

Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, М.В. БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ, М.А. МЕДКОВ

## Экстракционно-пиролитический метод получения функциональных материалов на основе оксидов металлов: возможности и перспективы

*Представлены результаты применения экстракционно-пиролитического метода для получения материалов различного функционального назначения: защитных, люминесцентных, каталитических, магнитных и биомедицинских. Обсуждены условия и преимущества экстракционно-пиролитического синтеза композитов на основе оксидов металлов, в том числе наноразмерных. Эффективность экстракционно-пиролитического метода обусловлена уменьшением времени и температуры процессов получения материалов, обладающих важными в практическом отношении функциональными свойствами.*

*Ключевые слова: функциональные материалы, экстракционно-пиролитический метод, оксиды редкоземельных и редких металлов.*

**Extraction-pyrolytic method for obtaining functional materials based on metal oxides: possibilities and prospects.** N.I. STEBLEVSKAYA, M.V. BELOBELETSKAYA, M.A. MEDKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*The results of applying the extraction-pyrolytic method to produce materials for various functional purposes: protective, luminescent, catalytic, magnetic and biomedical were presented. Conditions and advantages of extraction-pyrolytic synthesis of composites based on metal oxides, including nanosized ones, were discussed. Efficiency of the extraction-pyrolytic method is due to the reduction of time and temperature of the processes of obtaining materials with practically important functional properties.*

*Key words: functional materials, extraction-pyrolytic method, rare earth and rare metal oxides.*

Основной целью научных разработок последних десятилетий является получение функциональных и полифункциональных материалов. Развитие техники выдвинуло в разряд актуальных проблем совершенствование известных и создание новых материалов, в том числе наноразмерных, с определенными магнитными, электрическими, оптически-ми, теплофизическими, пьезоэлектрическими, сверхпроводящими, биомедицинскими и другими свойствами или комплексом свойств. Создание функциональных материалов с необходимым набором свойств неразрывно связано с совершенствованием и разработкой технологий их получения. Следует принять во внимание, что приоритетным научным направлением в последнее время стало развитие технологий, позволяющих получать наноматериалы, функциональные свойства которых определяются наноструктурой, т.е. ее упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм. Отдельный интерес представляет исследование взаимосвязи функциональных свойств, фазового и химического состава,

---

СТЕБЛЕВСКАЯ Надежда Ивановна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, \*БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ Маргарита Витальевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МЕДКОВ Михаил Азарьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: rita@ich.dvo.ru

морфологии, структуры и способа получения материала, тем более что во многих случаях метод получения материала определяет его функциональные свойства.

К настоящему времени разработано большое количество методов и способов получения функциональных материалов как в виде порошков, в том числе наноразмерных, так и в виде тонких покрытий. Традиционным методом получения сложнооксидных материалов является твердофазный синтез [11, 16, 21, 24, 29, 30]. Данный метод по существу сводится к одной основной схеме: тщательное предварительное многократное измельчение и смешивание в стехиометрическом соотношении исходных реагентов, как правило оксидов или карбонатов, прокаливание при высоких температурах (700–1100 °С) в течение длительного времени (7–12 ч). Для получения материалов, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям (например, требованию фазовой однородности), метод твердофазного синтеза модифицируют. При этом используют различные приемы: промежуточную гомогенизацию шихты, горячее прессование прекурсоров [24], предварительное нагревание подготовленной смеси при температуре ~500 °С в течение 2–3 ч [30], механохимическую активацию смеси исходных оксидов и т.д. [21]. В процессе твердофазного синтеза возможно образование вторичных фаз за счет высоких температур, а также внесение загрязнений от материалов оборудования. Вследствие этого возникает химическая и гранулометрическая неоднородность, что приводит к невоспроизводимости функциональных свойств полученных материалов, например электрических или магнитных. Недостатками твердофазного синтеза являются также его многостадийность, высокие температуры и длительное время прокаливания прекурсоров.

Для улучшения однородности продукта процессы синтеза проводят другими методами: золь-гель, криохимическим, гидротермальным, газофазового осаждения [5, 15, 19, 22, 28, 31]. Эти методы в некоторой степени исключают неудобства керамического твердофазного метода, поскольку компоненты, смешанные на молекулярном уровне, оказывают наименьшее влияние на скорость и полноту последующей реакции. В некоторых случаях для синтеза оксидов и других неорганических соединений используют термическое разложение комплексных соединений металлов с O-, S-, N-содержащими лигандами [5, 12, 14, 15].

Получение функциональных композитов проводят путем химической модификации слоистых и пористых структур, используя для нанесения покрытий на носители такие же или другие физико-химические методы [2, 17]. Широко используются для получения тонких пленок и покрытий PVD-методы – осаждение из газовой фазы в вакууме [3, 20]. При этом применяют термическое испарение или ионное распыление заранее синтезированного соединения-мишени. Для получения покрытий из металлов и сплавов используют электрохимические методы получения тонких пленок, такие как электролитическое и электрофоретическое осаждение [23]. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD-метод) и химическое осаждение из жидких растворов (CSD- или LPD-методы) предполагает в первом случае перенос компонентов получаемой пленки в виде паров летучих соединений к подложке, где происходит их разложение и образование пленки требуемого состава, во втором случае – золь-гель осаждение или осаждение из истинных растворов или суспензий [32, 33].

Каждый из перечисленных выше методов имеет свои преимущества и недостатки, проявляющиеся при получении конкретных функциональных материалов того или иного назначения.

