

УДК 54+546/54-36/161/
/54-732/544.4+544.542

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ БЕМИТА (γ - $\text{AlO}(\text{OH})$) ПУТЕМ ВОЗДЕЙСТВИЯ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ГИББСИТ: КИНЕТИКА ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАГЕНТОВ

© 2014 г. **О.П. Криворучко**¹,
А.В. Жужгов¹, **В.А. Болотов**¹,
Ю.Ю. Танашев¹, **И.Ю. Молина**¹,
В.Н. Пармон^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

Введение

Различные структурные модификации оксидов алюминия (χ -, η -, γ -, δ -, κ -, θ - и α - Al_2O_3) широко используются в качестве адсорбентов, носителей и собственно катализаторов для большого числа крупнотоннажных химических процессов [1–5]. Важнейшим материалом в катализе является одна из низкотемпературных модификаций — кристаллический γ -оксид алюминия (ОА), который обычно получают прокаливанием γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ — бемита [1, 4–6]. Кристаллический γ - Al_2O_3 в литературе часто отождествляют с оксидом, также обозначаемым как « γ - Al_2O_3 », но получаемым путем термообработки «гелеобразного бемита» (псевдобемита) с составом γ - $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0,1 < n < 0,8$ [1], хотя эти два продукта принципиально различаются по сво-

им физико-химическим и структурным свойствам. Кристаллический γ - Al_2O_3 имеет структуру дефектной шпинели и описывается кристаллохимической формулой $\text{Al}_8[\square_{2,67}\text{Al}_{13,33}]\text{O}_{32}$ [1, 6, 7]. Видно, что кристаллический γ - Al_2O_3 содержит ионы Al^{3+} в тетра- и октаэдрическом кислородном окружении, а катионные вакансии — преимущественно в октаэдрических позициях.

Ранее одним из нас с соавторами выполнены систематические исследования локального окружения и катионного распределения в различных структурных модификациях оксидов Al^{3+} методом ^{27}Al ЯМР (MAS) [8], рентгеноструктурного анализа [9] и микрофракции электронов [10]. Было показано, что только после прокаливания кристаллического бемита (БЕ) при температуре 650 °С в течение нескольких часов, по данным ^{27}Al ЯМР (MAS), формируется кристаллический γ - Al_2O_3 , в котором распределение катионов Al^{3+} в тетраэдрических ($\text{Al}^{3+}_{\text{Td}}$) и октаэдрических ($\text{Al}^{3+}_{\text{Oh}}$) позициях, а катионных вакансий преимущественно в октаэдрических кислородных местах соответствуют представленной выше теоретически обоснованной формуле [1, 6, 7]. Отметим, что характеристики спектров ^{27}Al ЯМР для промышленного оксида алюминия А-1, получаемого прокаливанием в тех же условиях псевдобемита (П/БЕ), существенно отличаются от таковых для случая кристаллического γ - Al_2O_3 [8, табл. 1, образец А-1].

Известно, что кислотно-основные и, следовательно, каталитические и адсорбционные свойства

Криворучко О.П. — д-р хим. наук, ведущий науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-19-09. E-mail: opkriv@catalysis.ru

Жужгов А.В. — мл. науч. сотрудник того же института. E-mail: faleks2010@gmail.com

Болотов В.А. — ст. лаборант-исследователь Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. E-mail: bolotov@catalysis.ru

Танашев Ю.Ю. — канд. хим. наук, науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 326-96-75. E-mail: tanashev@catalysis.ru

Молина И.Ю. — ведущий инженер того же института. Тел.: (383) 326-96-75. E-mail: molina@catalysis.ru

Пармон В.Н. — д-р хим. наук, академик РАН, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, проф. кафедры физической химии факультета естественных наук Новосибирского государственного университета. Тел.: (383) 330-30-26. E-mail: parmon@catalysis.ru

низкотемпературных модификаций ОА зависят от распределения катионов Al^{3+} и вакансий в кубической кислородной решетке по тетра- и октаэдрическим позициям [2, 7—11]. Так, в [11, рис. 1 и табл. 2] приведены результаты исследования каталитической активности в реакциях зауглероживания поверхности различных модификаций ОА бутadiеном-1,3 при 500 °С. Показано, что для промышленного Al_2O_3 , полученного из П/БЕ, удельная активность в закоксовывании в три раза выше, чем для кристаллического $\gamma-Al_2O_3$ [11]. Число подобных примеров можно было бы умножить.

В соответствии с целью данной работы нас в наибольшей степени интересуют разработанные ранее методы синтеза кристаллического бемита (БЕ). Известно, что со 100 %-ным выходом кристаллический БЕ можно получить из П/БЕ [12], а также из гиббсита (ГБ) — $\gamma-Al(OH)_3$ [13] при их автоклавной обработке в среде насыщенных паров воды при температуре около 250 °С. Кроме того, кристаллический бемит в качестве примесной фазы в количестве 5—10 мас.% формируется также при термообработке ГБ на воздухе при пониженных [14] и атмосферном [15] давлениях и температуре не ниже 250 °С. В этих случаях на начальных этапах термообработки исходного гидроксида формируется смесь неразложившегося ГБ и вновь образованного БЕ. При дальнейшем повышении температуры до 650 °С образуется смесь низкотемпературных модификаций χ - и $\gamma-Al_2O_3$. Такой метод получения $\gamma-Al_2O_3$ приводит к невоспроизводимости важных для катализа характеристик оксидной фазы.

