

На правах рукописи

БАРАНЧИКОВ АЛЕКСАНДР ЕВГЕНЬЕВИЧ

**ТВЕРДОФАЗНЫЕ СОНОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ  
В ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.01 - неорганическая химия

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

Москва - 2005 г.

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук и на факультете Наук о материалах Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова

Научные руководители:

академик  
к.х.н.

Третьяков Юрий Дмитриевич  
Иванов Владимир Константинович

Официальные оппоненты:

д.х.н., профессор  
д.х.н.

Первое Владислав Серафимович  
Каргин Юрий Федорович

Ведущая организация:

Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится 12 апреля 2005 г. в 13 часов на заседании Диссертационного Совета К 002.021.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу:  
119991, Москва, Ленинский проспект, 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Автореферат разослан 11 марта 2005 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета,  
к.х.н., доцент



Л.И. Очертянова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из приоритетных направлений современной неорганической химии является разработка новых, а также усовершенствование уже известных методов синтеза, обеспечивающих направленное формирование неорганических оксидных материалов с заданными структурно-чувствительными свойствами. Для уменьшения продолжительности синтеза обычно используются приемы, позволяющие снизить диффузионные затруднения, сопутствующие протеканию твердофазных взаимодействий при формировании конечных продуктов. К таким приемам, в частности, относятся различные методы химической гомогенизации компонентов исходных реакционных смесей, в том числе соосаждение солей или гидроксидов, распылительная сушка, сублимационное обезвоживание и т.д.

Другой подход к решению данной задачи заключается в использовании специфических методов внешнего воздействия на твердофазные системы, позволяющих проводить активацию реагентов непосредственно в процессе синтеза, - таких, как механохимическая или микроволновая обработка. С этой точки зрения достаточно перспективным является и ультразвуковое воздействие, поскольку за счет формирующихся под действием ультразвука сдвиговых деформаций и напряжений в структуре кристаллов происходит генерация большого числа дефектов (в первую очередь дислокаций, а также точечных дефектов - вакансий и их ассоциатов). Подобное изменение реальной структуры твердого тела способствует увеличению диффузионной подвижности ионов, что должно в свою очередь приводить к повышению скорости твердофазных реакций. Тем не менее, к настоящему времени механизм протекания твердофазных сонохимических реакций, в особенности в оксидных системах, практически не изучен, а физико-химические явления, возникающие при ультразвуковом воздействии на твердофазные объекты, достаточно подробно исследованы лишь для ограниченного числа однокомпонентных систем, включающих в основном монокристаллы бинарных ионных соединений и поликристаллы различных металлов и сплавов [1, 2].

В связи с этим цель настоящей работы заключалась в выявлении основных кинетических закономерностей и механизма протекания твердофазных сонохимических реакций (в том числе реакций типа  $A_{TB} \rightarrow B_{TB}$ ,  $A_{TB} + B_{TB} \rightarrow C_{TB} + D_{TB}$  и  $A_{TB} + B_{TB} \rightarrow C_{TB}$ ) в оксидных и оксидно-солевых системах.

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

1. Впервые проведено систематическое исследование твердофазных сонохимических реакций как в однокомпонентных (процессы фазовых переходов), так и в двухкомпонентных (реакции твердофазного синтеза) оксидных системах.
2. Установлено, что высокотемпературная ультразвуковая обработка способствует инициированию фазовых переходов типа

«метастабильная модификация» → «стабильная модификация» (таких, как  $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ ,  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ ), при этом фазовый переход  $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$  проходит в ультразвуковом поле даже в отсутствие дополнительной термической активации. Выявлен синергетический эффект акустического и термического воздействий.

3. Показано, что ультразвуковая обработка приводит к снижению температурного порога начала взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Установлено, что ультразвуковое воздействие приводит к изменению механизма твердофазного взаимодействия вследствие снижения диффузионных затруднений на протекание процесса.
4. На основании исследования процессов ферритообразования в системах  $\text{LiFeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  установлено, что механизм акустической активации твердофазных реакций в этих системах в целом идентичен. Показано, что увеличение скорости твердофазных реакций в ультразвуковом поле наиболее значительно на начальных стадиях взаимодействия в области относительно низких температур. Формально-кинетический анализ экспериментальных данных и исследование эволюции реальной структуры как исходных реагентов, так и продуктов реакций позволили предложить качественную модель, которая описывает особенности акустической активации реакционных смесей и объясняет наблюдаемые различия в кинетике и механизме твердофазных процессов в оксидных системах, проходящих в ультразвуковом поле и без него.

#### Практическая значимость работы

1. Показано, что высокотемпературное ультразвуковое воздействие является перспективным методом активации твердофазных процессов в оксидных системах, сопоставимым по эффективности с методами химической гомогенизации.
2. Установлено, что в условиях высокотемпературной ультразвуковой обработки значительно увеличивается скорость твердофазных реакций, что обусловлено формированием более развитой реакционной зоны (по сравнению с обычным высокотемпературным воздействием) и изменением механизма взаимодействия.

#### На защиту выносятся:

1. Результаты исследования кинетики и механизма протекания твердофазных реакций  $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ ,  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{LiFeO}_2 + \text{CO}_2$ ,  $\text{LiFeO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiFe}_2\text{O}_4$  как в условиях обычной термической обработки, так и в условиях высокотемпературного ультразвукового воздействия.
2. Результаты исследования реальной структуры компонентов реакционных смесей в процессе протекания твердофазных реакций в условиях высокотемпературного ультразвукового воздействия и обычной термической обработки.

### Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях: VIII European Conference on Solid State Chemistry (Осло, Норвегия, 2001), Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения» (Дубна, 2001), Международная школа-семинар «Нелинейные процессы в дизайне материалов» (Воронеж, 2002), IV Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (Астрахань, 2002), VIII Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 2002), X Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003» (Москва, 2003), IV Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2003), Всеукраинская конференция молодых ученых с международным участием «Современные вопросы материаловедения» (Харьков, 2003), II Всероссийская научная конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах (ФАГРАН-2004)» (Воронеж, 2004), VII International workshop «High temperature superconductors and Novel inorganic materials engineering (MSU-HTSC VII)» (Москва, 2004), Международная научная конференция «Современные проблемы общей и неорганической химии» (Москва, 2004), IV Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2004), а также на ежегодных научных конференциях ИОНХ РАН 2001, 2002, 2003 и 2004 гг.

### Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 18 работах, в том числе в 7 статьях в реферируемых научных журналах и 11 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Работа выполнена в лаборатории химической синергетики ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН и на Факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова при поддержке РФФИ (проекты №№ 99-03-32781 и 03-03-32813) и Комплексной Программы РАН «Новые принципы и методы создания и направленного синтеза веществ с заданными свойствами».

### Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 148 страницах машинописного текста и содержит 62 рисунка и 12 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 158 ссылок. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения.

Автор глубоко признателен Николаю Николаевичу Олейникову за постоянное внимание и поддержку, без которых эта работа не могла бы быть выполнена.

За помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов автор благодарит Э.В. Кистерева, А.С. Ванецева (ИОНХ РАН), Г.П. Муравьеву, А.В. Кнотько, А.Н. Баранова (Химический факультет и ФНМ МГУ).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Введение

Во введении обоснована актуальность темы и сформулирована цель работы.