Одним из эффективных способов получения функциональных материалов, в том числе в виде различных нанотубулярных форм и тонкопленочных покрытий, является предложенный акад. А.И. Холькиным экстракционно-пиролитический метод [6, 13]. Экстракционно-пиролитический метод (ЭП-метод) успешно применен для получения пленочных материалов – магнитных пленок кобальтовых  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$  и цинк-кобальтовых  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Zn}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_2\text{Zn}_{0,1}\text{O}_4$  ферритов; пленок и порошков сегнетозлектриков  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaBi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0,1; 0,3$ ),  $\text{SrBi}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0,1; 0,3$ ),  $\text{PbZr}_{0,5}\text{Ti}_{10,5}\text{O}_3$ ,

ZrNiO<sub>3</sub>; проводящих прозрачных оксидных пленок In–Sn и In–Zn различной стехиометрии, а также защитных оксидных покрытий, фотоактивных пленок для создания материалов электрохромных устройств, пленочных материалов на основе пористого кремния, каталитически-активных и биомедицинских покрытий на подложках различной природы [4, 18, 25]. Показана эффективность получения экстракционно-пиролитическим методом материалов, в том числе наноразмерных, с модифицирующими добавками: люминесцирующих в красной и зеленой области оксисульфидов, политанталатов, полиниобатов европия(III) и тербия(III), допированных церием и тербием фосфатов лантана La<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,15</sub>Tb<sub>0,05</sub>PO<sub>4</sub> и La<sub>0,8</sub>Ce<sub>0,15</sub>Tb<sub>0,05</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; обладающих люминесцентными свойствами в широкой области спектра (источники белого света) допированных тербием(III) и висмутом(III) боратов европия(III) и фосфатов европия(II, III); мультиферроиков – манганитов тербия и лантана, в том числе допированных ионами одновалентных металлов Tb<sub>0,8</sub>Ag<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> и La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> [7, 9, 10, 18, 26, 27].

В настоящей работе приведены обобщенные данные эффективного получения функциональных материалов на основе оксидов металлов экстракционно-пиролитическим методом.

### Экспериментальная часть

Исследования экстракции редкоземельных и редких металлов [6, 13] показали, что для получения насыщенных экстрактов с целью их дальнейшего использования в экстракционно-пиролитическом методе синтеза функциональных материалов успешно может применяться экстракция металлов нейтральными, катионо- и анионообменными и хелатообразующими экстрагентами из различных водных растворов. В каждом случае для получения насыщенных по металлу фаз использовали экстракционные системы, характеризующиеся наибольшими значениями коэффициентов распределения металлов.

Общая схема экстракционно-пиролитического синтеза оксидных и сложнооксидных материалов включает следующие операции. Экстракцию осуществляли при температуре (20 ± 2) °С с интенсивным перемешиванием фаз с помощью механического встряхивателя Shaker-358S при соотношении органической и водной фаз, равном 1:1. Водные растворы солей металлов в течение 0,5 ч контактировали с равной по объему органической фазой. Необходимое в некоторых случаях для увеличения экстракции значение pH = 7,0–7,5 водной фазы создавали путем добавления разбавленного раствора NH<sub>4</sub>OH. Органическую фазу, содержащую экстрагирующееся соединение металла, отделяли, растворитель отгоняли при температуре 30–60 °С.

Для получения прекурсоров пленок функциональных материалов на подложках различного типа смешанные в требуемых соотношениях насыщенные экстракты соответствующих металлов наносили на плоские подложки, многократно чередуя смачивание с последующим подсушиванием при температуре 50–70 °С. Объемные подложки – керамзит, аморфный диоксид кремния и γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – помещали в соответствующие насыщенные экстракты или их смесь, выдерживали в течение 1 ч, периодически встряхивая, затем сушили при температуре 50–70 °С.

После удаления растворителя полученные прекурсоры, как объемные, так и на подложках, подвергали пиролизу на воздухе при оптимальной для каждого композита температуре в интервале 350–900 °С в муфельной печи.

Концентрации металлов и состав водных и органических фаз в каждом случае контролировали с привлечением атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного методов анализа, люминесцентной и ИК-спектроскопии. Атомно-абсорбционный анализ водной и органической фаз осуществляли на спектрометре Solaar 6M (Thermo Electron Corporation) с ионизацией в пламени. Для определения содержания металлов использовали рентгенофлуоресцентный метод с полным внешним отражением (TXRF) на приборе TXRF 8030 C (FEI Company, Германия).

Рентгенографический анализ образцов функциональных материалов осуществляли на дифрактометре D8 ADVANCE BrukerAXS (Германия) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции люминофоров регистрировали при 300 К на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 PC. Выбор длины волны возбуждения люминесценции осуществляли по наиболее интенсивной линии после регистрации спектров возбуждения люминесценции образцов. ИК-спектры растворов и твердых образцов, подготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле на стекле KRS-5я, записывали при комнатной температуре на приборе Vertex 70 в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ . Для исследования качественного и количественного элементного состава и морфологии образцов использовали метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ-изображения образцов получали на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения Hitachi S 5500 (Япония), который использует in-lens технологию для получения как сверхвысокого разрешения, так и высокой чувствительности EDS-анализа. Микроскоп оборудован EDS-спектрометром и позволяет проводить рентгенофлуоресцентный анализ и картирование образца. Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли на спектрометре Specs (Германия) с применением 150-миллиметрового полусферического электростатического анализатора. Для ионизации использовали  $\text{Mg K}_\alpha$ -излучение, для привязки шкалы – энергию связи C1s алифатического углерода, принятую за 285 эВ. Измерения магнитных характеристик мультиферроиков проводили на магнитометре SQUID MPMS 7 при температуре 2–300 К.

