

ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЛАБЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

Ю.В. Ваганова, В.Р. Миролубов, С.Ф. Катышев, А.Ю. Янов, Т.В. Мосунова

Исследован процесс химического осаждения гидроксидов металлов с использованием органических веществ – бренстедовских оснований. Разработана методика расчета ионного состава раствора, изучено влияние органических реагентов на процесс гидролиза катионов металлов методами рентгенофазового и термogrавиметрического анализа.

Ключевые слова: химическое осаждение, органические основания, гидролиз катионов, гидроксиды металлов.

Введение

Современная микроэлектроника предъявляет постоянно растущие требования к новым материалам, обладающим определенными электрическими, магнитными, оптическими и другими свойствами. В связи с этим, поиск подходящих материалов и методов их получения является актуальной проблемой современной химической технологии. Осадки гидроксидов металлов являются важными продуктами, находящими широкое применение благодаря относительной простоте их получения, высокой термической и химической активности, хорошей сочетаемости с различными материалами. Известно, что гидроксиды металлов являются прекурсорами для получения оксидов металлов, использующихся в качестве проводящих покрытий [1], фототранзисторов [2–3], солнечных батарей [4], газочувствительных датчиков [5], нанoeлектроники [6].

Физико-химические свойства и морфология этих продуктов значительно зависят от способа получения. Наиболее простой и популярный метод получения гидроксидов металлов, состоящий в добавлении щелочного гидролитического агента (осадителя) к раствору, содержащему осаждаемые ионы металла, имеет ряд недостатков, связанных с изменением условий осаждения по ходу приливания раствора и с возникновением локальных неконтролируемых пересыщений в местах ввода реагента. В результате этого, продукт, полученный в виде осадка, захватывает ионы осадителя и содержит большое количество влаги из раствора, что отрицательно сказывается на его физических и химических свойствах [7].

В работе для осаждения гидроксидов металлов применялись реагенты, действие которых сводится к смещению равновесия в гетерогенной системе «раствор соли металла – осадок гидроксида металла». Важным для реализации процесса является выбор подходящего осадителя с надлежащими химическими свойствами. Известно, что многие слабые основания, такие как карбамид, гексаметилентетрамин (ГМТА), гидразин можно использовать для осаждения гидроксидов алюминия, цинка [8–9]. Однако в настоящее время осаждение из растворов изучено в наименьшей степени, подбор компонентов и их концентрации осуществляется эмпирически.

Целью работы являлось изучение физико-химических закономерностей осаждения гидроксидов металлов, разработка методики подбора подходящего осадителя и исследование его влияния на процесс синтеза осадков конкретных металлов, анализ свойств и структуры полученных веществ методами термического анализа и сканирующей электронной микроскопией.

Методика исследования

Осадки гидроксидов алюминия, цинка и гидроксид-оксида циркония [10] были получены методом химического осаждения путем приливания реагента-осадителя к раствору соли металла. Для осаждения осадков гидроксидов данных металлов использовались растворы солей $Zn(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$ и осадителей: аммиака, гидразина, ГМТА, триэтанолamina и карбамида. Все используемые реактивы имели квалификацию не ниже «х. ч.». Интервал концентраций реагирующих веществ выбирался в соответствии с результатами расчетов условий осаждения осадков гидроксидов металлов. Полученные осадки сгущались отстаиванием и фильтровались через бумажные фильтры. Промывку осадка осуществляли дистиллированной водой. При отстаивании

определялись скорость седиментации и конечный объем полученного осадка. Воздушно-сухие образцы подвергались термообработке и исследовались методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и термическим анализом.

Термический анализ проводили с использованием термоанализатора Simultaneous DSC-TGA Q Series TM при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере воздуха в интервале температур – от комнатной до 800 °С, масса навески составляла 40–45 мг. Размер, морфологию частиц и состав полученных образцов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LA, оснащенного энергодисперсионным анализатором JED-2300. ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре Bruker Alpha с приставкой НПВО (ZnSe).

Условия осаждения гидроксидов металлов рассчитывались исходя из условий равновесия реакций, протекающих в водном растворе соли металла с анионом сильной кислоты MA_n и слабого органического основания R [11].

