

## Введение

Современная наука стремительно изучает наноструктурные материалы, интегрируя их в различные области применения. Наиболее перспективными материалами являются многокомпонентные системы, получаемые модифицированием исходного материала, и обладающие новыми свойствами.

Одним из таких наноматериалов является оксигидроксид алюминия, который находит свое применение для повышения прочностных характеристик имплантируемых материалов [1] и термостойкости в подложках интегральных схем [2]. Оксигидроксид алюминия используется в качестве сорбентов и как модификатор для мембран в процессах очистки воды и воздуха благодаря развитой удельной поверхности [3]. В работах [4-8] оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами марганца и наночастицами платины рассматривается как прекурсор для получения катализаторов в процессах окисления метана и формальдегидных паров, ионами меди для получения полупроводников р-типа, наночастицами серебра, как бактерицидный материал.

Оксигидроксид алюминия, по-прежнему, вызывает интерес в научных исследованиях и в настоящее время осуществляется поиск новых возможностей применения этого материала. Разработка нового подхода процесса модифицирования оксигидроксида алюминия с целью придания ему функциональных свойств является **актуальной** задачей.

**Цель работы** – получить наноразмерный катализатор на основе оксигидроксида алюминия, модифицированный ионами меди (II).

Согласно поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния концентрации ионов меди (II) на процессе формирования и модифицирования оксигидроксида алюминия.
2. Исследование фазового состава, дисперсности, морфологии, полученных образцов.

3. Исследование влияние процесса термоактивации на физико-химические свойства оксигидроксида алюминия.

4. Исследование каталитических свойств оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами меди (II), в процессе синтеза ацетонитрила.

**Объект исследования** – модифицированный оксигидроксид алюминия, полученный в результате синтеза нанопорошка алюминия с водным раствором сульфата меди.

**Предмет исследования** – физико-химические процессы, протекающие при модифицировании оксигидроксида алюминия меди и исследование его функциональных свойств.

**Новизна работы** заключается в следующем

1. Установлено, что модифицирование оксигидроксида алюминия ионами меди (II) по реакции термогидролиза протекает с образование бемитной фазы ( $AlOOH$ ).

2. Установлено, что содержание ионов меди в синтезируемом продукте влияет на фазовые переходы в оксигидроксида алюминия при прокаливании образцов.

3. Установлено, что увеличение концентрации ионов меди более 3,7 мас.% в составе модифицированного оксигидроксида алюминия приводит к уменьшению содержания бемитной и отсутствию байеритной фаз, и увеличению содержания металлического алюминия.

**Практическая ценность работы:**

1. Разработан способ синтеза модифицированного ионами меди оксигидроксида алюминия.

2. Предложен катализатор на основе модифицированного ионами меди (II) оксигидроксида алюминия в процессе синтеза ацетонитрила.

**Апробация работы**

Основные результаты по теме диссертационной работы представлены на следующих конференциях:

1. Международной научной конференции «NanoWorkShop 2016» (г. Томск);
2. Международной конференции и молодежной школе «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении» (г. Томск);
3. XVI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск);
4. XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке», посвященной 120-летию Томского политехнического университета (г. Томск);
5. XIII Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск);
6. XXVI Российской молодежной научной конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург).

# 1 Современные методы получения, модифицированного оксигидроксида алюминия

## 1.1 Способы получения оксигидроксида алюминия

Существуют различные способы получения оксигидроксида алюминия ( $\text{AlOOH}$ ) [9-15], в основе которых лежит использование в качестве прекурсоров либо металлического алюминия [10, 11, 16], либо его солей [9, 10].

Примером способа получения оксигидроксида алюминия из его солей является *гидротермальная обработка алюмогелей* [9, 14, 15]. Суть этого метода заключается в получении различных материалов с использованием физико-химических процессов в закрытых водных системах, при давлениях выше 1 атм и температурах свыше 100 °С. В работе [15] описано получение оксигидроксида алюминия из раствора нитрата алюминия в условиях автоклавирования в интервале температур 180–220 °С в течение 3–48 часов. Установлено, что данный метод позволяет регулировать конечные параметры продукта, такие как площадь удельной поверхности, которая изменяется от 0,15 до 443,0 м<sup>2</sup>/г, суммарный объем пор – от 0 до 0,6 см<sup>3</sup>/г и эффективный диаметр пор в диапазоне 3,6–5,6 нм. Достоинствами этого метода считается возможность подбора условий синтеза для обеспечения воспроизводимости свойств. Однако в данном способе необходимо использовать высокие температуры и давления, и данные аспекты влияют на конечную стоимость продукта.