## Обсуждение результатов

В процессе использования экстракционно-пиролитического метода для получения функциональных материалов в виде объемных, в том числе наноразмерных, порошков, а также покрытий на подложках различной природы выявлены некоторые общие зависимости свойств сложнооксидного композита от параметров синтеза. Экспериментальные исследования показали [6], что выбор экстрагентов для каждого металла оказывает существенное влияние не только на эффективность получения его насыщенных экстрактов для последующего пиролиза, но и на температуру процесса, а также на состав получающихся продуктов. Для иллюстрации обсуждаемых зависимостей в табл. 1–3 представлены исходные экстракционные системы, температуры и состав некоторых продуктов пиролиза.

Таблица 1

Условия получения и состав продуктов пиролиза

Экстракционная система*	t, °C	Фазовый состав
$\text{BiCl}_3$ + МГК	700	$\text{Bi}_x\text{O}_y$
$\text{BiCl}_3$ + ТАБАХ + АА	700	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ (силленит) + $\text{Bi}_2\text{O}_3$
$\text{BiCl}_3$ + ТАБАХ + АА	600	$\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$
$\text{BiCl}_3$ + ТАБАХ + АА	800	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ (силленит) + $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$
$\text{BiCl}_3$ + ТАБАТ	700	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ + $\text{Bi}_x\text{O}_y$
$\text{BiCl}_3$ + ТАБАТ + МГК	700	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ + $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (силленит)
$\text{EuCl}_3$ или $\text{TbCl}_3$ + ТАБАХ + АА	600	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ или $\text{Tb}_4\text{O}_7$
$\text{EuCl}_3$ или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ , или $\text{TbCl}_3$ (АА + ДП)	350	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ или $\text{Tb}_4\text{O}_7$
$\text{EuCl}_3$ + АА + ОК	450	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
$\text{EuCl}_3$ + ДБМ + ТАБАХ	650	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
( $\text{TbCl}_3$ или $\text{EuCl}_3$ + (ТГМАМ + АА)	450	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ или $\text{Tb}_4\text{O}_7$
( $\text{EuCl}_3$ или $\text{TbCl}_3$ + ТГМАМ) + БК	600	$\text{Tb}_4\text{O}_7$
$\text{EuCl}_3$ или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ + (АА + ФЕН)	500	$\text{Eu}_2\text{O}_3$

Экстракционная система*	t, °C	Фазовый состав
TbCl <sub>3</sub> или Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + (AA + ФЕН)	500	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + ФЕН	400	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Eu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
EuCl <sub>3</sub> или Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + (AA + ФЕН)	500	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TbCl <sub>3</sub> или Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + (AA + ФЕН)	500	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
EuCl <sub>3</sub> + (AA или ФЕН или ТГМАМ) + ПМ	500	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
EuCl <sub>3</sub> + AA + ДМСО	400	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Eu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
EuCl <sub>3</sub> или TbCl <sub>3</sub> + (ГФАА + ТАБАХ)	700	EuF <sub>3</sub> или TbF <sub>3</sub>
EuCl <sub>3</sub> или TbCl <sub>3</sub> + (AA + ТФФО)	600	EuPO <sub>4</sub> или TbPO <sub>4</sub>
EuCl <sub>3</sub> или TbCl <sub>3</sub> + (AA + ТБФ)	700	EuPO <sub>4</sub> или TbPO <sub>4</sub>
Eu(CNS) <sub>3</sub> + ТБФ	700	EuPO <sub>4</sub>
InCl <sub>3</sub> + ТОА	600	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кубическая
InCl <sub>3</sub> + ТОА	400	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> гексагональная
AgSCN(SO <sub>4</sub> ) + ДФТМ	400	Ag и Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
AgSCN(SO <sub>4</sub> ) + ТОА	400	Ag и Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
AgNO <sub>3</sub> + ТБФ	800	Ag <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> + AgPO <sub>3</sub> + Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
AgSCN(SO <sub>4</sub> ) + (ТОА или ДФТМ)	600	Ag
AgNO <sub>3</sub> + ТБФ + ДФТМ	800	Ag <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> + Ag <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ag <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
PtCl <sub>4</sub> + (ТОА или ТБФ + ДФТМ)	700	Pt (400 °C 4 ч)
AuCl <sub>4</sub> + ТОА	700	Au (400 °C 4 ч)

\*Сокращения: ТАБАХ – хлорид триалкилбензиламмония, ТОА – триоктиламин, ТБФ – трибутилфосфат, ТФФО – трифенилфосфиноксид, AA – ацетилацетон, ДБМ – дибензоилметан, ДМСО – диметилсульфоксид, МГК – метилгексилкетон, ОК – октиловый спирт, ДП – 2,2'-дипиридил, ФЕН-1,10 – фенантролин, ДФТМ – дифенилтиомочевина, ТГМАМ – трис-(гидроксиэтил)-аминометан, ГФАА – гексафторацетилацетон, БК – бензойная кислота, ПМ – 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая (пиромеллитовая) кислота.