При этом принималось, что в растворах органических осадителей происходило изменение значения pH за счет протекания двух реакций:

1) протонизации



2) гидролиза, протекающего с выделением продуктов, также меняющего величину pH раствора.

Например, карбамид может гидролизироваться с выделением продуктов, изменяющих величину pH раствора:



Реакция (1) может быть принята как равновесная. Тогда величина pH раствора будет меняться скачкообразно, поэтому осаждение гидроксида металла должно протекать от момента смешения растворов реагентов мгновенно. Можно принять, что на начальных стадиях гидролиза (особенно в разбавленных растворах) идет образование моноядерных гидроксокомплексов $M(OH)^{(n-1)+}$ [12]:



Константа равновесия K_M непосредственно связана с константой нестойкости данного гидроксокомплекса K_n :

$$K_M = \frac{K_w}{K_n}. \quad (4)$$

Выделяющиеся по реакции (3) ионы H^+ акцептируются органическим основанием R. В результате гидролиз катиона M^{n+} будет углубляться.

Но также в растворе будет протекать реакция:



Устанавливается равновесие, характеризуемое равновесными концентрациями $[M^{n+}]$, $[M(OH)^{(n-1)+}]$, $[R]$, $[RH^+]$, $[H^+]$ и $[OH^-]$. Эти неизвестные величины могут быть определены при решении системы уравнений, включающих уравнения баланса компонентов

$$C_R = [R] + [RH^+]; \quad (6)$$

$$C_M = [M^{n+}] + [M(OH)^{(n-1)+}]; \quad (7)$$

$$K_w = [H^+][OH^-]; \quad (8)$$

$$[A^-] = nC_M; \quad (9)$$

и баланса зарядов:

$$n[M^{n+}] + (n-1)[M(OH)^{(n-1)+}] + [H^+] + [RH^+] = [A^-] + [OH^-]. \quad (10)$$

Введем величину мольной доли компонента α , которая является только функцией pH и может быть рассчитана:

$$\alpha_R = \frac{1}{1 + K_R[H^+]} \text{ и } \alpha_{RH^+} = \frac{K_R[H^+]}{1 + K_R[H^+]}; \quad (11)$$

$$\alpha_M = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_M} \text{ и } \alpha_{MOH} = \frac{K_M}{[H^+] + K_M}; \quad (12)$$

После приведения подобных членов, расчетное уравнение примет вид:

$$C_R \alpha_{RH^+} - C_M \alpha_{MOH} + \frac{[H^+]^2 - K_w}{[H^+]} = 0. \quad (13)$$

Уравнение (13) содержит один независимый член $[H^+]$ и может быть решено методом итераций.

На рис. 1–2 приведены результаты расчетов величин равновесных концентраций в системе $M-R-H_2O$, где M^{n+} – Al^{3+} и Zn^{2+} и R – гидразин, карбамид, ГМТА. Значения соответствующих констант равновесия были взяты из справочников [13–15]. Значения констант из разных источников сопоставлялись и выбирались наиболее достоверные, приведённые к нормальной температуре и нулевой ионной силе. Линия равновесия $M^{n+}_{p-p} \leftrightarrow M(OH)_n_{тв}$ рассчитывалась из значений произведения растворимости.

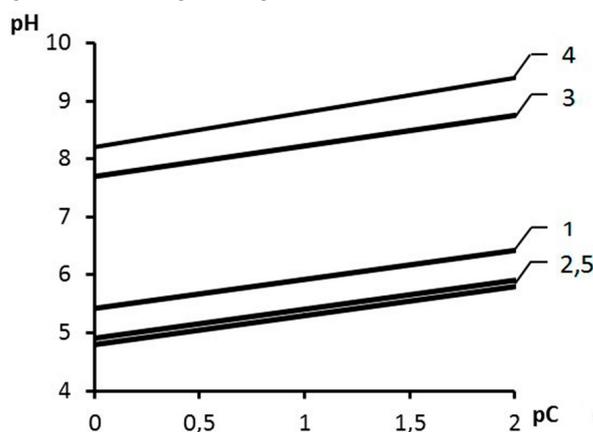


Рис. 1. Зависимость равновесных значений pH в системе $Zn^{2+}-R-H_2O$:

