

На правах рукописи



**Жужгов Алексей Викторович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
СВЧ-ИНДУЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИДОВ  $Al^{3+}$   
И ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ  
В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ**

**02.00.04 – Физическая химия**

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт катализа им Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, в лаборатории кислотно-основного катализа и в лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов.

**Научный руководитель:** кандидат физико-математических наук  
**Ларина Татьяна Викторовна**

**Официальные оппоненты:**

**Даминов Рустем Рифович**, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», филиал УГНТУ в г. Стерлитамаке, директор; кафедра общей химической технологии филиала УГНТУ в г. Стерлитамаке, заведующий кафедрой

**Сваровская Наталья Валентиновна**, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физикохимии высокодисперсных материалов, старший научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 29 декабря 2015 г. в 14 часов 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.267.06, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36 (учебный корпус № 6, ауд. 212).

Автореферат разослан «\_\_» ноября 2015 г.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:  
<http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/ZhuzhgovAV29122015.html>

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Мальков Виктор Сергеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В производстве катализаторов, носителей, адсорбентов и керамических материалов различного функционального назначения широко используют системы на основе оксидов алюминия (ОА). При этом до сих пор одним из наиболее распространенных способов получения оксидов  $Al^{3+}$  является термообработка кристаллических гидроксидов  $Al^{3+}$  в условиях медленного нагрева (десятки  $^{\circ}C/мин$ ). Однако этот подход в настоящее время следует рассматривать как малоэффективный, энерго- и ресурсозатратный. Известно, что кристаллические гидроксиды  $Al^{3+}$  (ГА) инертны в химическом отношении, что затрудняет или делает невозможным их последующую переработку в оксидные носители или катализаторы с необходимыми физико-химическими и структурно-механическими свойствами. Для повышения и регулирования реакционной способности ГА за последние 2-3 десятилетия были разработаны и технологически реализованы методы быстрого нагрева (сотни  $^{\circ}C/сек$ , «flash»-процессы), существенно изменяющие направление твердофазных превращений ГА и обеспечивающие их эффективное превращение в рентгеноаморфное химически активное состояние.

В настоящее время со стороны специалистов в области физической химии, а также материаловедения и катализа проявляется повышенный интерес к СВЧ излучению, как к перспективному способу повышения химической активности конденсированных сред, а также скорости твердофазных реакций. По сравнению с традиционными (термическими) способами нагрева, при которых передача тепла от газообразного или твердого теплоносителя к поверхности вещества и далее в его объем происходит контактно, посредством теплопроводности, конвекции и радиационного переноса тепловой энергии, СВЧ-излучение имеет ряд особенностей: обеспечивает возможность избирательного нагрева компонентов смеси и высокий коэффициент полезного использования энергии; при воздействии СВЧ излучения на вещество нагрев происходит «изнутри» равномерно по всему локально выделенному объему вследствие проявления эффекта диэлектрических потерь. Особенности взаимодействия СВЧ излучения с твердым веществом позволили предположить и в последующем обнаружить новые эффекты в процессе СВЧ-активации кристаллических модификаций гидроксидов  $Al^{3+}$ . Применительно к выбранным объектам исследования в литературе практически отсутствуют данные, посвященные воздействию СВЧ излучения на ГА с целью повышения и регулирования их реакционной способности для синтеза одно- и многокомпонентных оксидных соединений.

## **Цель работы**

Разработка нового подхода к повышению и регулированию реакционной способности гидроксидов  $Al^{3+}$  методом СВЧ-индуцирования с последующим синтезом на их основе одно- и многокомпонентных гидроксидных (оксидных) соединений при комнатной температуре и атмосферном давлении.

**Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:**

1. Изучить твердофазные превращения кристаллической модификации гидроксида  $Al^{3+}$  (гиббсита) при воздействии СВЧ излучения и сопоставить их с результатами, полученными с использованием традиционных (термических) методов нагрева. Охарактеризовать физико-химические свойства СВЧ-индуцированных гидроксидов  $Al^{3+}$ .
2. Исследовать закономерности твердофазных превращений СВЧ-индуцированных продуктов гидроксидов  $Al^{3+}$  при последующей термообработке на воздухе или в процессе старения в водной среде при комнатной температуре.
3. Синтезировать одно- и многокомпонентные гидроксо(оксо)соединения на основе продуктов взаимодействия СВЧ-индуцированных гидроксидов  $Al^{3+}$  с катионами переходных металлов (на примере  $Co^{2+}$ ) в водных растворах при атмосферном давлении и комнатной температуре.

## **Научная новизна**

В работе впервые проведены детальные исследования твердофазных превращений при воздействии СВЧ-излучения на кристаллические гидроксиды Al. Обнаружена и охарактеризована необычная объемная аморфизация, происходящая в пределах исходных границ микрокристаллов гиббсита (ГБ). Комплексом физических и физико-химических методов установлены существенные различия между СВЧ-активированными системами и соединениями, получаемыми традиционными термическими способами нагрева при обычных (десятки °C/сек) и высоких (сотни °C/сек) скоростях нагрева.

Установлен механизм твердофазных превращений, а также закономерности изменения диэлектрических и электронных свойств, текстурных характеристик промежуточных и конечных соединений.

Методом ИК спектроскопии с использованием низкотемпературной адсорбции CO показано, что свойства поверхности СВЧ-активированных образцов ГБ существенно отличаются от термически активированных. Это проявляется в образовании сильных ЛКЦ (с  $\nu_{CO}=2215 \text{ см}^{-1}$ ) после дегидроксилирования при 100-110°C, в то время как для формирования таких типов центров на оксидах Al требуются более высокие температуры прокаливания.

Предложен новый подход к синтезу кристаллического бемита ( $\gamma$ -AlOOH) путем воздействия СВЧ-излучения на ГБ, исключая необходимые в таких случаях стадии гидротермальной обработки переосажденных гелей или кристаллических гидроксидов алюминия.

Установлены закономерности протекания твердофазных превращений СВЧ-активированных продуктов в водных кислых и щелочных растворах  $\text{Co}^{2+}$ , приводящих к образованию Al-Co оксидных соединений со структурой типа шпинели, состоящих из изогнутых 2D-нанолистов с толщиной 2-5 нм и длиной более 500 нм.

### **Практическая значимость**

Совокупность полученных новых научных результатов формирует принципиальную основу для создания нетрадиционных прикладных подходов к синтезу в мягких условиях одно- и многокомпонентных оксидных материалов на основе СВЧ-активированных продуктов гиббсита. Практическое применение результатов диссертации показано на примере процессов старения СВЧ-активированных продуктов в водных растворах  $\text{Co}^{2+}$ , при комнатной температуре и атмосферном давлении с формированием 2D-нано-алюмокобальтовых соединений со структурой типа шпинели в форме изогнутых листов с толщиной 2-5 нм и длиной более 500 нм. В случае синтеза Al-Co-O соединений традиционными методами, как правило, формируются только 3D-кубические алюмокобальтовые шпинели. Алюмокобальтовые гидроксо(оксо)соединения находят широкое применение в качестве неорганических пигментов в технологии получения лакокрасочных материалов, носителей, а также катализаторов. Соединения со структурой шпинели, в том числе Co-содержащие, представляют собой перспективные материалы – катализаторы для защиты окружающей среды в реакциях нейтрализации промышленных выбросов  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$ . В настоящее время к Al-Co оксидным системам со структурой шпинели ( $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) проявляется больший интерес при использовании их в качестве катализаторов в реакции низкотемпературного разложения закиси азота ( $\text{N}_2\text{O}$ ) взамен, например, катализаторов на основе благородных металлов или металлоцеолитов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- эффект объемной аморфизации микрокристаллов ГБ при воздействии СВЧ излучения;
- схема образования пространственно разделенных Льюисовских кислотных (ЛКЦ) и основных центров при воздействии СВЧ излучения на ГБ;
- новый подход к синтезу кристаллического бемита ( $\gamma$ -AlOOH) путем воздействия СВЧ излучения на ГБ;
- формирование 2D-нано-алюмокобальтовых оксидных соединений со структурой шпинели типа  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  в форме изогнутых листов при старении СВЧ-активированных

продуктов в водных растворах нитратов  $\text{Co}^{2+}$  при комнатной температуре и атмосферном давлении.