### 2. Литературный обзор

Обзор литературы состоит из шести разделов. В первом разделе указаны основные количественные параметры акустического излучения и описаны методы генерации акустических колебаний ультразвуковой частоты, а также дан обзор основных явлений, сопровождающих распространение ультразвуковых волн в жидкофазных системах. Второй раздел посвящен закономерностям изменения реальной структуры монокристаллов ионных соединений и поликристаллических металлов в ультразвуковом поле, особое внимание уделено процессам генерации протяженных и точечных дефектов. Приведены данные о влиянии параметров акустического воздействия (мощность, частота и температура) на особенности формирующейся в акустическом поле дислокационной структуры. В третьем разделе проанализированы особенности диффузионных процессов в полях статической и знакопеременной нагрузки. В четвертом разделе сделан обзор работ, посвященных исследованию твердофазных сонохимических реакций. В пятом разделе представлены основные модели, описывающие кинетику твердофазных реакций. Шестой раздел представляет собой краткое резюме литературного обзора.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Исходные вещества и методы их синтеза

Для решения поставленных в работе задач в качестве объектов исследования были выбраны индивидуальные оксиды ( $\beta$ -PbO и  $t$ -ZrO<sub>2</sub>), а также оксидные и оксидно-солевые смеси ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Изучение протекания сонохимических реакций в данных системах позволяет охватить разные классы твердофазных превращений, включая фазовые переходы типа  $A_{\text{ТВ}} \rightarrow B_{\text{ТВ}}$  и реакции твердофазного синтеза типа  $A_{\text{ТВ}} + B_{\text{ТВ}} \rightarrow C_{\text{ТВ}} + D_{\text{ТВ}}$ ,  $A_{\text{ТВ}} + B_{\text{ТВ}} \rightarrow C_{\text{ТВ}}$ , и выявить особенности их акустической активации в широком интервале температур (от 100 до 900°C).

Синтез  $t$ -ZrO<sub>2</sub>. В качестве исходного вещества использовали ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O квалификации «х.ч.». Дигидрат нитрата циркония растворяли в минимальном количестве воды, раствор упаривали на пламени горелки до прекращения выделения нитрозных газов. Полученный порошок подвергали изотермическому отжигу при температуре 315°C в течение 3 ч.

Синтез  $\beta$ -PbO. Синтез  $\beta$ -PbO осуществляли нагревом порошка  $\alpha$ -PbO (ч.д.а.) до 700°C на воздухе с последующей изотермической выдержкой при этой температуре в течение 2 ч и закалкой между массивными стальными пластинами.

Синтез  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исходный порошок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получали термическим разложением наонагидрата нитрата железа(III) квалификации «х.ч.».

Впоследствии полученный оксид железа(III) подвергали изотермической выдержке:

- 1) при температуре 600°C в течение 0.5 ч для использования в качестве реагента при исследовании реакции взаимодействия гематита с карбонатом лития;
- 2) при температуре 800°C в течение 3 ч для использования в качестве реагента при исследовании реакций взаимодействия гематита с ортоферритом лития, оксидом цинка и оксидом никеля.

Синтез NiO. Исходный порошок NiO получали термическим разложением гексагидрата нитрата никеля квалификации «ч.д.а.» с последующим изотермическим отжигом при температуре 800°C в течение 3 ч.

Синтез  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ . Синтез  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  проводили термической обработкой (800°C, 3 ч) предварительно гомогенизированной стехиометрической смеси карбоната лития (ч.д.а.) и оксида железа(III).

В ходе экспериментов без предварительной подготовки использовали  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ч.д.а.) и  $\text{ZnO}$  (ч.д.а.).

### 3.2. Установка для высокотемпературной ультразвуковой обработки твердофазных объектов

В качестве источника ультразвуковых колебаний использовали магнитострикционный преобразователь ПМС-1-1 (6), питаемый от силового генератора УЗГ-3-0.4 (8) (выходная мощность 400 Вт). Частоту ультразвуковых колебаний задавали с помощью генератора ГЗ-34 (7) и

измеряли с помощью частотомера Актаком АСН-2500 (10). Ультразвуковые колебания от магнитострикционного преобразователя подвели к образцу с помощью стального волновода (4) длиной  $2\lambda/2$ . Для обеспечения акустического контакта между активным волноводом и образцом использовали пассивный волновод (2) со статической нагрузкой (1), создающей давление 88 кг/см<sup>2</sup>.

Калибровку датчика амплитуд ультразвуковых колебаний (5) проводили при помощи оптического микроскопа МБС-10 по методике, основанной на визуальной регистрации смещений торца активного волновода. Максимальная амплитуда смещений составляла 22 мкм при резонансной частоте волноводной системы 21.45 кГц.

Нагрев образцов осуществляли с помощью печи сопротивления (3). Заданную температуру поддерживали

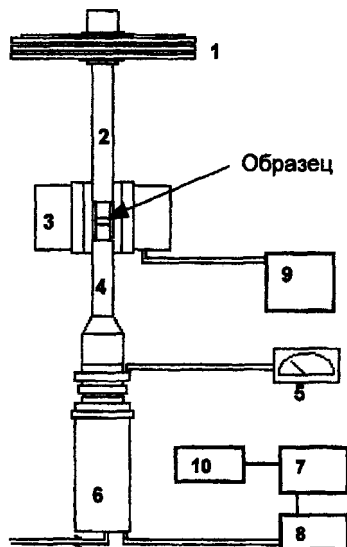


Рис. 1. Схема установки для высокотемпературной ультразвуковой обработки твердых тел.

с использованием терморегулятора КТ-0203 (9) и измеряли с помощью контрольной термопары.

### **3.3. Методики проведения термической и высокотемпературной ультразвуковой обработки твердофазных объектов**

Во всех случаях поддерживали следующие параметры термического и ультразвукового воздействий: амплитуда колебаний торца активного волновода  $\xi = 10.0 \pm 0.7$  мкм на частоте  $f = 21.6 \pm 0.1$  кГц; скорость нагрева образцов до температур изотермической выдержки 20 град/мин.

Контрольные образцы были получены путем обычной термической обработки исходных оксидных порошков в тех же условиях, но без подвода акустических колебаний.

#### **1) Фазовый переход $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$**

Ультразвуковую обработку  $\beta\text{-PbO}$  проводили при температурах 400, 425, 450, 475 и 500°C в течение 1 и 2 ч и, дополнительно, при температуре 425°C в течение 4 ч. Для установления возможности осуществления фазового перехода  $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$  в условиях только акустической активации проводили ультразвуковую обработку порошка  $\beta\text{-PbO}$  в течение 2 ч без дополнительного нагрева. При этом за счет рассеяния акустической мощности происходил разогрев обрабатываемого порошка до температуры 90°C, поэтому соответствующий контрольный образец получали при этой же температуре.

#### **2) Фазовый переход $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$**

Ультразвуковую обработку  $t\text{-ZrO}_2$  проводили при температурах 400, 500, 600, 700 и 800°C в течение 1 ч. Степени превращения ( $\alpha$ ) определяли методом количественного рентгенофазового анализа.

#### **3) Взаимодействие в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$**

Ультразвуковую обработку реакционных смесей осуществляли при температурах 350, 400, 450, 475 и 500°C в течение 0.5-4 ч. Величину  $\alpha$  определяли методом термогравиметрического анализа по остаточной потере массы образцов.

#### **4) Взаимодействие в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-LiFeO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$**

Ультразвуковую обработку реакционных смесей проводили в следующих режимах:

- 1) система  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-LiFeO}_2$ : обработка при температурах 550, 575, 600, 650 и 700°C в течение 0.5; 1; 1.5 и 2 ч.
- 2) система  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ : обработка при температурах 600, 700, 750 и 800°C в течение 10 мин; 20 мин; 0.5; 1; 1.5 и 2 ч.
- 3) система  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ : обработка при температурах 800, 825, 850 и 900°C в течение 0.5; 1; 1.5 и 2 ч.

Величину  $\alpha$  во всех случаях определяли методом количественного рентгенофазового анализа.

