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, профессор Третьяков Юрий Дмитриевич
к.х.н. Иванов Владимир Константинович

Официальные оппоненты:
д.х.н., профессор Первов Владислав Серафимович
д.х.н. 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 $A_{тв} \rightarrow B_{тв}$, $A_{тв} + B_{тв} \rightarrow C_{тв} + D_{газ}$ и $A_{тв} + B_{тв} \rightarrow C_{тв}$) 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» $\rightarrow$ «стабильная модификация» (таких, как β-PbO $\rightarrow$ α-PbO, t-ZrO_2 $\rightarrow$ m-ZrO_2), при этом фазовый переход β-PbO $\rightarrow$ α-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 Fe_2O_3 и Li_2CO_3 на ~100°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 $LiFeO_2$–Fe_2O_3, ZnO–Fe_2O_3 и NiO–Fe_2O_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.

<u>Практическая значимость работы</u>

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.

<u>На защиту выносятся:</u>

1. Результаты исследования кинетики и механизма протекания твердофазных реакций β-PbO $\rightarrow$ α-PbO, t-ZrO_2 $\rightarrow$ m-ZrO_2, Fe_2O_3 + + Li_2CO_3 $\rightarrow$ $2LiFeO_2$ + CO_2, $LiFeO_2$ + $2Fe_2O_3$ $\rightarrow$ $LiFe_5O_8$, ZnO + Fe_2O_3 $\rightarrow$ $\rightarrow$ $ZnFe_2O_4$ и NiO + Fe_2O_3 $\rightarrow$ $NiFe_2O_4$ 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 (β-PbO и *t*-ZrO_2), а также оксидные и оксидно-солевые смеси ($Li_2CO_3 + Fe_2O_3$, α-$LiFeO_2 + Fe_2O_3$, $ZnO + Fe_2O_3$ и $NiO + Fe_2O_3$). Изучение протекания сонохимических реакций в данных системах позволяет охватить разные классы твердофазных превращений, включая фазовые переходы типа $A_{тв} \rightarrow B_{тв}$ и реакции твердофазного синтеза типа $A_{тв} + B_{тв} \rightarrow C_{тв} + D_{газ}$, $A_{тв} + B_{тв} \rightarrow C_{тв}$, и выявить особенности их акустической активации в широком интервале температур (от 100 до 900^{o}C).

Синтез *t*-ZrO_2. В качестве исходного вещества использовали $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ квалификации «х.ч.». Дигидрат нитрата цирконила растворяли в минимальном количестве воды, раствор упаривали на пламени горелки до прекращения выделения нитрозных газов. Полученный порошок подвергали изотермическому отжигу при температуре 315^{o}C в течение 3 ч.

Синтез β-PbO. Синтез β-PbO осуществляли нагревом порошка α-PbO (ч.д.а.) до 700^{o}C на воздухе с последующей изотермической выдержкой при этой температуре в течение 2 ч и закалкой между массивными стальными пластинами.

Синтез α-Fe_2O_3. Исходный порошок Fe_2O_3 получали термическим разложением нонагидрата нитрата железа(III) квалификации «х.ч.».

Впоследствии полученный оксид железа(III) подвергали изотермической выдержке:

1) при температуре 600^{o}C в течение 0.5 ч для использования в качестве реагента при исследовании реакции взаимодействия гематита с карбонатом лития;
2) при температуре 800^{o}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^{o}C в течение 3 ч.

Синтез α-$LiFeO_2$. Синтез α-$LiFeO_2$ проводили термической обработкой (800^{o}C, 3 ч) предварительно гомогенизированной стехиометрической смеси карбоната лития (ч.д.а.) и оксида железа(III).

В ходе экспериментов без предварительной подготовки использовали Li_2CO_3 (ч.д.а.) и 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 Г3-34 (7) и измеряли с помощью частотомера Актаком АСН-2500 (10). Ультразвуковые колебания от магнитострикционного преобразователя подводили 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^2.

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.