### **Личный вклад автора**

Автор участвовал в постановке задач, решаемых в диссертационной работе, проводил синтез всех образцов, используемых в данной работе. Автор самостоятельно выполнял исследования синтезированных образцов методами ИК-спектроскопии с целью изучения состояния гидроксильного покрова, кислотно-основных свойств поверхности, а также измерения и обработку спектров ЭСДО для анализа электронного состояния переходных элементов, содержащихся в твердой фазе. Участвовал в обсуждении результатов физико-химических исследований, полученных совместно с сотрудниками других подразделений Института катализа. Проанализировал большой объем литературных источников по тематике диссертации, обобщил и описал полученные экспериментальные данные. Автор активно участвовал в подготовке научных публикаций, выступал на конференциях с материалами работы.

### **Апробация работы**

Результаты работы были доложены на российских и международных конференциях: «Общероссийская с международным участием научная конференция, посвященная 80-летию химического факультета Томского государственного университета», Томск, 22-24 мая 2012 г.; «14<sup>th</sup> International Conference on Microwave and High Frequency Heating», Nottingham, UK, September 16-19, 2013 г.; «X Международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 23-26 апреля 2013 г.; «2-я Всероссийская научная конференция Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск, 21-25 октября 2013 г.; XXVI Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе, 20 сентября-1 октября 2014 г.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №13-03-00312 а).

### **Публикации**

Основное содержание диссертации отражено в 9 опубликованных работах, в том числе в 4 статьях в журналах, включенных в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (все 4 статьи в журналах, переводные версии которых включены в библиографическую базу данных цитирования Web of Science), 5 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций (из них 1 зарубежная конференция).

### **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 131 наименований, содержит 10 таблиц и 49 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы актуальность темы и выбор объектов исследования, сформулирована цель диссертационной работы, определены основные подходы к решению задач для ее достижения.

**В первой главе** охарактеризованы способы получения гидроксидов  $Al^{3+}$  методом пересадения, рассмотрены известные методы твердофазных превращений гидроксидов  $Al^{3+}$  при обычных и высоких скоростях нагрева («flash»-процессы), а также в гидротермальных условиях. Приведены теоретические основы и особенности взаимодействия СВЧ-излучения с веществом в твердом и жидком агрегатном состояниях.

**Во второй главе** описаны объекты исследования, методики проведения экспериментов по СВЧ-индуцированию гидроксидов  $Al^{3+}$  и измерения их диэлектрических характеристик. Приведены характеристики использованных в работе физико-химических методов исследования исходных, СВЧ-активированных образцов, а также продуктов их старения (РФА, ЭСДО, ИКС, ПЭМВР, ТА,  $^{27}Al$  ЯМР). В качестве исходного вещества использовали гидроксид алюминия  $Al(OH)_3$  – Гиббсит марки ГД-О производства Ачинского глиноземного комбината, подвергнутый обработке в дезинтеграторе DESI-15 («Desintegraator Tootmise OU», Эстония) до получения порошка с распределением частиц по размерам, имеющим максимум при ~50 мкм в режиме (3000 об/мин, производительности 150 кг/час), исключая проявление в измельчаемом ГБ эффектов механической активации. В качестве образца сравнения был использован хорошо окристаллизованный бемит (БЕ), полученный путем гидротермальной обработки ГБ в автоклаве из нержавеющей стали при 250°C.

Эксперименты проводили на специально сконструированном в ИК СО РАН совместно с ИХКГ СО РАН СВЧ-стенде с возможностью размещения образцов в реакторах-резонаторах, как в области максимума напряженности электрического поля, так и в максимуме магнитной составляющей. Температуру в реакторе регулировали путем плавного изменения подаваемой СВЧ мощности и измеряли с помощью дистанционных датчиков. В условиях наших экспериментов подаваемая на образцы мощность составляла  $50 \pm 10$  Вт, что обеспечивало достаточно быстрый разогрев реактора в области максимума электрического поля до стационарной температуры 260-270°C – согласно показаниям пирометра, расположенного снаружи и направленного на внешнюю поверхность кварцевого реактора. При этом время достижения температуры 150°C, т.е. нижнего предела измерений, составляло  $180 \pm 15$  сек. Для СВЧ-активированных образцов ГБ приняты обозначения: ГМВ –  $\tau$ , где  $\tau$  – время СВЧ воздействия в мин. Для активированных продуктов, подвергнутых старению в кислых

и щелочных водных растворах  $\text{Co}^{2+}$ , соответственно, введены обозначения  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=4.0}$  –  $\tau$  и  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=8.0}$  –  $\tau$ .

#### Старение образцов в кислой среде (pH=4.0)

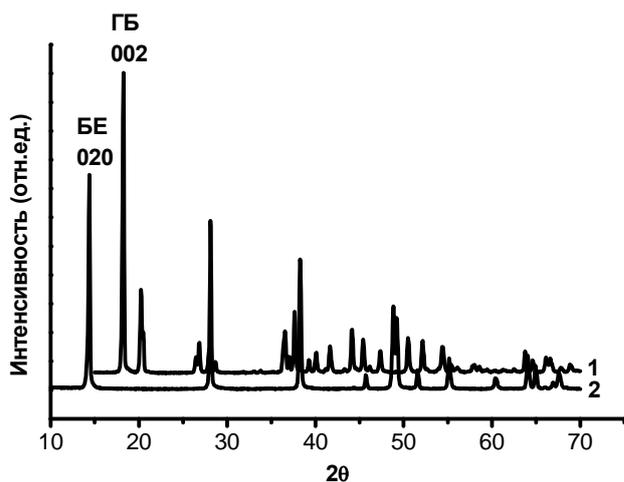
Предварительно готовили раствор  $\text{Co}^{2+}$  с концентрацией 0.2 моль/л и значением  $\text{pH}=4.0\pm 0.3$ . В раствор постепенно при перемешивании добавляли навески образца в виде порошков в таком количестве, чтобы соотношение «твердая фаза/жидкость» составляло 1/50, а катионное соотношение  $\text{Co}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  в полученной суспензии равнялось 2/1. Далее проводили старение суспензии при перемешивании в течение 4-х часов в условиях комнатной температуры и вышеуказанном pH. После этого сформированный осадок в виде геля декантировали, отмывали два-три раза дистиллированной водой с соотношением «твердая фаза/жидкость»=1/50 и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Полученные образцы исследовали физико-химическими методами. Отметим, что условия приготовления исходных кислых водных растворов нитратов  $\text{Co}^{2+}$  выбраны таким образом, чтобы предотвратить гидролиз и поликонденсацию гексааквакомплексов  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

#### Старение образцов в щелочной среде (pH=8.0)

Последовательность стадий старения активированных образцов ГБ в щелочных растворах  $\text{Co}^{2+}$  в точности соответствовала, как и в кислой среде, но лишь с той разницей, что кислые растворы  $\text{Co}^{2+}$  предварительно подщелачивали до значения  $\text{pH}=8.0\pm 0.2$  путем добавления водного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  в таком количестве, чтобы одному комплексу  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  соответствовала одна гидроксильная группа ( $\text{Co}^{2+}/\text{OH}=1$ ). В этом случае условия приготовления щелочных растворов приводили к гидролизу комплексов  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  с образованием биядерных гидроксокомплексов.