- 1 – при $C_R^0 = 0$, равновесие реакции (3);
- 2 – равновесие $Zn^{2+}_{p-p} \leftrightarrow Zn(OH)_2_{тв}$;
- 3 – при R – ГМТА, $C_R^0 = 0,1$ моль/л;
- 4 – при R – гидразин, $C_R^0 = 0,1$ моль/л;
- 5 – при R – карбамид, $C_R^0 = 0,1$ моль/л

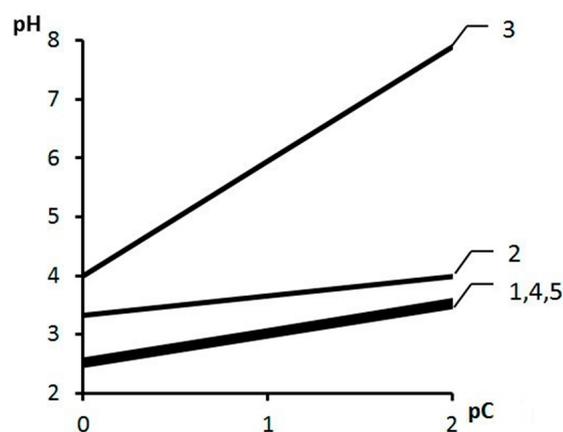


Рис. 2. Зависимость равновесных значений pH в системе $Al^{3+}-R-H_2O$:

- 1 – при $C_R^0 = 0$, равновесие реакции (3);
- 2 – равновесие $Al^{3+}_{p-p} \leftrightarrow Al(OH)_3_{тв}$;
- 3 – при R – гидразин, $C_R^0 = 0,1$ моль/л;
- 4 – при R – ГМТА, $C_R^0 = 0,1$ моль/л;
- 5 – при R – карбамид, $C_R^0 = 0,1$ моль/л

Обсуждение результатов

Расчет условий осаждения позволяет сделать вывод о степени влияния слабого основания на процесс гидролиза катионов металла вплоть до осаждения осадков гидроксидов металлов тем, или иным, осадителем. При этом важно помнить, что осадители (карбамид, ГМТА и др.) нужно рассматривать не только в качестве агентов-гидролизантов, приводящих к изменению pH раствора за счет выделения аммиака, но и как брэнстедовские основания, акцептирующие протон сразу в момент приливания к раствору, и вызывающие изменения ионного состава раствора, увеличивая долю гидролизованной формы катиона металла $M(OH)^{(n-1)+}$. Таким образом, еще до начала процесса гидролиза осадителя ионный состав раствора будет отличаться от исходного. Даже если добавка осадителя не приведет непосредственно к образованию гидроксидов металлов, изменение ионного состава раствора должно быть учтено при проведении осаждения. Так, согласно расчетам, карбамид является слишком слабым основанием ($K_b = 1,4 \cdot 10^{-14}$), чтоб вызвать заметное смещение равновесия реакции (3) и осадить гидроксиды цинка и алюминия. По результатам расчетов, аналогичная ситуация складывается с растворами катионов Cr^{+3} , Fe^{+3} и др. Как осадитель, карбамид может использоваться только в растворах солей катионов с высокой склонностью к гидролизу, например, при осаждении гидроксид-оксида титана или циркония. Гидразин же, являясь достаточно сильным основанием и акцептором протонов ($K_b = 9,8 \cdot 10^{-7}$), заметно смещает равновесие, что проявляется в увеличении pH, углублении гидролиза и образовании твердой фазы гидроксида алюминия. ГМТА ($K_b = 1,4 \cdot 10^{-9}$), как следует из расчетов, занимает промежуточное положение и способен осадить гидроксид цинка, но не осадок гидроксида алюминия.

Различие в условиях осаждения при использовании разных оснований хорошо заметно при изучении условий седиментации. Исследование процесса седиментации позволяет сравнивать действие различных осадителей на структуру и время осаждения осадков. На рис. 3 приведены кри-

вые седиментации, представляющие собой зависимость объема сформированного осадка V по отношению к начальному объему раствора V_0 от времени t для гидроксид-оксида циркония с $C=0,1$ М при использовании гидразина и КОН.

