

На правах рукописи

**ВАНЕЦЕВ АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ**

**МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ  
МЕТАЛЛООКСИДОВ ИЗ СОЛЕВЫХ ПРЕКУРСОРОВ**

**02.00.01 - неорганическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

**Москва - 2004 г.**

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук

**Научный руководитель:** академик РАН, профессор  
Третьяков Юрий Дмитриевич

**Научный консультант:** член-корреспондент РАН, профессор  
Олейников Николай Николаевич

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Первое Владислав Серафимович  
доктор химических наук  
Каргин Юрий Федорович

**Ведущая организация:** Московская Государственная Академия  
Тонкой Химической Технологии  
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится **20 февраля 2004 г. в 16 часов 10 минут** на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, Химический факультет, ауд. 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 20 января 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Е.А. Еремина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одной из важнейших задач современной неорганической химии является разработка новых методов синтеза веществ и материалов, позволяющих не только обеспечить химическую однородность, но и снизить энергозатраты и сократить продолжительность получения конечных многокомпонентных продуктов. Значительные успехи в создании материалов, характеризующихся высокой химической однородностью, были достигнуты при использовании и развитии таких методов, как криохимический синтез, распылительная сушка, гидротермальный синтез и RESS-технология, а также механохимическая и ультразвуковая активация реагентов.

В последнее время для увеличения скорости процессов, протекающих в гетерофазных системах, все чаще используется микроволновая обработка. Ее применение позволяет реализовать такие важные физико-химические процессы как дегидратация, разложение солевых и гидроксидных прекурсоров, синтез и спекание многокомпонентных соединений. При этом удается добиться существенного снижения временных и энергетических затрат по сравнению с традиционными способами проведения этих процессов. Более того, в ряде случаев использование микроволнового воздействия позволяет осуществить синтез однофазных соединений, которые не удается получить при использовании обычных методов нагревания [1,2].

За последние десять лет количество публикаций, посвященных использованию микроволновой обработки в различных областях химии, возросло в несколько раз. Тем не менее, физико-химическую природу процессов, сопровождающих микроволновую обработку химических соединений, систематически не изучали. Кроме того, до сих пор четко не сформулированы критерии оценки эффективности использования микроволновой обработки для различных химических процессов.

Цель настоящей работы заключалась в разработке, новых подходов к синтезу простых и сложных металлооксидов из солевых прекурсоров с использованием микроволновой обработки

Для достижения указанной цели в работе были решены следующие основные задачи:

- выявить взаимосвязь между химическим составом исходных веществ и эффективностью их взаимодействия с микроволновым излучением,
- установить закономерности влияния условий микроволновой обработки солевых прекурсоров на состав, морфологию и физико-химические свойства образующихся оксидных порошков,
- разработать систематический подход к синтезу различных классов простых и сложных оксидных соединений микроволновой обработкой солевых смесей.

Научная новизна работы состоит в следующих положениях, которые выносятся на защиту:

1. Показано, что микроволновое излучение интенсивно поглощается только кристаллогидратами солей металлов. Этот эффект может быть объяснен тем, что молекулы воды обладают значительным дипольным моментом и, вследствие своей электронейтральности, жестко не закреплены в кристаллической структуре и способны к переориентации и вращению под действием микроволнового излучения.

2. Установлено, что разложение кристаллогидратов в микроволновом поле с образованием оксидной фазы происходит только в том случае, если формирование оксида начинается до удаления лигандов из всей

БИБЛИОТЕКА

С.Петербург

09 2004 г.

83

содержащейся в ней воды. Из исследованных в настоящей работе кристаллогидратов сульфатов 3с1-металлов и нитратов ЩЭ, ЩЗЭ, 3d-металлов и лантанидов данному требованию удовлетворяют только кристаллогидраты нитратов 3d-металлов.

3. Показано, что основные особенности эволюции микроструктуры оксидных соединений, определяются образованием при микроволновой обработке, характеризующейся однородным распределением подводимой энергии, большого числа зародышей синтезируемой фазы. Это приводит к существенной интенсификации процессов рекристаллизации и припекания первичных кристаллитов оксидного порошка.

4. Установлено, что при разложении солевых смесей в условиях микроволновой обработки происходит активное взаимодействие образующихся высокодисперсных частиц оксидных фаз друг с другом, что приводит к существенному увеличению скорости твердофазных процессов и заметному снижению температуры синтеза.

#### Практическая значимость работы.

1. На основании анализа литературы и полученных экспериментальных данных установлены критерии выбора оптимальных исходных соединений для синтеза однофазных простых и сложных оксидов с использованием микроволновой обработки.

2. Разработан новый метод синтеза ферритов, манганитов, кобальтитов и купратов сложного состава микроволновой обработкой солевых смесей, позволяющий существенно снизить временные и энергетические затраты при получении конечных многокомпонентных продуктов.

#### Апробация работы.

Результаты работы доложены на Четвертом международном семинаре "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении" (Астрахань, 2002 г.), Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2003" (Москва, 2003 г.), VIII Всероссийском совещании по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 2003 г.), IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2003 г.) а также на ежегодных научных конференциях ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН 2002 и 2003 гг.

#### Публикации.

Материалы диссертационной работы опубликованы в 7 работах, в том числе в четырех статьях в реферируемых научных журналах и трех тезисах докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Работа выполнена в лаборатории химической синергетики ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН при финансовой поддержке Комплексной Программы РАН «Новые принципы и методы создания и направленного синтеза веществ с заданными свойствами» и проекта РФФИ № 02-03-33263.

Автор глубоко признателен В.К. Иванову, ВА Кецко и А.Е. Баранчикову (ИОНХ РАН), Б.Р. Чурагулову, И.В. Морозову, С.О. Климонскому, Ю.Т. Метлину (Химический факультет МГУ), А.В. Кнотько, Д.А. Зайцеву (ФНМ МГУ) за помощь в проведении ряда экспериментов и обсуждении результатов.

### Объем и структура работы.

Диссертационная работа изложена на **142** страницах машинописного текста, иллюстрирована 65 рисунками и 23 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 131 ссылку. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Введение**

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи работы. Сформулирована научная новизна и практическая значимость работы.

### **2. Литературный обзор**

Литературный обзор содержит три раздела. Первый раздел посвящен описанию физических основ взаимодействия микроволнового поля с веществом. Обсуждены механизмы поглощения микроволнового излучения, указаны физические свойства веществ, определяющие эффективность их взаимодействия с микроволновым полем, а также рассмотрено устройство аппаратов для микроволновой обработки веществ и материалов. Второй раздел литературного обзора состоит из двух частей. В первой из них проведен анализ публикаций, рассматривающих возможность использования микроволновой обработки в неорганическом синтезе. Вторая часть посвящена литературным данным о применении микроволнового воздействия для спекания порошков неорганических соединений. Особое внимание уделено работам, анализирующим взаимосвязь экспериментальных данных с теоретическими представлениями о механизмах взаимодействия микроволнового поля с веществом. В заключительной, третьей части обзора проводится обобщение литературных данных, что позволяет определить основные достоинства и недостатки метода микроволновой обработки, а также сформулировать критерии выбора систем, в которых микроволновое воздействие может быть использовано наиболее эффективно.

### **3. Экспериментальная часть**

#### **3.1. Методы синтеза образцов**

##### **3.1.1. Микроволновая обработка индивидуальных солей и гидроксидов**

Эксперименты по микроволновой обработке проводили в печи Samsung M1712R (мощность 650 Вт, частота излучения 2,45 ГГц). Индивидуальные соединения, подвергавшиеся микроволновой обработке, перечислены в табл. 1. Вещества взвешивали с точностью до 0.001 г на электронных аналитических весах AND. Навески веществ (5 г) помещали в алунодовые тигли и в течение 15 минут подвергали микроволновой обработке.

Для исследования влияния продолжительности микроволновой обработки на реальную структуру индивидуальных оксидов навески (5 г)  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в алунодовых тиглях помещали в микроволновую печь на 5, 10 и 15 минут. Контрольные эксперименты по термическому разложению солей проводили в муфельной печи при температуре, реализуемой при микроволновом разложении соответствующих нитратов металлов. Продолжительность выдержки в печи также составляла 5, 10 и 15 минут.