### **3.4. Методы анализа образцов**

Термогравиметрический анализ проводили на воздухе с использованием термоанализатора Differential Thermo-Gravimetric Analyzer TGD 7000 фирмы ULVAC Sinku-Riko (Япония). Навески образцов массой 0.02-0.06 г



помещали в платиновые тигли и нагревали со скоростью 10 град/мин до заданной температуры изотермической выдержки.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-ЗМ на  $\text{CuK}\alpha$ - и  $\text{CoK}\alpha$ -излучении при скорости вращения гониометра 1-2 град/мин. При проведении количественного рентгенофазового и рентгенографического анализа съемку осуществляли с шагом  $0.03^\circ 2\theta$  при экспозиции 5 с на точку. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS.

Оценку параметров тонкой кристаллической структуры оксидных порошков проводили рентгенографическим методом, используя значения уширений дифракционных максимумов с индексами Миллера: (101) для  $\beta\text{-PbO}$ , (111) для  $\alpha\text{-PbO}$ , (211) для  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , (111) для  $t\text{-ZrO}_2$ , (111) и (111) для  $m\text{-ZrO}_2$ , (104) для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (220) для  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Расчет размеров областей когерентного рассеяния  $D_{\text{ОКР}}$  из величины физического уширения дифракционных максимумов  $\beta_{\text{hkl}}$  осуществляли по соотношению Дебая-Шерера:

$$(\Delta)_{\text{ОКР}} = \frac{K \cdot \lambda}{\sqrt{\beta_{\text{hkl}}^2 - s^2 \cdot \cos \theta_{\text{hkl}}}}$$

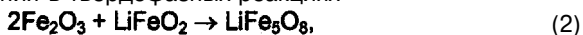
с учетом вклада инструментального уширения ( $s$ ) в общее уширение дифракционных максимумов.

Количественный рентгенофазовый анализ состава реакционных смесей, подвергшихся как обычной термической, так и высокотемпературной ультразвуковой обработке, проводили с использованием предварительно приготовленных эталонных смесей. Аппроксимацию экспериментальных зависимостей соотношения интегральных интенсивностей дифракционных максимумов ( $Y$ ) от состава эталонных смесей проводили с помощью эмпирических уравнений общего вида  $Y(x) = A \cdot x + (1 - A) \cdot x^2$  ( $x$  - мольная доля одного из компонентов смеси).

Для оценки содержания  $\alpha\text{-PbO}$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  в образцах, полученных при одновременной термической и ультразвуковой обработке  $\beta\text{-PbO}$ , в качестве эталонов использовали предварительно приготовленные механические смеси  $(1 - x_1) \alpha\text{-PbO} + x_1 \beta\text{-PbO}$  и  $(1 - x_2) \beta\text{-PbO} + x_2 \text{Pb}_3\text{O}_4$ . Значения интегральных интенсивностей определяли для дифракционных максимумов (101)  $\beta\text{-PbO}$ , (111)  $\alpha\text{-PbO}$ , (211)  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .

Содержание  $m\text{-ZrO}_2$  и  $t\text{-ZrO}_2$  в образцах  $t\text{-ZrO}_2$ , подвергнутых термической обработке как в условиях ультразвукового воздействия, так и без него, оценивали по методике, основанной на определении соотношения интегральных интенсивностей дифракционных максимумов (111) и (111)  $m\text{-ZrO}_2$  и дифракционного максимума (111)  $t\text{-ZrO}_2$ .

Степень превращения в твердофазных реакциях



определяли с помощью предварительно построенных калибровочных кривых. Для этого использовали эталонные смеси составов  $(1-x)\{2\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-LiFeO}_2\} + x\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $(1-x)\{\text{ZnO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\} + x\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $(1-x)\{\text{NiO} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\} + x\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , соответственно, где  $x$  - мольная доля феррита. Значения функции  $Y(x)$  для каждой смеси определяли на основании данных об интегральных интенсивностях дифракционных максимумов (104)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и (220)  $\alpha\text{-LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

## 4. Обсуждение результатов

Для каждой из систем исследование проводили по схеме, включающей изучение кинетики реакции, а также анализ эволюции реальной структуры компонентов реакционной смеси в ходе взаимодействия. Сопоставление полученных данных сделало возможным выявление особенностей акустической активации исследуемых твердофазных реакций.

### 4.1. Влияние ультразвукового воздействия на процессы фазовых переходов

Подобно механохимическому воздействию, ультразвуковая обработка приводит к возникновению в твердом теле ударных и сдвиговых деформаций. Таким образом, химические превращения, инициируемые механоактивацией, могут протекать и в акустическом поле. В качестве модельных реакций для установления возможности инициирования фазовых превращений в оксидных системах под действием ультразвуковой обработки были выбраны полиморфные переходы  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  и  $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ .

#### 4.1.1. Фазовый переход $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ в ультразвуковом поле

Особенность фазового перехода  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  заключается в том, что данное полиморфное превращение не является кинетически затрудненным и происходит при изменении состояния диоксида циркония (размер частиц, содержание стабилизирующих тетрагональную модификацию молекул воды и т.д.).

Согласно данным РФА (рис. 2), в условиях обычной термической обработки тетрагональная модификация диоксида циркония остается стабильной вплоть до температуры 600°C. При одночасовой изотермической выдержке исходного порошка при температуре 700°C содержание моноклинной модификации составляет 19%, а при 800°C достигает 32%.

С другой стороны, в условиях одновременной ультразвуковой и термической обработки заметное количество моноклинной модификации (18%) обнаружено в образцах уже при температуре 500°C. Повышение температуры изотермической выдержки в условиях ультразвуковой обработки приводит к закономерному увеличению степени превращения. При температуре 700°C она составляет уже 38%, а при 800°C достигает 46%.

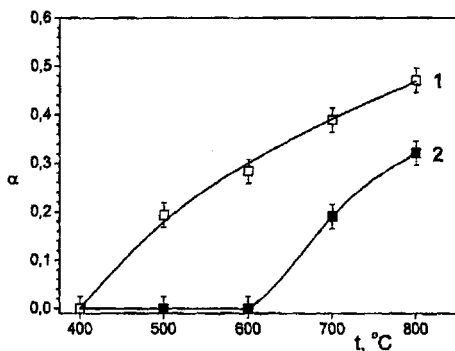


Рис. 2. Зависимость степени превращения  $t\text{-ZrO}_2$  в  $m\text{-ZrO}_2$  в ходе термической обработки: 1 - в условиях ультразвукового воздействия; 2 - контрольная серия.

моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$  для образцов, полученных в условиях ультразвукового воздействия, больше аналогичной величины для контрольных образцов на 15 - 20% ( $\beta_{111}(m\text{-ZrO}_2) = 0.45$  и  $0.49$  в УЗ поле и  $\beta_{111}(m\text{-ZrO}_2) = 0.37$  и  $0.42$  в контрольных образцах при температурах  $700$  и  $800^\circ\text{C}$ , соответственно). По-видимому, такое различие связано с тем, что в ультразвуковом поле формируется большее число зародышей моноклинной фазы, чем при обычной термической обработке. Это приводит к увеличению скорости фазового превращения и, следовательно, к снижению среднего размера кристаллитов образующегося  $m\text{-ZrO}_2$ .

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что акустическое воздействие способствует инициированию фазового перехода в исследуемой системе, а также к увеличению скорости протекания полиморфного превращения  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  по сравнению с обычной термической обработкой. Кроме того, проведенные эксперименты показывают, что одновременное акустическое и термическое воздействие носит ярко выраженный синергетический характер, поскольку фазовый переход не происходит как в отсутствие акустической активации при температурах  $400\text{-}600^\circ\text{C}$ , так и в условиях ультразвуковой обработки при низких температурах.

#### 4.1.2. Влияние ультразвукового воздействия на фазовые превращения оксида свинца

Основное отличие фазового перехода  $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$  от перехода  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  заключается в том, что  $\beta$ -модификация оксида свинца(II) при температурах ниже температуры фазового перехода ( $490^\circ\text{C}$ ) является метастабильной и ее переход в  $\alpha$ -модификацию кинетически затруднен.