На основании проделанных опытов можно сделать вывод, что в случае осаждения гидразином, даже такого неупорядоченного, неструктурированного осадка, как гидроксид-оксид циркония, скорость седиментации была выше, а конечный объем осадка меньше, чем при использовании раствора КОН. Наличие явной границы раствор – осадок в случае осаждения осадка гидразином свидетельствует об образовании достаточно крупных, структурированных частиц. Осадки не содержали катионов K^+ , удаление которых промывкой, как правило, безуспешно.

Осаждение гидроксида цинка с различными осадителями приводит к образованию твердой фазы различной структуры, от аморфного, плохо структурированного осадка, до хорошо ограниченных, кристаллических частиц. На рис. 4 приведена рентгенограмма гидроксида цинка, полученного в результате его осаждения аммиаком и щелочью. При использовании аммиака в качестве осадителя, концентрация ионов OH^- в растворе недостаточна для формирования $Zn(OH)_2$, поэтому образуется осадок, состоящий из смеси фаз $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и малого количества чистого оксида цинка. Фаза $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ была обнаружена и другими исследователями при осаждении гидроксида цинка ГМТА и КОН [16–17]. Присутствие связанных OH^- групп и анионов NO_3^- в составе отфильтрованного осадка подтверждается результатами ИК-спектроскопии полученных образцов.

Осадок состоял из множества мелких, плохо фильтрующихся аморфных частиц.

На рис. 5 представлена термограмма осадка, осажденного с использованием аммиака.

Как видно из термограммы, основные потери массы осадка происходят при нагреве $150^\circ C$ и $300^\circ C$, достигая максимальной скорости при $300^\circ C$. В ходе процесса удаляется порядка 33 % от первоначальной массы осадка основного нитрата цинка, после $350^\circ C$ масса остается постоянной. Анализируя полученные данные, можно сделать некоторые выводы о закономерностях процесса осаждения и температурах разложения осадка $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Вода присутствует в осадке в виде трех форм: 1) гигроскопическая вода, содержание которой составляет порядка 1,5 % от массы всего осадка; 2) кристаллизационная вода; 3) вода OH^- групп. Так, потерю массы и

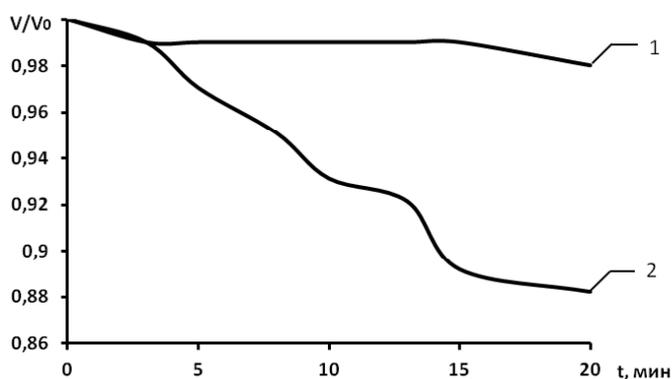


Рис. 3. Кривые седиментации для осадка гидроксид-оксида циркония с $C=0,1$ М при использовании гидразина и КОН: 1 – относительный объем сгущенного осадка (V/V_0), осадитель КОН; 2 – относительный объем сгущенного осадка (V/V_0), осадитель гидразин

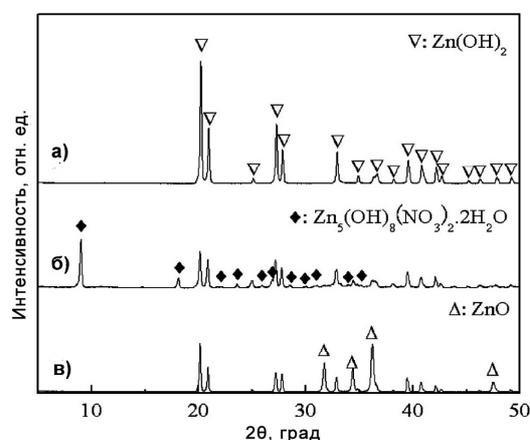


Рис. 4. Рентгенограммы: а) стандартного образца гидроксида цинка; б) осадка, осажденного аммиаком; в) осадка, осажденного щелочью