Таблица 2

## Состав и условия получения сложнооксидных композитов

Экстракционная система*	t, °C	Фазовый состав
Мультиферроики		
(BiCl <sub>3</sub> + МГК + AA) + (EuCl <sub>3</sub> + МГК + AA)	700	BiEuO <sub>3</sub>
(BiCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + AA) + (EuCl <sub>3</sub> + БК + ТГМАМ) ТАБАХ + AA	700	Bi <sub>0,775</sub> Eu <sub>0,225</sub> O <sub>1,5</sub>
(EuCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + AA) + (FeCl <sub>3</sub> + ТОА)	700	Eu <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
EuCl <sub>3</sub> или Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + (AA + ДП) + (FeCl <sub>3</sub> + ТОА)	600	EuFeO <sub>3</sub>
EuCl <sub>3</sub> или Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + (AA + ДП) + (FeCl <sub>3</sub> + ТОА)	600	Eu <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
(EuCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + AA) + (FeCl <sub>3</sub> + ТОА)	700	EuFeO <sub>3</sub>
(EuCl <sub>3</sub> + ТГМАМ) + БК + (FeCl <sub>3</sub> + ТОА)	700	EuFeO <sub>3</sub>
(BiCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + AA) + (FeCl <sub>3</sub> + ТОА)	700	BiFeO <sub>3</sub>
BiCl <sub>3</sub> + TbCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + МГК + AA	700	BiTbO <sub>3</sub>
(TbCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + AA) + (MnCl <sub>2</sub> + ТОА)	700	TbMnO <sub>3</sub>
(TbCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + AA) + (MnCl <sub>2</sub> + ТОА)	700	TbMn <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
(TbCl <sub>3</sub> + ДП + AA) + (MnCl <sub>2</sub> + ТОА)	700	TbMnO <sub>3</sub>
(TbCl <sub>3</sub> + ДП + AA) + (MnCl <sub>2</sub> + ТОА) + (AgNO <sub>3</sub> + ТОА)	700	Tb <sub>0,8</sub> Ag <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub>

Экстракционная система*	t, °C	Фазовый состав
(La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + AA + ДП) + K(CH <sub>3</sub> COO) + (MnCl <sub>2</sub> + TOA)	700	La <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>
Люминофоры		
LnCl <sub>3</sub> + (AA + ДМСО + S + скипидар)	700	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Ln <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
(EuCl <sub>3</sub> или TbCl <sub>3</sub> + AA + ДП) + (Ta <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> + ТАБАХ)	900	EuTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ; EuTa <sub>5</sub> O <sub>14</sub> ; EuTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub>
(EuCl <sub>3</sub> + AA + ДП) + (Nb <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> + ТАБАХ)	900	EuNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ; EuNb <sub>5</sub> O <sub>14</sub>
(La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + TbCl <sub>3</sub> + CeCl <sub>3</sub> + (AA + ДП))	600	La <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,15</sub> Tb <sub>0,05</sub> PO <sub>4</sub>
(EuCl <sub>3</sub> + (AA + ТБФ))	700	Eu(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; Eu <sup>2+</sup>
(EuCl <sub>3</sub> + (AA + ТФФО))	600	Eu(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; Eu <sup>2+</sup>
(Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + AA + ФЕН) + (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> + TOA)	800	LaBO <sub>3</sub> ; Eu; La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ; Eu

\*См. сноску к табл. 1.

Таблица 3

## Составы и условия получения функциональных покрытий

Состав органической фазы*	t, °C	Композит
Катализаторы		
Pt + HCl + TOA	700	Pt / SiO <sub>2</sub> ; Pt / TiO <sub>2</sub> / Ti
(Pt + HCl + TOA) + (Eu <sup>3+</sup> + AA + ДП)	700	Pt + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / керамзит
(Pt + HCl + TOA) + (Eu <sup>3+</sup> + Ce <sup>4+</sup> + AA + ДП)	700	Pt + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CeO <sub>2</sub> / керамзит
(Pt + HCl + TOA) + (Eu <sup>3+</sup> + AA + ДП)	700	Pt + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Pt + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>
(Pt + HCl + TOA) + (Eu <sup>3+</sup> + Ce <sup>4+</sup> + AA + ДП)	700	Pt + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CeO <sub>2</sub> / γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(Pt + HCl + TOA) + (Eu <sup>3+</sup> + Ce <sup>4+</sup> + AA + ДП)	700	Pt + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CeO <sub>2</sub> + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(Pt + HCl + TOA) + (Eu <sup>3+</sup> + Ce <sup>4+</sup> + AA + ДП)	700	Pt + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CeO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> / Ti
(Pt + HCl + TOA) + (Eu <sup>3+</sup> + Ce <sup>4+</sup> + AA + ДП)	700	Pt + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CeO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> / Ti
(Pt + HCl + TOA) + (Eu <sup>3+</sup> + Ce <sup>4+</sup> + AA + ДП)	700	Pt + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CeO <sub>2</sub> / NiO / Ni
(Pt + Bi + HCl + TOA) + (Eu <sup>3+</sup> + Ce <sup>4+</sup> + AA + ДП)	700	Pt + Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CeO <sub>2</sub> + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / NiO / Ni
Мультиферроники		
(EuCl <sub>3</sub> + ТАБАХ + AA) + (FeCl <sub>3</sub> + TOA)	700	EuFeO <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub> ; EuFeO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> / Ti
Люминесцентные материалы		
EuCl <sub>3</sub> + (ТАБАХ + AA)	700	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>
EuCl <sub>3</sub> или Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> + (AA + ДП)	500	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SiO <sub>2</sub>
EuCl <sub>3</sub> + (AA + ДМСО + S + скипидар)	700	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Eu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S / TiO <sub>2</sub> / Ti
EuCl <sub>3</sub> + (ТАБАХ + AA)	800	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + EuTa <sub>7</sub> O <sub>19</sub> / ZrO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub> / Ti
EuCl <sub>3</sub> + (ТАБАХ + AA)	600	Eu <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; Eu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ; EuTiO <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> / Ti
EuCl <sub>3</sub> + (ТАБАХ + AA)	800	Eu <sub>2</sub> (WO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ; EuPO <sub>4</sub> / TiO <sub>2</sub> / Ti
Защитные покрытия		
(ZrOCl <sub>2</sub> - C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + TOA) + (BiCl <sub>3</sub> + TOA)	800	ZrO <sub>2</sub> кубическая / Hi-Nicalon
Биомедицинские материалы		
(Ta <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> + ТАБАХ)	900	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / TiO <sub>2</sub> / Ti; Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / сталь