Таблица 1.

Индивидуальные соединения, подвергавшиеся микроволновой обработке.

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Карбонаты  | $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (х.ч.), $\text{CaCO}_3$ (х.ч.), $\text{SrCO}_3$ (х.ч.), $\text{BaCO}_3$ (х.ч.)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Нитраты    | $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (ч.д.а.), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (х.ч.), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) |
| Сульфаты   | $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Гидроксиды | $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , синтезированный из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.)<br>$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , синтезированный из $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.)<br>$\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , синтезированный из $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.)                                                                                                                                                                                                                                                      |

### 3.1.2. Синтез многокомпонентных оксидных соединений микроволновой обработкой солевых и оксидно-солевых смесей

.. В качестве прекурсоров использовали:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (х.ч.),  $\text{ZnO}$  (х.ч.),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.9\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8.7\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.8\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6.3\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (ч.д.а.),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (ч.д.а.),  $\text{BaCO}_3$  (х.ч.),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6.0\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6.2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6.1\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.). Точное содержание воды в кристаллогидратах определяли методом термогравиметрического анализа.

Исходные реагенты смешивали в стехиометрических количествах и перетирали в агатовой ступке в течение 5 минут. Затем смеси помещали в алундовые тигли и подвергали микроволновой обработке в течение 15 минут. Синтезированные таким образом оксидные фазы перечислены в табл. 2.

Таблица 2.

Многокомпонентные оксидные соединения, синтезированные микроволновой обработкой оксидно-солевых смесей

| Фаза      | Состав                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ферриты   | $\text{LiFeO}_2$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|           | $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,<br>$\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_{4+z}$ , $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,<br>$\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ |
|           | $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|           | $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , $\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Манганиты | $\text{SrCoO}_{3-z}$ , $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ , $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Купраты   | $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-z}$ , $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |

### 3.1.3. Измерение температуры образцов в ходе микроволновой обработки

Измерения температуры, достигаемой в процессе микроволновой обработки, проводили двумя методами: поднесением к образцу платиновой термопары непосредственно после завершения микроволновой обработки в соответствии с методикой, описанной в работе [2] (погрешность измерений  $\pm 10^\circ\text{C}$ ), и с использованием инфракрасного технологического пирометра Руго-1 (рабочий диапазон  $500\text{--}1800^\circ\text{C}$ , погрешность измерения  $\pm 2^\circ\text{C}$ ), измеряющего температуру поверхности образца по соотношению интенсивностей излучения на двух длинах волн. Типичный график зависимости температуры образца от продолжительности микроволновой обработки приведен на рис. 1.

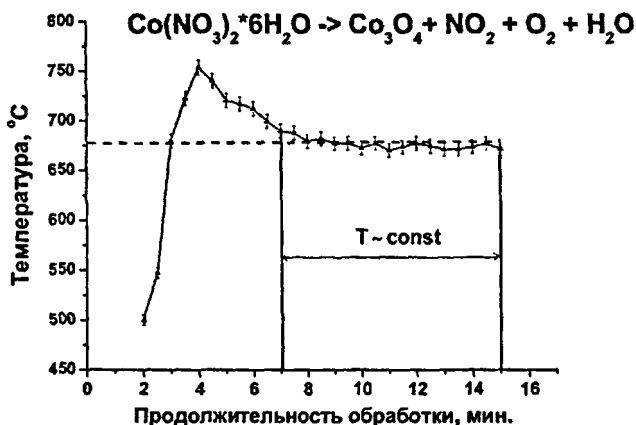


Рис. 1. Типичная зависимость температуры образца от продолжительности микроволновой обработки ( $T=\text{const}$  - температура, выбираемая для проведения контрольных экспериментов).

Калибровку пирометра проводили с использованием трубчатой печи электросопротивления, в которую помещали алундовый тигель с оксидным порошком и нагревали до известной температуры. В результате проведения калибровки было установлено, что разность между реальной температурой образца и температурой по показаниям пирометра в температурном интервале  $500\text{--}1200^\circ\text{C}$  не превышает значение, указанное в сертификате пирометра ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ).

### 3.2. Методы анализа образцов

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, скорость вращения гониометра  $1\text{--}2$  град/мин). Дифракционные максимумы идентифицировали с использованием банка данных JSPDS. Параметры тонкой кристаллической структуры определяли рентгенографическим методом (РГА) (шаг  $0.01$  град, экспозиция  $5$  с). Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) осуществляли по формуле Селякова-Шерера:

$$D_{\text{окр}} = \lambda_{\text{Cu}} / (\beta_{\text{hkl}} \cos \theta). \quad (1)$$

Термогравиметрический анализ исходных солей проводили на воздухе с использованием термоанализатора Differential Thermo-Gravimetric Analyzer TGD 7000 фирмы ULVAC Sinku-Riko. Навески образцов массой  $0.02\text{--}0.06$  г помещали в

платиновые тигли и нагревали в политермическом режиме (скорость нагревания составляла 5 град/мин, максимальная температура - 1000°C).

Изучение микроструктуры образцов проводили на электронном микроскопе JEM 2000 FXII в режиме сканирования (ускоряющее напряжение 200 кВ). При съемке использовали увеличения от  $\times 1.000$  до  $\times 100.000$ . На основе данных РЭМ определяли основные количественные параметры распределения частиц по размерам, а именно средний размер  $\bar{D}$  (или  $\ln \bar{D}$  в случае логарифмически нормальных распределений) и его среднеквадратичное отклонение  $\sigma_D$  (или  $\sigma_{\ln D}$ , соответственно).

Определение температуры плавления нитратов проводили с использованием микроскопа МБС-10, оснащенного нагревательным столиком Wid Leftz 1200. Образцы изучали при увеличении  $\times(50-100)$  и скорости нагревания 3-5 град/мин.

Измерение зависимости магнитной восприимчивости производили на установке APD-Cryogenics в диапазоне 14-300 К во внешнем магнитном поле с амплитудой 1 эрстед, с использованием индуктивной схемы, состоящей из возбуждающей и приемной катушки.

Каталитическую активность синтезированных порошков исследовали в реакции конверсии метанола в проточной системе, функционирующей в режиме дифференциального реактора. Анализ продуктов реакции проводили с использованием хроматографа "М-3700" с набивной колонкой (длина - 3 м) и пламенно-ионизационным детектором.

#### **4. Основные результаты и их обсуждение**

##### **4.1 . Микроволновой синтез простых оксидов**

##### **4.1.1. Механизм поглощения микроволнового излучения солями**

На первом этапе выполнения работы был определен круг исходных соединений, которые обладают хорошей поглощающей способностью и, соответственно, могут быть использованы в качестве исходных для синтеза оксидных фаз. Для этого была проведена серия экспериментов по микроволновой обработке ряда солей металлов, наиболее часто используемых для синтеза оксидных соединений.

Согласно теоретическим представлениям о взаимодействии микроволнового излучения с веществом [1], для эффективного поглощения энергии необходимо наличие в веществе либо диполей, способных переориентироваться и вращаться под микроволновым воздействием, либо свободных носителей зарядов, способных перемещаться при наложении микроволнового поля. Большинство неорганических солей обладает весьма низкой проводимостью (электронной, дырочной или ионной). С другой стороны, молекулы воды, существующие в кристаллической решетке кристаллогидратов, а также некоторые анионы обладают значительным дипольным моментом. Таким образом, в большинстве солевых систем наиболее вероятным механизмом поглощения микроволнового излучения является первый.

Для определения роли воды в процессе взаимодействия солей с микроволновым излучением нами были проведены эксперименты по обработке солей, не содержащих химически связанной воды и гидроксидов, которые, напротив, содержат большое количество слабо связанной адсорбированной воды и прочно удерживаемых в кристаллической структуре гидроксильных групп.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что соединения, не содержащие химически связанной воды (карбонаты, нитраты

ЩЭ и ЩЗЭ), практически не поглощают микроволнового излучения. Внешний вид, масса, фазовый состав, а также температура образцов в ходе эксперимента остаются неизменными.