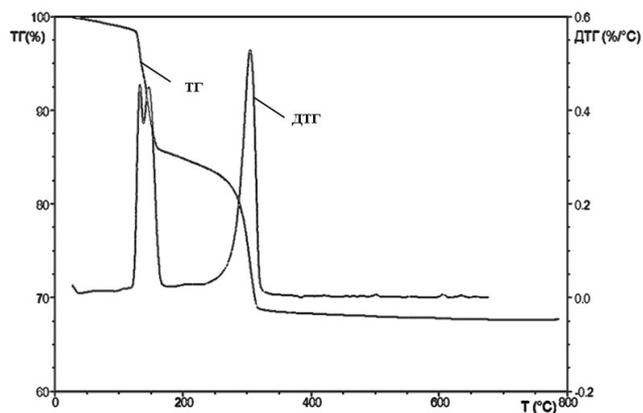


Рис. 5. ТГ и ДТГ кривые осадка $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, осажденного аммиаком

двойной пик на диаграмме в интервале температур 133–146 °С можно соотнести к процессу дегидратации и разложения основного нитрата цинка. Двухстадийное разложение «аммиачных» осадков гидроксида цинка также отмечают авторы [18]. При температуре 250 °С начинается процесс удаления OH^- групп из состава осадка и кристаллизации оксида цинка, достигающий максимальной скорости при 305 °С, что подтверждается и авторами [19]. После 305 °С конечная фаза осадка представляет собой чистый оксид цинка, который при дальнейшем нагревании не претерпевает никаких изменений.

На рис. 6 приведены изображения термообработанного при 400 °С осадка оксида цинка. После термообработки осадка образуются крупные, длиной 5–20 мкм, хорошо ограненные призматические частицы. Микроанализ осадка показал, что крупные кристаллы имели отношение $\text{Zn}:\text{O}$ равное 1:1.

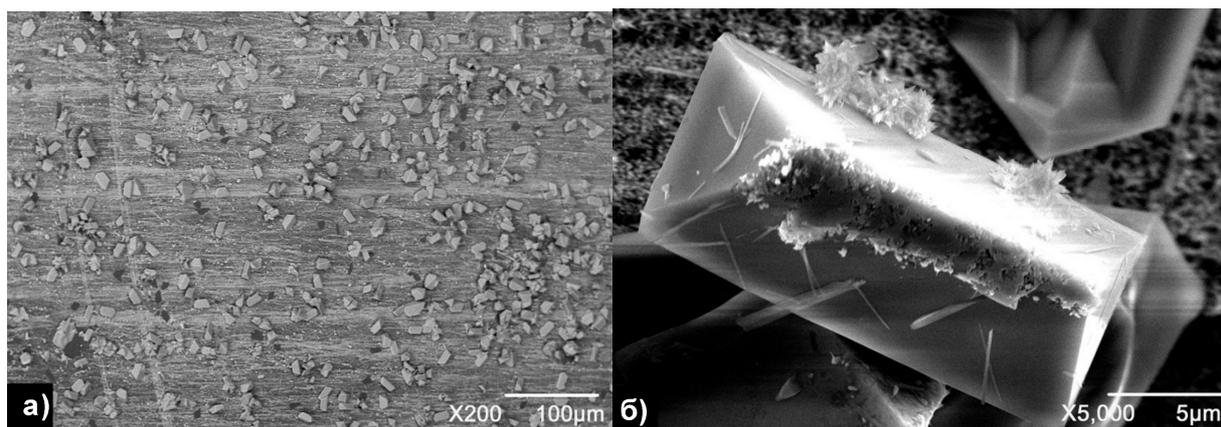


Рис. 6. Электронные микрофотографии термообработанного осадка оксида цинка: а) общая панорама; б) кристаллы ZnO

В ходе нагревания образцов гидроксида алюминия разлагается порядка 45–50 % от начальной массы осадка. Максимальная скорость разложения достигается при 115 °С, далее процесс разложения идет с монотонно убывающей скоростью, завершаясь при 600 °С.