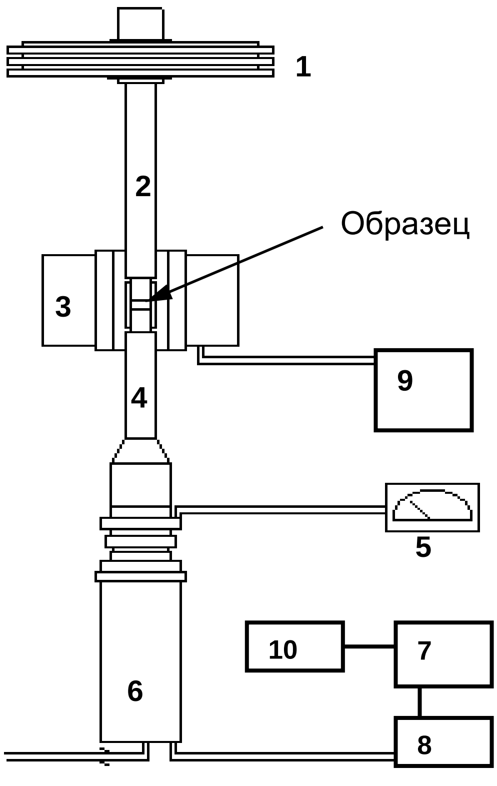

Рис. 1. Схема установки для высокотемпературной ультразвуковой обработки твердых тел.

Нагрев образцов осуществляли с помощью печи сопротивления (3). Заданную температуру поддерживали 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 β-PbO → α-PbO

Ультразвуковую обработку β-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 β-PbO → α-PbO в условиях только акустической активации проводили ультразвуковую обработку порошка β-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*-ZrO_2 → *m*-ZrO_2

Ультразвуковую обработку *t*-ZrO_2 проводили при температурах 400, 500, 600, 700 и 800°C в течение 1 ч. Степени превращения (α) определяли методом количественного рентгенофазового анализа.

3) Взаимодействие в системе Fe_2O_3–Li_2CO_3

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

4) Взаимодействие в системах Fe_2O_3–$LiFeO_2$, Fe_2O_3–ZnO и Fe_2O_3–NiO

Ультразвуковую обработку реакционных смесей проводили в следующих режимах:

1) система Fe_2O_3–$LiFeO_2$: обработка при температурах 550, 575, 600, 650 и 700°C в течение 0.5; 1; 1.5 и 2 ч.
2) система Fe_2O_3–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 Fe_2O_3–NiO: обработка при температурах 800, 825, 850 и 900°C в течение 0.5; 1; 1.5 и 2 ч.

Величину α 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-3М на $Cu_{K\alpha}$- и $Co_{K\alpha}$-излучении при скорости вращения гониометра 1–2 град/мин. При проведении количественного рентгенофазового и рентгенографического анализа съемку осуществляли с шагом $0.03^{o}2\theta$ 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 β-PbO, (111) для α-PbO, (211) для Pb_3O_4, (111) для *t*-ZrO_2, (111) и $(\bar{1}11)$ для *m*-ZrO_2, (104) для Fe_2O_3, (220) для $LiFe_5O_8$, $ZnFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$. Расчет размеров областей когерентного рассеяния $D_{ОКР}$ из величины физического уширения дифракционных максимумов β_{hkl} осуществляли по соотношению Дебая–Шерера:

$$D_{OKP} = \frac{K \cdot \lambda}{\sqrt{\beta_{hkl}^2 - s^2} \cdot \cos\theta_{hkl}} \qquad (1)$$

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 α-PbO и Pb_3O_4 в образцах, полученных при одновременной термической и ультразвуковой обработке β-PbO, в качестве эталонов использовали предварительно приготовленные механические смеси $(1 - x_1)$ α-PbO + x_1 β-PbO и $(1 - x_2)$ β-PbO + x_2 Pb_3O_4. Значения интегральных интенсивностей определяли для дифракционных максимумов (101) β-PbO, (111) α-PbO, (211) Pb_3O_4.

Содержание *m*-ZrO_2 и *t*-ZrO_2 в образцах *t*-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 $(\bar{1}11)$ и (111) *m*-ZrO_2 и дифракционного максимума (111) *t*-ZrO_2.

Степень превращения в твердофазных реакциях

$$2Fe_2O_3 + LiFeO_2 \rightarrow LiFe_5O_8, \qquad (2)$$

$$Fe_2O_3 + ZnO \rightarrow ZnFe_2O_4, \qquad (3)$$

$$Fe_2O_3 + NiO \rightarrow NiFe_2O_4 \qquad (4)$$

определяли с помощью предварительно построенных калибровочных кривых. Для этого использовали эталонные смеси составов $(1 – x)\{2\alpha\text{-}Fe_2O_3 + \alpha\text{-}LiFeO_2\} + x\,LiFe_5O_8$, $(1 – x)\{ZnO + \alpha\text{-}Fe_2O_3\} + x\,ZnFe_2O_4$, $(1 – x)\{NiO + \alpha\text{-}Fe_2O_3\} + x\,NiFe_2O_4$, соответственно, где x – мольная доля феррита. Значения функции $Y(x)$ для каждой смеси определяли на основании данных об интегральных интенсивностях дифракционных максимумов (104) $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ и (220) $\alpha\text{-}LiFe_5O_8$, $ZnFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$.