Противоположная ситуация наблюдается при микроволновой обработке свежееосажденных гидроксидов. Как отмечалось в работе [1], такие вещества эффективно взаимодействуют с микроволновым полем из-за наличия в их структуре молекул воды, а также гидроксильных групп. Микроволновая обработка всех исследованных гидроксидов приводит к образованию соответствующих оксидов.

Таким образом, можно предположить, что именно наличие кристаллогидратной воды является необходимым условием того, что неорганические соли эффективно взаимодействуют с микроволновым излучением при комнатной температуре. Причина этого эффекта по всей видимости заключается в том, что молекулы воды с одной стороны, обладают значительным дипольным моментом, а с другой стороны - из-за своей электронейтральности они жестко не закреплены в кристаллической структуре и способны к переориентации и вращению под действием микроволнового поля.

Для изучения механизма взаимодействия микроволнового излучения с солями металлов, содержащими кристаллизационную воду, была проведена серия экспериментов, в которой была использована микроволновая обработка кристаллогидратов нитратов и сульфатов различных металлов, являющихся широко используемыми исходными соединениями для синтеза простых и сложных оксидных фаз. В зависимости от химической природы катионов исследованные кристаллогидраты можно подразделить на три группы: соли ЩЭ и ЩЗЭ, соли 3d-металлов и соли лантанидов.

В соответствии с полученными экспериментальными данными о взаимодействии веществ с микроволновым излучением, обработанные кристаллогидраты можно разделить на две группы:

**Группа I** - соли, частично или полностью обезвоживающиеся при воздействии микроволнового излучения без протекания процессов гидролиза,

**Группа II** - соли, при микроволновой обработке которых образуются простые оксиды или оксонитраты.

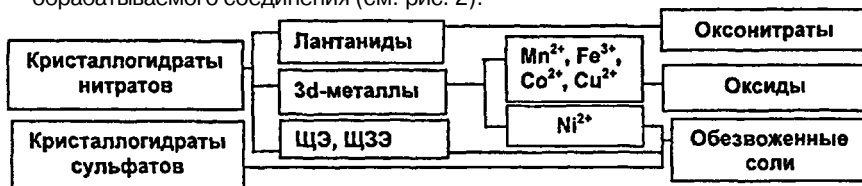
В свою очередь, соли, составляющие **группу I**, можно подразделить на две подгруппы. К **подгруппе 1а** относятся все сульфаты, микроволновая обработка которых приводит к выделению из них воды в паробразном состоянии без плавления образца. К **подгруппе 1б** относятся нитраты ЩЗЭ, РЗЭ, а также нитрат никеля, микроволновая обработка которых приводит к их быстрому плавлению в собственной кристаллизационной воде, а затем к последующему интенсивному кипению образовавшегося раствора (без протекания гидролиза). В обоих рассмотренных случаях после удаления из системы воды взаимодействие образцов с микроволновым излучением прекращается и разложения вещества с образованием оксидного продукта не происходит.

При обработке веществ, относящихся к **группе II**, отщепление воды от кристаллогидратов сопровождается частичным или полным гидролизом. При этом происходит выделение паров  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NO}_2$  и существенно повышается температура образца.

Данную группу веществ также можно разделить на две **подгруппы**, к первой из них **Па** относятся нитраты 3d-металлов, разлагающиеся с образованием простых оксидов, а ко второй **11б** - нитраты лантанидов,

разложение которых под микроволновым воздействием прекращается на стадии образования промежуточных продуктов (оксонитратов).

Таким образом, интенсивность поглощения микроволнового излучения кристаллогидратами солей существенным образом зависит от двух факторов: способности диполей воды в кристаллической структуре соли к переориентации и вращению под действием микроволнового излучения, а также от химической природы катионов и анионов, входящих в состав обрабатываемого соединения (см. рис. 2).



**Рис. 2. Состав продуктов, образующихся при микроволновой обработке кристаллогидратов различных солей.**

С использованием высокотемпературной оптической микроскопии было установлено, что все исследованные нитраты плавятся при температуре, не превышающей 90°C. В жидкой среде диполи значительно подвижнее, чем в твердом теле, и, в связи с этим, образование раствора способствует интенсификации поглощения микроволнового излучения веществом. К этому следует добавить, что дополнительное поглощение микроволнового излучения образующимся раствором происходит за счет возбуждения в последнем ионных токов.

Таким образом, на первом этапе взаимодействия микроволнового излучения с кристаллогидратами солей ключевую роль играют диполи воды, входящие в решетку кристаллогидратов. Тем не менее, остается нерешенным вопрос о том, почему при микроволновой обработке ряда кристаллогидратов сульфатов и нитратов не происходит отщепления всех молекул кристаллизационной воды или гидролиза солей. Известно, что по мере дегидратации кристаллогидратов энергия связи остающихся в кристаллической решетке молекул воды возрастает. Следовательно, можно предположить, что их способность к переориентации и вращению под действием микроволнового излучения значительно снижается. Для проверки выдвинутой гипотезы была проведена серия экспериментов, в которой была использована микроволновая обработка частично дегидратированных кристаллогидратов нитратов **Co(II)** и **Cu(II)** (дегидратирующий агент -  $P_2O_5$ ). Как видно из табл. 3, после частичной дегидратации кристаллогидраты перестают поглощать микроволновое излучение.

Данный эффект свидетельствует о том, что оставшиеся в кристаллической решетке молекулы воды жестко закреплены и неспособны к переориентации и вращению под действием микроволнового излучения.

Таблица 3.

**Микроволновая обработка частично обезвоженных  
кристаллогидратов нитратов**

| <b>Брутто-состав<br/>кристаллогидрата</b>              | <b>Температура, достигаемая в<br/>ходе микроволновой<br/>обработки, °С</b> | <b>Конечный<br/>продукт</b>                            |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ | 670                                                                        | $\text{Co}_3\text{O}_4$                                |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$ | 630                                                                        | $\text{Co}_3\text{O}_4$                                |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ | 650                                                                        | $\text{Co}_3\text{O}_4$                                |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$ | 620                                                                        | $\text{Co}_3\text{O}_4$                                |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ | 580                                                                        | $\text{Co}_3\text{O}_4$                                |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ | 20                                                                         | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$ | 20                                                                         | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$ | 600                                                                        | $\text{CuO}$                                           |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ | 590                                                                        | $\text{CuO}$                                           |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ | 600                                                                        | $\text{CuO}$                                           |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ | 580                                                                        | $\text{CuO}$                                           |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ | 20                                                                         | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ | 20                                                                         | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ |

Необходимо отметить, что способность молекул воды к переориентации в структуре кристаллогидратов существенно зависит от температуры и, следовательно, «пороговое» значение содержания воды, при котором кристаллогидрат прекращает поглощать микроволновое излучение, также является функцией температуры. Можно предположить, что образование в ходе микроволновой обработки частично дегидратированных сульфатов и нитратов солей обусловлено тем, что при температуре, достигнутой в ходе экспериментов оставшаяся кристаллизационная вода не способна к переориентации под воздействием микроволнового излучения. Проведенные исследования позволяют также заключить, что промежуточные продукты микроволнового разложения кристаллогидратов нитратов (оксонитраты), не содержащие химически связанной воды, также не поглощают микроволновое излучение.