Рентгенографический анализ образцов, полученных как в условиях высокотемпературной ультразвуковой обработки, так и при обычном термическом воздействии, показал, что акустическая активация не оказывает заметного влияния на реальную структуру  $t\text{-ZrO}_2$  (значения  $\beta_{111}(t\text{-ZrO}_2)$  для образцов, полученных как в ультразвуковом поле, так и без него, практически совпадают). Напротив, величина физического уширения дифракционного максимума (111) образующейся

Согласно полученным нами данным, ультразвуковая обработка  $\beta\text{-PbO}$  в интервале температур 90-500°C приводит к существенному увеличению содержания фазы  $\alpha\text{-PbO}$  в обрабатываемых образцах, однако при этом, наряду с фазовым переходом  $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ , протекает процесс окисления образующегося  $\alpha\text{-PbO}$  с образованием  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (рис. 3). Следует отметить, что в контрольных образцах, не подвергавшихся воздействию ультразвука, во всем исследованном температурном интервале (вплоть до 500°C) фазы  $\alpha\text{-PbO}$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  не образуются.

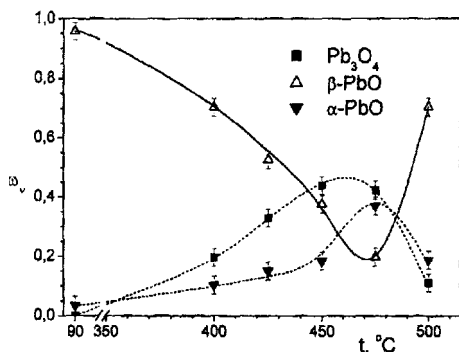


Рис. 3. Состав смесей (в мольных долях), полученных при ультразвуковой обработке  $\beta\text{-PbO}$  при различных температурах в течение 2 ч.

Из приведенных данных видно, что под действием ультразвука фаза  $\alpha\text{-PbO}$  образуется даже без дополнительной термической обработки (степень превращения составляет около 5%), т.е. под действием только знакопеременных деформаций. Из литературных данных известно, что фазовый переход в данной системе может быть инициирован при низких температурах (от -196°C) путем механического воздействия. По-видимому, заметное протекание фазового пре-

вращения в ультразвуковом поле при низких температурах связано с тем, что в обрабатываемом порошке возникают значительные механические напряжения (как сдвиговые, так и ударные).

При повышении температуры ультразвуковой обработки до 400-475°C наблюдается резкое увеличение содержания  $\alpha\text{-PbO}$  (до 37 мол. %) в образцах; кроме того, в данных условиях происходит частичное окисление образующегося  $\alpha\text{-PbO}$  до  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Степень превращения в сонохимической реакции



при повышении температуры от 400 до 475°C закономерно возрастает от ~30% до ~82%.

Известно, что переход одной модификации оксида свинца(II) в другую происходит через рентгеноаморфную фазу, в которой существуют микрообласти, характеризующиеся ближним порядком, подобным таковому в  $\alpha$ -модификации оксида свинца. По-видимому, ультразвуковая обработка способствует частичной аморфизации оксида свинца и увеличивает скорость лимитирующей фазовый переход стадии - образования зародышей  $\alpha\text{-PbO}$ . Для подтверждения этого

предположения были проанализированы зависимости  $\beta_{020}(\beta\text{-PbO})$  от температуры обработки. Повышение температуры, при которой осуществляется ультразвуковое воздействие, приводит к закономерному росту величины  $\beta_{020}(\beta\text{-PbO})$  от  $\sim 0.2$  до  $\sim 0.4 \cdot 20$ , что соответствует снижению среднего размера ОКР, рассчитанному с помощью соотношения (1), от  $\sim 50$  до  $\sim 25$  нм. Таким образом, можно сделать вывод о том, что ультразвуковое воздействие способствует уменьшению среднего размера кристаллитов  $\beta\text{-PbO}$ , причем эффективность этого процесса увеличивается с ростом температуры. Следует также отметить, что величина физического уширения дифракционного максимума продукта реакции -  $\alpha\text{-PbO}$  - закономерно снижается с ростом температуры обработки. Очевидно, это связано с увеличением содержания и среднего размера кристаллитов  $\alpha\text{-PbO}$ .

При дальнейшем повышении температуры от  $475$  до  $500^\circ\text{C}$  содержание фаз  $\alpha\text{-PbO}$  и  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  в образцах заметно снижается. Этот факт объясняется тем, что при температуре  $490\text{--}500^\circ\text{C}$ , отвечающей температуре фазового перехода  $\beta\text{-PbO} \leftrightarrow \alpha\text{-PbO}$ , оба компонента мало различаются по своей термодинамической стабильности, и акустическое воздействие способствует достижению динамического равновесия между обеими модификациями оксида свинца.

Исследование кинетики сонохимической реакции (5) в изотермических условиях ( $425^\circ\text{C}$ ) показало, что максимально достижимая степень превращения составляет  $\sim 85\%$ . Из литературных данных известно, что при температурах выше  $-95^\circ\text{C}$  фазовый переход  $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$  не может произойти полностью. Это связано с тем, что в данных условиях отсутствует возможность движения дислокаций в избирательном направлении, необходимого для сохранения остаточной пластичности структуры  $\beta\text{-PbO}$ , которая требуется для осуществления полного перехода  $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ . В результате устанавливается динамическое механохимическое равновесие между обеими модификациями оксида свинца (Н).

#### 4.2. Особенности кинетики и механизма взаимодействия $\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3$ в ультразвуковом поле

Механизм и кинетические закономерности твердофазного взаимодействия



в различных условиях к настоящему времени исследованы достаточно подробно, что позволяет рассматривать эту реакцию в качестве модели, на которой удобно изучать следствия того или иного физико-химического воздействия на систему. Основной особенностью данной системы является то, что механизм взаимодействия и фазовый состав продуктов реакции в значительной степени зависят от условий проведения синтеза и предистории исходных реагентов. В частности, в ходе взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  может происходить формирование ортоферрита лития ( $\text{LiFeO}_2$ ) в двух различных модификациях - высокотемпературной  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  и низкотемпературной  $\gamma\text{-LiFeO}_2$ .

Проведенные нами исследования показали, что при обычной термической обработке реакционной смеси в течение 2 ч при низких температурах (450°C и ниже) образования заметных количеств ортоферрита лития не происходит, в то время как в условиях одновременной ультразвуковой и термической обработки при температурах 400 и 450°C достигается степень превращения  $\alpha$ , равная 10% и 20% соответственно. При повышении температуры проведения реакции до 500°C образование феррита лития наблюдается в образцах как ультразвуковой, так и контрольной серий, однако степень превращения в случае ультразвукового воздействия существенно выше ( $\alpha \approx 50\%$ ) по сравнению с контрольными образцами ( $\alpha \approx 15\%$ ).

Эти данные свидетельствуют о том, что применение ультразвуковой обработки позволяет существенно ( $\Delta t \approx 100^\circ\text{C}$ ) снизить температурный порог ( $T_0$ ) начала реакции (6) и заметно увеличить скорость твердофазного взаимодействия. Подобное снижение  $T_0$  можно сравнить только с наблюдаемым при использовании методов химической гомогенизации, позволяющих получать реагенты в высокоактивном (нанодисперсном) состоянии.