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%.

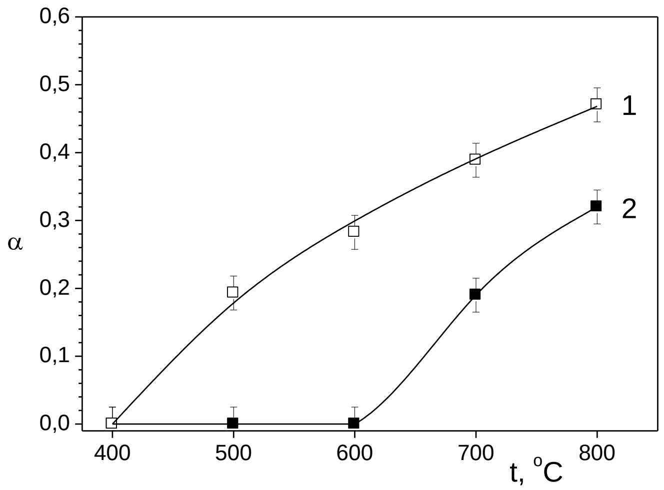

Рис. 2. Зависимость степени превращения *t*-ZrO_2 в *m*-ZrO_2 в ходе термической обработки:
1 – в условиях ультразвукового воздействия;
2 – контрольная серия.

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*-ZrO_2 (значения β_{111}(*t*-ZrO_2) для образцов, полученных как в ультразвуковом поле, так и без него, практически совпадают). Напротив, величина физического уширения дифракционного максимума (111) образующейся моноклинной модификации ZrO_2 для образцов, полученных в условиях ультразвукового воздействия, больше аналогичной величины для контрольных образцов на 15 – 20% (β_{111}(*m*-ZrO_2) = 0.45 и 0.49 в УЗ поле и β_{111}(*m*-ZrO_2) = 0.37 и 0.42 в контрольных образцах при температурах 700 и 800°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*-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*-$ZrO_2 \rightarrow$ *m*-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 400–600°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 β-PbO → α-PbO от перехода *t*-$ZrO_2 \rightarrow$ *m*-ZrO_2 заключается в том, что β-модификация оксида свинца(II) при температурах ниже температуры фазового перехода (490°C) является метастабильной и ее переход в α-модификацию кинетически затруднен.

Согласно полученным нами данным, ультразвуковая обработка β-PbO в интервале температур 90–500°C приводит к существенному увеличению содержания фазы α-PbO в обрабатываемых образцах, однако при этом, наряду с фазовым переходом β-PbO → α-PbO, протекает процесс окисления образующегося α-PbO с образованием Pb_3O_4 (рис. 3). Следует отметить, что в контрольных образцах, не подвергавшихся воздействию ультразвука, во всем исследованном температурном интервале (вплоть до 500°C) фазы α-PbO и Pb_3O_4 не образуются.

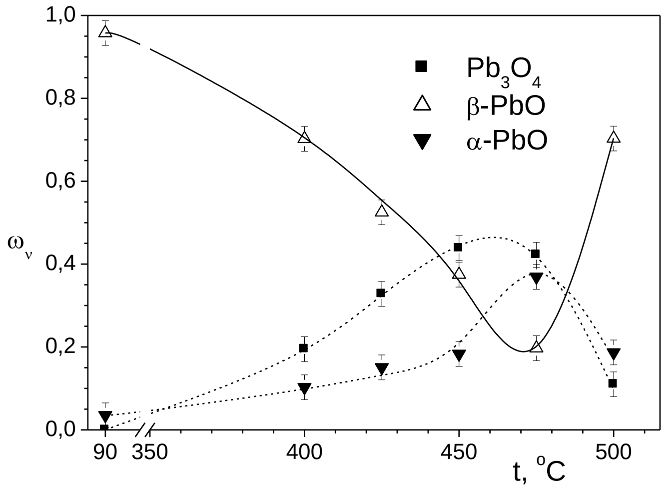

Рис. 3. Состав смесей (в мольных долях), полученных при ультразвуковой обработке β-PbO при различных температурах в течение 2 ч.