Термограммы осадков гидроксид-оксида циркония и гидроксида алюминия представлены на рис. 7. В процессе нагревания образцов гидроксид-оксида циркония при 115 °С скорость процесса разложения достигает максимального значения. Процесс разложения осадков заканчивается при температуре 200 °С, при этом убыль массы достигает 33 % от общей массы образца. Таким образом, можно сделать вывод, что потеря массы образцов при нагревании происходит за счет удаления большого количества слабо связанной влаги (порядка 33 %) из состава осадка.

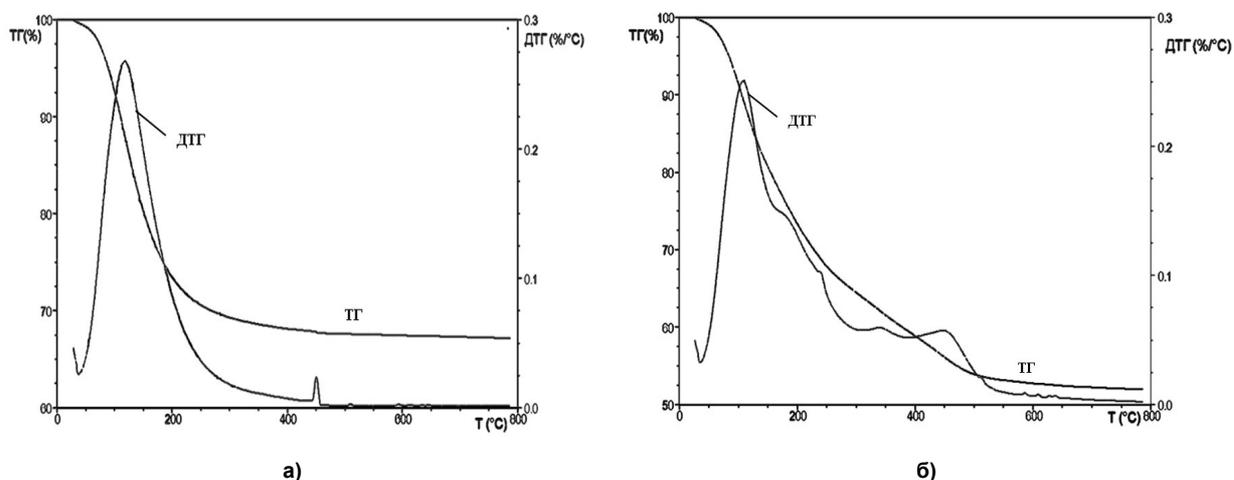


Рис. 7. ТГ и ДТГ кривые осадков: а) гидроксид-оксида циркония; б) гидроксида алюминия

Заключение

В ходе проделанной работы была разработана методика расчета условий осаждения осадков гидроксидов металлов конкретным осадителем, исходя из которой, можно сделать вывод о возможности осаждения осадков гидроксидов металлов конкретным осадителем. Установлен фазовый и химический состав полученных осадков и изучено влияние различных осадителей на процесс осаждения и формирования осадков, что позволяет дать рекомендации по подбору подходящего осадителя для осаждения индивидуальных осадков гидроксид-оксида циркония, гидроксидов алюминия, цинка и композиций на их основе. Изученные кинетические закономерности процесса термообработки осадков совпали с результатами аналогичных исследований других авторов.