Для определения влияния химического состава кристаллогидратов нитратов на механизм их разложения при микроволновом воздействии были проведены эксперименты по обработке кристаллогидратов нитратов никеля, лантана и меди с параллельной регистрацией изменения массы образцов и качественным анализом отходящих газов. Выбор объектов был обусловлен поведением этих нитратов при микроволновом воздействии. Нитрат никеля относится, в соответствии с введенной нами классификации, к **подгруппе 16**, нитрат меди - подгруппе **IIa**, а нитрат неодима - к **подгруппе 116**. При микроволновой обработке кристаллогидрата нитрата никеля происходит дегидратация соли, не сопровождающаяся гидролизом. Рентгенофазовый анализ конечного продукта свидетельствует о том, что им является безводный нитрат никеля. При микроволновой обработке кристаллогидрата нитрата неодима происходит частичный гидролиз соли, о чем свидетельствует выделение паров азотной кислоты. По данным рентгенофазового анализа процесс гидролиза завершается образованием оксонитрата неодима. Микроволновая обработка кристаллогидрата нитрата меди приводит к образованию однофазного оксида меди, при этом в ходе реакции разложения выделяются пары азотной кислоты и  $\text{NO}_2$  (см. табл. 4).

Таблица 4.

Изменение массы образцов кристаллогидратов в зависимости от продолжительности микроволновой обработки

| Продолжительность микроволновой обработки, с          | Температура, °C | Состав отходящих газов                               | Вес образца, % от исходного                |
|-------------------------------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b> |                 |                                                      |                                            |
| 0-8                                                   | 20-90           | –                                                    | 100-98                                     |
| 8-26                                                  | 90-165          | H <sub>2</sub> O                                     | 98-61                                      |
| 26-400                                                | 165-50          | –                                                    | 61<br>(Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |
| <b>Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b> |                 |                                                      |                                            |
| 0-6                                                   | 20-95           | –                                                    | 100                                        |
| 6-10                                                  | 95-125          | H <sub>2</sub> O                                     | 100-95                                     |
| 10-16                                                 | 125-160         | H <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub>                   | 95-58                                      |
| 16-26                                                 | 160-180         | H <sub>2</sub> O                                     | 58-54                                      |
| 26-400                                                | 180-60          | –                                                    | 54-52<br>(NdONO <sub>3</sub> )             |
| <b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b> |                 |                                                      |                                            |
| 0-8                                                   | 20-125          | –                                                    | 100-99                                     |
| 8-16                                                  | 125-140         | H <sub>2</sub> O                                     | 99-86                                      |
| 16-24                                                 | 140-210         | H <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub>                   | 86-56                                      |
| 24-28                                                 | 210-225         | H <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> | 56-43                                      |
| 28-40                                                 | 225-280         | NO <sub>2</sub>                                      | 43-38                                      |
| 40-400                                                | 280-590         | –                                                    | 38-37<br>(CuO)                             |

Необходимо отметить высокую скорость процесса разложения солей при микроволновом воздействии: во всех рассмотренных случаях образование однофазного конечного продукта происходило не более, чем за 40-60 секунд.

Литературные данные [3] о механизме разложения нитратов переходных металлов свидетельствуют, что наблюдаемое в процессе микроволновой обработки кристаллогидрата нитрата меди выделение из раствора газообразного **NO<sub>2</sub>** однозначно указывает на то, что начало процесса формирования оксидной фазы в данном случае предшествует полному удалению воды из обрабатываемого образца. Таким образом, начало процесса формирования оксидной фазы происходит при сравнительно низкой температуре (**~210°C**), когда система еще находится в жидком состоянии и может активно поглощать микроволновое излучение.

Таким образом, можно заключить, что промежуточные продукты разложения нитратов **3d**-элементов (гидроксо- и оксонитраты) неустойчивы и практически сразу же после образования переходят в оксидную фазу. В противоположность поведения большинства нитратов **3d**-элементов, нитраты лантанидов и некоторые нитраты переходных металлов (например, нитрат никеля) образуют устойчивые и не поглощающие микроволновое излучение промежуточные продукты (оксонитраты или безводные нитраты), температура разложения которых (400-600°C) значительно превышает температуру полной дегидратации системы.

## И

Очевидно, что данное заключение справедливо и для кристаллогидратов сульфатов металлов: процесс дегидратации сульфатов завершается при значительно более низкой температуре, чем температура начала формирования оксидной фазы (образованием безводных солей, обладающих весьма высокими температурами разложения ( $>600^{\circ}\text{C}$ )).

С другой стороны, из литературных данных [1] известно, что нагревание слабопоглощающего вещества можно провести, введя в него небольшое количество активной по отношению к микроволновому излучению добавки. Таким образом, для разложения промежуточных продуктов, образующихся при микроволновой обработке кристаллогидратов различных солей, необходимо ввести в реакционную смесь некоторое количество кристаллогидрата нитрата 3d-металла. Для установления количества добавки, которое необходимо ввести в реакционную смесь для того, чтобы процесс разложения завершился образованием чистой оксидной фазы, были проведены эксперименты по микроволновой обработке смесей сульфата и нитрата меди(II) с различным мольным соотношением компонентов. Как видно из табл. 5, добавление даже относительно небольших количеств хорошо поглощающего микроволновое излучение компонента (в данном случае нитрата меди(II)) позволяет довести процесс разложения сульфата меди до образования однофазного оксидного продукта. Это, по-видимому, происходит за счет теплоты, выделяющейся при разложении нитрата меди, дегидратированный сульфат меди либо разлагается, либо разогревается до температуры, при которой уже сам достаточно интенсивно поглощает микроволновое излучение. Результаты проведенных экспериментов позволяют выдвинуть предположение о том, что формирующаяся оксидная фаза в заметной мере поглощает микроволновое излучение при температуре, достигнутой в процессе гидролиза, и именно образование оксидной фазы приводит к тому, что после удаления воды и перехода в твердое состояние образец продолжает поглощать микроволновое излучение.

**Таблица 5.**

**Результаты экспериментов по микроволновой обработке смесей  
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

| Мольное соотношение<br>$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Температура процесса | Конечный состав                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| 0:1 (100% нитрата меди)                                                                                               | 600                  | CuO                                       |
| 1:9                                                                                                                   | 590                  | CuO                                       |
| 3:7                                                                                                                   | 600                  | CuO                                       |
| 1:1                                                                                                                   | 600                  | CuO                                       |
| 7:3                                                                                                                   | 580                  | CuO                                       |
| 8:2                                                                                                                   | 400                  | $\text{CuSO}_4$ , CuO                     |
| 9:1                                                                                                                   | 350                  | $\text{CuSO}_4$ , CuO                     |
| 1:0 (100% сульфата меди)                                                                                              | 110                  | $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ |

Следовательно, для проведения синтеза оксидов разложением солевых прекурсоров при микроволновом воздействии необходимо, чтобы процесс формирования оксидной фазы начинался до того, как из системы будет полностью удалена поглощающая микроволновое излучение вода (см. рис. 3).

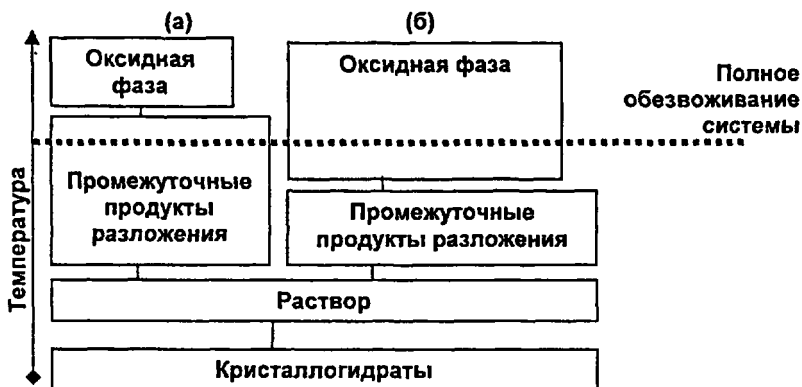


Рис. 3. Схема, рассматривающая возможные соотношения температуры полного обезвоживания системы и температуры начала образования оксидной фазы: (а) микроволновая обработка нитратов ЩЭ, ЩЗЭ, лантанидов и нитрата никеля (образования оксидной фазы не происходит), (б) микроволновая обработка нитратов 3d-металлов (оксидная фаза образуется).