Из приведенных данных видно, что под действием ультразвука фаза α-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 превращения 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 α-PbO (до 37 мол. %) в образцах; кроме того, в данных условиях происходит частичное окисление образующегося α-PbO до Pb_3O_4. Степень превращения в сонохимической реакции

$$\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO} + Pb_3O_4 \qquad (5)$$

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 α-модификации оксида свинца. По-видимому, ультразвуковая обработка способствует частичной аморфизации оксида свинца и увеличивает скорость лимитирующей фазовый переход стадии – образования зародышей α-PbO. Для подтверждения этого предположения были проанализированы зависимости β_{020}(β-PbO) от температуры обработки. Повышение температуры, при которой осуществляется ультразвуковое воздействие, приводит к закономерному росту величины β_{020}(β-PbO) от ~0.2 до ~0.4^{o}2θ, что соответствует снижению среднего размера ОКР, рассчитанному с помощью соотношения (1), от ~50 до ~25 нм. Таким образом, можно сделать вывод о том, что ультразвуковое воздействие способствует уменьшению среднего размера кристаллитов β-PbO, причем эффективность этого процесса увеличивается с ростом температуры. Следует также отметить, что величина физического уширения дифракционного максимума продукта реакции – α-PbO – закономерно снижается с ростом температуры обработки. Очевидно, это связано с увеличением содержания и среднего размера кристаллитов α-PbO.

При дальнейшем повышении температуры от 475 до 500^{o}C содержание фаз α-PbO и Pb_3O_4 в образцах заметно снижается. Этот факт объясняется тем, что при температуре 490–500^{o}C, отвечающей температуре фазового перехода β-PbO $\leftrightarrow$ α-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^{o}C) показало, что максимально достижимая степень превращения составляет ~85%. Из литературных данных известно, что при температурах выше –95^{o}C фазовый переход β-PbO $\rightarrow$ α-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 β-PbO, которая требуется для осуществления полного перехода β-PbO $\rightarrow$ α-PbO. В результате установливается динамическое механохимическое равновесие между обеими модификациями оксида свинца(II).

4.2. Особенности кинетики и механизма взаимодействия Fe_2O_3 и Li_2CO_3 в ультразвуковом поле

Механизм и кинетические закономерности твердофазного взаимодействия

$$Fe_2O_3 + Li_2CO_3 \rightarrow 2LiFeO_2 + CO_2 \qquad (6)$$

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 предыстории исходных реагентов. В частности, в ходе взаимодействия Fe_2O_3 и Li_2CO_3 может происходить формирование ортоферрита лития ($LiFeO_2$) в двух различных модификациях – высокотемпературной α-$LiFeO_2$ и низкотемпературной γ-$LiFeO_2$.

Проведенные нами исследования показали, что при обычной термической обработке реакционной смеси в течение 2 ч при низких температурах (450^{o}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^{o}C достигается степень превращения α, равная 10% и 20% соответственно. При повышении температуры проведения реакции до 500^{o}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 ($\Delta t \approx 100^{o}$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^{o}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 Fe_2O_3 и Li_2CO_3 в основном определяется степенью дисперсности, то есть размерами ОКР исходного Fe_2O_3: чем меньше размер ОКР, тем больше количество образующейся метастабильной фазы α-$LiFeO_2$. Таким образом, формирование бóльших 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 Fe_2O_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^{o}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:

$$\alpha = 1 - \exp\left(-k \cdot \tau^{n}\right), \tag{7}$$

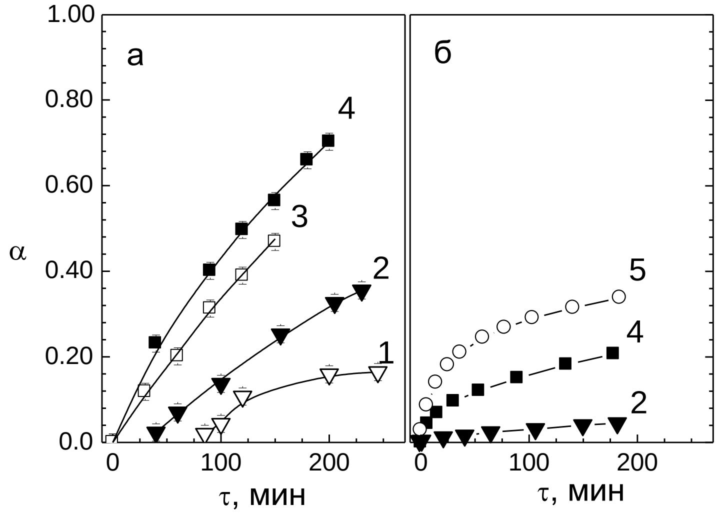

Рис. 4. Кинетические кривые реакции взаимодействия $Fe_2O_3 + Li_2CO_3$ при 400 (1), 450 (2), 475 (3), 500 (4) и 550°С (5) в условиях (а) высокотемпературной ультразвуковой обработки; (б) обычной термической обработки.