Литература

1. Chopra, K.L. Transparent conductors – a status review / K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya // *Thin Solid Films*. 1983. – Vol. 102. – P. 1–46.
2. Лашкарев, Г.В. Свойства оксида цинка при низких и средних температурах / Г.В. Лашкарев, В.А. Карпина, В.И. Лазоренко // *Физика низких температур*. – 2011. – Т. 37, № 3. – С. 289–300.
3. Получение и применение высокодисперсного оксида цинка / А.В. Гудкова, К.И. Киенская, В.В. Назаров и др. // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 78, № 11. – С. 1757–1761.
4. High deposition rate aluminum-doped zinc oxide films with highly efficient light trapping for silicon thin film solar cells / S. Calnana, J. Hüpkes, B. Rech et al. // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516, № 6. – P. 1242–1248.
5. Бланк, Т.В. Полупроводниковые фотоэлектрические преобразователи для ультрафиолетовой области спектра / Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг // *Физика и техника полупроводников*. – 2003. – Т. 37. – Вып. 9. – С. 1025–1055.
6. Wang, Zh.L. Nanostructures of zinc oxide / Zh.L. Wang // *Materials Today*. – 2004. – Vol. 6. – P. 26–33.
7. Ciobanua, G. Structural, electrical and optical properties of thin ZnO films prepared by chemical precipitation / G. Ciobanua, G. Carjaa // *Superlattices and Microstructures*. – 2006. – V. 39. – P. 328–333.
8. Вассерман, И.М. Химическое осаждение из растворов / И.М. Вассерман. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
9. Миролюбов, В.Р. Исследование взаимодействий в системе гидроксокомплексы алюминия–щелочь–формамид / В.Р. Миролюбов // *Журн. неорганической химии*. – 1992. – Т. 37, № 12. – С. 2801–2804.
10. Коровин, С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П.И. Федоров. – М.: МИСИС. – 1999. – Кн. 2. – 461 с.
11. Миролюбов, В.Р. Органические основания как осадители гидратированных оксидов металлов. Расчет равновесий в системе $Me^{n+}-R-H_2O$ / В.Р. Миролюбов // *Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая*. – 2003. – Вып. 3. – № 3 (23). – С. 54–57.
12. Baes, C.F. The Hydrolysis of Cations / C.F. Baes, R.E. Mesmer. – New York: J. Wiley, 1976. – 250 p.
13. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 454 с.
14. Sillen, L.G. Stability Constants of Metal-Ion Complexes / L.G. Sillen, A.E. Martell. – London: Chem. Soc., 1964. – 430 p.
15. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин. – М.: Колосс, 2006. – 480 с.
16. Polyethylenimine-guided self-twin zinc oxide nanoarray assemblies / Hu. Xiulan, M. Yoshitake, O. Tatsuki et al. // *Crystal Growth and Design*. – 2009. – V. 9, № 8. – P. 3598–3602.
17. Music, S. Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies / S. Music, D. Dragcevic, S. Popovic // *J. Alloys and Comp.* – 2007. – V. 429, № 1–2. – P. 242–249.

18. Механизм формирования ZnO в гидротермальных условиях из гидроксосоединений цинка с различной химической предысторией / А.С. Шапорев, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 12. – С. 1925–1931.

19. Qu, X. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors / X. Qu, D. Jia // J. of Crystal Growth. – 2009. – Vol. 311. – P. 1223–1228.

Ваганова Юлия Вячеславовна – аспирант, кафедра «Технология неорганических веществ», ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина». 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28. E-mail: meryl18@mail.ru

Миролюбов Виталий Романович – кандидат химических наук, кафедра «Технология неорганических веществ», ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина». 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28. E-mail: v.r.mirolyubov@ustu.ru

Катышев Сергей Филиппович – доктор химических наук, профессор, кафедра «Технология неорганических веществ», ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина». 620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28. E-mail: v.r.mirolyubov@ustu.ru

Янов Александр Юрьевич – кандидат биологических наук, кафедра «Информатика», Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Озерске. 456780, г. Озерск, ул. Бажова, 14. E-mail: Al-end@yandex.ru

Мосунова Татьяна Владимировна – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: wik22@inbox.ru

*Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2013, vol. 5, no. 4, pp. 16–23*

PRECIPITATION OF METAL HYDROXIDES USING WEAK ORGANIC BASES

J.V. Vaganova, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, meryl18@mail.ru

V.R. Mirolubov, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, v.r.mirolyubov@ustu.ru

S.F. Katyshev, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, v.r.mirolyubov@ustu.ru

A.Yu. Yanov, Ozersk branch of the South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, Al-end@yandex.ru

T.V. Mosunova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, wik22@inbox.ru

The procedure of chemical precipitation of metal hydroxides using organic substances – Brensted bases – was investigated. The method of calculation of the ionic composition of the solution was developed. The influence of organic reagents on the hydrolysis of metal cations was studied by X-ray and thermogravimetric analysis.