Для проверки выдвинутой гипотезы были проведены эксперименты, использующие микроволновую обработку оксидов, предварительно нагретых до температуры, при которой начинается формирование оксидной фазы в ходе микроволновой обработки кристаллогидратов нитратов соответствующих металлов. Образцы оксидов марганца, железа, кобальта и меди были помещены в муфельную печь, находящуюся при температуре 200°C, выдержаны в течение 30 минут, а затем перенесены в микроволновую печь. Для сравнения микроволновой обработке также подвергались образцы соответствующих оксидов, находящиеся при комнатной температуре. Было установлено, что последние микроволновое излучение не поглощают. Однако оксиды, предварительно нагретые до температуры 200°C активно взаимодействует с ним. Отметим, что эта температура, соответствует температуре начала формирования оксидной фазы при микроволновой обработке кристаллогидратов нитратов (температура начала выделения  $\text{NO}_2$ ). Примечательно, что температура, достигнутая в ходе микроволновой обработки предварительно нагретого оксида, и температура, достигнутая при разложении в микроволновом поле соответствующего нитрата, практически совпадают.

На основании полученных результатов была предложена обобщенная схема взаимодействия кристаллогидратов солей металлов с микроволновым излучением (см. рис. 4).

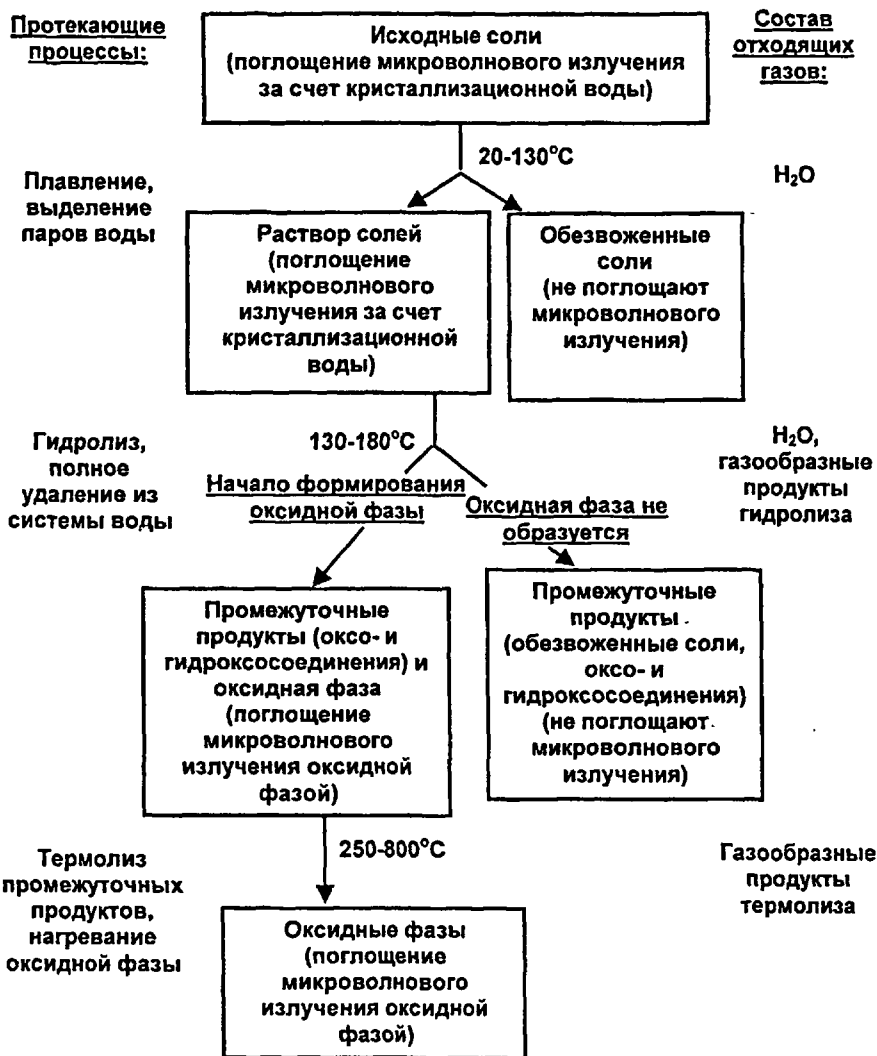


Рис. 4. Схема взаимодействия кристаллогидратов солей металлов с микроволновым излучением.

Таким образом, механизм разложения кристаллогидратов солей металлов при микроволновом воздействии определяют следующие основные факторы:

### **1. Подвижность кристаллизационной воды в кристаллогидратах.**

Показано, что безводные промежуточные продукты разложения и частично обезвоженные кристаллогидраты не взаимодействуют с микроволновым излучением. Полученные результаты позволяют утверждать, что кристаллогидраты солей металлов взаимодействуют с микроволновым излучением только в том случае, если в их структуре присутствуют молекулы воды, способные к переориентации при микроволновом воздействии.

**2. Образование термически устойчивых промежуточных продуктов в ходе дегидратации и гидролиза кристаллогидратов солей.** Прекращение поглощения микроволнового излучения при обработке кристаллогидратов сульфатов, а также кристаллогидратов нитратов щелочных, щелочноземельных металлов, нитрата никеля(II) и нитратов лантанидов на стадии формирования промежуточных продуктов обусловлено тем, что при температурах, достигаемых в ходе экспериментов, образовавшиеся полупродукты с одной стороны термически устойчивы, а с другой стороны - не взаимодействуют с микроволновым излучением. Таким образом, для синтеза оксидных фаз из кристаллогидратов солей при микроволновом воздействии необходимо использовать исходные соединения, которые при термическом разложении не образуют устойчивых промежуточных продуктов, не поглощающих микроволновое излучение.

### **3. Температура начала формирования оксидной фазы.**

Установлено, что после удаления воды только оксидные фазы хорошо поглощают микроволновое излучение. Таким образом, разложение кристаллогидратов в микроволновом поле до оксидного продукта происходит только в том случае, если его образование начинается до удаления из системы всей содержащейся в ней воды. Следовательно для осуществления синтеза оксидных фаз микроволновым разложением кристаллогидратов солей необходимо выбирать термически нестабильные соединения с низкой температурой начала формирования оксидной фазы.

Из исследованных в настоящей работе солей металлов вышеперечисленным требованиям удовлетворяют только кристаллогидраты нитратов 3d-металлов и, в связи с этим, только их микроволновая обработка (мощность воздействия - 650 Вт) приводит к формированию оксидного продукта. Одновременно необходимо отметить, что кристаллогидраты 3d-металлов можно использовать в качестве активных по отношению к микроволновому излучению компонентов при синтезе сложных оксидных соединений.

#### 4.1.2. Влияние микроволновой обработки на микроструктуру индивидуальных оксидов металлов

В данной части работы особое внимание было уделено исследованию, позволяющим охарактеризовать специфические процессы, протекающие при микроволновой обработке веществ и материалов. С этой целью были поставлены эксперименты по синтезу ряда индивидуальных оксидов микроволновым разложением кристаллогидратов соответствующих нитратов с различной продолжительностью микроволновой обработки. Целью данных экспериментов являлось в первую очередь определение влияния продолжительности микроволновой обработки на микроструктуру образующихся оксидных порошков. Параллельно были осуществлены аналогичные контрольные эксперименты по разложению нитратов в муфельной печи электросопротивления. Температуры, достигнутые в ходе микроволнового разложения нитратов указаны в табл. 6. Контрольные эксперименты проводили при той же температуре.