Результаты рентгенофазового анализа реакционных смесей, подвергнутых ультразвуковому воздействию при температурах 450 и 500°C, показали, что в данных условиях количество образующейся метастабильной модификации ортоферрита лития существенно выше, чем в случае контрольных экспериментов. Известно, что фазовый состав продуктов взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в основном определяется степенью дисперсности, то есть размерами ОКР исходного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : чем меньше размер ОКР, тем больше количество образующейся метастабильной фазы  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ . Таким образом, формирование больших количеств метастабильного ортоферрита лития в условиях ультразвуковой обработки по сравнению с контрольной серией экспериментов объясняется, по-видимому, тем, что акустическая активация реакционной смеси приводит к уменьшению размеров ОКР  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Из данных кинетических экспериментов (рис. 4) следует, что во всем исследованном температурном интервале скорость взаимодействия реагентов в ультразвуковом поле значительно превышает скорость реакции в контрольной серии экспериментов. Кроме того, кинетические кривые реакции (6) в ультразвуковом поле при температурах 400 и 450°C характеризуются ярко выраженным индукционным периодом, что может быть связано с протеканием процессов организации реакционной зоны и формированием зародышей новой фазы.

Математическая обработка экспериментальных данных в рамках формально-кинетического подхода позволила установить, что кинетика взаимодействия оксида железа(III) с карбонатом лития в контрольной серии экспериментов наилучшим образом описывается уравнением Аврами-Колмогорова:

$$\alpha = 1 - \exp(-k \cdot t^n), \quad (7)$$

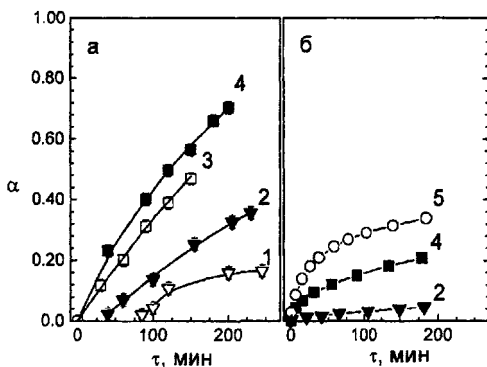


Рис. 4. Кинетические кривые реакции взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$  при 400 (1), 450 (2), 475 (3), 500 (4) и 550°C (5) в условиях (а) высокотемпературной ультразвуковой обработки; (б) обычной термической обработки.

сывается уравнением сжимающейся сферы:

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k\tau. \quad (8)$$

На основании полученных значений кинетических параметров были определены величины эффективных энергий активации твердофазного взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в ультразвуковом поле и без него, составившие  $65 \pm 5$  и  $150 \pm 8$  кДж/моль соответственно.

Таким образом, было установлено, что ультразвуковая обработка реакционной смеси приводит к изменению механизма твердофазного взаимодействия - лимитирующей стадией реакции становится не диффузия, а химическое взаимодействие на границе раздела фаз. Подобный эффект акустического воздействия, по-видимому, связан со снятием диффузионных затруднений на протекание твердофазного взаимодействия в ультразвуковом поле, что приводит к снижению значения эффективной энергии активации.

#### 4.3. Кинетика твердофазных сонохимических реакций взаимодействия $\text{Fe}_2\text{O}_3$ с $\alpha\text{-LiFeO}_2$ , $\text{ZnO}$ и $\text{NiO}$

Известно, что твердофазные взаимодействия в системах  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-LiFeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  являются диффузионно-лимитируемыми процессами, следовательно, на основании приведенных выше данных можно ожидать, что ультразвуковое воздействие будет оказывать заметное влияние на характер протекания твердофазных реакций в данных системах. Необходимо отметить, что в ходе синтеза моноферрита лития ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ) реализуется однонаправленная диффузия ионов  $\text{Li}^+$  в зерна  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Аналогичный механизм (однонаправленная диффузия ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в зерна  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) наблюдается также в ходе реакции

т.е. лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия в этом случае является образование и рост зародышей  $\text{LiFeO}_2$ . Значения характеристического коэффициента  $n$  составили 0.66 для температуры 400°C и 0.50 для температур 450, 475 и 500°C, что свидетельствует о том, что зародышеобразование лимитируется диффузией.

Кинетика реакции в условиях ультразвуковой активации наилучшим образом опи-

образования феррита цинка ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) при умеренных температурах ( $<900^\circ\text{C}$ ), когда скорость переноса  $\text{ZnO}$  через газовую фазу пренебрежимо мала. При синтезе феррита никеля можно также говорить о преимущественной диффузии ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , поскольку формирование продукта взаимодействия ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) происходит только на частицах гематита [3]. Таким образом, кинетика взаимодействия в рассматриваемых системах должна в значительной степени определяться дефектностью гематита.

На рис. 5 приведены зависимости степени превращения  $\alpha$  от продолжительности изотермической обработки реакционных смесей  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{LiFeO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$  при различных температурах как в условиях акустической активации, так и без нее. Анализ всего массива экспериментальных данных показывает, что в условиях ультразвуковой обработки значительные степени превращения достигаются во всех исследованных системах уже при относительно низких температурах и малой продолжительности воздействия. Напротив, при последующем увеличении продолжительности отжига степень протекания реакции в акустическом поле изменяется в заметно меньшей степени, чем для контрольных реакционных смесей.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что акустическая активация наиболее эффективна на начальных стадиях взаимодействия, что может быть связано с созданием развитой межфазной границы за счет генерации новых реакционных центров и повышения активности твердофазных реагентов. Это приводит к существенной интенсификации процессов массопереноса, обусловленной увеличением площади реакционной поверхности.

Обработка полученных экспериментальных зависимостей  $\alpha(\tau)$  с привлечением аппарата формально-кинетического анализа позволила установить, что кинетика взаимодействия гематита с  $\alpha$ -ортоферритом лития, оксидом цинка и оксидом никеля в отсутствие ультразвуковой обработки описывается на основе модели Яндера:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = k_{\text{Я}} \cdot \tau. \quad (9)$$

Кинетика взаимодействия в условиях ультразвуковой обработки во всех случаях наилучшим образом описывается моделью Журавлева-Лесохина-Темпельмана (ЖЛТ):

$$\left[ \frac{1}{\sqrt[3]{1 - \alpha}} - 1 \right]^2 = k_{\text{ЖЛТ}} \cdot \tau. \quad (10)$$

Это уравнение, как и уравнение Яндера, соответствует твердофазному взаимодействию, лимитируемому диффузией. В то же время вывод уравнения ЖЛТ основан на предположении об изменении величины движущей силы взаимодействия в ходе протекания процесса. При этом принимается, что движущая сила пропорциональна величине  $(1 - \alpha)$ . Основное различие между формально-кинетическими моделями (9) и (10) заключается в следующем: в модели Яндера предполагается, что реакционная зона твердофазной реакции локализуется на внешней поверхности агрегированных частиц, а в модели ЖЛТ наряду с



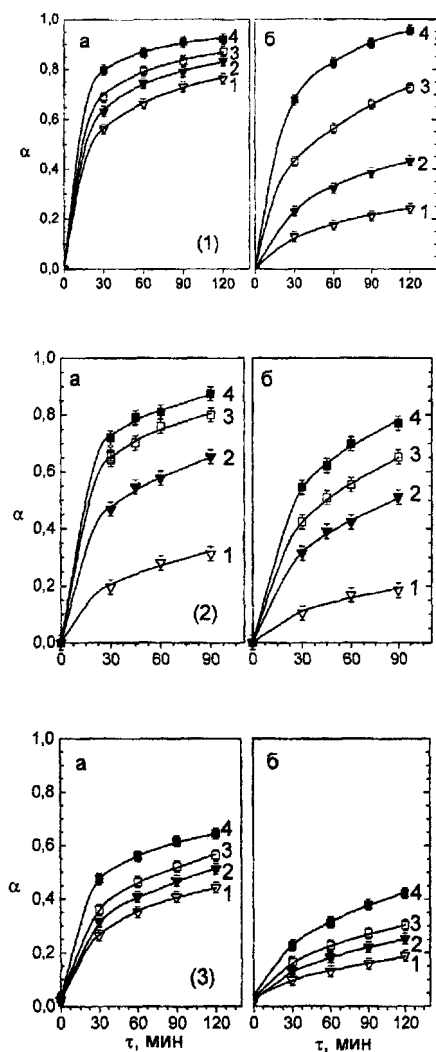


Рис. 5. Кинетические кривые реакций синтеза ферритов  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (1): 1 - 550, 2 - 575, 3 - 600, 4 - 650°C;  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (2): 1 - 600, 2 - 700, 3 - 750, 4 - 800°C;  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (3): 1 - 800, 2 - 825, 3 - 850, 4 - 900°C. а - в условиях ультразвукового воздействия, б - контрольная серия.

