

УДК 661.872.9

**ОБ ИНИЦИИРУЮЩЕМ ВЛИЯНИИ  
НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ  
НА КИНЕТИКУ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$**

Д.Г. Клещев (1), В.В. Крымский (1), В.И. Лопушан (2)  
e-mail: dgk@susu.ac.ru; kvv@susu.ac.ru

(1) Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

(2) Челябинская государственная медицинская академия, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 22 декабря 2005 г.

**Введение**

Мелкодисперсные кристаллические системы (МДС) с размером частиц от нескольких единиц до сотен нанометров по сравнению с аналогичными монокристаллическими объектами обладают специфическими, а в ряде случаев, уникальными физико–химическими свойствами [1–4]. Оптимальные свойства МДС достигаются при определенном сочетании их химического, фазового и гранулометрического, включая морфологию индивидуальных кристаллов, составов, причем, чем уже функция распределения кристаллов по размеру, тем более высокими качественными показателями обладают МДС. В связи с бурным развитием науки и техники в последние десятилетия неуклонно расширяется потребность в МДС. Поэтому разработка новых высокоэффективных экологически чистых технологий их синтеза является одной из актуальных проблем современной науки, в частности, физики и химии.

Типичными представителями таких систем являются мелкодисперсные оксиды *p*- и *3d*- металлов, которые широко используются в качестве неорганических пигментов, катализаторов химических реакций, магнитных порошков, полировальных и ионообменных материалов, компонентов для получения пластмасс, керамики и др. В зависимости от механизма и типа протекающих физико–химических реакций можно выделить следующие группы методов синтеза оксидных МДС:

- а) термического разложения солей или гидратированных оксидов *p*- и *3d*- металлов;
- б) окисления металлических или восстановления оксидных порошкообразных объектов;
- в) твердофазного взаимодействия в системе порошкообразных оксидов;
- г) конденсации из газовой фазы;
- д) кристаллизации из растворов, в том числе, осложненном протеканием химических реакций, например, окисления;
- е) основанные на различного рода превращениях неравновесных гидратированных оксидов металлов при термообработке в растворах: кристаллизация рентгеноаморфных фаз, фазовые (ФП) или химические (ХП) превращения.

Каждый из этих методов имеет присущие ему ограничения в фазовом, химическом и дисперсном составе формирующихся продуктов, которые детально проанализированы в [2]. В частности, из–за активации при высоких температурах процессов коалесценции и спекания твердофазные методы не позволяют получать нанокристаллические объекты. Напротив, при

конденсации труднорастворимых оксидов из газовой фазы или растворов образуются нанокристаллические продукты, склонные к коагуляции с образованием плотных агрегатов из-за высокой дефектности их кристаллической структуры.

Показано [2, 5—7], что близкие к монодисперсным, не склонные к коагуляции оксидные МДС формируются при ФП или ХП неравновесных гидратированных оксидов металлов в процессе их термообработки в растворах, в том числе, в гидротермальных условиях. При этом средний размер кристаллов МДС можно варьировать в широком диапазоне (от десятков до тысяч нанометров) путем изменения параметров термообработки, фазового и дисперсного состава неравновесных соединений.

Отметим, что с заметной скоростью превращения неравновесных МДС протекают при относительно высоких температурах и давлениях, что требует разработки автоклавов специальной конструкции и препятствует широкому внедрению новых технологий. Известно [3, 8], что физические методы воздействия инициируют протекание в МДС процессов, приводящих к понижению ее свободной энергии. К таким методам, в частности, относится воздействие на МДС наносекундных электромагнитных импульсов (НЭМИ), которые влияют на протекание различных процессов в водных растворах и расплавах металлов [9—11]. Целью данной работы является выявление влияния НЭМИ на кинетику ХП гиббсита ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) в бемит ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ), которое согласно [12, 13] в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  протекает при температурах термообработки выше 170 °С.

### Методика эксперимента

В качестве исходного образца гиббсита использовали фракцию минус 40 мкм технического гидроксида алюминия, который, по данным химического анализа, содержал (масс. %):  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 64,2 \pm 0,5$ ;  $\text{H}_2\text{O} - 35,5 \pm 0,5$ ;  $\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M}^+ - \text{K}^+, \text{Na}^+$ ) —  $0,4 \pm 0,1$ . Образец предварительно тщательно отмывали от примесей сначала 0,1 N раствором серной кислоты, а затем дистиллированной водой, высушивали при 110 °С до постоянной массы и измельчали в агатовой ступке. По данным РФА, отмывтый образец был однофазным —  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , а его состав  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,12\text{H}_2\text{O}$  — близок к стехиометрическому. Фазово-чистый образец бемита (состав  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,05\text{H}_2\text{O}$ ) был получен термообработкой гиббсита в парах воды при 300 °С при  $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx 6$  МПа.