т.е. лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия в этом случае является образование и рост зародышей $LiFeO_2$. Значения характеристического коэффициента *n* составили 0.66 для температуры 400°С и 0.50 для температур 450, 475 и 500°С, что свидетельствует о том, что зародышеобразование лимитируется диффузией.

Кинетика реакции в условиях ультразвуковой активации наилучшим образом описывается уравнением сжимающейся сферы:

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

На основании полученных значений кинетических параметров были определены величины эффективных энергий активации твердофазного взаимодействия Fe_2O_3 и Li_2CO_3 в ультразвуковом поле и без него, составившие 65 ± 5 и 150 ± 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 Fe_2O_3 с α-$LiFeO_2$, ZnO и NiO

Известно, что твердофазные взаимодействия в системах Fe_2O_3–$LiFeO_2$, Fe_2O_3–ZnO и Fe_2O_3–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 ($LiFe_5O_8$) реализуется однонаправленная диффузия ионов Li^+ в зерна Fe_2O_3. Аналогичный механизм (однонаправленная диффузия ионов Zn^{2+} в зерна Fe_2O_3) наблюдается также в ходе реакции образования феррита цинка ($ZnFe_2O_4$) при умеренных температурах (<900^{o}C), когда скорость переноса ZnO через газовую фазу пренебрежимо мала. При синтезе феррита никеля можно также говорить о преимущественной диффузии ионов Ni^{2+} в Fe_2O_3, поскольку формирование продукта взаимодействия ($NiFe_2O_4$) 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 α от продолжительности изотермической обработки реакционных смесей $Fe_2O_3 + LiFeO_2$, $Fe_2O_3 + ZnO$ и $Fe_2O_3 + NiO$ 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 α-ортоферритом лития, оксидом цинка и оксидом никеля в отсутствие ультразвуковой обработки описывается на основе модели Яндера:

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

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

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

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 – α). 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