В последние годы специалисты в области катализа и материаловедения проявляют большой интерес к СВЧ-излучению как перспективному способу управления твердофазными реакциями в конденсированных средах [16—18]. По сравнению с традиционными (термическими) способами нагрева, при которых передача теплоты от газообразного или твердого теплоносителя на поверхность нагреваемого вещества и далее в его объем происходит контактно, посредством теплопроводности, конвекции и радиационного переноса тепловой энергии, нагрев СВЧ-излучением имеет целый ряд достоинств. Так, он обеспечивает возможность избирательного нагрева отдельных составляющих в смеси веществ образца при повышенном коэффициенте полезного использования СВЧ-энергии (более 50 %). При этом обработка вещества характеризуется высокой плотностью мощности нагрева (более 100 Вт/см³) и

его низкой инерционностью. В процессе воздействия СВЧ-излучения на вещество образца нагрев происходит «изнутри» одновременно по всему его объему в каждой частице отдельной составляющей за счет проявления эффекта диэлектрических потерь [18]. В результате могут быть получены продукты со свойствами, существенно отличающимися от характеристик соединений, синтезированных традиционными термическими методами обработки гидроксидов Al^{3+} .

Действительно, ранее нами при воздействии СВЧ-излучения на ГБ была обнаружена его необычная аморфизация в мягких температурных условиях с последующим переходом аморфной составляющей (АС) в кристаллический бемит [19]. На базе обнаруженного явления в настоящей работе предложен новый подход к синтезу кристаллического БЕ путем воздействия СВЧ-излучения на ГБ, исследованы механизм и кинетика происходящих твердофазных превращений, а также изучены диэлектрические свойства исходных, промежуточных и конечных продуктов СВЧ-стимулированного процесса разложения ГБ.

Экспериментальная часть

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 примерно 50 мкм в режиме (3000 об/мин, производительности 150 кг/ч), исключая проявление в измельчаемом ГБ эффектов механохимической активации. Результаты рентгенофазового (РФА) и термического анализа (ТА) для исходного [20, рис. 1] и измельченного на дезинтеграторе гиббсита, использованного в данной работе, практически совпадают, что указывает на отсутствие проявления механохимических эффектов.

Содержание примесей в ГБ (мас.%): Fe — 0,002; Na — 0,11; K — 0,033 и Si — 0,014. Удельная площадь поверхности высушенного при 110 °С порошка ГБ составляла около 2 м²/г. В качестве образца сравнения был использован хорошо окристаллизованный БЕ, полученный путем гидротермальной обработки ГБ в автоклаве из нержавеющей стали при 250 °С в среде насыщенных паров. Содержание примесей в БЕ (мас.%): Fe — 0,015; Cu — 0,014; Ni — 0,003; K — 0,049 и Si — 0,268. Незначительные качественные и

количественные изменения содержания примесей в БЕ по сравнению с исходным гиббситом обусловлены кардинальной перестройкой фазового и химического состава ГБ и частичным растворением материала автоклава в гидротермальных условиях.

Перед проведением экспериментов по СВЧ-активации все образцы ГБ были высушены в сушильном шкафу в токе воздуха в течение 12 ч при 110 °С с целью удаления слабосвязанной молекулярной воды. Высушенные образцы до начала экспериментов хранили в герметичной таре. Эксперименты проводили на специально сконструированном 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 изменения подаваемой СВЧ-мощности и измеряли с помощью дистанционного датчика — оптического пирометра фирмы Raytek (температурный диапазон измерения от 150 до 850 °С). Предварительные измерения показали, что поглощение СВЧ-энергии гиббситом при максимуме напряженности электрического поля гораздо интенсивнее, чем при максимуме напряженности магнитного поля. Активное объемное поглощение гиббситом СВЧ-излучения обеспечивается за счет наличия в его кристаллической структуре различных типов электрически поляризованных фрагментов воды (мостиковых, терминальных и межслоевых ОН-групп). Исходные образцы порошка гиббсита массой 3 г подвергали СВЧ-воздействию в течение 6–63 мин в проточном кварцевом реакторе. Образец размещали в резонаторе в области максимума напряженности электрического поля. Через слой образца пропускали инертный газ (азот) со скоростью 1,7 мл/с с целью предотвращения конденсации паров воды, выделяющихся в процессе дегидратации ГБ, на внутренних стенках реактора.

В условиях наших экспериментов подаваемая на образцы мощность составляла 50 ± 10 Вт, что обеспечивало достаточно быстрый разогрев реактора в области максимума электрического поля до стационарной температуры 260–270 °С согласно показаниям пирометра, расположенного снаружи и направленного на внешнюю поверхность кварцевого реактора. При этом время достижения температуры 150 °С, т.е. нижнего предела измерений, составляло 180 ± 15 с. Для СВЧ-активированных образцов ГБ приняты обозначения: ГМВ — τ , где τ — время СВЧ-воздействия в минутах.

Диэлектрические свойства исходных и СВЧ-активированных образцов исследовали вне реактора при комнатной температуре на воздухе с использованием стандартного метода измерения диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ [18]. Образец в кварцевой пробирке располагали в области максимума электрического поля в центре резонатора, возбужденного на моде E_{010} . Для определения значений диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла потерь $\text{tg} \delta$ использованы следующие соотношения [18]:

$$\epsilon' = 1 + 0,54 \left(\frac{D}{d} \right)^2 \frac{\Delta f}{f_{\text{рез}}},$$

$$\text{tg} \delta_d = \left(\frac{0,27}{\epsilon'} \right) \left(\frac{D}{d} \right)^2 \left(\frac{1}{Q_{\text{не}}} - \frac{1}{Q_{\text{н}}} \right),$$