Для исследования кинетики ХП  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$  образец гиббсита репульпировали в дистиллированной воде при массовом соотношении  $T: \text{Ж} = 1 : 5$ . В первой серии опытов суспензию в количестве  $2,4 \pm 0,1$  мл загружали в автоклавы с рабочим объемом 3,0 см<sup>3</sup>, изготовленные из нержавеющей стали, и герметизировали. Для максимального исключения влияния кинетики нагрева и температурного градиента в печи на ХП гидротермальную обработку суспензий проводили в двух муфельных печах. Вторую печь с широкой изотермической зоной (линейные размеры —  $150 \times 150$  мм<sup>2</sup>; разность температур на границах зоны — не более 0,5 °С) нагревали до заданной температуры  $T$  и термостатировали (точность поддержания температуры —  $\pm 0,3$  °С), а первую — до температуры  $T_1 = T + \Delta T$ , где  $\Delta T \approx 150$  °С. Кассету из 12 автоклавов с термопарами, вставленными в просверленные отверстия в верхних крышках крайних двух автоклавов, сначала помещали в первую печь, в которой их за время  $\tau_1$ , не превышающее 15 мин, нагревали до температуры  $T$ , а затем — во вторую печь. С момента достижения автоклавами температуры  $T$  начинали отсчет времени  $\tau$  термообработки. Температуру  $T$  варьировали от 175 до 243 °С, длительность  $\tau$  — от 0,1 до 30 ч. По окончании термообработки автоклавы вынимали из печи, быстро охлаждали под струей воды и разгерметизировали.

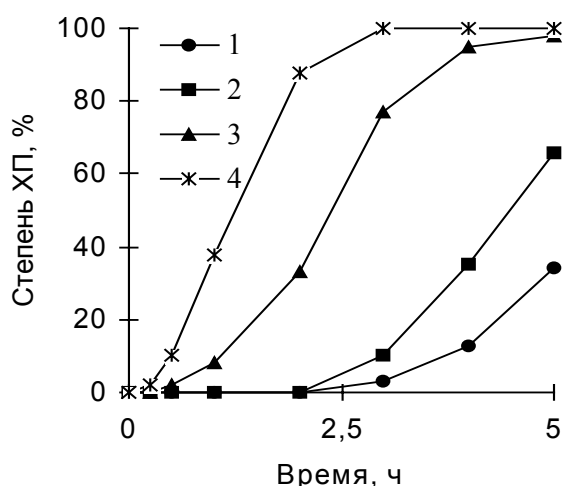
Для изучения влияния НЭМИ на кинетику ХП был изготовлен автоклав в виде коаксиального резонатора объемом 10 см<sup>3</sup>. Одним из электродов служил корпус автоклава. Вторым электродом выполнен в виде стержня и изолирован от корпуса фторопластовой прокладкой. К электродам подключали генератор НЭМИ со следующими параметрами: длительность импульса 0,5 нс; амплитуда импульсов 8 кВ; частота повторения импульсов 1000 Гц. Во второй серии опытов в автоклав загружали 8 мл суспензии  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , его герметизировали, нагревали в первой печи до температуры  $200 \pm 3$  °С, помещали в первую печь, термостатированную при 200 °С, и включали генератор импульсов. Термообработку вели в течении 0,5 ч. Была проведена серия из трех параллельных опытов.

Фазовый состав образцов контролировали методом порошковой дифрактометрии (рентгеновский аппарат ДРОН—3, фильтрованное  $\text{Cu}_{K\alpha}$ —излучение). Идентификацию фазового состава исходного и подвергнутых термообработке образцов проводили путем сопоставления экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  и относительных интенсивностей  $I_{hkl}$  дифракционных максимумов с табличными данными [14]. Для обнаружения следовых количеств бемита в подвергнутых термообработке образцах проводили сканирование рефлекса (020) бемита по точкам (время счета — 40 с; шаг сканирования по  $2\theta$  — 0.1 град. на крыльях и 0,02 град в центральной части дифракционного максимума). Степень химического превращения гиббсита в бемит рассчитывали из данных РФА по стандартной методике [15]. В качестве аналитических использовали рефлексы (002)  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  и (020)  $\gamma\text{-AlOOH}$ . Химический состав объектов контролировали методами объемного химического анализа и термогравиметрии (дериватограф Paulik–Erdey).