**Таблица 6.**  
**Температура, достигнутая в ходе микроволновой обработки нитратов**

| Нитрат                   | Температура, достигнутая в ходе микроволнового разложения |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 750                                                       |
| $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 680                                                       |
| $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | 590                                                       |

Исследование влияния микроволновой, обработки на процессы образования и роста первичных кристаллитов - областей когерентного рассеяния (ОКР)  $Co_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$  и  $CuO$  проводили с использованием метода РГА. Из рис. 5 видно, что микроволновая обработка в течение 5 мин. приводит к образованию оксидных порошков, характеризующихся в 1.2-1.5 раза меньшими размерами ОКР, чем порошки, полученные термической обработкой в тех же условиях. Данный результат, по-видимому, обусловлен высокой равномерностью подвода теплоты, обеспечиваемой в ходе микроволнового разложения солей и приводящей к одновременному образованию большого числа зародышей оксидной фазы по всему реакционному объему. Данные РГА также показывают, что с увеличением продолжительности выдержки размеры ОКР закономерно растут как в случае микроволновой, так и в случае термической обработки. Следует отметить, что размер первичных кристаллитов, формирующихся при действии микроволнового излучения увеличивается со значительно более высокой скоростью, чем при термической обработке. Данный эффект, по-видимому, связан с высокой интенсивностью диффузионных процессов в условиях микроволновой обработки [4]. В результате, при увеличении продолжительности выдержки от 5 до 15 мин размеры ОКР для образцов микроволновой серии и контрольных образцов становятся приблизительно одинаковыми. Таким образом, можно сделать вывод, что специфическое влияние, оказываемое микроволновым излучением на размеры первичных кристаллитов (ОКР) синтезируемых оксидных порошков, больше всего проявляется на ранних этапах микроволновой обработки и снижается по мере увеличения ее продолжительности.

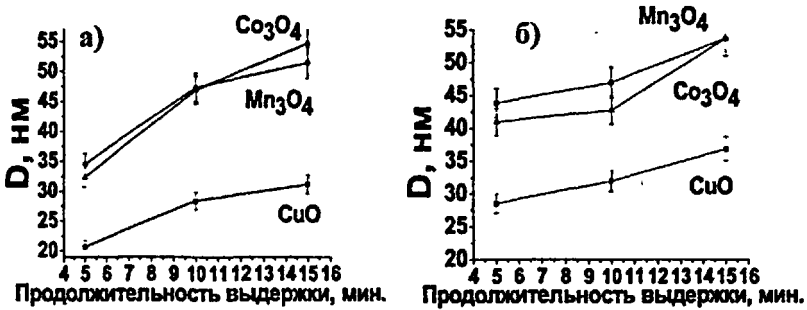


Рис. 5. Зависимости размеров ОКР ( $D$ ) от продолжительности эксперимента для образцов, синтезированных микроволновой (а) и термической (б) обработками.

С использованием данных РЭМ большого увеличения было установлено, что при небольшой продолжительности обработки способ подвода теплоты не оказывает существенного влияния на агрегатную структуру формирующихся оксидных порошков, однако дальнейшая эволюция микроструктуры при микроволновой и термической обработке существенным образом различается. У образцов, полученных с использованием микроволновой обработки, наблюдается укрупнение агрегатов по сравнению с аналогичными образцами, полученными термическим разложением нитратов. Однако гораздо более важным представляется тот факт, что образцы, синтезированные микроволновым разложением нитратов, обладают существенно более плотной агрегатной структурой, свидетельствующей о более высокой скорости процессов рекристаллизации и припекания кристаллитов при микроволновом воздействии. В то же время на микрофотографиях образцов, синтезированных с использованием обычного нагревания, даже после выдержки в течение 15 минут не наблюдается сколько-нибудь существенного роста и уплотнения агрегатов. Данный результат хорошо коррелирует с литературными данными [4], согласно которым под воздействием микроволнового поля происходит интенсификация процессов массопереноса и поверхностного спекания за счет генерации ионных токов на межкристаллитных и межагрегатных границах.

Проведенные эксперименты позволяют сделать вывод о наличии двух основных факторов, определяющих специфическое воздействие микроволнового излучения на формирование микроструктуры оксидных порошков:

1. Равномерность нагревания при микроволновой обработке, обеспечиваемая объемным поглощением энергии в нагреваемом теле, на стадии разложения соли приводит к образованию большего (по сравнению с термической обработкой) числа зародышей оксидной фазы. В связи с этим, формируемые при микроволновом воздействии оксидные порошки характеризуются значительно меньшими размерами ОКР.

2. Интенсификация процессов массопереноса под действием микроволнового поля, при более длительной обработке приводит к существенному увеличению скорости рекристаллизации и заметному припеканию кристаллитов оксидного порошка.

Таким образом, кратковременная (3-5 мин.) микроволновая обработка нитратов металлов может быть применена для получения высокодисперсных оксидных порошков. С другой стороны, увеличение скорости рекристаллизации при микроволновом воздействии приводит к тому, что по мере увеличения продолжительности микроволновой обработки дисперсность порошков уменьшается.

#### **4.2. Микроволновой синтез многокомпонентных оксидов**

Полученные в предыдущем разделе результаты свидетельствуют о целесообразности использования *in situ* микроволновой обработки смесей солей для осуществления твердофазных реакций, поскольку образующиеся после разложения солевых композиций высокодисперсные частицы оксидов, равномерно распределенные по реакционному объему, будут активно взаимодействовать друг с другом. Существенный вклад в диффузионные процессы, протекающие в ходе твердофазной реакции, может внести и специфическое, так называемое, «нетермическое» воздействие микроволнового излучения, связанное с генерацией ионных токов на межкристаллитных и межагрегатных границах, интенсивность которых в высокодисперсных системах возрастает [4]. Следовательно, при микроволновой обработке реакционной смеси можно ожидать не только увеличения скорости, но и снижения температуры твердофазного взаимодействия.

В связи с этим следующим этапом работы стал синтез сложных оксидных соединений разложением солевых смесей при микроволновом воздействии. Помимо чисто синтетических задач в ходе работы также проводили исследования свойств полученных оксидных порошков.

Выбор объектов осуществляли исходя из двух основных положений:

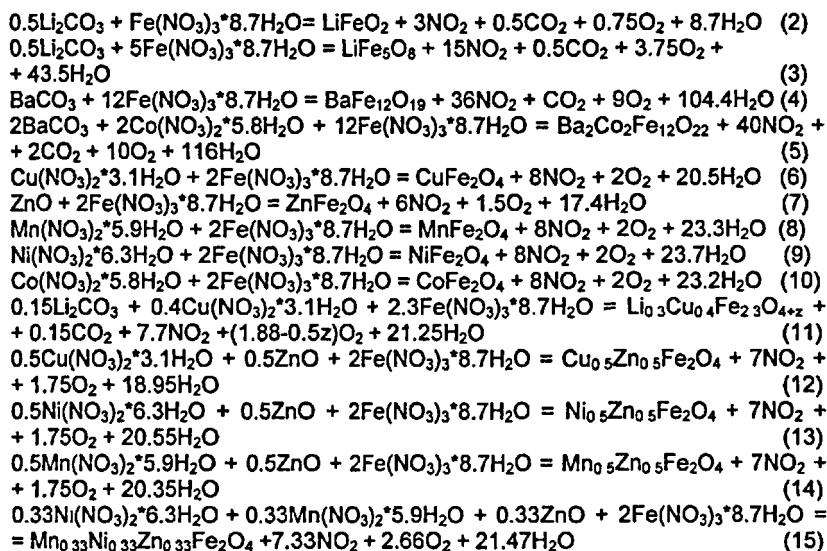
1. На основании анализа проведенных экспериментов удалось четко ограничить круг систем, которые можно синтезировать микроволновым разложением солевых смесей. Поскольку в обрабатываемую солевую смесь должен входить хотя бы один компонент, хорошо поглощающий микроволновое излучение, необходимо, чтобы в составе синтезируемой фазы присутствовал по меньшей мере один 3d-элемент.

2. Оксидные порошки, синтезированные с использованием микроволнового воздействия, должны обладать функциональными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве исходных для создания функциональных материалов.

На основании изложенных критериев были выбраны следующие оксидные фазы сложного состава: а) ферриты различных структурных типов (ортоферриты, ферриты со структурой шпинели, ферриты с гексагональной структурой); б) оксидные соединения со структурой перовскита (манганиты, кобальтиты и купраты).