локализацией фронта реакции на поверхности происходит также проникновение диффундирующего реагента в объем агрегатов.

Поскольку для всех трех исследованных реакций ферритообразования наложение внешнего ультразвукового поля приводит к аналогичному изменению кинетики взаимодействия, можно предположить, что механизм акустической активации реакций (2)-(4) носит идентичный характер.

Использование подходов формальной кинетики позволило провести оценку величин эффективных энергий активации твердофазных реакций (2)-(4), протекающих в условиях как высокотемпературного ультразвукового воздействия, так и обычной термической обработки. Линеаризация зависимостей диффузионных констант ( $k_{\text{диф}}$  и  $k_{\text{д}}$ ) от температуры в координатах  $\ln k = f(T^{-1})$  привела к следующим величинам кажущихся энергий активации: для реакции (2) в ультразвуковом поле и без него:  $97 \pm 6$  и  $250 \pm 30$  кДж/моль; для реакции (3):  $158 \pm 7$  и  $138 \pm 11$  кДж/моль; для реакции (4):  $125 \pm 7$  и  $190 \pm 5$  кДж/моль соответственно. Обращает на себя внимание, что значения  $E_{\text{эф}}$  реакций синтеза  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  в ультразвуковом поле су-

щественно ниже, чем в условиях обычного термического воздействия. В то же время для реакции взаимодействия оксида железа(III) и оксида цинка подобного снижения энергии активации не наблюдается.

Для объяснения аномального поведения системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  был проведен анализ эволюции реальной структуры компонентов всех трех реакционных смесей, поскольку известно, что на величину  $E_{\text{твд}}$  твердофазной реакции значительное влияние оказывает как уменьшение, так и увеличение концентрации дефектов в реагирующих веществах в ходе взаимодействия.

#### 4.4. Общие закономерности и индивидуальные особенности формирования ферритов лития, цинка и никеля в ультразвуковом поле

С целью детального изучения механизма акустической активации твердофазных реакций в многокомпонентных оксидных системах было проведено исследование реальной структуры (размеров ОКР) компонентов реакционных смесей в ходе синтеза ферритов лития, цинка и никеля.

При этом основная информация была получена на основании изучения зависимости значений физических уширений дифракционных максимумов (104)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и (220)  $\text{LiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  от продолжительности обработки, а также от степени протекания реакций.

Анализ закономерностей изменения уширения дифракционного максимума (104)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  свидетельствует о том, что в контрольных экспериментах (без ультразвуковой активации реакционных смесей) для всех исследованных систем с увеличением продолжительности термообработки величина  $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  не изменяется или незначительно снижается, оставаясь в пределах от  $\sim 0.3^\circ$  до  $\sim 0.2^\circ$  (в единицах 2 $\theta$ ), что соответствует среднему размеру областей когерентного рассеяния 30-50 нм.

При проведении реакций (2)-(4) в условиях ультразвукового воздействия наблюдается принципиально иная картина: увеличение продолжительности обработки приводит к закономерному увеличению уширения рентгеновских максимумов оксида железа(III).

Так, в случае реакции (2) значение  $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  возрастает от -0.25 до 0.40-0.50, что соответствует уменьшению  $D_{\text{ОКР}}$  от  $\sim 40$  до 18-23 нм. Для реакции (3) значение  $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  изменяется от  $\sim 0.23$  до 0.6-0.9 ( $D_{\text{ОКР}}$  снижается от  $\sim 43$  до  $\sim 10$ -15 нм). И наконец, для реакции (4) значение  $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  увеличивается от 0.23 до 0.25-0.40 ( $D_{\text{ОКР}}$  уменьшается от  $\sim 43$  до -23-40 нм). Таким образом, можно сделать вывод о том, что применение ультразвуковой активации в ходе протекания твердофазных реакций (2)-(4) приводит к заметному уменьшению размеров первичных кристаллитов оксида железа(III), в то время как в отсутствие ультразвукового поля размеры ОКР практически не изменяются.

Дополнительная информация о закономерностях изменения реальной структуры оксида железа(III) в процессе твердофазного синтеза

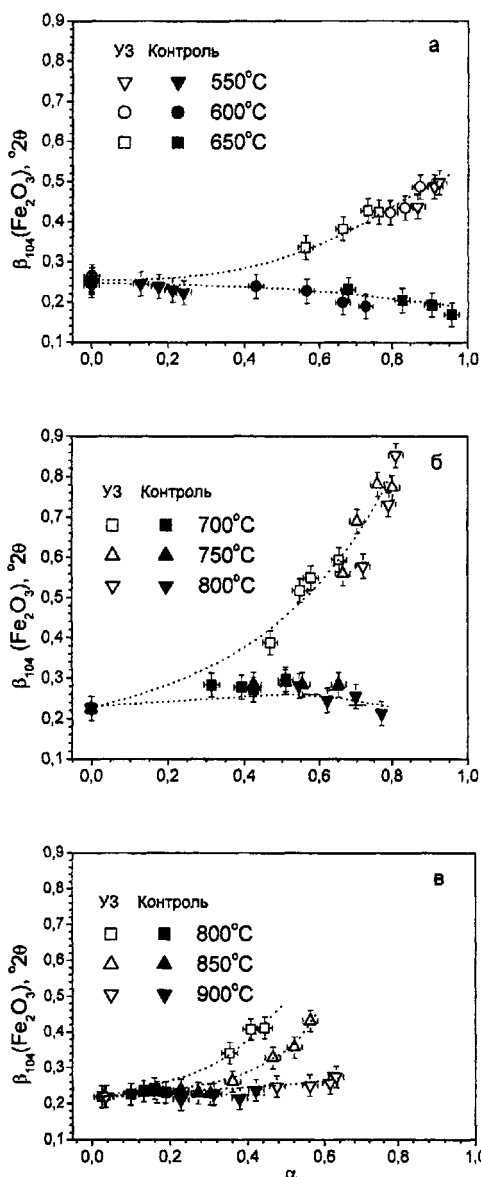


Рис. 6. Зависимость физического уширения дифракционного максимума (104)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от степени превращения в реакциях (2) - а; (3) - б и (4) - в.

ферритов лития, цинка и никеля была получена при анализе зависимостей величины  $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  от степени превращения  $\alpha$  (рис. 6).

Согласно приведенным данным, при относительно малых значениях  $\alpha$  (<30-40%) физические уширения дифракционных максимумов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в реакционных смесях, подвергавшихся термической обработке как в условиях ультразвукового воздействия, так и без него, различаются незначительно. Этот факт свидетельствует о том, что на начальных стадиях твердофазного взаимодействия (при малых степенях превращения) акустические колебания практически не оказывают влияния на реальную структуру компонентов обрабатываемых смесей. Дальнейшее развитие реакции в ультразвуковом поле приводит к существенному снижению размеров ОКР  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что должно способствовать формированию более развитой реакционной зоны в акустическом поле и, соответственно, образованию большего числа межфазных контактов.