## Результаты и обсуждение

Для выявления эффекта влияния НЭМИ на кинетику химического превращения гиббсита в бемит и определения условий проведения эксперимента в первой серии опытов была изучена кинетика данного ХП в отсутствии внешних воздействий.

Рентгенограммы всех исследованных образцов в зависимости от температуры  $T$  и продолжительности  $\tau$  термообработки содержат



Кинетика ХП  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  при 175 (1), 203 (2), 227 (3) и 243 °C (4)

только рефлексы гиббсита, или бемита, или смеси вышеуказанных фаз. При  $T = \text{const}$  с ростом  $\tau$ , либо при  $\tau = \text{const}$  и увеличении  $T$ , проявляется тенденция к уменьшению относительных интенсивностей рефлексов  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  и, напротив, возрастание интенсивности рефлексов фазы  $\gamma\text{-AlOOH}$ , что свидетельствует о протекании химического превращения гиббсита в бемит.

Кинетические кривые этого ХП имеют сигмоидный вид (см. рис.) с ярко выраженным латентным периодом. С увеличением температуры наблюдалось сокращение длительности латентного периода, а при  $\tau = \text{const}$ , — возрастание полноты  $\alpha$  ХП, что свидетельствует об его активационном характере.

Математическую обработку экспериментальных данных проводили согласно рекомендациям [16, 17] с учетом наиболее распространенных моделей реакций. Для этого на первом этапе зависимости  $\alpha = \alpha(T, \tau)$  ( $T = \text{const}$ ) в интервале значений  $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$  линеаризовали в координатах  $g(\alpha) - \tau$  ( $g$  — интегральная функция кинетического уравнения, аналитический вид которой зависит от механизма реакции), для каждой из моделей рассчитывали выборочные статистики Фишера  $F_{1,k-2}$ , по значению которых судили о возможности реализации данного механизма ХП. Установлено, что во всем исследованном температурном интервале наибольшие значения  $F_{1,k-2}$  достигаются для модели Аврами — Ерофеева — Колмагорова (А–Е–К), лимитирующими стадиями которой выступают процессы зародышеобразования и (или) роста кристаллов равновесной фазы.

На втором этапе математической обработки в модель А–Е–К была введена поправка, учитывающая возможную погрешность начала отсчета времени  $\tau_0$ . Из линеаризованных по скорректированной модели кинетических кривых для каждой из температур определены значения константы скорости  $k$  ХП гиббсита в бемит и параметра реакции  $n$ . Из зависимостей  $k = k(T)$  была определена кажущаяся энергия активации  $E$  химического превращения ( $E = 154 \pm 6$  кДж/моль), которая о своей

величине согласуется с суммарным изменением энтальпии ( $148,49 \pm 2,20$  кДж/моль) при ХП  $\gamma\text{-Al(OH)}_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$  [18]

С учетом полученных данных по кинетике ХП (см., рисунок) были выбраны следующие режимы термообработки  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ :  $T \approx 200$  °С;  $\tau = 0,5$  ч. Для исключения артефакта, связанного с изменением объема и конструкции автоклава, сначала была проведена серия из трех контрольных опытов с выключенным генератором. Сканирование по точкам образцов, подвергнутых термообработке, в области углов дифракции рефлексов бемита на обнаружение его следовых количеств дали отрицательный результат: все три образца были однофазными —  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ .

На рентгенограммах всех трех образцов, полученных при тех же режимах термообработки с включенным генератором НЭМИ, наряду с рефлексами гиббсита присутствуют отчетливые дифракционные максимумы бемита. Степень превращения  $\alpha$  гиббсита в бемит, определенная из данных количественного РФА, в них составила: 29; 20 и 36 % масс.<sup>1</sup> Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод об иницирующем влиянии НЭМИ на ХП  $\gamma\text{-Al(OH)}_3 \rightarrow \gamma\text{-AlOOH}$ .