##### **4.2.1. Микроволновой синтез Ферритов**

При микроволновой обработке солевых смесей для синтеза ферритов (уравнения (2) - (14)) наблюдалось быстрое плавление нитратов в собственной кристаллизационной воде, а затем их кипение. После испарения из расплава воды происходил пиролиз с выделением газообразных продуктов ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) и твердофазные реакции, которые можно выразить суммарными уравнениями:



Температура разогрева реакционной смеси в ходе микроволновой обработки определялась химическим составом смеси реагентов и образующихся ферритных продуктов. Температура, достигаемая в ходе нагревания систем (3-5) составила 560-600°C, систем (6)-(15) - 640-670°C, а смеси (2) - ~740°C. Значительное понижение температуры разогрева смесей при микроволновой обработке систем (3-5) (560-600°C), по-видимому, связано с более слабым поглощением микроволнового излучения ферритами состава **MFe<sub>12</sub>O<sub>29</sub>** и **MFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>** по сравнению с ферритами состава **MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**.

Данные РФА (табл. 7) свидетельствуют о том, что во всех исследованных реакциях продуктами микроволновой обработки являются однофазные ферриты, катионный состав которых отвечает катионному составу исходной смеси.

В контрольных экспериментах для всех систем, кроме (2), степень ферритизации составила от 75 до 90% (см. табл. 7) и полное превращение достигалось лишь после отжига образцов при 750°C в течение нескольких часов с промежуточным перетиранием.

Таблица 7.

Результаты РФА образцов ферритов, синтезированных микроволновым и термическим разложением солевых смесей.

| Исходная смесь                                                                                             | Продукты микроволновой обработки                                             | Продукты термической обработки (при той же температуре)                                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                                       | 100% $\text{LiFeO}_2$                                                        | 100% $\alpha\text{-LiFeO}_2$                                                                    |
| $\text{Li}_2\text{CO}_3 + 10\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                                      | 100% $\text{LiFe}_5\text{O}_8$                                               | 70% $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , 30% смеси оксидов                                               |
| $\text{BaCO}_3 + 12\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                                               | 100% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$                                         | 60% $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , 40% смеси оксидов                                         |
| $2\text{BaCO}_3 + 2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                  | 100% $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$                     | 65% $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ , 35% смеси оксидов                     |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                                     | 100% $\text{CuFe}_2\text{O}_4$                                               | 90% $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , 10% смеси оксидов                                               |
| $\text{ZnO} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                                                   | 100% $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$                                               | 90% $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 10% смеси оксидов                                               |
| $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                                     | 100% $\text{MnFe}_2\text{O}_4$                                               | 65% $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , 35% смеси оксидов                                               |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                                     | 100% $\text{NiFe}_2\text{O}_4$                                               | 80% $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , 20% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$                              |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                                     | 100% $\text{CoFe}_2\text{O}_4$                                               | 75% $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 25% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$                              |
| $0.15\text{Li}_2\text{CO}_3 + 0.4\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2.3\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                   | 100% $\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_{4+z}$           | 80% $\text{Li}_{0.3}\text{Cu}_{0.4}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_{4+z}$ , 20% смеси оксидов           |
| $0.5\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 0.5\text{ZnO} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                  | 100% $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$                   | 75% $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 25% смеси оксидов                   |
| $0.5\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0.5\text{ZnO} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                  | 100% $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$                   | 75% $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 25% смеси оксидов                   |
| $0.5\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 0.5\text{ZnO} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                                  | 100% $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$                   | 70% $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 30% смеси оксидов                   |
| $0.33\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0.33\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 0.33\text{ZnO} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ | 100% $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ | 75% $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , 25% смеси оксидов |

Следует отметить, что обычная термическая обработка системы (3) не позволяет добиться полной ферритизации при температуре 550°C даже при длительных временах отжига, что связано со значительными кинетическими затруднениями, возникающими при образовании фазы  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ .

Микроволновая, равно как и термическая обработка системы (2) приводит к формированию кубической модификации  $\text{LiFeO}_2$ . Этот результат хорошо согласуется с литературными данными, свидетельствующими о том, что процесс образования фазы  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  из карбоната лития и оксида железа с заметной скоростью начинает идти уже при 450°C. Таким образом, в указанных условиях влияние микроволновой обработки нивелируется.

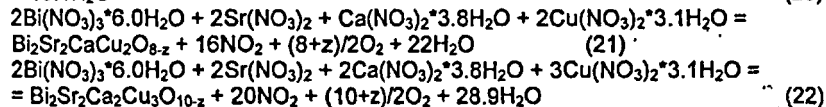
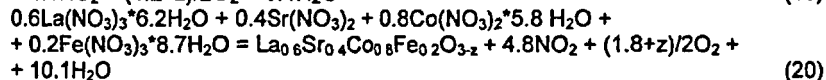
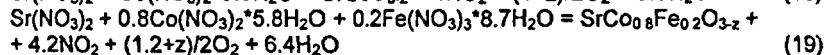
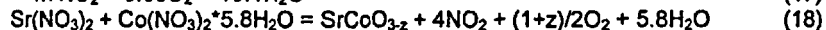
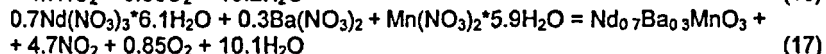
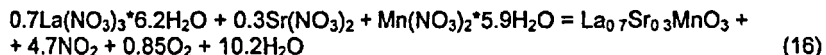
Использование микроволновой обработки во всех случаях, кроме синтеза  $\text{LiFeO}_2$ , позволило значительно ускорить реакцию ферритообразования, а в случае  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  - также существенно снизить температуру реакции. По всей видимости, данный эффект связан с тем, что в отличие от термического нагревания, при котором распределение

теплоты по объему образца существенно неоднородно и реакция преимущественно происходит от внешних границ реакционного объема к центру, при микроволновом воздействии образец нагревается равномерно. В связи с принципиально иным механизмом передачи энергии скорость повышения температуры при микроволновой обработке значительно выше, чем при термической обработке. Это, как и в случае простых оксидов, приводит к одновременному образованию большого числа зародышей синтезируемых оксидных фаз, равномерно распределенных по всему объему образца. Такие зародыши обладают высокой реакционной способностью, а их равномерное распределение в значительной мере снимает диффузионные затруднения в ходе твердофазной реакции. Можно также предположить, что при синтезе фаз состава  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{23}$  и  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  значительную роль играет также обсуждавшийся выше «нетермический» механизм воздействия микроволнового излучения на твердофазные процессы, заключающийся в интенсификации диффузионных процессов при наложении высокочастотного электромагнитного поля.

Таким образом, использование микроволновой обработки для разложения оксидно-солевых смесей является перспективной методикой синтеза ферритов различных структурных типов, поскольку позволяет существенно уменьшить продолжительность синтеза, а в некоторых случаях - снизить температуру начала ферритообразования. Следует особо отметить тот факт, что с использованием микроволнового воздействия удалось за 15 минут синтезировать феррит, содержащий 4 катиона ( $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). Данный результат позволяет утверждать, что в отсутствии диффузионных потоков, создаваемых температурными градиентами, используя микроволновое излучение можно синтезировать твердофазные соединения любой химической сложности.

#### 4.2.2 МИКРОВОЛНОВОЙ синтез перовскитоподобных оксидных Фаз

Микроволновая обработка реакционных смесей (16)-(21) приводит к формированию конечных продуктов, не содержащих примесных фаз. Синтезировать фазу  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  микроволновой обработкой смеси нитратов по реакции (22) не удалось. По данным рентгенофазового анализа в ходе твердофазной реакции в данной системе образуется смесь, состоящая из фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  и купрата кальция.



Температура микроволнового синтеза лантан-стронциевого и неодим-бариевого манганитов составила порядка 800°C. Контрольные образцы,

полученные термической обработкой при той же температуре, содержат большое количество примесных фаз. Добиться полного превращения в контрольных экспериментах удавалось только при повышении температуры синтеза до 1050°C, причем продолжительность синтеза составляла несколько часов.