Для подтверждения высказанного предположения были проведены дополнительные эксперименты по предварительной ультразвуковой обработке реакционных смесей  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$  при температурах 100-400°C (заведомо ниже температуры начала взаимодействия в указанной системе). Полученные таким образом образцы, а также контрольные реакционные смеси были подвергнуты изотермической обработке при температуре 750°C в течение 1 ч.

При этом было установлено, что в результате предварительного ультразвукового воздействия степень превращения в данной твердофазной реакции возрастает на 8—15% по сравнению с аналогичным показателем для контрольных образцов. Полученные данные служат несомненным доказательством того, что ультразвуковое воздействие не только оказывает влияние на диффузионные процессы в твердом теле, но и приводит к формированию более развитой реакционной границы между реагентами.

Высказанное предположение о влиянии акустической активации на характер организации реакционной зоны в ходе протекания твердофазных взаимодействий в бинарных системах находит дополнительное подтверждение при анализе зависимости величины физического уширения дифракционных максимумов (220) продуктов реакций (2)-(4) - ферритов лития, цинка и никеля - от продолжительности термической и комбинированной (термической и ультразвуковой) обработки.

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что скорость роста ОКР образующихся ферритов при проведении реакции в ультразвуковом поле и без него заметно различается. В условиях обычной термической активации быстрое снижение величины физического уширения  $\beta_{220}$  происходит на начальных этапах взаимодействия, в то время как в акустическом поле величина  $\beta_{220}$  заметно уменьшается только на основной стадии реакции. Это, по-видимому, связано с тем, что формирование ферритовых фаз в условиях акустической активации реакционных смесей протекает, в основном, в объеме агрегатов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  за счет интенсификации процессов диффузионного переноса ионов лития, цинка и никеля по межкусталлитным границам  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Это препятствует спеканию формирующейся фазы и способствует длительному сохранению малых размеров индивидуальных кристаллитов продукта реакции.

Приведенные данные указывают на общие черты эволюции реальной структуры компонентов реакционных смесей в ходе как сонохимического, так и обычного керамического синтеза конечных ферритов. В то же время нельзя не отметить и некоторых различий в поведении индивидуальных систем.

Так, зависимость изменения размеров ОКР оксида железа(III) от температуры обработки в ходе взаимодействия с оксидом никеля в ультразвуковом поле заметно отличается от характера эволюции реальной структуры  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в ходе реакций с ортоферритом лития и оксидом цинка. Действительно, в ходе реакций (2) и (3) увеличение как

температуры, так и продолжительности ультразвуковой обработки реакционной смеси приводит к закономерному снижению размеров ОКР  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При взаимодействии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO}$  в изотермических условиях также наблюдается закономерное уменьшение размеров ОКР  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , однако с ростом температуры обработки размеры ОКР  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  увеличиваются.

Нами было показано, что аналогичные закономерности изменения реальной структуры  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдаются и в ходе проведения высокотемпературной ультразвуковой обработки индивидуального оксида железа(III). С увеличением температуры одночасовой акустической обработки гематита от 400 до 800°C  $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  возрастает от 0.18 до 0.21, а при дальнейшем увеличении температуры до 900°C значение  $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  снижается до 0.16. В условиях обычной термической обработки  $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  остается равным 0.18 вплоть до температуры 800°C и снижается до 0.17 при температуре 900°C.

Характер изменения размеров кристаллитов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в реакционных смесях с ортоферритом лития, оксидом цинка и оксидом никеля в зависимости от температуры проведения твердофазных взаимодействий в ультразвуковом поле можно объяснить с помощью схемы, учитывающей одновременное протекание нескольких процессов в твердом теле, подвергающемся комбинированной термической и ультразвуковой обработке. В этих условиях возможно протекание как минимум двух конкурирующих процессов. Первым из них является термический отжиг дефектов, а вторым - генерация протяженных дефектов за счет воздействия знакопеременных деформаций при условии превышения амплитудой колебаний порогового значения ( $\xi > \xi_{\text{порог}}$ ). Известно, что с повышением температуры величина  $\xi_{\text{порог}}$  уменьшается, поэтому при постоянной амплитуде существует некоторое пороговое значение температуры ( $T_{\text{порог}}$ ), выше которого энергия колебаний оказывается достаточной для образования протяженных и точечных дефектов. В то же время в области высоких температур скорость термического отжига становится настолько высокой, что начинает практически полностью подавлять процессы дефектообразования в акустическом поле. Таким образом, для твердых тел существует некоторый температурный интервал, соответствующий максимальной эффективности ультразвукового воздействия, в котором процессы образования дефектов способны конкурировать с процессами термического отжига.

Исходя из этого наблюдаемое изменение дефектности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в ультразвуковом поле объясняется тем, что в интервале температур от ~500 до ~800°C выполняется условие « $\xi > \xi_{\text{порог}}$ », при этом в процессе эволюции реальной структуры оксида железа(III) доминирует образование протяженных дефектов под действием акустических колебаний. При повышении температуры до ~800°C (температура, соответствующая интенсивному протеканию реакции между оксидом железа(III) и оксидом цинка и началу взаимодействия  $\text{NiO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) вклад термического отжига дефектов становится соизмеримым, а затем и превышает вклад ультразвуковой генерации дефектов, приводя тем

самым к относительному снижению концентрации протяженных дефектов в структуре гематита.

Необходимо обратить внимание на то, что величина  $\beta_{104}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  в условиях высокотемпературной ультразвуковой активации реакционных смесей во всех случаях заметно выше (достигает 0.85), чем в случае акустической обработки индивидуального гематита (максимальное значение - 0.21). По-видимому, это связано с тем, что при протекании твердофазных реакций диффузия ионов внутрь агрегатов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  способствует стабилизации формирующейся под действием ультразвука дислокационной структуры. Таким образом, можно утверждать, что эффективность ультразвуковой активации твердофазных процессов определяется не только условиями проведения обработки (мощность излучения, температура и т.д.), но и физико-химическими особенностями конкретных систем.

Как было показано выше, аномальное уменьшение размеров ОКР  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  происходит в температурном диапазоне, отвечающем взаимодействию в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (600-800°C). Кроме того, аномально высокие значения уширений дифракционных максимумов в данной системе наблюдаются и для продукта взаимодействия - феррита цинка. По-видимому, именно эти особенности эволюции реальной структуры компонентов реакционной смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$  в условиях ультразвуковой обработки и приводят к аномалии, проявляющейся в увеличении значения кажущейся энергии активации взаимодействия в акустическом поле по сравнению с контрольной серией экспериментов.

Тем не менее, закономерности изменения реальной структуры компонентов реакционных смесей остаются в целом сходными для всех трех систем. Общими являются также и кинетические особенности твердофазных реакций, проводимых в условиях акустической активации и без нее. Необходимо особо подчеркнуть, что температурные интервалы, в которых проводилось изучение кинетики реакций ферритообразования (2)-(4), перекрывают достаточно широкий диапазон условий - от 550 до 900°C.

Анализ совокупности данных, описывающих кинетику и закономерности изменения реальной структуры компонентов реакционных смесей (2)-(4), позволяет объяснить принципиально различный механизм протекания указанных взаимодействий в ультразвуковом поле и без него, обнаруженный при исследовании кинетических закономерностей твердофазных реакций ферритообразования (рис. 7).