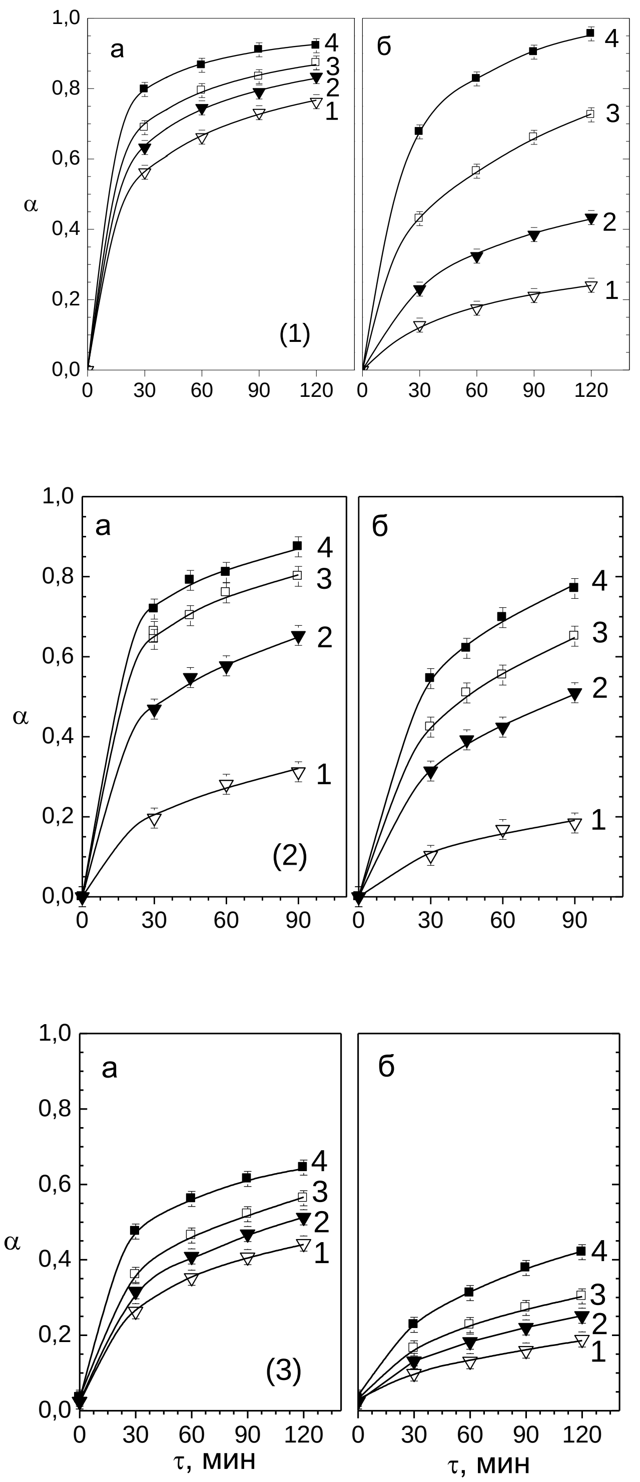

Рис. 5. Кинетические кривые реакций синтеза ферритов $LiFe_5O_8$ (1):
1 – 550, 2 – 575, 3 – 600, 4 – 650^oC;
$ZnFe_2O_4$ (2):
1 – 600, 2 – 700, 3 – 750, 4 – 800^oC;
$NiFe_2O_4$ (3):
1 – 800, 2 – 825, 3 – 850, 4 – 900^oC.
а – в условиях ультразвукового воздействия,
б – контрольная серия.

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 ($k_{ЖЛТ}$ и $k_{Я}$) от температуры в координатах $\ln k = f\left(T^{-1}\right)$ привела к следующим величинам кажущихся энергий активации: для реакции (2) в ультразвуковом поле и без него: 97 ± 6 и 250 ± 30 кДж/моль; для реакции (3): 158 ± 7 и 138 ± 11 кДж/моль; для реакции (4): 125 ± 7 и 190 ± 5 кДж/моль соответственно. Обращает на себя внимание, что значения $E_a^{эфф}$ реакций синтеза $LiFe_5O_8$ и $NiFe_2O_4$ в ультразвуковом поле существенно 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 Fe_2O_3–ZnO был проведен анализ эволюции реальной структуры компонентов всех трех реакционных смесей, поскольку известно, что на величину $E_a^{эфф}$ 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) Fe_2O_3 и (220) $LiFe_5O_8$, $ZnFe_2O_4$ и $NiFe_2O_4$ от продолжительности обработки, а также от степени протекания реакций.

Анализ закономерностей изменения уширения дифракционного максимума (104) Fe_2O_3 свидетельствует о том, что в контрольных экспериментах (без ультразвуковой активации реакционных смесей) для всех исследованных систем с увеличением продолжительности термообработки величина $\beta_{104}(Fe_2O_3)$ не изменяется или незначительно снижается, оставаясь в пределах от ~0.3° до ~0.2° (в единицах 2θ), 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 $\beta_{104}(Fe_2O_3)$ возрастает от ~0.25 до 0.40–0.50, что соответствует уменьшению $D_{ОКР}$ от ~40 до 18–23 нм. Для реакции (3) значение $\beta_{104}(Fe_2O_3)$ изменяется от ~0.23 до 0.6–0.9 ($D_{ОКР}$ снижается от ~43 до ~10–15 нм). И наконец, для реакции (4) значение $\beta_{104}(Fe_2O_3)$ увеличивается от 0.23 до 0.25–0.40 ($D_{ОКР}$ уменьшается от ~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 ферритов лития, цинка и никеля была получена при анализе зависимостей величины $\beta_{104}(Fe_2O_3)$ от степени превращения α (рис. 6).

Согласно приведенным данным, при относительно малых значениях α (<30–40%) физические уширения дифракционных максимумов Fe_2O_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 Fe_2O_3, что должно способствовать формированию более развитой реакционной зоны в акустическом поле и, соответственно, образованию большего числа межфазных контактов.