Из зависимостей магнитной восприимчивости (рис. б) для образцов  $\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ , синтезированных с использованием микроволновой и термической обработки, видно, что первый из них характеризуются значительно большими значениями магнитного отклика. Помимо этого, образцы, синтезированные с использованием микроволновой обработки, имеют несколько большие значения температуры Кюри, которая в случае фазы  $\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  возрастает от 129 до 131 К. Наблюдаемое увеличение температуры Кюри, по-видимому, обусловлено существенным снижением температуры синтеза магнитной фазы.

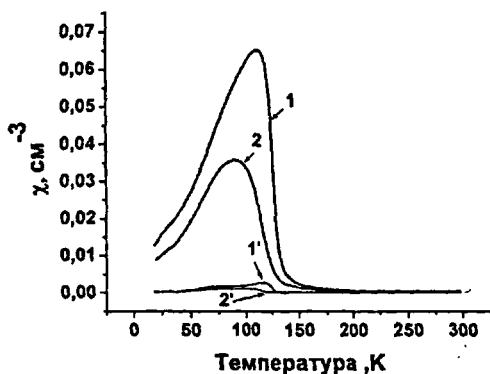


Рис. 6. Зависимость действительной (1, 2) и мнимой (1', 2') частей магнитной восприимчивости образца  $\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_x$ , синтезированного с использованием микроволновой обработки (1, 1') и контрольного образца, синтезированного традиционным керамическим методом при 1050°C в течение 24 часов (2, 2') от температуры.

Образование фазы  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-2}$  при микроволновой обработке смеси нитратов происходит при температуре ~ 900°C. В то же время, чтобы синтезировать чистую фазу традиционным керамическим методом потребовалось проведение многочасовых отжигов при температурах 1100-1200°C с промежуточными перетираниями реакционной смеси.

Исследование каталитической активности синтезированных кобальтитов в модельной реакции конверсии метанола в реакторе проточного типа позволило установить, что образец  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ , синтезированный с использованием микроволновой обработки, по своим свойствам фактически не уступает лучшим образцам, синтезированным по стандартной цитратной методике (см. табл. 8). Кроме того, интересно отметить весьма высокую для перовскитоподобных фаз селективность по отношению к формальдегиду синтезированного в микроволновом поле кобальтита стронция.

Таблица 8.

**Каталитические свойства образцов кобальтитов,  
синтезированных с использованием микроволновой обработки<sup>1)</sup>**

| N<br>п/п        | Образец                                                                                | Общая конверсия<br>MeOH, % | Селективность, % |                   |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------|-------------------|
|                 |                                                                                        |                            | CO <sub>2</sub>  | CH <sub>2</sub> O |
| 1 <sup>1)</sup> | LaCoO <sub>3</sub>                                                                     | 99.48                      | 100              | 0                 |
| 2               | SrCoO <sub>3</sub>                                                                     | 15.94                      | 89.45            | 10.55             |
| 3               | SrCo <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 5.60                       | 100              | 0                 |
| 4               | La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub> | 90.71                      | 100              | 0                 |

<sup>1)</sup> Образец сравнения, синтезированный по **цитратной методике**.

Синтез фазы **Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>** при микроволновом воздействии происходит при температуре около 820°C. Добиться полного превращения в контрольном эксперименте при той же температуре удалось только путем отжига реакционной смеси в течение 10 ч. Причиной образования вторичных фаз в процессе синтеза фазы **Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>** является то, что температура данной реакционной смеси в ходе микроволновой обработки превышала 870°C, то есть процесс протекал вне области термодинамической стабильности фазы **Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>**.

Данные по измерению магнитной восприимчивости образцов **Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>** (рис. 7) свидетельствуют, что использование микроволновой обработки позволяет за существенно более короткие сроки синтезировать продукт, не уступающий по своим функциональным свойствам образцам, синтезированным традиционными методами.



**Рис. 7. Температурная зависимость магнитной восприимчивости образцов **Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>**, синтезированных микроволновым и термическим разложением смеси нитратов.**

Таким образом, использование микроволновой обработки позволяет не только сократить продолжительность синтеза многокомпонентных оксидных продуктов, характеризующихся различной кристаллической структурой, но и в большинстве случаев существенно снизить температуру их синтеза. Значительное снижение температуры образования конечного

продукта свидетельствует в пользу обсуждавшейся выше гипотезы о том, что микроволновая обработка способствует интенсификация диффузии, связанной с возникновением на поверхностях раздела кристаллитов ионных токов («нетермический» механизм воздействия). Показано, что оксидные фазы, синтезированные с использованием микроволновой обработки, не уступают по функциональным свойствам контрольным образцам, полученным термической обработкой.

## 5. Выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование микроволнового воздействия на солевые системы. Показано, что интенсивное поглощение микроволнового излучения солевыми системами происходит только при обработке кристаллогидратов. Данный эффект связан с тем, что молекулы воды с одной стороны обладают значительным дипольным моментом, а с другой стороны, вследствие своей электронейтральности, жестко не закреплены в кристаллической структуре и способны к переориентации и вращению при микроволновом воздействии.

2. Установлено, что разложение кристаллогидратов в микроволновом поле до оксидного продукта происходит в том случае, если образование оксида начинается до удаления всей содержащейся в системе воды. Из исследованных в работе кристаллогидратов солей данному требованию удовлетворяют только кристаллогидраты нитратов 3d-металлов.

3. Показано, что основные особенности эволюции микроструктуры оксидных соединений, определяются образованием при микроволновой обработке, характеризующейся однородным распределением подводимой энергии, большого числа зародышей формирующейся фазы. Это приводит к существенной интенсификации процессов рекристаллизации и прилегания первичных кристаллитов синтезируемого материала,

4. Разработан новый метод синтеза многокомпонентных оксидных соединений (ферриты, манганиты, кобальтиты и купраты) с использованием микроволновой обработки солевых прекурсоров. Показано, что использование микроволновой обработки позволяет не только на 1-2 порядка сократить продолжительность синтеза однофазных оксидных соединений с различной кристаллической структурой, но и в большинстве случаев существенно снизить температуру их синтеза.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Ванецев А.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез ферритов лития, меди, кобальта и никеля // Доклады Академии Наук «Химия». 2002. Т. 387. № 5. С. 640-642.
2. Ванецев А.С., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Микроволновое разложение нитратов // Вестник\* Воронежского государственного технического университета, серия «Материаловедение». 2002. Вып. 1.12. С. 22-24.
3. Куликов Ф.А., Ванецев А.С., Муравьева Г.П., Ильинский А.Л., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Получение  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при микроволновом синтезе // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 10. С. 1244-1246.
4. Ванецев А.С., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Микроволновой синтез ферритов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_2\text{O}_4$  // Хим. Технология. 2003. № 6. С. 8-10.
5. Ванецев А.С., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Микроволновое разложение нитратов металлов // Тезисы докладов IV Международного семинара "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении" Астрахань. 2002. С. 46.
6. Ванецев А.С. Синтез ферритов сложного состава разложением оксидно-солевых смесей под микроволновым воздействием // Материалы X Международной Научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов", секция "Фундаментальное Материаловедение". Москва. 2003. С. 375.
7. Ванецев А.С., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Синтез ферритов сложного состава разложением оксидно-солевых смесей под микроволновым воздействием // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов. 2003. С. 287;

**Цитируемая литература**

1. Microwave processing of materials (под ред. D.E Stein) - Washington: National Academy. 1994. 150 p.
2. Thostenson E.T., Chou T. W. Microwave processing: Fundamentals and Applications//Composites: Part A 30.1999. P. 1055-1071.
3. Malecki A., Gajerski R., Labus S. et al. Mechanism of thermal decomposition of d-metals nitrates hydrates // J.Therm.Anal Cal. V. 60.2000. P. 17-23.
4. Рыбаков К.И. Нетепловое воздействие СВЧ электромагнитного поля на перенос массы и заряда в кристаллических телах // Канд. дисс. Н. Новгород. 1998.152 с.

*Ваш*

Принято к исполнению 16/01/2004  
Исполнено 19/01/2004

Заказ № 11  
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900  
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93  
(095) 318-40-68  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

№ . 2 0 5 1

РНБ Русский фонд

2004-4

27424