где D — диаметр цилиндрического резонатора; d — внутренний диаметр кварцевой пробирки для образца; Δf — изменение резонансной частоты $f_{\text{рез}}$ при введении диэлектрика; $Q_{\text{не}}$ и $Q_{\text{н}}$ — добротности резонатора с установленной в нем кварцевой пробиркой с образцом и без образца соответственно. Измерения проводили в несколько этапов. Сначала снимали амплитудно-частотную характеристику измерительного резонатора с установленной в нем пустой кварцевой пробиркой (внутренний диаметр пробирки 4 мм) в точке максимума электрической компоненты поля и определяли его резонансную частоту $f_{\text{рез}}$, а также нагруженную добротность $Q_{\text{н}}$. Далее в резонатор в точку максимума электрической компоненты поля помещали кварцевую пробирку с образцом. При измерении диэлектрической проницаемости кварцевую пробирку заполняли исследуемым образцом в виде порошка таким образом, чтобы высота слоя равнялась высоте резонатора. При этом образец сравнения БЕ выбирали с распределением по размеру частиц, близким к исходному ГБ и, исходя из предположения, что фракционный состав ГБ в ходе СВЧ-активации не изменяется, принимали, что объем, занимаемый образцом, остается постоянным. Далее фиксировали смещение значения резонансной частоты и нагруженную добротность и по указанным выше формулам определяли значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь. Для исключения влияния кварца на измеряемые параметры значения добротности и частоты для резонатора с пустой кварцевой пробиркой принимали как исходные параметры. Параметры $f_{\text{рез}}$ и $Q_{\text{н}}$ измерены с помощью анализатора ампли-

тудно-частотных характеристик Agilent CSA серии N1996A. Погрешность данной методики определения значений диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла потерь $\tan\delta$ составляет 5 и 10 % соответственно [18].

Дифрактограммы образцов регистрировали на дифрактометре D-500 фирмы Siemens с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и графитового монохроматора на отраженном пучке. Съемку образцов осуществляли методом сканирования в области значений углов $2\theta = 10\div 70^\circ$ с шагом $0,05^\circ$ и временем накопления 3 с. Идентификацию фаз осуществляли путем сравнения экспериментальных дифрактограмм с дифрактограммами, собранными в базе данных [21].

Комплексный термогравиметрический анализ исходных и СВЧ-активированных образцов ГБ выполняли на дериватографе фирмы NETZSCH в интервале температур от 20 до 1000 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин с использованием навесок 30 мг.

Фазовый состав СВЧ-активированных образцов ГБ определяли из сопоставления качественных данных РФА и количественных результатов комплексного термического анализа. В общем случае СВЧ-активированные образцы содержат аморфную составляющую (АС), недоразложенный гиббсит и вновь сформированный бемит. Для определения брутто-химического состава АС с общей формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ рассчитывали мольное содержание Al_2O_3 и воды, отношение которых соответствовало стехиометрическому показателю x ($x = n\text{Al}_2\text{O}_3/n\text{H}_2\text{O}$).

Результаты и их обсуждение

Согласно данным РФА, исходный ГБ и образец сравнения бемита однофазны и не содержат каких-либо других фиксируемых фазовых включений (рис. 1, кривые 1, 2). Области когерентного рассеяния (ОКР) для ГБ и бемита в кристаллографических направлениях, соответственно 002 и 020, превышают 1000 Å. В интервале времени СВЧ-воздействия на ГБ от 0 до 3 мин каких-либо изменений в фазовом составе или диэлектрических свойствах образцов не наблюдали. В связи с этим данный временной интервал в работе не рассматривали. Существенные изменения в структуре и фазовом составе гиббсита происходят при СВЧ-обработке в течение 6 мин и более, что приводит к заметному уменьшению содержания исходного ГБ, появлению рефлексов бемита и, согласно [19], частичному пе-

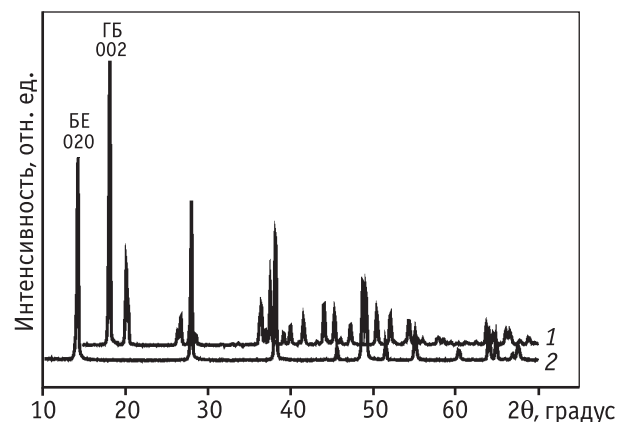


Рис. 1. Дифрактограммы исходных образцов:

1 – исходный ГБ; 2 – образец сравнения БЕ;
ГБ – гиббсит; БЕ – бемит

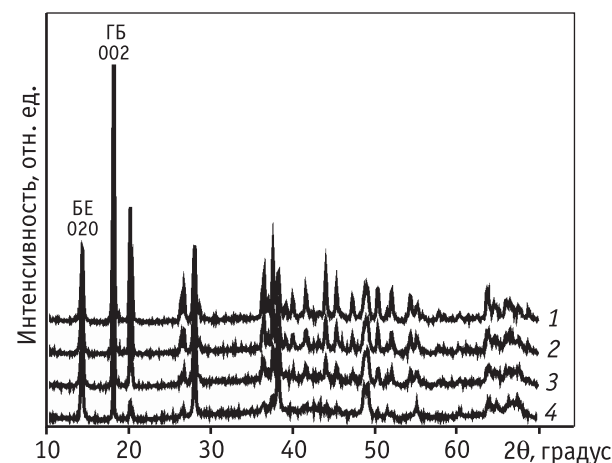


Рис. 2. Дифрактограммы СВЧ-активированных образцов ГБ:

1 – ГМВ-6; 2 – ГМВ-11; 3 – ГМВ-19; 4 – ГМВ-28;
ГБ – гиббсит; БЕ – бемит

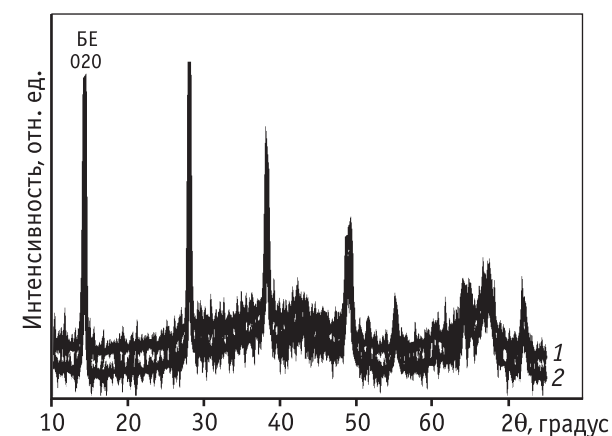


Рис. 3. Дифрактограммы СВЧ-активированных образцов ГБ:

1 – ГМВ-48; 2 – ГМВ-63; БЕ – бемит

реходу ГБ в ненаблюдаемую методом РФА (рис. 2, кривые 1–4) аморфную составляющую. В [19] методами ^{27}Al MAS ЯМР и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) детально охарактеризованы природа АС и процесс аморфизации кристаллов ГБ. По данным РФА, воздействие СВЧ-излучения на ГБ в течение 48–63 мин приводит к полному исчезновению его рефлексов (рис. 3). Кроме того, СВЧ-активация образцов ГБ в течение 28 мин и более приводит к уменьшению интенсивности линий от вновь сформированного БЕ. При этом проявляется «гало» в области углов $2\theta = 30\div 50^\circ$, свидетельствующее о появлении иной АС, формирующейся из фазы бемита, входящего в состав СВЧ-активированного продукта (см. рис. 3). Отметим, что для вновь сформированного бемита ОКР в направлении 020 составляет 700–800 Å, что заметно меньше, чем для образца сравнения (см. рис. 1, кривая 2). Вместе с тем в тех же условиях эксперимента рентгенографические характеристики и ОКР в направлении 002 для неразложенного ГБ не претерпевают заметных изменений по сравнению с исходным гиббситом.

На рис. 4 представлены данные комплексного термического анализа (ТА) исходного ГБ и образца сравнения БЕ. Ранее методом ПЭМВР было показано [19], что морфологическая структура исходного ГБ характеризуется преимущественно наличием кристаллов двух видов: достаточно крупных 3D-монокристаллов микронного размера с совершенной огранкой и поликристаллических агрегатов, состоящих из 2D-кристаллитов пластинчатой формы. На термограмме исходного ГБ присутствует эндо-

термический предэффект с максимумом вблизи 260 °С, обусловленный разложением 2D-кристаллитов пластинчатой формы, и более интенсивный эндотермический эффект дегидратации 3D-монокристаллов при 313 °С. Эндотермический эффект при 528 °С относится к разложению фазы бемита, который образуется в сравнительно небольших количествах в процессе термогравиметрического анализа ГБ (см. рис. 4, а). Таким образом, фазовый состав продуктов термического разложения ГБ зависит не только от условий ТА, но и от свойств исходного гидроксида (дисперсности частиц порошка, их морфологической структуры и текстуры, дефектности кристаллитов и т.д.).

На термограмме хорошо окристаллизованного бемита (см. рис. 4, б) фиксируется эндотермический эффект при 550 °С, обусловленный его дегидратацией и фазовым переходом в кристаллическую модификацию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

После СВЧ-активации гиббсита на кривых ТА наблюдаются следующие изменения: исчезает предэффект (260 °С), при этом появляется эндотермический эффект с максимумом при 85–100 °С, обусловленный удалением молекулярной воды из аморфной составляющей [19]. Вместе с тем сохраняется эндотермический эффект дегидратации недоразложенной фазы ГБ, экстремум которого смещается в область меньших температур. Отметим, что увеличение времени СВЧ-активации приводит к закономерному сдвигу эндотермического эффекта дегидратации ГБ в низкотемпературную область от 313 до 283 °С. Сформированный при СВЧ-активации гиббсита бемит разлагается при температурах 526–530 °С, что на

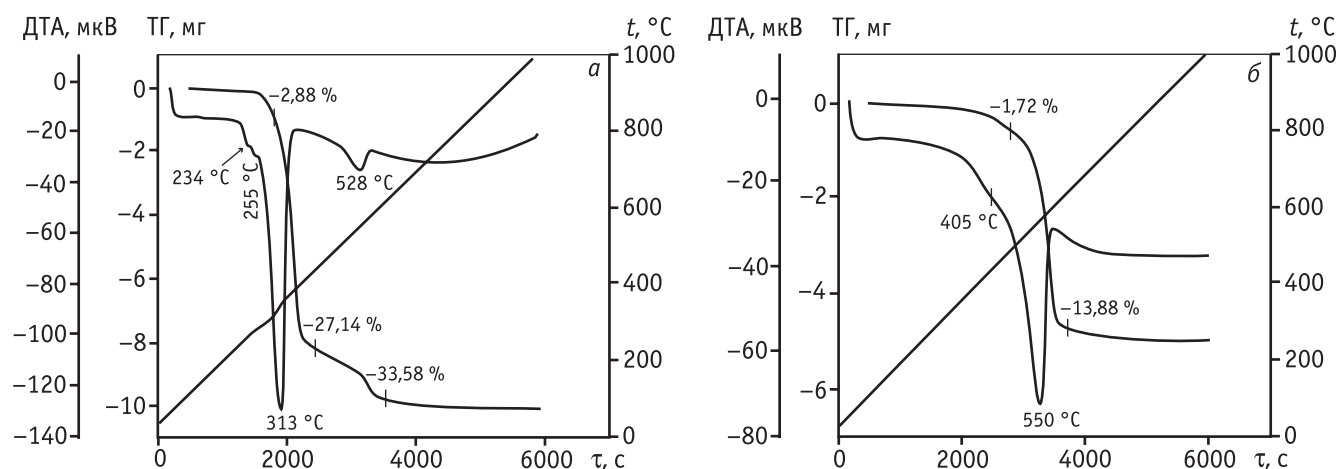


Рис. 4. Данные термического анализа исходного ГБ и образца сравнения БЕ, (потери в массовых процентах):