\*См. сноску к табл. 1.

Одним из существенных условий эффективного применения ЭП-метода для синтеза сложноксидных композитов является возможность получения насыщенных базовыми исходными элементами органических фаз. Как отмечалось выше, для осуществления экстракционно-пиролитических процессов экстракция может проводиться катионообменными

ми, анионообменными, хелатообразующими, бинарными и нейтральными экстрагентами. Следовательно, при выборе экстрагента или смеси экстрагентов нужно учитывать форму существования металлов в исходном водном растворе. Поэтому в некоторых случаях в водную фазу должны быть добавлены дополнительные вещества для перевода металла в экстрагируемую форму или создания определенного значения pH для образования экстрагируемых соединений. Для создания pH в водную фазу вводят раствор гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  или другого реагента, например ТГМАМ, одновременно образующего экстрагирующиеся разнолигандные комплексы РЗЭ. Необходимо, чтобы экстрагент не растворялся или слабо растворялся в воде, обладал полной растворимостью, как и образующиеся соединения металлов, в органической фазе. Кроме того, при термическом разложении экстрагируемых соединений должны образовываться материалы нужного состава, так как при использовании экстрагентов с разными функциональными группами при термолитизе могут образовываться различные продукты (табл. 1).

На стадии экстракции элементы сложного оксида извлекаются из водных растворов отдельно, что дает возможность для глубокой их очистки от примесей и позволяет использовать в качестве водных фаз промышленные растворы различных производств, в том числе от переработки вторичного сырья [13].

Насыщенные в процессе извлечения необходимыми компонентами экстракты легко смешиваются в любых требуемых соотношениях. При получении объемных порошков из смеси экстрактов удаляется избыток растворителя с образованием гомогенной пасты, которая подвергается термическому разложению. При получении покрытий паста-прекурсор наносится на выбранную подложку. Температуры разложения прекурсоров определяются в основном процессом деструкции углеводородных цепей. Однородность и высокая реакционная способность продуктов термического разложения экстрактов позволяет проводить синтез материалов при более низкой температуре и меньшей продолжительности по сравнению с твердофазным синтезом. В результате пиролиза образуются аморфные или мелкокристаллические оксиды, или сложнооксидные композиты, из которых при необходимости можно спеканием получить керамические материалы.

Как видно из табл. 1, температура получения индивидуальных, по данным элементного и рентгенофазового анализов, образцов оксидов металлов определяется составом прекурсоров. При этом время пиролиза остается постоянным (1 ч). При более низких (примерно в два раза) температурах пиролиза можно получить образцы аналогичного состава, увеличив время процесса пиролиза органических прекурсоров.

Наиболее наглядно влияние состава экстракта и температуры пиролиза проявляется при синтезе оксидов висмута. Оксиды висмута различных модификаций могут быть получены как пиролизом экстракта одного и того состава при температуре от 600 до 800 °C, так и при замене экстрагента при одной и той же температуре 700 °C (табл. 1).

Допированный ионом  $\text{Eu}^{2+}$  образец нанолуминофора широкого спектра излучения (350–800 нм)  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$  получен ЭП-методом после прокалывания прекурсоров с соотношением  $\text{Eu} : \text{ТБФ} (\text{ТФФО}) = 1 : 7$  в тигле в течение 1 ч при температуре 700–750 °C или в течение 3 ч при температуре 600 °C [9]. В процессе пиролиза указанной смеси в муфельной печи в результате сгорания органических компонентов самопроизвольно создается восстановительная атмосфера и происходит частичное восстановление европия(III) в европий(II). Замена в экстракционной системе ТБФ на ТФФО приводит к тому, что нанодисперсный полифосфат  $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 : \text{Eu}^{2+}$  формируется при более низкой температуре за то же время процесса (750 °C для ТБФ и 700 °C для ТФФО).

ЭП-методом удается получить при сравнительно низкой температуре (800 °C) высокотемпературную кубическую модификацию оксида циркония  $\text{ZrO}_2$ , а также защитное покрытие из этой модификации на волокне Hi-Nicalon (табл. 3) [6].

Перспективность ЭП-метода для получения функциональных материалов с улучшенными свойствами успешно показана на примере получения мультиферроиков и люминофоров [1, 6, 8, 9, 10, 17, 26, 27]. Легкость и точность введения модифицирующих добавок

в композиты при смешивании соответствующих экстрактов позволяют получать разнообразные по составу образцы. В табл. 2 и 3 приведены экстракционные системы, температуры пиролиза прекурсоров и составы сложнооксидных магнитных и люминесцирующих материалов (табл. 2) и каталитических и биомедицинских композитов с функциональными покрытиями (табл. 3). Следует отметить, что благодаря смешиванию исходных жидких экстрактов возможно введение даже очень малых количеств модифицирующих элементов и эффективное получение ЭП-методом таких соединений, как  $Tb_{0,8}Ag_{0,2}MnO_3$ ;  $La_{1-x}K_xMnO_3$  ( $x = 0,1; 0,15; 0,185$ );  $YNb_xTa_{1-x}O_4$  ( $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$ ),  $GdNb_xTa_{1-x}O_4$  ( $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,9$ );  $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}PO_4$  и  $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}(PO_3)_3$ .