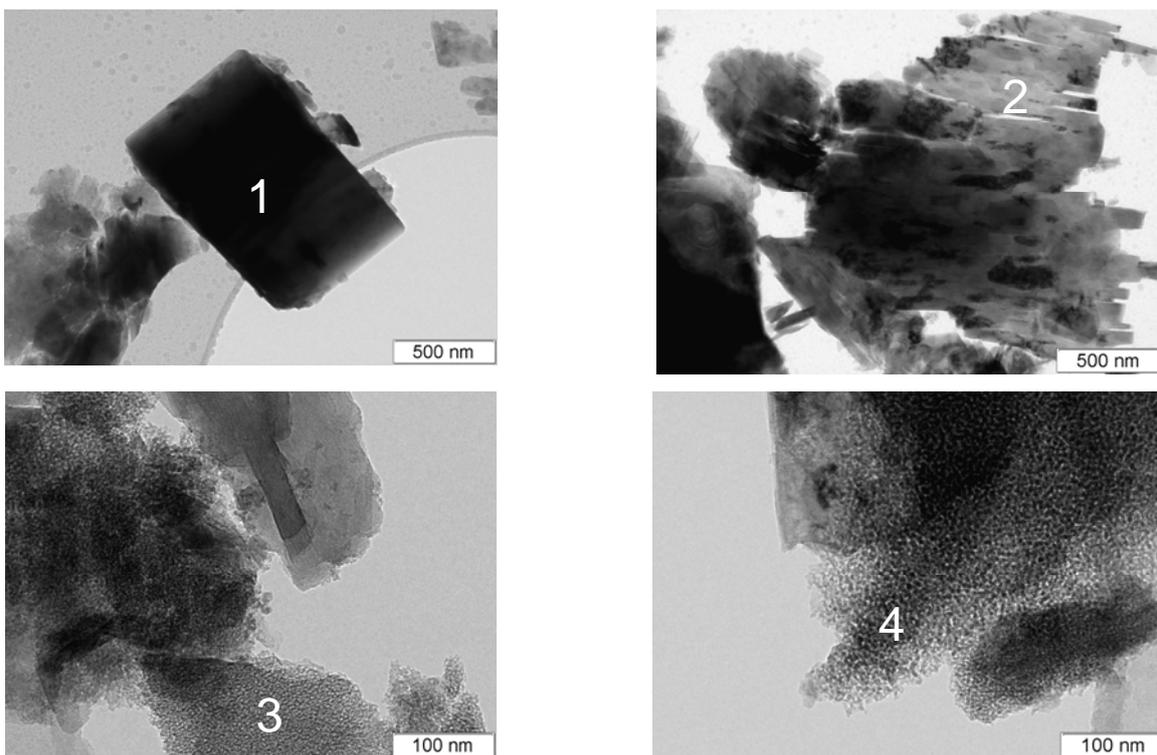
**В третьей главе** с использованием комплекса физико-химических методов исследования представлены экспериментальные измерения для исходных, СВЧ-индуцированных гидроксидов  $\text{Al}^{3+}$ , а также образцов сравнения.

По данным РФА, исходный ГБ и образец сравнения БЕ однофазны и не содержат каких-либо дополнительных фаз (рис. 1, *кривая* 1, 2). Методом ПЭМВР показано, что морфология исходного ГБ характеризуется наличием кристаллов двух видов: крупных 3D-монокристаллов микронного размера с совершенной огранкой (рис. 2-1) и поликристаллических агрегатов, состоящих из 2D-кристаллитов пластинчатой формы с толщиной последних 20-50 нм (рис. 2-2). В исходном ГБ аморфная составляющая не детектируется. Дополнительными экспериментами установлено, что воздействие электронного пучка микроскопа в момент получения электронно-микроскопических изображений высокого разрешения не приводит к аморфизации микрокристаллов исходного ГБ. На электронно-микроскопических изображе-



*Рис. 1.* Дифрактограммы исходных образцов ГА: 1 – гиббит; 2 – бемит.

ниях СВЧ-индуцированного ГБ наблюдается аморфная составляющая – АС, сформированная в пределах границ исходных 3D-монокристаллов (рис. 2-3) и 2D-кристаллитов пластинчатой формы (рис. 2-4).

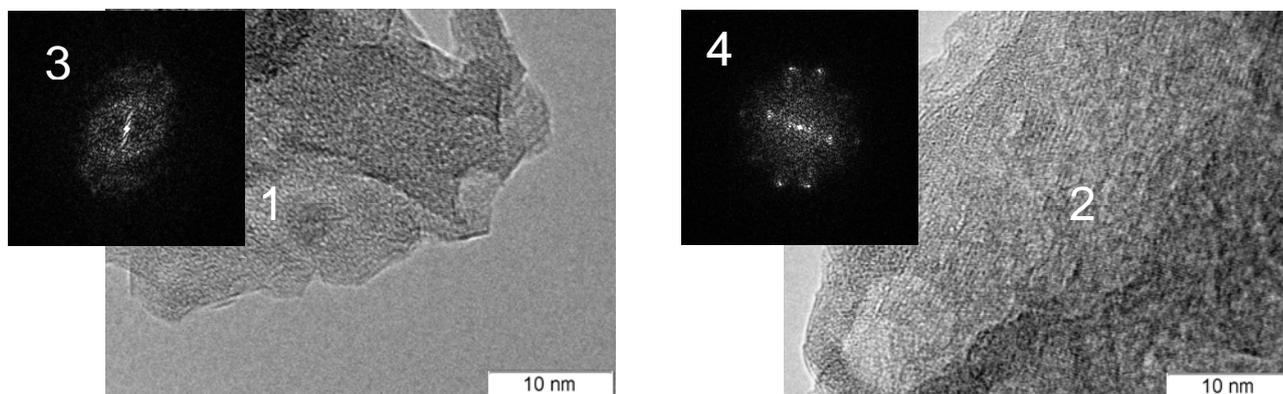


*Рис. 2.* Электронно-микроскопические изображения:

- 1 – 3D-монокристаллы исходного ГБ; 2 – поликристаллический агрегат ГБ, состоящий из 2D-кристаллитов пластинчатой формы; 3 – аморфная составляющая, образовавшаяся в геометрических пределах границ исходных 3D-монокристаллов ГБ после СВЧ-активации;
- 4 – аморфная составляющая, образовавшаяся из 2D-кристаллитов ГБ после СВЧ воздействия.

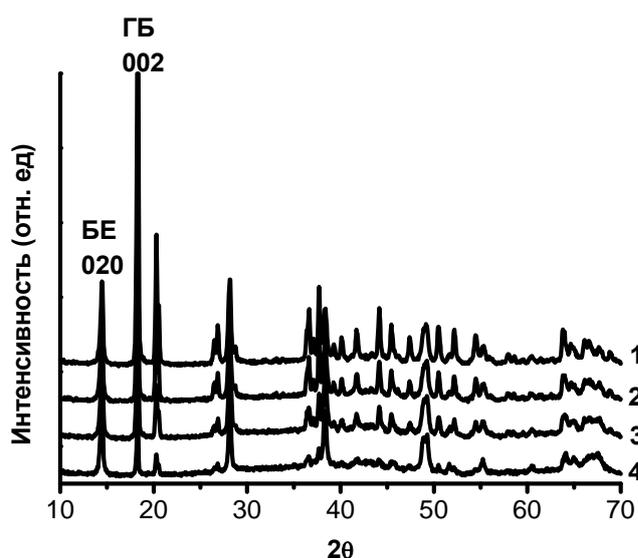
Воздействие СВЧ излучения на ГБ приводит к объемному разрушению структуры микрокристаллов и формированию, по данным ПЭМВР (рис. 2-3, 2-4), малых алюминий-

кислородных комплексов, расположенных неупорядоченным образом относительно друг друга предположительно в среде продукта дегидратации ГБ – воде. Они и формируют аморфную составляющую в СВЧ-индуцированной системе. Отсутствие на Фурье-дифрактограммах сколько-нибудь значимых рефлексов указывает на то, что эти области образца представляют собой аморфное вещество (рис. 3-1), в то время как, на Фурье-дифрактограммах исходного ГБ детектируются четкие рефлексы, соответствующие его кристаллической структуре (рис. 3-4).



**Рис. 3.** Электронно-микроскопические изображения высокого разрешения и Фурье-дифрактограммы: 1 – аморфная составляющая образца; 2 – структура исходного поликристаллического агрегата ГБ, состоящая из 2D-кристаллитов пластинчатой формы; 3 – Фурье-дифрактограмма от аморфной составляющей образца; 4 – Фурье-дифрактограмма от поликристаллического агрегата исходного ГБ.

В общем случае СВЧ-активированные продукты ГБ представляют собой смесь недоразложившегося ГБ, вновь сформированного бемита и АС, не детектируемую методом РФА (рис. 4, кривая 1-4).