а – ГБ; б – БЕ

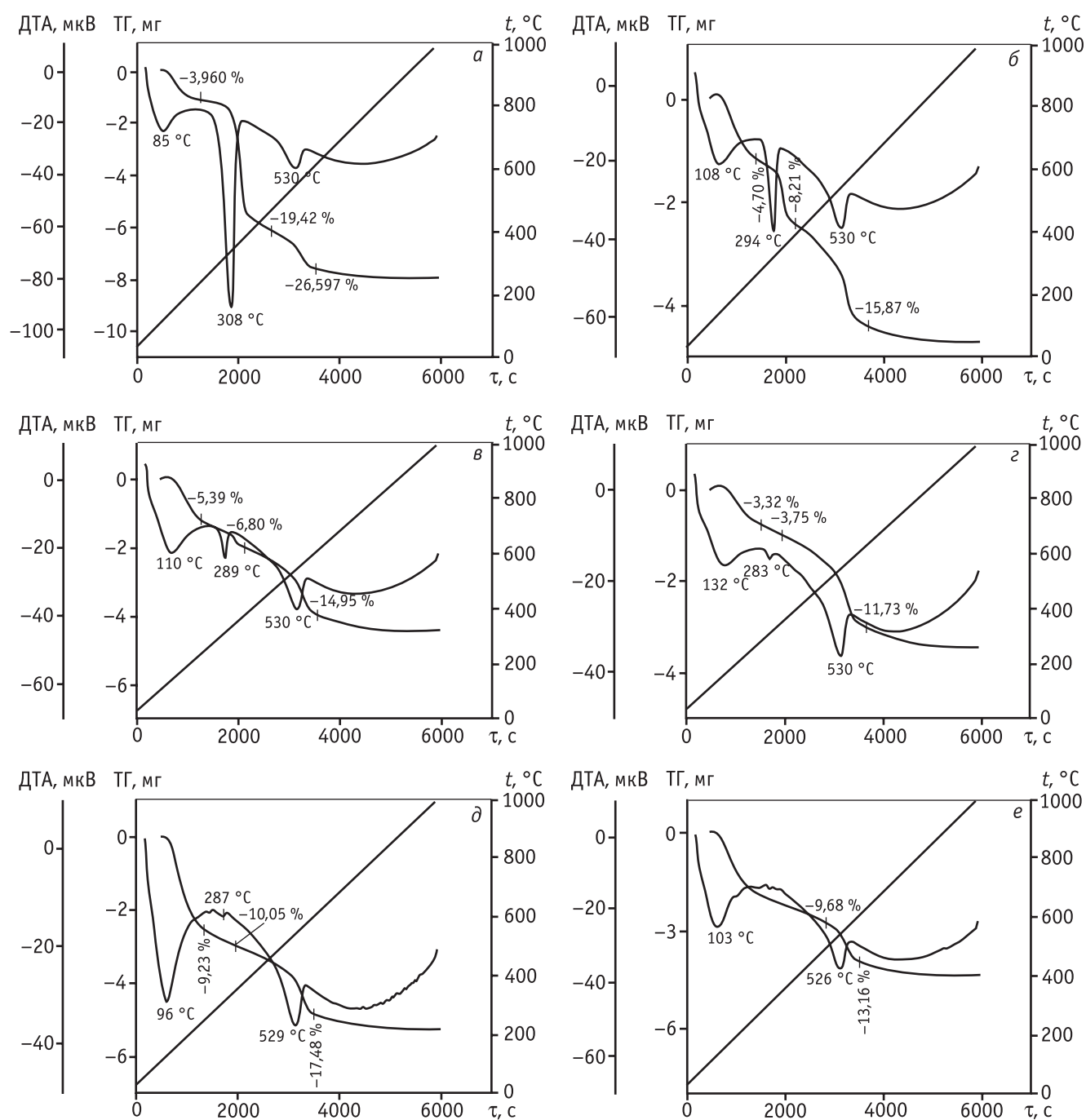


Рис. 5. Данные термического анализа (потери в массовых процентах):

а – ГМВ-6; б – ГМВ-11; в – ГМВ-19; г – ГМВ-28; д – ГМВ-48; е – ГМВ-63

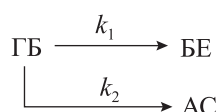
20–25 °С ниже температуры дегидратации образца сравнения БЕ (рис. 5, а–е). Отсутствие предэффекта на термограммах для СВЧ-активированных образцов ГБ позволяет сделать вывод о том, что в первую очередь в аморфную составляющую переходят 2D-кристаллиты пластинчатой формы исходного ГБ.