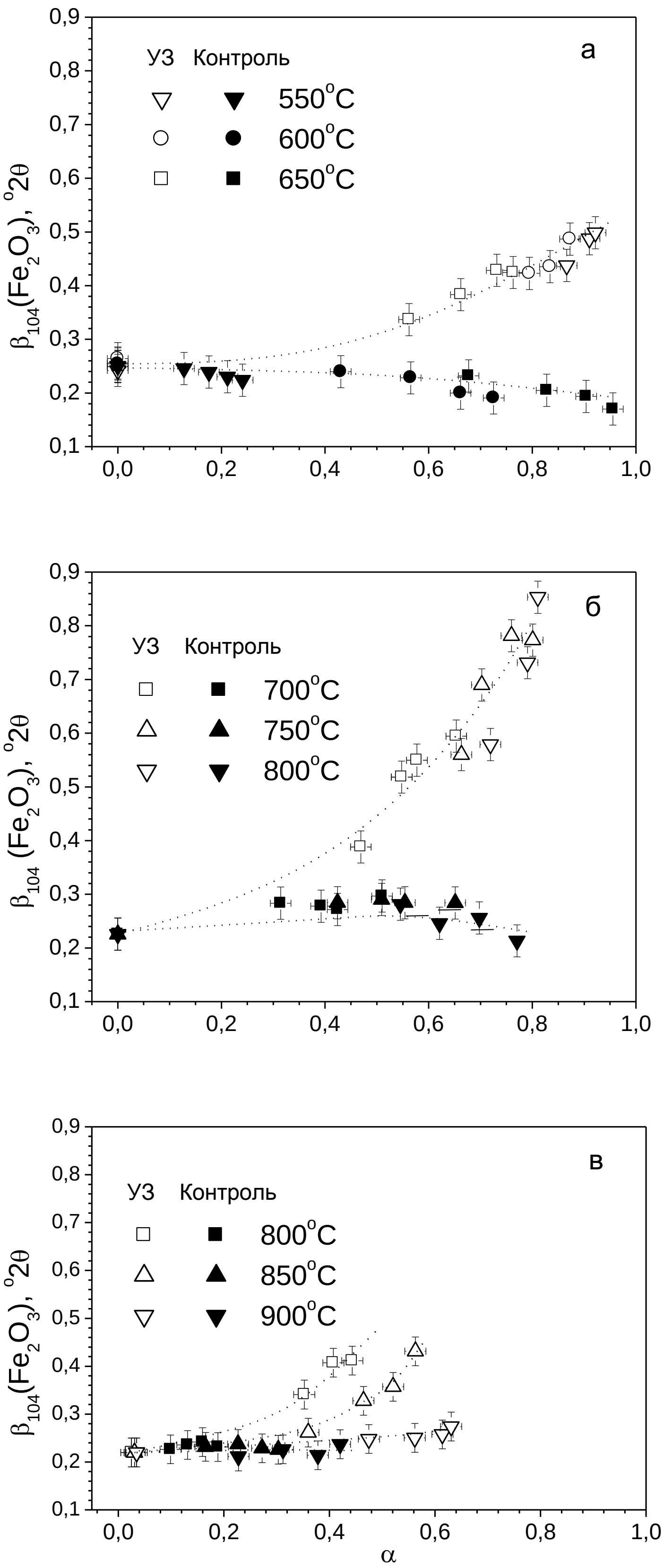

Рис. 6. Зависимость физического уширения дифракционного максимума (104) Fe_2O_3 от степени превращения в реакциях (2) – а; (3) – б и (4) – в.

Для подтверждения высказанного предположения были проведены дополнительные эксперименты по предварительной ультразвуковой обработке реакционных смесей Fe_2O_3 + 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 β_{220} происходит на начальных этапах взаимодействия, в то время как в акустическом поле величина β_{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 Fe_2O_3 за счет интенсификации процессов диффузионного переноса ионов лития, цинка и никеля по межкристаллитным границам Fe_2O_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 Fe_2O_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 Fe_2O_3. При взаимодействии Fe_2O_3 и NiO в изотермических условиях также наблюдается закономерное уменьшение размеров ОКР Fe_2O_3, однако с ростом температуры обработки размеры ОКР Fe_2O_3 увеличиваются.

Нами было показано, что аналогичные закономерности изменения реальной структуры Fe_2O_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 $\beta_{104}(Fe_2O_3)$ возрастает от 0.18 до 0.21, а при дальнейшем увеличении температуры до 900°C значение $\beta_{104}(Fe_2O_3)$ снижается до 0.16. В условиях обычной термической обработки $\beta_{104}(Fe_2O_3)$ остается равным 0.18 вплоть до температуры 800°C и снижается до 0.17 при температуре 900°C.