**Рис. 4.** Дифрактограммы СВЧ-активированных образцов ГБ: 1 – ГМВ-6, 2 – ГМВ-11; 3 – ГМВ-19; 4 – ГМВ-28.

На всех термограммах СВЧ-активированных образцов наблюдаются три эндотермических тепловых эффекта, а также отсутствуют экзо-эффекты, при дегидратации АС происхо-

дит в узком температурном интервале до 80-100°C (рис. 5 а, б). Для сравнения отметим, что продукты термохимической (ТХА) и центробежной (ЦТА) активации содержат  $Al^{3+}$  в тетра-, пента- и октаэдрическом кислородном окружении и дегидратируются в широком интервале температур от 100°C вплоть до 750°C, а получаемая в этих соединениях рентгеноаморфная алюмооксидная фаза кристаллизуется при 800-900°C.

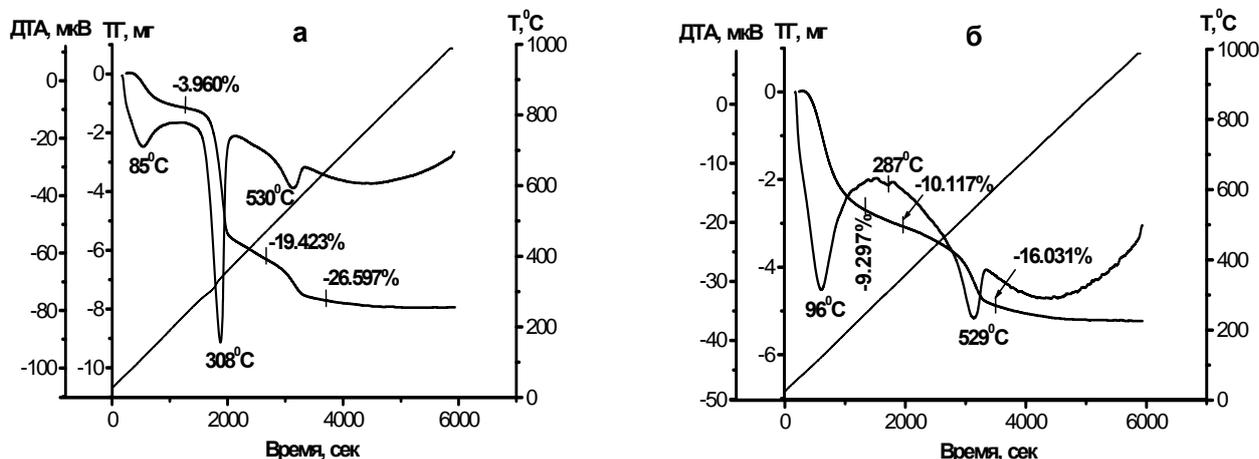


Рис. 5. Данные термического анализа образцов ГМВ-6 (а) и ГМВ-28 (б)  
(потери в масс.%)

В спектре  $^{27}Al$  ЯМР высокого разрешения исходного гиббсита (рис. 6, кривая 1) наблюдаются две неразрешенные линии с химическими сдвигами 10.5 и 0 м.д., относящимися к катионам  $Al^{3+}$  в октаэдрическом кислородном окружении ( $Al^{3+}_{Oh}$ ), что с учетом поправки на квадрупольное взаимодействие второго порядка соответствует литературным данным. В спектрах ЯМР  $^{27}Al$  СВЧ-активированных образцов ГМВ-13 наблюдаются две линии:

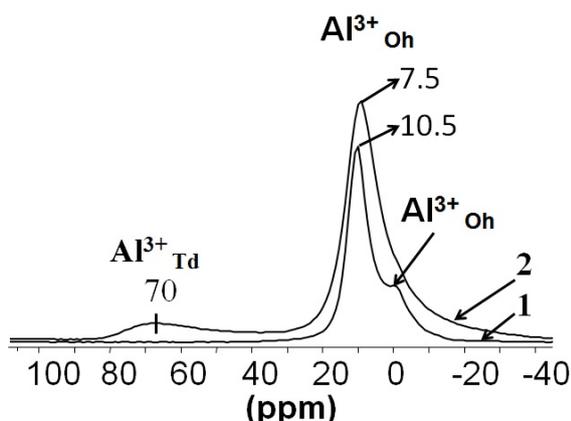


Рис. 6.  $^{27}Al$  MAS ЯМР спектры:  
1 – исходный ГБ;  
2 – СВЧ-активированный ГБ в течение 13 мин

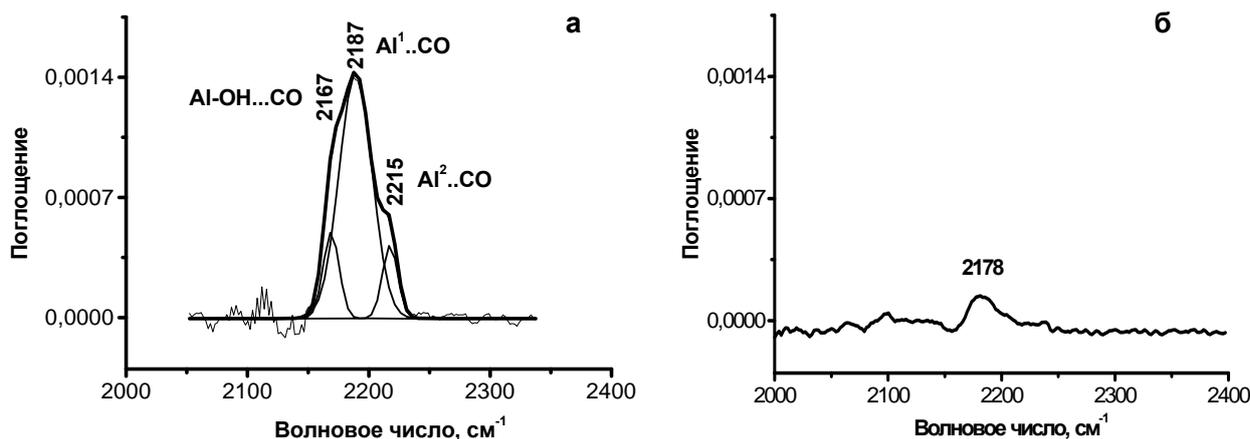
интенсивный сигнал с химическим сдвигом 7.5 м.д., соответственно, обусловленный катионами  $Al^{3+}_{Oh}$  от фазы кристаллического бемита и недоразложившегося ГБ при СВЧ воздействии (рис. 6, кривая 1-2). При этом СВЧ воздействие на ГБ приводит к появлению размытой

малоинтенсивной линии с химическим сдвигом около 70.0 м.д., относящейся к катионам  $Al^{3+}$  в тетраэдрической координации ( $Al^{3+}_{Td}$ ), принадлежащих аморфной составляющей образцов (рис. 6, кривая 2).

Совокупность данных РФА, ЯМР, ПЭМВР и ТА позволяет установить специфику воздействия СВЧ-излучения на структуру гиббсита. По сравнению с традиционными способами нагрева, в процессе СВЧ-активации при достижении некоторого критического порога по мощности дозы поглощаемой энергии происходит разрушение структуры во всем объеме микрокристаллов, в то время как даже в условиях быстрого нагрева при ТХА и ЦТА-процессах зона реакции распространяется от внешних границ к центральной части кристаллов. Именно этим и обусловлено наличие в рентгеноаморфных продуктах ТХА и ЦТА широкого набора фрагментов ( $Al^{3+}$ -ОН,  $H_2O$ ), температурный интервал дегидратации которых составляет 100-750°C.