Количественные результаты комплексного термического анализа совместно с качественными данными РФА позволяют рассчитать кинетику изменения содержания кристаллических фаз и аморфной составляющей для изученной серии СВЧ-активированных образцов ГБ (рис. 6 и табл. 1). Массовые доли исходного ГБ и вновь образованного БЕ, пред-

ставляющих собой согласно РФА хорошо окристаллизованные системы с известной стехиометрией, определены из данных термического анализа по эндотермическим эффектам потери воды при дегидратации гиббсита и бемита соответственно. При этом долю аморфной составляющей определяли по материальному балансу путем вычитания из суммарной навески СВЧ-активированного ГБ долей кристаллических фаз. Отметим, что содержание фазы исходного ГБ уменьшается с заметной скоростью до 8 мин, после чего скорость указанного процесса замедляется. При воздействии на твердую фазу СВЧ-излучения более 28 мин остаточное количество неразложившегося ГБ приближается к нулю (см. рис. 6, кривая 1). Вместе с тем, во всем диапазоне времени СВЧ-активации содержание аморфной составляющей увеличивается антибатно изменению содержания гиббсита (см. рис. 6, кривая 3).

Формальная кинетика топохимических реакций твердых тел и различные кинетические модели детально рассмотрены в [22]. Однако анализ полученных нами данных относительно процесса превращения ГБ в ходе СВЧ-облучения показал, что кинетика наблюдаемых превращений не может быть в полной мере описана с помощью подходов, обобщенных в работе [22].

Можно полагать, что в первом приближении в нашем случае механизм твердофазных превращений может быть описан следующей схемой:



Предполагаемые стадии параллельных превращений ГБ в бемит и аморфную составляющую при воздействии СВЧ-излучения в интервале 0–28 мин

В соответствии с представленной схемой в общем виде система кинетических уравнений для каждого компонента твердофазного процесса псевдопервого порядка может иметь вид:

$$W_{\text{ГБ}} = -(k_1 + k_2)\alpha_{\text{ГБ}}, \quad (1)$$

$$W_{\text{БЕ}} = k_1\alpha_{\text{ГБ}}, \quad (2)$$

$$W_{\text{АС}} = k_2\alpha_{\text{ГБ}}. \quad (3)$$

Здесь W_i — скорость превращения компонента i , α_i — содержание этих компонентов, k_i — константы скорости соответствующих превращений. Имеющиеся экспериментальные данные, приведенные в

Таблица 1

Диэлектрические характеристики исходных, СВЧ-активированных образцов ГБ и их фазовый состав (мас.%) с учетом содержащейся в них воды

Наименование образца	tgδ	Содержание составляющей в образце		
		Гиббсит	Бемит	АС
Гиббсит	$5,1 \cdot 10^{-3}$			
Бемит	$1,1 \cdot 10^{-2}$			
ГМВ-6	$2,8 \cdot 10^{-2}$	45	40	15
ГМВ-11	$2,3 \cdot 10^{-2}$	10	45	45
ГМВ-19	$7,4 \cdot 10^{-2}$	4	43	53
ГМВ-28	$2,1 \cdot 10^{-2}$	≈1	42	57
ГМВ-48	$2,1 \cdot 10^{-2}$	≈1	39	60
ГМВ-63	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0	23	77

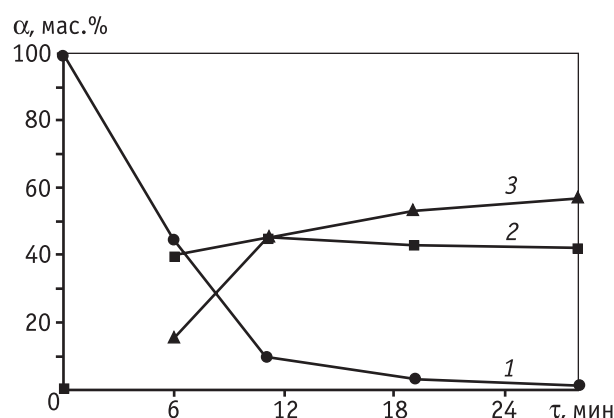


Рис. 6. Кинетические кривые изменения содержания компонентов твердофазной реакции разложения ГБ под воздействием СВЧ-излучения в интервале 0–28 мин: 1 – ГБ; 2 – БЕ; 3 – АС

табл. 1, не позволяют оценить или точно определить численные значения констант скорости реакции в предложенной системе уравнений в силу недостаточного количества кинетических точек. Кроме того, анализ кинетики в ходе СВЧ-воздействия на ГБ осложняется еще и тем, что во всем временном интервале СВЧ-облучения вещество находится в существенно неравновесных условиях.

Последующие стадии твердофазного разложения ГБ при временах СВЧ-активирования более 28 мин в данной работе не рассматриваются в связи с заметными превращениями вновь образованного кристаллического БЕ, возможно, в аморфную составля-

ющую иной природы, требующей дополнительных исследований.

Сопоставим далее диэлектрические характеристики ($\text{tg}\delta$) исходных и СВЧ-активированных образцов ГБ, которые определяют эффективность поглощения веществом СВЧ-энергии и трансформации ее в тепло. В табл. 1 представлены диэлектрические свойства исходного ГБ, образца сравнения бемита и СВЧ-активированных образцов. Исходный гиббсит обладает достаточно малым $\text{tg}\delta$, равным $5,1 \cdot 10^{-3}$. Для плавленого кварца, который практически прозрачен для СВЧ излучения при частоте 2,45 ГГц, он еще меньше — $\text{tg}\delta = 6 \cdot 10^{-5}$, в то время как для воды, которая интенсивно поглощает СВЧ-энергию, $\text{tg}\delta = 0,12$ [23]. Видно, что для гиббсита $\text{tg}\delta$ в два раза меньше, чем у образца сравнения БЕ, что свидетельствует о большей способности последнего поглощать СВЧ-энергию и трансформировать ее в теплоту. После СВЧ-активации гиббсита во всем интервале времени (6—63 мин) образцы характеризуются $\text{tg}\delta$, в 4—7 раз большим по сравнению с исходным гидроксидом. Тенденция изменения $\text{tg}\delta$ состоит в том, что в изученном интервале времени активации ГБ происходит лишь незначительное уменьшение $\text{tg}\delta$, за исключением образца ГМВ-28, для которого $\text{tg}\delta = 7,4 \cdot 10^{-2}$. Рост тангенса угла диэлектрических потерь, очевидно, обусловлен фазовыми превращениями — формированием аморфной составляющей и бемита. В предположении об аддитивности вклада отдельных фаз в суммарный $\text{tg}\delta$ можно рассчитать $\text{tg}\delta$ для аморфной составляющей. Вместе с тем, как видно из табл. 2, содержание молекулярной воды в АС возрастает и достигает максимальной величины для образца ГМВ-28. Это может означать, что основной вклад в изменение диэлектрических характеристик вносит содержание молекулярной воды, входящей в аморфную составляющую СВЧ-активированных продуктов. Заметное увеличение $\text{tg}\delta$ для образца ГМВ-28 по сравнению с другими, по-видимому, обусловлено началом разложения вновь сформированного БЕ в аморфную составляющую, имеющую другой состав ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$) и соответственно диэлектрические параметры (см. табл. 2).

