 278 (2005)
203. Г.Хайнике. *Трибохимия*. Мир, Москва, 1987
204. Н.С.Ениколопов, О.В.Абрамов, Б.Б.Ханукаев. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **36**, 588 (1994)
205. В.В.Клубович, М.М.Кулак, В.М.Мальцев. *Инж.-физ. журн.*, **65**, 471 (1993)
206. Б.Б.Ханукаев, Н.С.Ханукаева. *Журн. физ. химии*, **72**, 1607 (1998)
207. В.М.Кузнецов, А.Н.Баранов, Н.Н.Олейников, Э.В.Кистерев, О.В.Абрамов, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **352**, 355 (1997)
208. А.Н.Баранов, Н.Н.Олейников, В.М.Кузнецов, Э.В.Кистерев, О.В.Абрамов, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **43**, 567 (1998)
209. А.Е.Баранчиков, Н.Н.Олейников, А.Н.Баранов, В.М.Кузнецов, Э.В.Кистерев. *Неорг. матер.*, **34**, 352 (1999)
210. A.E.Baranchikov, A.N.Baranov, V.K.Ivanov, N.N.Oleynikov, Yu.D.Tretyakov. *Solid State Ionics*, **141–142**, 689 (2001)
211. А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **48**, 42 (2003)
212. М.Н.Кислицын, А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Ю.Д.Третьяков, А.Б.Ярославцев. *Неорг. матер.*, **38**, 858 (2002)
213. A.V.Yaroslavl'tsev. *Solid State Ionics*, **97**, 281 (1997)
214. А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **48**, 1828 (2003)
215. А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Г.П.Муравьева, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **397**, 201 (2004)
216. А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Неорг. матер.*, **40**, 1243 (2004)
217. А.Е.Баранчиков, В.К.Иванов, Н.Н.Олейников, В.А.Кецко, Ю.Д.Третьяков. *Журн. неорг. химии*, **49**, 1776 (2004)
218. A.Ye.Baranchikov, V.K.Ivanov, Yu.D.Tretyakov. *Ultrason. Sonochem.*, **14**, 131 (2007)

SONOCHEMICAL SYNTHESIS OF INORGANIC MATERIALS

A.Ye.Baranchikov, V.K.Ivanov, Yu.D.Tretyakov

N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)954–1279

Department of Chemistry, Department of Materials Science, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939–0998

Methods of synthesis of highly dispersed inorganic materials based on the use of ultrasonic treatment are considered. Special attention is paid to current trends in sonochemistry, namely, ultrasonic hydrothermal treatment and high-temperature ultrasonic processing of liquid- and solid-phase systems.

Bibliography — 218 references.

Received 25th May 2006