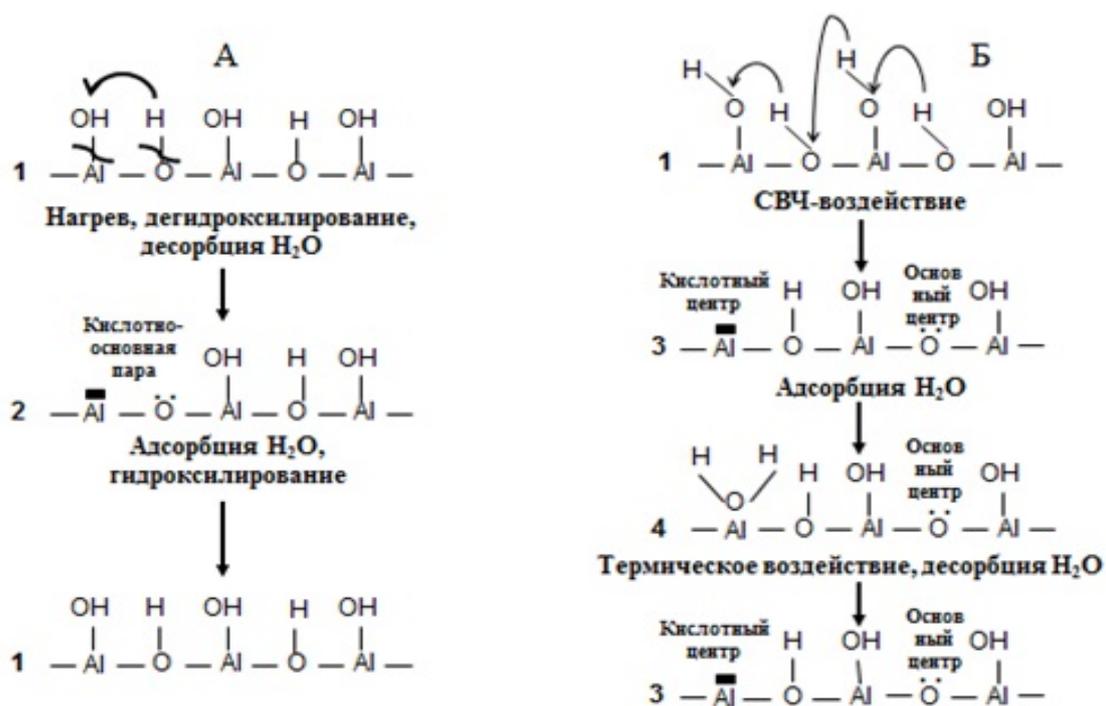
При тестировании поверхностных центров СВЧ-активированных продуктов впервые по низкотемпературной адсорбции СО обнаружены достаточно сильные Лысовские кислотные центры (ЛКЦ) (2-го и 3-го типа) после термовакуумирования в мягких условиях при 100-110°C (рис. 7 а). На различных модификациях оксидов  $Al^{3+}$  такого типа центры, идентифицировать возможно только при более высоких температурах (от ~350°C и более) термовакуумной обработки образцов. Как и в случае с СВЧ-индуцированным образцом ГМВ-13, были проведены эксперименты по адсорбции СО на образце сравнения  $\gamma-Al_2O_3$ , предварительно тренированном при температуре 100-110°C. Отметим, что образец сравнения  $\gamma-Al_2O_3$  был получен путем прокаливания на воздухе кристаллического бемита в течение 4-х часов при 550°C. Эксперимент показал, что в аналогичных условиях адсорбции СО на  $\gamma-Al_2O_3$  наблюдается лишь только мало интенсивная полоса поглощения (п.п.) с максимумом около  $2178\text{ см}^{-1}$ , характеризующая слабые ЛКЦ с теплотой адсорбции ниже 30 кДж/моль, концентрация которых существенно ниже (рис. 7 б).

Полученные результаты о состоянии поверхности СВЧ-активированных образцов, позволили предположить, что воздействие СВЧ излучения на оксиды и гидроксиды алюминия проявляется в резком увеличении вращения ОН-групп, сопровождающимся ускорением миграции протонов, как по поверхности, так и в объеме твердой фазы. В результате этого дегидратация при СВЧ излучении приводит не к образованию сопряженной кислотно-основной пары (схема 1А), а к формированию пространственно-разделенных ЛКЦ от основных центров (схема 1Б).



**Рис. 7.** ИК-спектры образца ГМВ-13 (а) и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б) после адсорбции  $\text{CO}$  при  $-196^\circ\text{C}$  и давления  $P_{\text{CO}}=10$  Торр. Предварительная термовакуумная обработка при  $100\text{-}110^\circ\text{C}$

Особенности процессов СВЧ-активации ГБ, приводящие к образованию пространственно разделенных ЛКЦ и основных центров, представлены на *схеме 1*.



**Схема 1.** Механизмы образования ЛКЦ и основных центров

при обычной термообработке (А) и при воздействии СВЧ излучения на ГБ (Б):

- 1 – гидроксильный покров ОА или ГА; 2 – термически дегидратированная поверхность ОА;
- 3 – СВЧ-активированная поверхность с пространственно разделенными ЛКЦ и основными центрами, образованными при воздействии СВЧ излучения; 4 – поверхность СВЧ-индуцированного ГБ, адсорбция воды на которой происходит в молекулярной слабосвязанной форме

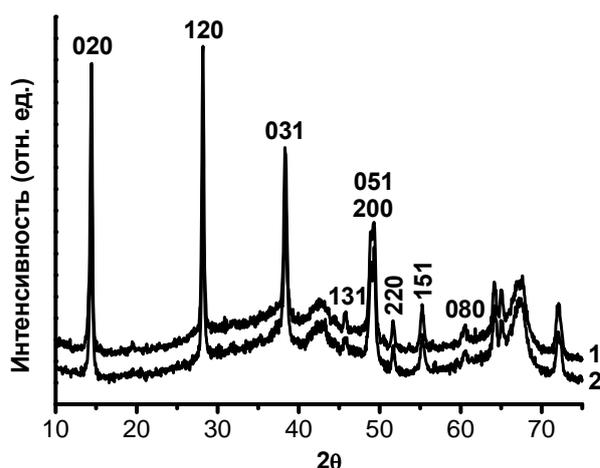
**Четвертая глава** посвящена исследованию процессов «старения» СВЧ-активированных продуктов гидроксидов  $\text{Al}^{3+}$  в контакте с водной средой при различных

значениях рН и маточными растворами азотнокислых солей  $\text{Co}^{2+}$ . Охарактеризован новый подход к получению кристаллического бемита путем воздействия СВЧ излучения на гиббсит.

#### Новый подход к синтезу кристаллического Бемита

Известно, что со 100% выходом кристаллический БЕ можно получить из П/БЕ, а также из ГБ при их автоклавной обработке в среде насыщенных паров воды при температуре 200-300°C. Кроме того, кристаллический бемит в качестве примесной фазы формируется также при термообработке ГБ на воздухе при пониженных температурах (не ниже 250°C) и атмосферном давлении.

Как было показано выше, в общем случае СВЧ-индуцированные образцы ГБ содержат три составляющих: остаточную фазу недоразложившегося ГБ; вновь образованный кристаллический БЕ и аморфную составляющую (рис. 5). Из анализа дифрактограмм следует, что при воздействии СВЧ излучения на ГБ более 30 мин происходит полное его превращение до кристаллического БЕ (рис. 8).

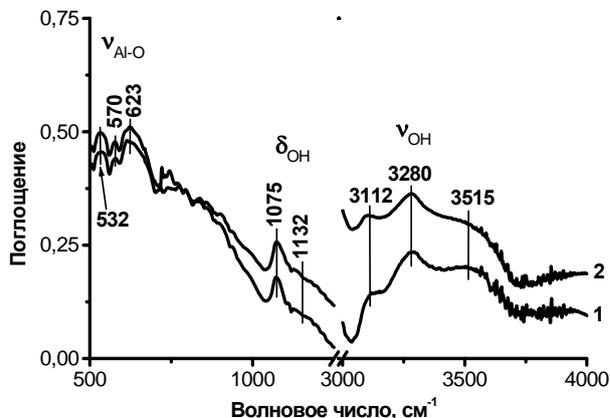


**Рис. 8.** Дифрактограммы СВЧ-активированных образцов ГБ, представляющих собой бемит:  
1 – ГМВ-48; 2 – ГМВ-63

Из представленных выше данных РФА для образца сравнения БЕ (рис. 1, кривая 2) и СВЧ-индуцированных образцов ГБ (рис. 4 и 8) установлено, что бемит, содержащийся в СВЧ-активированных продуктах имеет размеры ОКР 700-800 Å, по сравнению с бемитом, полученным при автоклавной обработке ГБ, для которого размеры ОКР более 1000Å.