Малое значение $\text{tg}\delta$ приводит к низкой эффективности преобразования СВЧ-энергии в теплоту нагрева гиббсита, которая, по нашим оценкам, не превышает 10 % для используемого в работе СВЧ-стенда. Для определения КПД нагрева использованы соотношения, представленные в [24], и с помощью анализатора амплитудно-частотных характеристик

Таблица 2

Брутто-химический состав аморфной составляющей (АС) СВЧ-активированных образцов ГБ

Наименование образца	Содержание Al_2O_3 и H_2O в АС (мас.%)		Брутто-химическая формула АС	Вклад АС в $\text{tg}\delta$
	Al_2O_3	H_2O		
ГМВ-6	11,0	4,0	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$0,53 \cdot 10^{-2}$
ГМВ-11	38,3	6,7	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$
ГМВ-19	47,6	5,4	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$
ГМВ-28	53,7	3,3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$	$4,23 \cdot 10^{-2}$
ГМВ-48	50,7	9,3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$
ГМВ-63	62,3	9,7	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$

Agilent CSA серии N1996A выполнены измерения резонансных параметров реактора-резонатора при комнатной температуре и СВЧ-мощности 1 мВт. В то же время образование в процессе СВЧ-активации аморфной составляющей и бемита, обладающих значениями $\text{tg}\delta$ на порядок большими, чем исходный гиббсит, приводит к увеличению эффективности СВЧ-нагрева образца. Стоит также отметить, что общие энергозатраты на СВЧ-активацию в пересчете на электроэнергию, потребленную СВЧ-стендом, составляют около 20 кДж/г гиббсита. Для оценки выбран образец ГМВ-11, который содержит наибольшее количество фазы БЕ и для которого степень превращения ГБ превышает 90 %. Для других известных методов термоактивации («flash»-процессов), таких как ЦТА (центробежная термоактивация в контакте с твердым теплоносителем) [25] и ТХА (термохимическая активация в контакте с газообразным теплоносителем) [26], общие энергозатраты составляют 4 и 10 кДж/г соответственно. Однако данные методы термоактивации ГБ не приводят к образованию заметного количества кристаллического бемита.

Относительно механизма и специфики воздействия СВЧ-излучения на гиббсит можно отметить следующее. По сравнению с традиционными термическими методами нагрева, при которых передача тепла в объем вещества с его поверхности происходит контактно посредством теплопроводности, конвекции и радиационного переноса тепловой энергии, специфика СВЧ-воздействия на элементы структуры гиббсита проявляется на уровне его микрокристаллов: в процессе СВЧ-активации при достижении некоторого критического порога по по-

глошенной СВЧ-энергии происходит одновременное внутриобъемное разрушение как 2D-кристаллитов пластинчатой формы, образующих поликристаллические агрегаты, так и крупных 3D-монокристаллов. Установленные нами ранее особенности воздействия СВЧ-излучения на различные структурообразующие функциональные группы ГБ позволили предположить, что механизм воздействия СВЧ-излучения заключается в иницировании процессов разрыва Н-связей между кислородными пакетами в объеме кристаллов ГБ и отщеплении протонов, а также в ускорении их миграции по поверхности и в объеме твердой фазы. При этом ускорение диффузии протонов приводит к тому, что в первую очередь формируются основные Льюисовские центры ($-Al-O^{\delta-}-Al-$), пространственно отделенные от реакционноспособных терминальных групп ($-Al-OH$) [27, схема 1]. Таким образом, особенности взаимодействия СВЧ-излучения с гидроксидами Al^{3+} по сравнению с обычной термообработкой при небольших скоростях нагрева и «flash»-процессами позволяют изменять направление и условия протекания твердофазных превращений ГБ при воздействии СВЧ-излучения с формированием кристаллического бемита и аморфной составляющей.

Заключение

В заключение отметим, что полученные нами новые научные результаты, безусловно, представляют практический интерес и формируют принципиальную основу для разработки малоотходного, энергосберегающего подхода к синтезу кристаллического бемита ($\gamma-AlOOH$), исключаяющую необходимые в таких случаях стадии переосаждения гиббсита и гидротермальной обработки переосажденных гелей или кристаллических гидроксидов Al^{3+} в автоклавах при высоких давлениях ($P \geq 20$ атм) и температурах не ниже температуры дегидратации гидроксида.

Предложен механизм твердофазных превращений гиббсита под воздействием СВЧ-излучения, а также измерены диэлектрические характеристики исходных и СВЧ-активированных образцов ГБ, являющиеся важнейшими параметрами, определяющими поглотительную способность любого вещества при воздействии на него СВЧ-излучения. На базе проведенных исследований становится возможным создание нового технологического подхода к синтезу кристаллического бемита и оксидных продуктов на его основе в опытном масштабе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00312А).