Характер изменения размеров кристаллитов α-Fe_2O_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 ($\xi > \xi_{порог}$). Известно, что с повышением температуры величина $\xi_{порог}$ уменьшается, поэтому при постоянной амплитуде существует некоторое пороговое значение температуры ($T_{порог}$), 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 Fe_2O_3 в ультразвуковом поле объясняется тем, что в интервале температур от ~500 до ~800°C выполняется условие «$\xi > \xi_{порог}$», 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 NiO и Fe_2O_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 $\beta_{104}(Fe_2O_3)$ 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 Fe_2O_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 Fe_2O_3 происходит в температурном диапазоне, отвечающем взаимодействию в системе Fe_2O_3–ZnO (600–800^oC). 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 Fe_2O_3 + 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^oC.

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 ($LiFe_5O_8$, $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$) происходит только на внешней поверхности частиц оксида железа(III), представляющих собой плотные агрегаты первичных кристаллитов. При этом микроструктура исходного Fe_2O_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

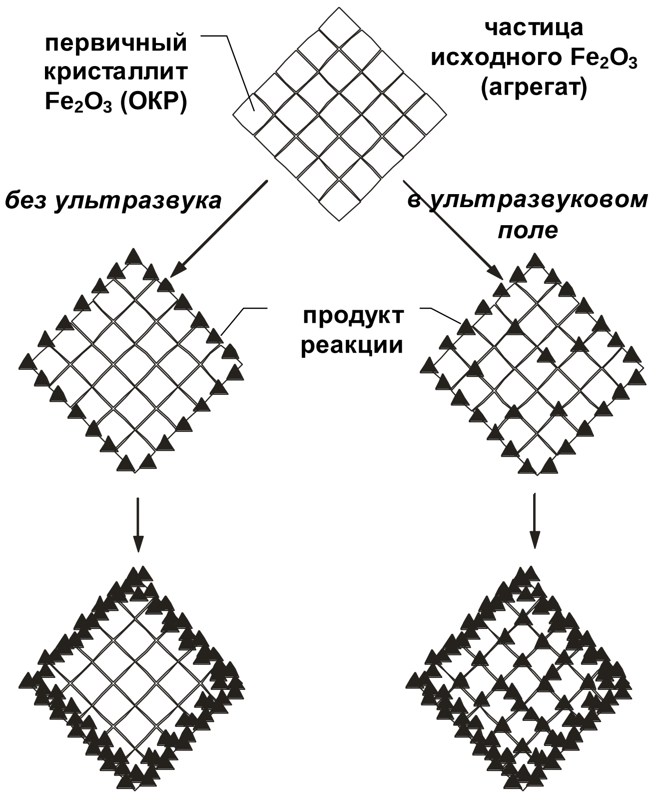

Рис. 7. Схема предполагаемого механизма протекания реакций (2)–(4) при термической обработке реакционных смесей в ультразвуковом поле и без него.

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 Fe_2O_3 за счет интенсификации процессов диффузионного переноса ионов по межкристаллитным границам Fe_2O_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: $A_{тв} \rightarrow B_{тв}$, $A_{тв} + B_{тв} \rightarrow C_{тв} + D_{газ}$ и $A_{тв} + B_{тв} \rightarrow C_{тв}$ 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 (β-PbO $\rightarrow$ α-PbO, t-ZrO_2 $\rightarrow$ m-ZrO_2). Исследован механизм акустической активации данных реакций.

3. Установлено, что ультразвуковая обработка приводит к снижению температурного порога начала взаимодействия Fe_2O_3 и Li_2CO_3 на ~100°С. Показано, что в результате ультразвукового воздействия происходит снижение диффузионных ограничений на протекание взаимодействий в ферритообразующих системах.
4. На основании исследования процессов фазообразования в системах $LiFeO_2$–Fe_2O_3, ZnO–Fe_2O_3 и NiO–Fe_2O_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.

<u>Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях</u>:

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. неорган. 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 $Fe_2O_3 + Li_2CO_3$ в ультразвуковом поле // Журн. неорган. 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 α-Fe_2O_3 и α-$LiFeO_2$ в ультразвуковом поле // Журн. неорган. 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 // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 10. С. 1243–1246.
6. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Олейников Н.Н., Кецко В.А., Третьяков Ю.Д. Синтез феррита цинка в ультразвуковом поле // Журн. неорган. 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. 8th 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 Fe_2O_3 + Li_2CO_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 $LiFeO_2$ и $LiFe_5O_8$ 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 $LiFeO_2$ и $LiFe_5O_8$ 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.: Металлургия, 1978. 200 с.
3. Башкиров Л.А., Паньков В.В. Механизм и кинетика образования ферритов. Минск: Наука и техника, 1988. 262 с.