В зависимости от температуры или времени пиролиза органической пасты-прекурсора ЭП-метод позволяет получать в том числе и наноразмерные функциональные материалы. Образцы синтезированных сложнооксидных материалов после пиролиза при низкой температуре, достаточной для формирования нужной однородной фазы по данным рентгенофазового анализа, представляют собой агломераты размером 200–500 нм (рис. 1, а). После разрушения агломератов известным способом (диспергированием образцов в органических растворителях – этиловом спирте или ацетоне) размеры частиц оксидов в образцах по данным атомно-силовой микроскопии составляют 5–100 нм (рис. 1, б). Повышение температуры пиролиза прекурсоров приводит, как правило, к образованию продуктов с большими размерами частиц – от 200–500 нм до 10 мкм. Для примера на рис. 1 приведены микрофотографии образцов соединений, полученных ЭП-методом при разных температурах пиролиза.

В свою очередь функциональные свойства материалов, такие как спектр излучения для люминофоров или намагниченность для мультиферроиков, а также биомедицинские и каталитические показатели композитов, зависят от их состава, кристаллической структуры и микроструктуры (размеры частиц и морфология).

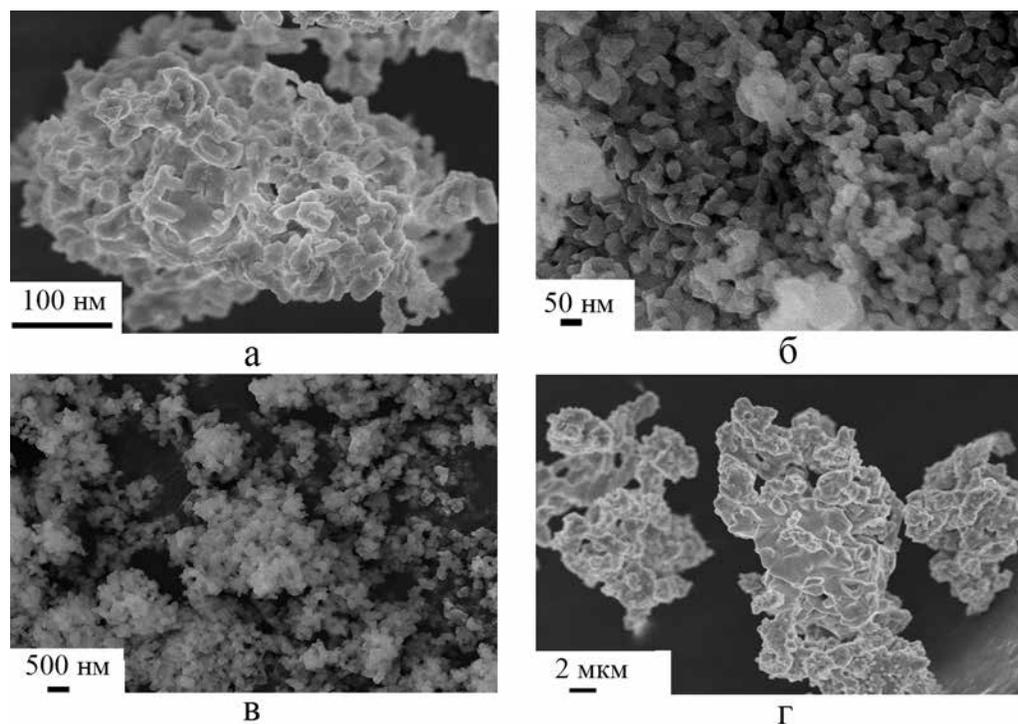


Рис. 1. Микрофотографии образцов  $La_{0,8}Ce_{0,15}Tb_{0,05}PO_4$  (а, б) и  $EuNb_5O_{14}$  (в, г), полученных ЭП-методом: а – до диспергирования; б – после диспергирования; в – при температуре 700 °С; г – при температуре 900 °С

Интенсивность люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  в соединениях, полученных ЭП-методом, напрямую зависит от температуры пиролиза прекурсоров, а значит, как показано выше, от микроструктуры. Указанная зависимость для соединений европия(III) разного состава имеет некоторый общий характер (рис. 2, 3): повышение температуры пиролиза сверх некоторого значения для каждого соединения приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Интенсивность люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  оценивали по относительной интенсивности полосы при  $\lambda = 615 \text{ нм } ^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ -перехода иона  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах люминесценции соединений, зарегистрированных в идентичных условиях (длина волны возбуждения люминесценции  $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ нм}$ , ширина щели 5 нм) [6, 26]. Для каждого из образцов в интервале рассматриваемых температур пиролиза (600–900 °С) фазовый состав по данным порошковой рентгенографии остается неизменным.