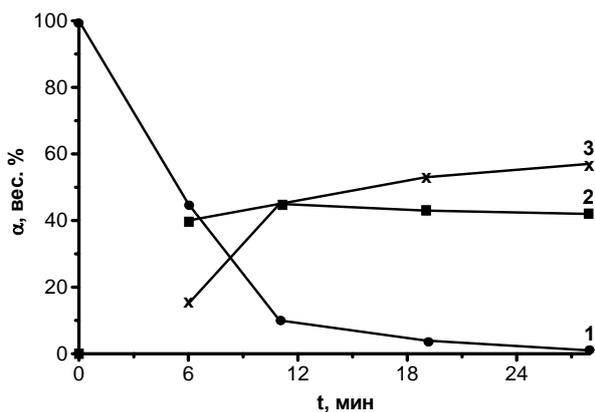
В области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются три характерные для фазы бемита полосы поглощения (п.п.) при 3122, 3280 и 3520  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные тремя типами ОН-групп (рис. 9, кривая 1, 2). Две п.п. при 1075 и 1146  $\text{см}^{-1}$  характеризуют  $\delta_{\text{ОН}}$  колебания. Вместе с тем, отсутствуют какие-либо полосы поглощения, относящиеся к фазе исходного

ГБ, а также к различным низкотемпературным формам  $\chi$ -,  $\gamma$ - или  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что согласуется с данными ПЭМВР и РФА этих образцов.



**Рис. 9.** ИК-спектры СВЧ-активированных образцов, представляющих собой фазу бемита: 1 – ГМВ-48 и 2 – ГМВ-63

Количественные результаты ТА совместно с качественными данными РФА, обобщенные в табл. 1., позволили получить кинетические кривые изменения содержания кристаллических фаз и аморфной составляющей для исследованной серии СВЧ-активированных образцов ГБ (рис. 10). Массовые доли исходного ГБ и вновь образованного бемита, представляющие собой согласно данным РФА хорошо окристаллизованные системы с известной стехиометрией, определены из данных ТА по эндотермическим эффектам потери воды при дегидратации гиббсита и бемита, соответственно. Долю аморфной составляющей определяли по материальному балансу вычитанием из суммарной навески СВЧ-активированного ГБ долей



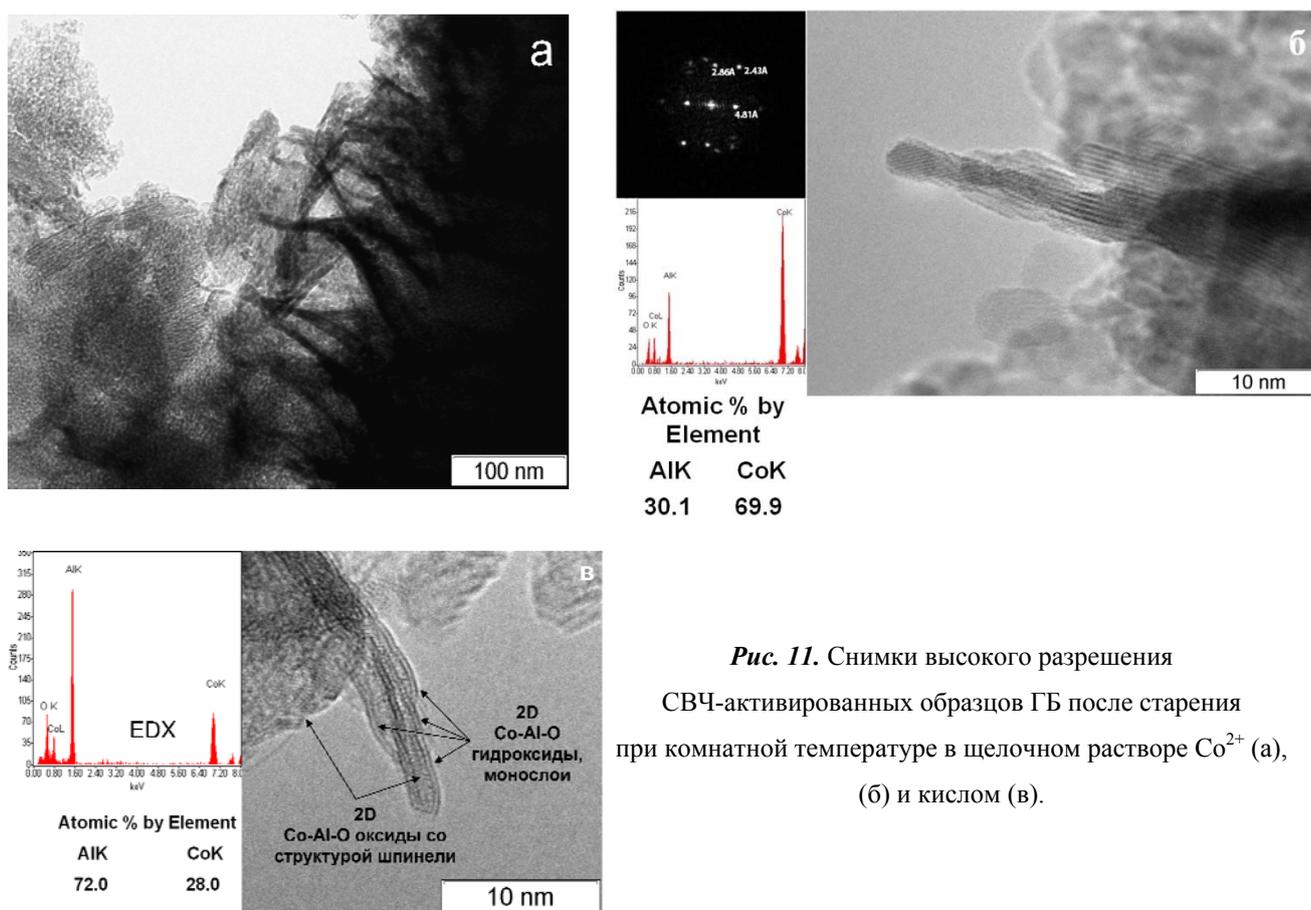
**Рис. 10.** Кинетические кривые изменения содержания компонентов твердофазной реакции разложения ГБ под воздействием СВЧ излучения в интервале 0-28 мин: 1 – ГБ; 2 – БЕ; 3 – АС

кристаллических фаз. При воздействии на твердую фазу СВЧ излучения более 28 мин остаточное количество недоразложенного ГБ приближается к нулю (рис. 10, кривая 1). Вместе с тем, во всем временном диапазоне СВЧ-активации содержание аморфной составляющей увеличивается антибатно изменению содержания гиббсита (рис. 10, кривая 3).

**Фазовый состав СВЧ-активированных образцов ГБ, величина их удельной поверхности и потери при прокаливании**

Наименование образца	Содержанием составляющей в образце (в масс.%)			S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	ППП, масс.%
	Гиббсит	Бемит	АС		
ГМВ-2/6	45	40	15	107	26.6
ГМВ-2/11	10	45	45	110	15.9
ГМВ-2/19	4	43	53	180	14.9
ГМВ-2/28	≈1	42	57	260	11.7
ГМВ-2/48	≈1	39	60	255	17.5
ГМВ-2/63	0	23	77	258	14.7

Согласно данным ПЭМВР старение СВЧ-активированных образцов ГБ в растворах Co<sup>2+</sup> приводит к образованию, как в кислой, так и в щелочной средах 2D-нано-алюмокобальтовых оксидных соединений в форме изогнутых листов с толщиной 2-5 нм и длиной более 500 нм (рис. 11).



**Рис. 11.** Снимки высокого разрешения СВЧ-активированных образцов ГБ после старения при комнатной температуре в щелочном растворе Co<sup>2+</sup> (а), (б) и кислом (в).

Отметим, что 2D-нанолисты стабильны под воздействием электронного пучка в колонне микроскопа, а наблюдаемые межплоскостные расстояния на электронно-микроскопических изображениях высокого разрешения (рис. 11 б), свидетельствуют об образовании Co-Al-O оксидных соединений со структурой шпинели, состоящих

из 2D-нанолистов. При этом 2D-нано-алюмокобальтовые соединения «зачехлены» (рис. 11в) монослоями гидроксиалюмината  $\text{Co}^{2+}$  – соединение со структурой гидротальцита, признаком присутствия которого является появление на дифрактограммах образцов после старения характерных кратных линий с  $d_{hkl}=7.77, 3.88$  и  $2.60 \text{ \AA}$  (рис. 12).