Обратимся к анализу возможных причин данного явления. Как показано в работах [2, 5—8], фазовые и химические превращения неравновесных гидратированных оксидов  $\rho$ - и  $3d$ -элементов при термообработке в растворах осуществляются по механизму «растворение — осаждение» (РОМ), путем растворения кристаллов неравновесной фазы, образования зародышей

и роста (через раствор) кристаллов равновесной фазы. При относительно низких температурах термообработки лимитирующей стадией этих превращений выступает процесс растворения кристаллов неравновесной фазы, связанный с разрывом высокоэнергетичных связей между кристаллообразующими комплексами поверхностного слоя кристаллов. При воздействии НЭМИ с высокой напряженностью электрического поля (до  $10^9$  В/м) происходит деформация валентных орбиталей кристаллообразующих комплексов, что ведет к снижению энергии разрыва связей. Проявлением этого является ускорение процесса фазовых и химических превращений неравновесных фаз, снижение температуры макроскопического проявления превращений.

## Заключение

Установлено иницирующее влияние наносекундных электромагнитных импульсов на кинетику химического превращения гиббсита в бемит.

## Список литературы

1. Петров Ю.И. Кластеры и малые металлические частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
2. Клещев Д.Г., Шейнкман А.И., Плетнев Р.Н. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 248 с.
3. Бучаченко А.И. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы // Успехи химии, 1999. Т. 68, № 2. С. 99—117.
4. Тананаев И.А., Федоров В.Б., Морохов И.Д., Малюкова Л.В. Основы физикохимии веществ в метастабильном состоянии и перспективы их использования // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1984. Т. 20, № 6. С. 1026—1033.
5. Клещев Д.Г. Получение нанокристаллических оксидов Ti, Mn, Co, Fe и Zn в водных растворах при термообработке // Неорган. материалы, 2005. Т. 41, № 1. С. 46—53.
6. Толчев А.В., Багаутдинова Р.Р., Клещев Д.Г. Кристаллохимический аспект фазообразования в системе  $\gamma\text{-FeOOH-H}_2\text{O-NaOH}$  // Журн. прикл. химии, 2001. Т. 74, № 1. С. 389—394.
7. Агафонов Г.И., Клещев Д.Г., Толчев А.В. и др. Универсальная гидротермальная технология синтеза железистоокисных пигментов // Лакокрасочные материалы и их применение, 1999. № 7—8. С. 41—46.
8. Бажал И.Г., Куриленко О.Д. Переконденсация в дисперсных системах. Киев: Наукова думка, 1975. 287 с.

<sup>1</sup> По нашему мнению разброс в значениях  $\alpha_i$  ( $i = 1 \div 3$ ) обусловлен различием в кинетике нагрева автоклава до заданной температуры, изменяющейся от опыта к опыту. Влияние кинетики нагрева можно в значительной степени уменьшить при одновременном нагреве кассеты из нескольких автоклавов в изотермической зоне печи, как это делалось в первой серии опытов.

9. Взаимопревращения химических элементов / В.Ф. Балакирев, В.В. Крымский, Б.В. Болотов и др.; Под ред. В.Ф. Балакирева. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 96 с.
10. Наносекундные импульсы и их применение / В.С. Белкин, В.А. Бухарин, В.К. Дубровин и др.; Под ред. В.В. Крымского. Челябинск: «Татьяна Лурье», 2001. 119 с.
11. Крымский В.В., Балакирев В.Ф. Воздействие наносекундных электромагнитных импульсов на свойства веществ // Доклады РАН, 2002. Т. 385, № 6. С. 786—787.
12. Ervin G., Osborn E.P.  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  system // J. Geol., 1951. Vol. 59, № 2. P. 381—394.
13. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц и др. Т. 1. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 623 с.
14. Powder Diffraction File: Search Manual Fink Method Inorganic. Swarthmore, 1978.
15. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.–Л.: ГИТТЛ, 1952. 588 с.
16. Koga N, Haruhiko Tanaka A physico–geometric approach to the kinetics of solid–state reactions as exemplified by the thermal dehydration and decomposition of inorganic solids // Thermochemica Acta, 2002. Vol. 388, № 1. P. 41—61.
17. Koga N., Takemoto S., Okado S., Tanaka H. A kinetic study the thermal decomposition of iron(III) oxides. Part I.  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  in banded iron formations // Thermochemica Acta, 1995. Vol. 254, № 2. P. 193—207.
18. Wenming Z., Nianya C., Qiyuan C. Thermodynamics of thermal decomposition of aluminium hydroxide // Trans. Nonferrous Metals Soc. China, 1997. Vol. 7, № 3. P. 132—139.