В отсутствие акустической активации формирование продукта реакции ( $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) происходит только на внешней поверхности частиц оксида железа(III), представляющих собой плотные агрегаты первичных кристаллитов. При этом микроструктура исходного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не претерпевает существенных изменений (размеры ОКР оксида железа(III) практически не изменяются в соответствующем температурном интервале для всех реакционных смесей), а формирующиеся мелкие частицы продукта реакции быстро срастаются с

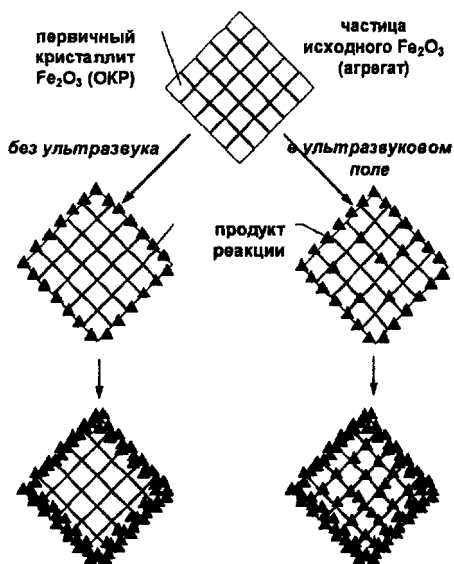


Рис. 7. Схема предполагаемого механизма протекания реакций (2)-(4) при термической обработке реакционных смесей в ультразвуковом поле и без него.

образованием относительно крупных кристаллитов (об этом свидетельствует быстрое увеличение размеров ОКР на начальных стадиях реакции).

Такое поведение системы полностью соответствует теоретическим предпосылкам модели Яндера (диффузия одного компонента в однородную частицу другого через плотный слой продукта реакции).

С другой стороны, при проведении реакций ферритообразования в ультразвуковом поле уменьшение размеров первичных кристаллитов оксида железа(III) и продолжительное сохранение малых размеров ОКР формирующихся ферритов лития, цинка и никеля свидетельствует о том, что в этом случае фронт реакции не

является однородным, а в ходе развития реакции происходит его проникновение в объем агрегатов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  за счет интенсификации процессов диффузионного переноса ионов по межкристаллитным границам  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Подобное поведение системы находится в соответствии с данными формально-кинетического анализа исследованных твердофазных сонохимических реакций, кинетика которых описывается в рамках модели Журавлева-Лесохина-Темпельмана, постулирующей снижение движущей силы процесса по мере роста степени превращения.

## 5. Выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование особенностей протекания ряда твердофазных реакций различных типов:  $A_{\text{ТВ}} \rightarrow B_{\text{ТВ}}$ ,  $A_{\text{ТВ}} + B_{\text{ТВ}} \rightarrow C_{\text{ТВ}} + D_{\text{ГАЗ}}$  и  $A_{\text{ТВ}} + B_{\text{ТВ}} \rightarrow C_{\text{ТВ}}$  в ультразвуковом поле при высоких температурах. Показано, что во всех случаях акустическая активация приводит к значительному увеличению скорости твердофазных превращений.
2. Показано, что ультразвуковая обработка инициирует процессы фазовых переходов типа «метастабильная модификация»  $\rightarrow$  «стабильная модификация» в простых оксидах ( $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ ,  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ ). Исследован механизм акустической активации данных реакций.

3. Установлено, что ультразвуковая обработка приводит к снижению температурного порога начала взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Показано, что в результате ультразвукового воздействия происходит снижение диффузионных ограничений на протекание взаимодействий в ферритообразующих системах.
4. На основании исследования процессов фазообразования в системах  $\text{LiFeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$  установлено, что механизм акустической активации в этих системах в целом идентичен. Показано, что особенности протекания указанных твердофазных реакций в ультразвуковом поле обусловлены специфическим влиянием акустических колебаний на характер организации реакционной зоны.
5. Предложена модель, описывающая особенности акустической активации твердофазных оксидных систем и позволяющая объяснить наблюдаемые различия в кинетике процессов, проводимых в ультразвуковом поле и без него.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Баранов А.Н., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Влияние ультразвукового воздействия на фазовые превращения оксида свинца // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 12. С. 2067-2071.
2. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Особенности кинетики и механизма реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$  в ультразвуковом поле // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 1. С. 42-45.
3. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Особенности протекания твердофазного взаимодействия  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  в ультразвуковом поле // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. № 11. С. 1828-1830.
4. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Муравьева Г.П., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Кинетика образования феррита цинка в ультразвуковом поле // Доклады академии наук. Серия Химия. 2004. Т. 397. № 2. С. 201-204.
5. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Влияние ультразвукового воздействия на структуру компонентов реакционной смеси при синтезе феррита цинка // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 10. С. 1243-1246.
6. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Кецо В.А., Третьяков Ю.Д. Синтез феррита цинка в ультразвуковом поле // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 11. С. 1776-1781.
7. Barantchikov A.Ye., Ivanov V.K., Oleynikov N.N., Tretyakov Yu.D. Kinetics and Mechanism of high temperature sonochemical synthesis of spinel-type ferrites // Mendeleev Communications. 2004. №4. P. 143-144.



8. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Баранов А.Н. Кинетические закономерности протекания твердофазных сонохимических реакций в оксидных системах. Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения». 1-4 марта 2001 г. Дубна. Россия.
9. Barantchikov A., Lennikov V., Ivanov V., Oleynikov N. Ultrasonic activation of solid state processes at high temperatures. 8<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry. 4-7 July. 2001. Oslo. Norway. P-117.
10. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Особенности кинетики и механизма реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$  в ультразвуковом поле. Международная школа-семинар «Нелинейные процессы в дизайне материалов». 19-21 апреля 2002 г. Воронеж. Россия. С. 105.
11. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Активация твердофазных процессов в ультразвуковом поле. IV Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». 3-5 октября 2002 г. Астрахань. Россия. АС-4. С. 45.
12. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Влияние ультразвукового воздействия на фазовые превращения оксида свинца. VIII Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. 19-21 ноября 2002 г. Санкт-Петербург. Россия. С. 78.
13. Баранчиков А.Е. Синтез ферритов лития  $\text{LiFeO}_2$  и  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  в ультразвуковом поле. Кинетика и механизм. X Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003». 15-18 апреля 2003 г. Москва. Россия. С. 371.
14. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Кинетические закономерности реакций синтеза  $\text{LiFeO}_2$  и  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  в ультразвуковом поле. IV Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». 23-25 июня 2003 г. Саратов. Россия. С. 10.
15. Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Механизм и кинетические закономерности синтеза ферритов лития в ультразвуковом поле. Всеукраинская конференция молодых ученых с международным участием «Современные вопросы материаловедения». 9-12 сентября 2003 г. Харьков. Украина. С. 48.
16. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Особенности кинетики и механизма твердофазного синтеза ферритов со структурой шпинели в ультразвуковом поле. 2-я Всероссийская научная конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах». 11-15 октября 2004. Воронеж. Россия. Секция 3. С. 343-345.
17. Barantchikov A.Ye., Ivanov V.K., Oleynikov N.N., Tretyakov Yu.D.. Mechanism of high temperature sonochemical reactions in binary oxide

systems. VII International workshop "High-temperature superconductors and Novel inorganic materials engineering" (MSU-HTSC VII). June 20-25, 2004. Moscow. Russia. P-71.

18. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Механизм и кинетика твердофазного синтеза ферритов цинка и никеля в ультразвуковом поле. IV Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». 19-24 сентября 2004. Кисловодск. Россия. С. 42.

#### Цитируемая литература

1. Тяпунина Н.А., Наими Е.К., Зиненкова Г.М. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами. М.: Изд-во МГУ, 1999. 238 с.
2. Кулемин А.В. Ультразвук и диффузия в металлах. М.: Metallurgia, 1978. 200 с.
3. Башкиров Л.А., Паньков В.В. Механизм и кинетика образования ферритов. Минск: Наука и техника, 1988. 262 с.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Капустин' (Kapustin), written in a cursive style.

Принято к исполнению 09/03/2005  
Исполнено 10/03/2005

Заказ № 664  
Тираж: 130 экз.

---

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900  
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93  
(095) 747-64-70  
(095) 318-40-68  
[www. autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

02.00



22 MAP 2005