Литература

1. Lippens B.C., Steggerda J.J. Physical and Chemical Aspects of adsorbents and catalysts / B.G. Linsen, Acad. Press. London. 1970. № 4. 232 p.
2. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. М.: Химия, 1991. 232 с.
3. Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. М., 2010. 303 с.
4. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладина; ООО «Принта», 2010. 288 с.
5. Tsyganenko A. A., Smirnov K.S. // Materials Chemistry and Physics. 1990. Vol. 26. P. 35.
6. Wilson S.Y. // J. Solid State Chem. 1979. Vol. 30. P. 247.
7. Sohlberg K., Pennycook S.J., Pantelides S.T. // J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. № 33. P. 7493.
8. Mastikhin V.M., Krivoruchko O.P., Zaikovskii B.P., Buyanov R.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. Vol. 18. № 1–2. P. 117.
9. Krivoruchko O.P., Plyasova L.M., Zolotovskii B.P., Buyanov R.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. Vol. 22. № 3–5. P. 375.
10. Крюкова Г.Н., Зайковский В.И., Плясова Л.М., Криворучко О.П., Золотовский Б.П., Буянов Р.А. // Изв. СО АН СССР. 1984. Т. 5. № 8. С. 61.
11. Чесноков В.В., Паукштис Е.А., Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П., Прокудина Н.А. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 3. С. 649.
12. Krivoruchko O.P., Zolotovskii B.P., Plyasova L.M., Buyanov R.A., Zaikovskii V.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. Vol. 21. № 1–2. P. 103.
13. Панасюк Г.П., Белан В.Н., Ворошилов И.Л., Козерожец И.В. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 831.
14. Rouquerol J., Rouquerol F., Ganteaume M. // Journal of catalysis. 1975. Vol. 36. P. 99.
15. Ingram-Jones V.J., Davies R.C.T., Southern J.C., Salvador S. // J. Mater. Chem. 1996. Vol. 6. P. 73.
16. Clarck D.E., Folz D.C., Oda S.J., Silbergliit R. // Ceram. Trans. 1995. Vol. 59. P. 24.
17. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 435.
18. Милованов О.С., Собенин Н.П. Техника сверхвысоких частот. М.: Атомиздат, 1980. 464 с.

19. Криворучко О.П., Жужгов А.В., Хабибуллин Д.Ф., Танашев Ю.Ю., Болотов В.А., Ищенко А.В., Молина И.Ю., Пармон В.Н. // ДАН. 2012. Т. 445. № 5. С. 553.
20. Пармзин С.М., Золотовский Б.П., Криворучко О.П., Мاستихин В.М., Литвак Г.С., Буянов Р.А., Плясова Л.М., Клевцов Д.П. // Изв. СО. Серия химических наук. 1989. Вып. 1. С. 33.
21. ICDD, PDF 2; 00-0-33-0018, 00-0-21-1307.
22. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1987. 359 с.
23. Аржанников А.В., Ахметов Т.Д., Калинин П.В., Меклер К.И., Степанов В.Д. Стенд исследований по СВЧ-нагреву и превращению веществ. Препринт. Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера. Новосибирск, 2004. 18 с.
24. Черноусов Ю.Д., Иванников В.И., Шеболаев И.В., Болотов В.А. Танашев Ю.Ю., Пармон В.Н. // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. № 2. С. 243.
25. Танашев Ю.Ю., Мороз Э.М., Исупова Л.А., Иванова А.С., Литвак Г.С., Амосов Ю.И., Рудина Н.А., Шмаков А.Н., Степанов А.Г., Харина И.В., Кулько Е.В., Данилевич В.В., Балашев В.А., Кругляков В.Ю., Золотарский И.А., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 161.
26. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. // Изв. СО АН СССР. Серия химических наук. 1986. № 11. Вып. 4. С. 39.
27. Жужгов А.В., Паукштис Е.А., Криворучко О.П., Молина И.Ю., Ларина Т.В., Пармон В.Н. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1496.

УДК 541.136/.136.88

PtCoCr/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

© 2014 г. **М.Р. Тарасевич,**
В.А. Богдановская,
В.Н. Андреев

Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Введение

Необходимость создания высокоэффективных, экологических и бесшумных источников электроэнергии, к которым, в первую очередь, относятся топливные элементы (ТЭ) с твердым полимерным электролитом, явилась мощным стимулом для интенсивных исследований в области разработки каталитических

систем для основных токогенирующих процессов. В топливных элементах с протонпроводящим полимерным электролитом наиболее проблемным узлом является катод, где осуществляется реакция электровосстановления кислорода, поскольку скорость катодной реакции в значительной степени определяет характеристики ТЭ в целом. Если на водородном платиновом аноде перенапряжение мало (< 25 мВ), то на катоде оно при плотностях тока около 1 А/см^2 может превышать 500 мВ. Поэтому главные усилия исследователей сосредоточены на разработке именно катализаторов для катода.

Вплоть до настоящего времени в ТЭ применяют платиновые катализаторы, которые выпускаются

Тарасевич М.Р. – д-р хим. наук, зав. лабораторией «Электрокатализ и топливные элементы». Тел.: (495) 952-49-29. E-mail: bogd@elchem.ac.ru

Богдановская В.А. – д-р хим. наук, ведущий науч. сотрудник той же лаборатории. Тел.: (495) 955-45-74. E-mail: bogd@elchem.ac.ru

Андреев В.Н. – д-р хим. наук, зав. лабораторией «Межфазные границы и электрокатализ». Тел.: (495) 955-46-97. E-mail: vandr@phyche.ac.ru