При повышении температуры пиролиза от 600 °С интенсивность люминесценции сначала возрастает при повышении температуры до некоторого значения: 720 °С для люминофора оксисульфидов европия тербия, иттрия и празеодима (рис. 2, кривая 1); 700 °С для фосфата европия  $\text{EuPO}_4$  (рис. 2, кривая 2); 780 °С – для фосфата европия с иттрием  $\text{Eu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{PO}_4$  (рис. 2, кривая 3), а затем уменьшается. Для полиниобатов и политанталатов европия разного состава в интервале температур пиролиза 600–900 °С происходит сначала плавное (до 700 °С), а затем (особенно после 800 °С) резкое повышение интенсивности люминесценции (рис. 3). Аналогичная зависимость интенсивности люминесценции, определенной путем интегрирования площади под полосами переходов  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) иона  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах, была выявлена для каждого из образцов ряда ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  и ряда метаборатов  $\alpha\text{-La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  ( $x = 0,025; 0,05; 0,075; 0,10$ ) в интервале температур пиролиза от 650 до 900 °С при неизменности их фазового состава по данным порошковой рентгенографии [7]. При повышении температуры пиролиза более 750 °С для ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_3$  и более 800 °С для метаборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$  также, как и для оксисульфидов европия, тербия, иттрия и празеодима (рис. 2, кривая 1),  $\text{EuPO}_4$  (рис. 2, кривая 2) и  $\text{Eu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{PO}_4$  (рис. 2, кривая 3), обнаружено уменьшение интенсивности люминесценции. Такое уменьшение интенсивности люминесценции после достижения некоторой для каждого соединения температуры пиролиза прекурсоров может быть связано со спеканием образцов. Постепенное

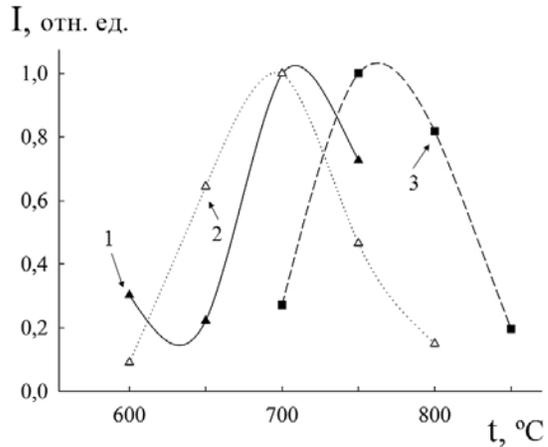


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции соединений от температуры пиролиза прекурсоров: 1 – люминофор оксисульфидов европия, празеодима, иттрия и тербия; 2 –  $\text{EuPO}_4$ ; 3 –  $\text{Eu}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{PO}_4$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ нм}$ ; 300 К

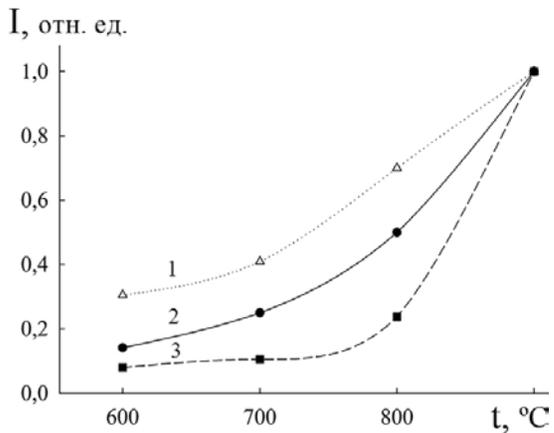


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции соединений от температуры пиролиза прекурсоров: 1 –  $\text{EuNb}_5\text{O}_{14}$ ; 2 –  $\text{EuNb}_3\text{O}_9$ ; 3 –  $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 395 \text{ нм}$ ; 300 К

повышение температуры пиролиза приводит к постепенному росту интенсивности люминесценции иона  $\text{Eu}^{3+}$  в указанных полученных ЭП-методом соединениях, что связано, по-видимому, с увеличением кристалличности образцов: ортоборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  и метаборатов  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_2)_3$ .