Keywords: chemical precipitation, organic bases, hydrolysis of cations, metal hydroxides.

References

1. Chopra K.L., Major S., Pandya D.K. Transparent conductors – a status review. *Thin Solid Films*, 1983, vol. 102, pp. 1–46.
2. Lashkarev G.V., Karpyna V.A., Lazorenko V.I. Properties of zinc oxide at low and moderate temperatures. *Low Temperature Physics*, 2011, vol. 37, no. 3, pp. 289–300.
3. Gudkova A.V., Kienskaya K.I., Nazarov V.V., Kim V., Mukhtarova S.E. Synthesis and Use of Highly Dispersed Zinc Oxide. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, vol. 78, no. 11, pp. 1757–1761.
4. Calnana S., Hüpkes J., Rech B., Siekmann H., Tiwari A.N. High deposition rate aluminum – doped zinc oxide films with highly efficient light trapping for silicon thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, no. 6, pp. 1242–1248.
5. Blank T.V., Gol'dberg Yu.A. Semiconductor Photoelectric Converters for the Ultraviolet Region of the Spectrum. *Semiconductors*, 2003, vol. 37, no. 9, pp. 1025–1055.
6. Wang Zh.L. Nanostructures of zinc oxide. *Materials Today*, 2004, vol. 6, pp. 26–33.
7. G. Ciobanua., G. Carjaa. Structural, electrical and optical properties of thin ZnO films prepared by chemical precipitation. *Superlattices and Microstructures*, 2006, vol. 39, pp. 328–333.
8. Vasserman, I.M. *Khimicheskoe osazhdenie iz rastvorov* [Chemical deposition from solutions]. Leningrad, Khimiya, 1980. 208 p.
9. Mirolyubov V.R. The study of interactions in the system of aluminum hydroxo–alkali–formamide. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1992, vol. 37, no. 12. pp. 2801–2804.
10. Korovin S.S., Drobot D.V., Fedorov P.I. *Redkie i rasseyannye elementy. Khimiya i tekhnologiya. Kniga 2* [Rare and trace elements. Chemistry and Technology. Vol. 2]. Moscow, MISIS, 1999, 461 p.
11. Mirolyubov V.R. Using organic bases as precipitants of hydrated metal oxides. The calculation of the equilibrium in the system $Me^{n+}-R-H_2O$ [Organicheskie osnovaniya kak osaditeli gidratirovannykh oksidov metallov. Raschet ravnovesij v sisteme $Me^{n+}-R-H_2O$]. *Vestnik UGTU-UPI. Seriya himicheskaja* [Bulletin of the Ural State Technical University – UPI. Chemical series], 2003, vol. 3, no. 3 (23), pp. 54–57.
12. Baes C.F. *The Hydrolysis of Cations*, New York, J. Wiley, 1976, 250 p.
13. Lur'e Ju.Ju. *Spravochnik po analiticheskoj himii* [Guide to Analytical Chemistry], Moscow, Himija, 1979, 454 p.
14. Sillen L.G. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, London, Chem. Soc., 1964, 430 p.
15. Lidin R.A. *Himicheskie svoystva neorganicheskikh veshhestv* [The chemical properties of inorganic substances]. Moscow, Koloss, 2006, 480 p.
16. Xiulan Hu., Yoshitake M., Tatsuki O., Kazumi K. Polyethylenimine-guided self-twin zinc oxide nanoarray assemblies. *Crystal Growth and Design*, 2009, vol. 9, no. 8, pp. 3598–3602.
17. Music S., Dragcevic D., Popovic S. Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies. *J. Alloys and Comp*, 2007, vol. 429, no. 1–2, pp. 242–249.
18. Shaporev A.S., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Polezhaeva O.S., Tret'jakov Ju.D. ZnO formation under hydrothermal conditions from zinc hydroxide compounds with various chemical histories. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, vol. 52, no. 12, pp. 1925–1931.
19. Qu X., Jia D. Synthesis of octahedral ZnO mesoscale superstructures via thermal decomposing octahedral zinc hydroxide precursors. *J. of Crystal Growth*, 2009, vol. 311, pp. 1223–1228.

Поступила в редакцию 10 сентября 2013 г.