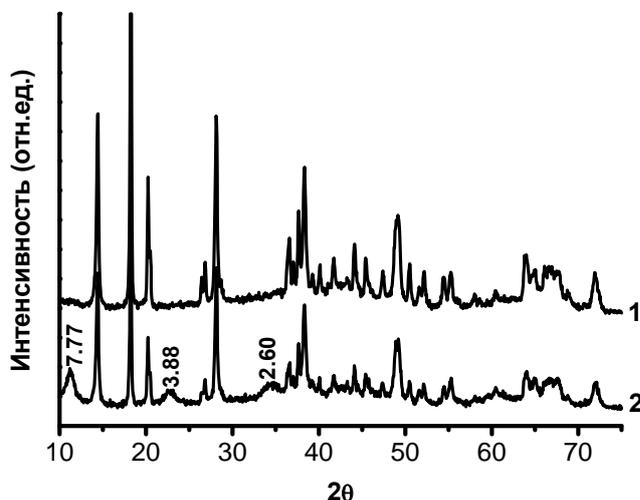


Рис. 12. Данные РФА образца ГМВ-2/11 после старения в растворе  $\text{Co}^{2+}$ :  
1 – pH=4.0; 2 – pH=8.0.

Старение активированных продуктов ГБ в растворах  $\text{Co}^{2+}$ , как в кислой, так и в слабощелочной среде, приводит к появлению набора п.п. в видимой области ЭСДО относительно исходного СВЧ-активированного образца ГБ до его старения (рис. 13 а, кривая 1).

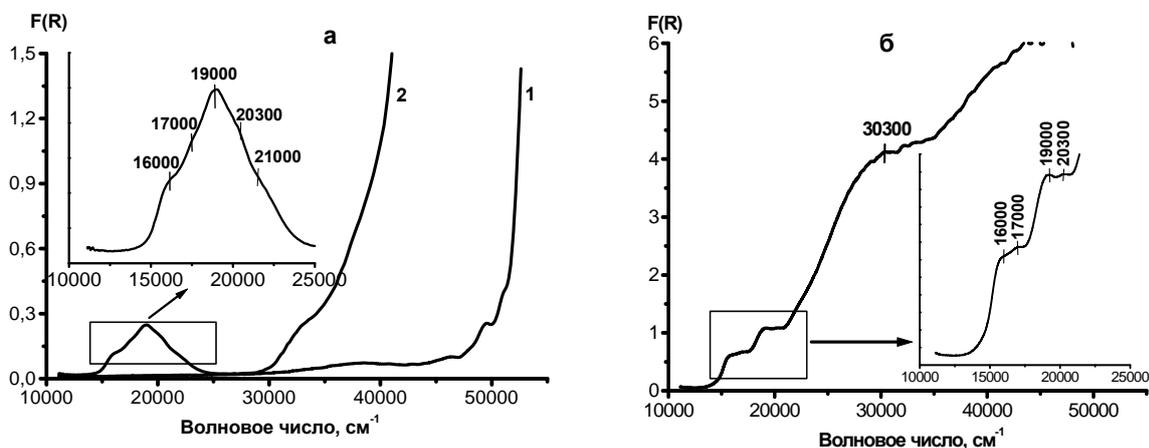


Рис. 13. Спектры ЭСДО: а – СВЧ-активированного ГБ в течение 11 мин (1) и  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=4.0}$  (2); б –  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=8.0}$ .

Согласно данным ЭСДО в спектре образца, синтезированного в кислой среде, присутствуют полосы поглощения при  $16000, 17000, 19000, 20300$  и  $21000 \text{ см}^{-1}$ , первые две из которых обусловлены  $d-d$ -переходами катионов  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической кислородной координации ( $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ ), последние три отвечают  $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$  в тетрагонально-искаженной октаэдрической

координации (рис. 13 а). Для образца  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=8.0}\text{-2/11}$  в видимой области спектра наблюдаются четыре п.п. с максимумом 16000, 17000, 19000 и 20300  $\text{см}^{-1}$ , которые попарно, как и в первом случае, обусловлены  $d-d$ -переходами  $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$  и  $\text{Co}^{2+}_{\text{Oh}}$ , соответственно (рис. 13 б). Кроме того в спектре ЭСДО образца  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=8.0}\text{-2/11}$ , по сравнению с  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=4.0}\text{-2/11}$ , наблюдается п.п. при 30300  $\text{см}^{-1}$ , вероятнее всего обусловленная  $d-d$ -переходом катионов  $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$  в низкоспиновом состоянии (рис. 13 б). Наблюдаемые п.п. от  $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$  в продуктах старения СВЧ-активированного ГБ свидетельствуют о формировании Al-Co-O соединений со структурой типа шпинели, что хорошо согласуется с данными ПЭМВР.

В спектрах ЭСДО образцов  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=4.0}$  и  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=8.0}$  после термообработки при 550°C наблюдаются две полосы поглощения при 14700 (15300  $\text{см}^{-1}$ ) и 24200  $\text{см}^{-1}$  (рис. 14 а, кривая 1, 2), первая из которых обусловлена катионами  $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$ , последняя – катионами  $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$  в низкоспиновом состоянии. Указанное электронное состояние кобальта в твердой фазе характерно для Al-Co-O соединения со структурой шпинели типа  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ .

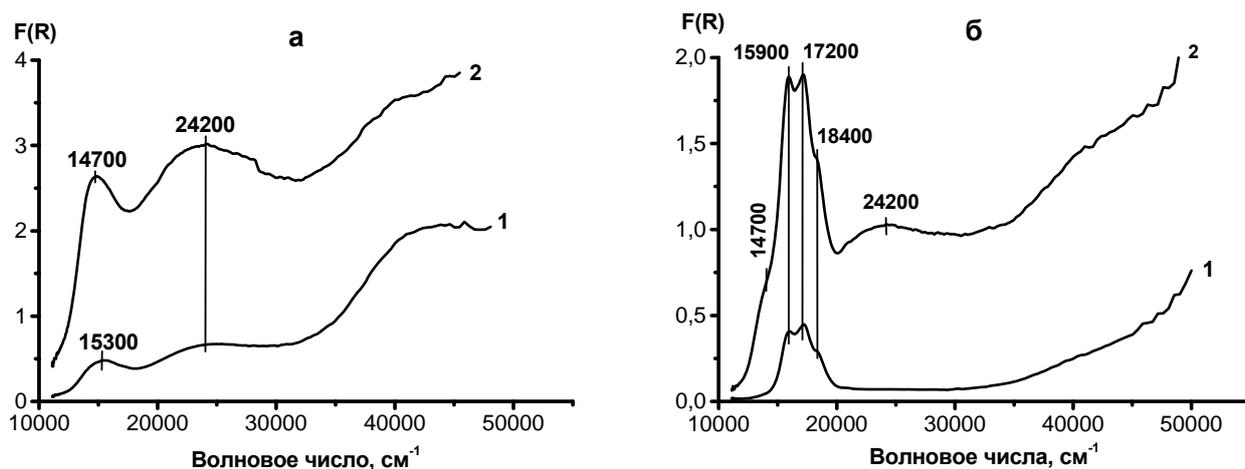


Рис. 14. Спектры ЭСДО прокаленных образцов на воздухе при 550°C (а) и 800 (б):  
1 –  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=4.0}\text{-11}$ ; 2 –  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=8.0}\text{-11}$ .

Более высокая (до 800°C) температура прокаливании образца  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=4.0}\text{-11}$  приводит к исчезновению п.п. от катионов  $\text{Co}^{3+}_{\text{Oh}}$ , при этом в спектре ЭСДО появляется разрешенный мультиплет полос поглощения при 15900, 17200 и 18400  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии только фазы  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  со структурой «нормальной» шпинели (рис. 14 б, кривая 1). В случае прокалки  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=8.0}\text{-11}$  (рис. 14 б, кривая 2) при 800°C в спектре ЭСДО сохраняется п.п. при 24200  $\text{см}^{-1}$  и проявляется плечо с максимумом при 14700  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на существование  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ . Кроме того появление мультиплета п.п., также как и в спектре ЭСДО  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=4.0}\text{-11}$  (рис. 14 б, кривая 1), связано с присутствием фазы  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Таким образом,

спектр ЭСДО образца  $\text{CoГМВ}_{\text{pH}=8,0-11}$  указывает на формирование двух типов кислородных шпинелей  $\text{Co}_2\text{AlO}_4 + \text{CoAl}_2\text{O}_4$  (рис. 14 б, кривая 2).

## ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружен эффект объемной аморфизации, происходящей в геометрических пределах исходных границ микрокристаллов ГБ при воздействии СВЧ излучения. Особенностью такой аморфизации является образование агрегатов алюминий-кислородных тетраэдрических комплексов  $[\text{AlO}_4]$ , входящих в аморфную составляющую СВЧ-активированных продуктов гиббсита.
2. Методом ИК спектроскопии по адсорбции СО показано, что свойства поверхности СВЧ-активированных образцов ГБ существенно отличаются от термически активированных. Это проявляется в образовании сильных ЛКЦ ( $\nu_{\text{CO}}=2215 \text{ см}^{-1}$ ) после дегидроксирования при  $100-110^\circ\text{C}$ , в то время как для формирования таких типов центров на оксидах  $\text{Al}^{3+}$  требуются более высокие температуры прокаливания.
3. Предложен новый подход к синтезу кристаллического бемита ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) путем воздействия СВЧ-излучения на ГБ, исключая необходимые в таких случаях стадии гидротермальной обработки переосажденных гелей или кристаллических гидроксидов алюминия.
4. Впервые обнаружено формирование 2D-нано-алюмокобальтовых соединений со структурой типа шпинели в форме изогнутых листов с толщиной 2-5 нм и длиной более 500 нм. Этот процесс происходит при старении СВЧ-активированных продуктов ГБ в кислых и щелочных водных растворах  $\text{Co}^{2+}$  при комнатной температуре и атмосферном давлении.
5. Установлено, что старение СВЧ-активированных образцов при комнатной температуре в щелочной среде приводит к образованию 2-х типов шпинели  $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}\text{Al}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$  и  $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}\text{Co}_{\text{Oh}}^{3+}\text{Al}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$ . В кислой среде формируется только шпинель типа  $\text{Co}_{\text{Td}}^{2+}\text{Al}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$ .

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Криворучко О. П. Необычная объемная аморфизация гиббсита до состояния алюминий-кислородных комплексов атомарного размера, происходящая в границах исходных микрокристаллов при воздействии СВЧ-излучения / О. П. Криворучко, **А. В. Жужгов**, Д. Ф. Хабибулин, Ю. Ю. Танашев, В. А. Болотов, А. В. Ищенко, И. Ю. Молина, В. Н. Пармон // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 445, № 3. – С. 553–558. – 0,38 /0,18 п.л.

*в переводной версии журнала:*

Krivoruchko O. P. Unusual bulk amorphization of gibbsite into atomic size aluminum-oxygen complexes occurring within microcrystals under microwave radiation / O. P. Krivoruchko, **A. V. Zhuzhgov**, D. F. Khabibulin, Yu. Yu. Tanashev, V. A. Bolotov, A. V. Ishchenko, I. Yu. Molina, V. N. Parmon // Doklady Physical Chemistry. – 2012. – Vol. 445, Is 2. – P. 128–133. – DOI: 10.1134/S0012501612080027

2. Жужгов А. В. Особенности формирования Льюисовских центров при воздействии СВЧ-излучения на гиббсит  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  / **А. В. Жужгов**, Е. А. Паукштис, О. П. Криворучко, И. Ю. Молина, Т. В. Ларина, В. Н. Пармон // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 9. – С. 1496–1506. – 0,69 /0,34 п.л.

*в переводной версии журнала:*

Zhuzhgov A. V. Regularities of lewis site formation upon the microwave irradiation of gibbsite –  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  / **A. V. Zhuzhgov**, E. A. Paukshtis, O. P. Krivoruchko, I. Yu. Molina, T. V. Larina, V. N. Parmon // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 87, Is. 9. – P. 1488–1497. – DOI: 10.1134/S0036024413080281

3. Криворучко О. П. Появление поглощения в видимой области у СВЧ-индуцированного диэлектрика гиббсита / О. П. Криворучко, **А. В. Жужгов**, Т. В. Ларина, В. Н. Пармон // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 450, № 3. – С. 304–308. – 0,31 /0,16 п.л.

*в переводной версии журнала:*

Krivoruchko O. P. Appearance of absorption in the visible range in the microwave-induced dielectric gibbsite / O. P. Krivoruchko, **A. V. Zhuzhgov**, T. V. Larina, V. N. Parmon // Doklady Physical Chemistry. – 2013. – Vol. 450, Is 1. – P. 115–118. – DOI: 10.1134/S0012501613050047

4. Криворучко О.П., **Жужгов А.В.**, Болотов В.А., Танашев Ю.Ю., Молина И.Ю., Пармон В.Н. Новый подход к синтезу бемита ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) путем воздействия СВЧ-излучения на гиббсит: кинетика твердо-фазных превращений и диэлектрические свойства реагентов // Катализ в промышленности. – 2014. – № 2. – С. 7–16. – 0,63 /0,31 п.л.

*в переводной версии журнала:*

Krivoruchko O. P. New approach to the novel synthesis of boehmite ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) by microwave irradiation of gibbsite: kinetics of solid-phase reactions and dielectric properties of the reactants / O. P. Krivoruchko, **A. V. Zhuzhgov**, V. A. Bolotov, Yu. Yu. Tanashev, I. Yu. Molina, V. N. Parmon // Catalysis in Industry. – 2014. – Vol. 6, Is. 2. – P. 115–118. – DOI: 10.1134/S2070050414020056

*Публикации в других научных изданиях:*

5. Жужгов А. В. Необычная объемная аморфизация гиббсита до состояния алюминий-кислородных комплексов атомарного размера, происходящая в границах исходных микрокристаллов при воздействии СВЧ излучения / **А. В. Жужгов**, О. П. Криворучко, Е. А. Паукштис, А. В. Ищенко, Д. Ф. Хабибулин, И. Ю. Молина, Т. В. Ларина // Общероссийская с международным участием научная конференция, посвященная 80-летию химического факультета Томского государственного университета: сборник материалов. Томск, 22-24 мая, 2012. – Томск, 2012. – С. 30–31. – 0,13 /0,06 п.л.

6. Жужгов А. В. Исследование твердофазных превращений продуктов СВЧ-индуцированного гиббсита при термообработке и старении в мягких температурных условиях / **А. В. Жужгов**, О. П. Криворучко, Т. В. Ларина, В. А. Болотов, Ю. Ю. Танашев, А. В. Ищенко // Перспективы развития фундаментальных наук: материалы X Международной конференции студентов и молодых ученых. Томск, 23-26 апреля, 2013. – Томск, 2013. – С. 315–317. – 0,19 /0,09 п.л.

7. Bolotov V. A. Transformations of Gibbsite under microwave irradiation / V. A. Bolotov, **A. V. Zhuzhgov**, O. P. Krivoruchko, Yu. Yu. Tanashev, V. N. Parmon // Association for Micro-

wave Power in Europe for Research and Education Conference (AMPERE 2013). Nottingham, 16-19 September, 2013. – Nottingham, UK, 2013. – С. 73–76. – 0,25 /0,12 п.л.

8. Криворучко О. П. Направленное воздействие СВЧ излучения на элементы структуры, электронные и диэлектрические характеристики широкозонного изолятора  $Al(OH)_3$ -гиббсита / О. П. Криворучко, **А. В. Жужгов**, Т. В. Ларина, В. А. Болотов, Ю. Ю. Танашев // Методы исследования состава и структуры функциональных материалов: сборник материалов 2-й Всероссийской научной конференции. Новосибирск, 21-25 октября, 2013. – Новосибирск, 2013. – С. 253–254. – 0,13 /0,06 п.л.

9. Болотов В.А. Влияние СВЧ-излучения на процесс твердофазной активации Гиббсита и свойства получаемых продуктов» / В. А. Болотов, **А. В. Жужгов**, Ю. Ю. Танашев, О. П. Криворучко // Современная химическая физика: сборник материалов XXVI Симпозиума. Туапсе, 20 сентября – 1 октября, 2014. – Туапсе, 2014. – С. 167. – 0,07 /0,03 п.л.

**ЖУЖГОВ Алексей Викторович**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЧ-ИНДУЦИРОВАННЫХ  
ГИДРОКСИДОВ  $Al^{3+}$  И ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ИХ  
ОСНОВЕ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 27.10.2015. Заказ № 75. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru/>