## Заключение

Обобщены результаты применения экстракционно-пиролитического метода для получения функциональных материалов и функциональных покрытий на различных подложках. Определены зависимости условий синтеза (температуры и времени пиролиза) и состава продуктов от состава исходных экстракционных систем. Установлены зависимости люминесцентных свойств, полученных ЭП-методом люминофоров от температуры пиролиза прекурсоров. Во многих случаях экстракционно-пиролитический метод является более технологичным по сравнению с другими известными методами синтеза материалов на основе оксидов металлов, в том числе и наноразмерных, за счет снижения энергозатрат: уменьшение времени и температуры процессов. Показана перспективность введения модифицирующих добавок в функциональные материалы низкотемпературным экстракционно-пиролитическим методом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белобелецкая М.В., Стеблевская Н.И., Медков М.А. Модифицирование функциональных материалов на основе оксидов металлов экстракционно-пиролитическим методом // Вестн. ДВО РАН. 2019. № 6. С. 91–102.
2. Дуношкина Л.А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. Екатеринбург: УРО РАН, 2015. 126 с.
3. Иванов А.М., Смирнов Б.С. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование // Наноиндустрия. 2012. Т. 36, № 6. С. 28–34.
4. Патрушева Т.Н., Слизкова А.С., Кирик С.Д., Петров С.К. Получение фотоактивных гетероструктур  $\text{Si}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$  экстракционно-пиролитическим методом // Хим. технология. 2020. Т. 21, № 4. С. 163–167.
5. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. 365 с.
6. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Координационные соединения РЗЭ. Экстракция и получение нанокмпозитов. Саарбрюккен: Palmarium academic publishing, 2012. 371 с.
7. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А. Люминесцентные свойства боратов лантана  $\text{LaBO}_3$ ;  $\text{Eu}$  и  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ ;  $\text{Eu}$ , полученных экстракционно-пиролитическим методом // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65, № 4. С. 440–449.
8. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Ткаченко И.А., Белобелецкая М.В. Мультиферроики на основе оксидов европия и железа // Вестн. ДВО РАН. 2012. № 5. С. 59–64.
9. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Устинов А.Ю., Белобелецкая М.В. Синтез и люминесцентные свойства фосфатов европия (III; II) // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64, № 2. С. 146–152.
10. Стеблевская Н.И., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Руднев В.С. Экстракционно-пиролитический синтез и люминесцентные свойства политанталатов европия и тербия // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 3. С. 269–274.
11. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 1–2. С. 27–39.
12. Теоретическая и прикладная химия  $\beta$ -дикетонатов металлов: сб. науч. тр. // отв. ред. В.И. Спицын. М.: Наука, 1985. 271 с.
13. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.
14. Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Кузьмина Н.П. Разнолигандные комплексы ацетатов, пропионатов и пивалатов РЗЭ с моноэтаноламино: новый подход к синтезу, состав, строение и использование для получения оксидных материалов // Координац. химия. 2016. Т. 42, № 10. С. 624–639.
15. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2006. 309 с.
16. Beihoucif R., Velazquez M., Platevin O., Aschehoug P., Goldner Ph., Christian G. Optical spectroscopy and magnetic behaviour of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  cations in  $\text{Li}_6\text{Eu}_x\text{Sm}_x(\text{BO}_3)_3$  solid solution // Opt. Mater. 2017. Vol. 73. P. 658–665.

17. Belotelov V.I., Kalish A.N., Zvezdin A.K. Magnetoplasmonics // Digital Encyclopedia of Applied Physics. American Cancer Soc. 2019. P. 1–24.
18. Belousov A.L., Patrusheva T.N., Karacharov A.A., Ivanenko A.A., Kirik S.D., Kholkin A.I. Amorphous and crystalline nickel oxide films obtained by the extraction–pyrolysis method for electrochromic cells // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. T. 54, N 4. C. 699–705.
19. Halefoglu Y.Z. Luminescent properties and characterisation of  $\text{LaB}_5\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$  phosphor synthesized using the combustion method // Appl. Radiat. Isotopes. 2019. V. 148, № 1. P. 40–44.
20. Nanofabrication by ion-beam sputtering: fundamentals and applications / eds T. Som, D. Kanjilal. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2012. 356 p.
21. Nayar R., Tamboli S., Sahu A.K., Nayar V., Dhoble S.J. Synthesis and luminescence characterization of  $\text{LaBO}_3:\text{Dy}^{3+}$  phosphor for stress sensing application // J. Fluoresc. 2017. Vol. 27, N 1. P. 251–261.
22. Omanwar S.K., Sawala. N.S. Spectral downshifting in  $\text{MBO}_3:\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Y}, \text{La}$ ) phosphor // Appl. Phys. A. 2017. Vol. 123, N 11. P. 673–691.
23. Paunovic M., Schlesinger M. Fundamentals of electrochemical deposition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 368 p.
24. Sari S., Senberber F.T., Yildirim M.S., Kipcak S.A., Yuksel S.A., Derun E.M. Lanthanum borate synthesis via the solid-state method from a  $\text{La}_2\text{O}_3$  precursor: Electrical and optical properties // Mater. Chem. Phys. 2017. Vol. 200. P. 196–203.
25. Semenova O.V., Patrusheva T.N., Podorozhnyak S.A., Yuzova V.A., Korets A.Y., Kholkin A.I., Railko M.Y. Porous Silicon Capacitor Structures with Embedded Barium Strontium Titanates // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54, N 5. C. 1014–1019.
26. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A. Extraction-pyrolysis synthesis and luminescence properties of europium polyniobates // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. Vol. 51, N 5. P. 841–845.
27. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Medkov M.A. Extraction-pyrolysis synthesis and luminescence properties of lanthanum-cerium phosphates activated by terbium // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. Vol. 54, N 5. P. 1091–1095.
28. Szczeszak A., Kubasiewicz K., Lis S. Photophysical characterization of  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{BO}_3$  nanopowders synthesized by sol–gel Pechini method // Opt. Mater. 2013. Vol. 35, N 6. P. 1297–1303.
29. Wang J., Chong X.Y., Zhou R., Feng J. Microstructure and thermal properties of  $\text{RETaO}_4$  ( $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) as promising thermal barrier coating materials // Scripta Mater. 2017. Vol. 126. P. 24–28.
30. Wei H.W., Shao L.M., Jiao H. Ultraviolet and near-infrared luminescence of  $\text{LaBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  // Opt. Mater. 2018. Vol. 75. P. 442–447.
31. Xu Y.W., Chen J., Zhang H., Wei H., Zhou L., Wang Z., Pan Y., Su X., Zhang A., Fu J. White-light-emitting flexible display devices based on double network hydrogels crosslinked by  $\text{YAG}:\text{Ce}$  phosphors // J. Mater. Chem. 2020. Vol. 8. P. 247–252.
32. Yan X.-T., Xu Y. Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials. L.: Springer–Verlag, 2010. 356 p.
33. Zhang H. Aerosol spray pyrolysis and solution phase synthesis of nanostructures. Buffalo: ProQuest, 2008. 228 p.