Метод *осаждения* оксигидроксида алюминия основывается на взаимодействии солей алюминия с щелочью. Реакция взаимодействия протекает при pH среды от 7 до 11 при постоянном перемешивании [14, 17-19]. Полученный осадок тщательно промывается до отсутствия в нём посторонних ионов солей ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ ) дистиллированной водой. Свойства оксигидроксида алюминия, полученного методом осаждения, зависят от кислотности (pH) и температуры реакционной среды. Воспроизводимость этого метода достаточно низкая.

Существует промышленный способ получения оксигидроксида алюминия, суть данного метода заключается в получении алюмината натрия, растворяя глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в гидроксиде натрия с дальнейшим осаждением оксигидроксида алюминия азотной кислотой [20]. При проведении синтеза контролируется скорость подачи растворов, pH среды и непрерывность перемешивания. Получаемый осадок оксигидроксида алюминия фильтруется и промывается.

Получение оксигидроксида алюминия при использовании в качестве прекурсора металлического алюминия, осложнен дополнительной процедурой активизации поверхности металла, так как алюминий является активным металлом и образует плотную оксидно-гидроксидную пленку на своей поверхности. В работе [12] представлен метод получения оксигидроксида алюминия путем *механической активации частиц металлического алюминия*, размером до 100 мкм, разрушая их оксидно-гидроксидный слой, путем измельчения в шаровой мельнице в среде аргона. Для устранения вторичной пассивации алюминия измельчение проводили совместно с хлоридом натрия. Измельченный порошок алюминия помещали в дистиллированную воду, перемешивали и проводили окисление в течение 8 ч при температуре 95 °С. Осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Основным продуктом данного метода является гамма-оксигидроксид алюминия ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) с площадью удельной поверхности 283,6 м<sup>2</sup>/г. Недостатком данного метода является стадия удаления оксидной пленки с использованием шаровой мельницы, что приводит к усложнению технологической схемы получения оксигидроксида алюминия и влияет на его себестоимость.

*Золь-гель-метод* является, на сегодняшний день, одним из самых распространенных методов получения оксигидроксида алюминия [10, 11, 18, 19, 21] так, как золь-гель метод обладает упрощенной технологической схемой синтеза по сравнению с традиционной схемой синтеза веществ, позволяет достичь снижения энергозатрат и высокой степени чистоты продуктов:

монофазной кристаллической структурой; строго стехиометрическим составом; отсутствием посторонних фаз. Золь-гель-метод – это метод получения наноматериалов, включающий получение золя с последующим переводом его в гель, состоящий из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы [21]. Данным способом можно получать частицы размером от единиц до десятков нанометров. В настоящее время в качестве прекурсоров для данного метода выступают органические соединения алюминия [18, 19]. В работе [11] достаточно подробно описан данный метод получения бемита при гидролизе алкоксида алюминия. Автор использовал спиртовой раствор (вторбутоксид или изопропоксид) алюминия, смешанный с водой при температуре 80 °С, в котором мольное соотношение «вода/алкоксид» составляло 200/1. Проведение процесса при повышенных температурах позволяет получить бемит с почти 100%-м выходом по обобщенной реакции:



где R – углеводородный радикал.

Полученный бемит содержит нитевидные частицы длиной около 100 нм и обладает высокой величиной площади удельной поверхности. Получения оксидов алюминия золь-гель-методом является достаточно трудоемким методом и требует точного контроля многих параметров (температуры, состава, соотношения реагентов) на каждой стадии процесса. Наиболее существенным недостатком этого метода является использование в качестве прекурсоров солей, что приводит к появлению дополнительных стадий очистки от нежелательных анионов.

В работе [15] описывается установка для получения наноматериалов методом *импульсных электрических разрядов* в водной среде (рисунок 1). Установка состоит из реактора и импульсного источника питания. На дне реактора помещен слой металлической загрузки, которая представляет собой кусочки компактного алюминия либо алюминиевую стружку размером 1–3 мм.

У противоположных стенок реактора расположены электроды, к которым прикладывается импульсное напряжение.

При воздействии импульсного электрического разряда на металлическую загрузку происходит ее эрозия с образованием высокодисперсных материалов. Причем один электрический импульс вызывает образование множества вспышек (микроразрядов, искр) между частицами загрузки. В каждой вспышке выделяется энергия примерно равная или большая энергии атомизации металла за времена порядка микросекунды. В результате этого происходит резкий локальный разогрев металла до температур гораздо выше температуры плавления, и возникают ударные волны. Температурные и динамические эффекты вызывают плавление и разбрызгивание металла с образованием наночастиц.

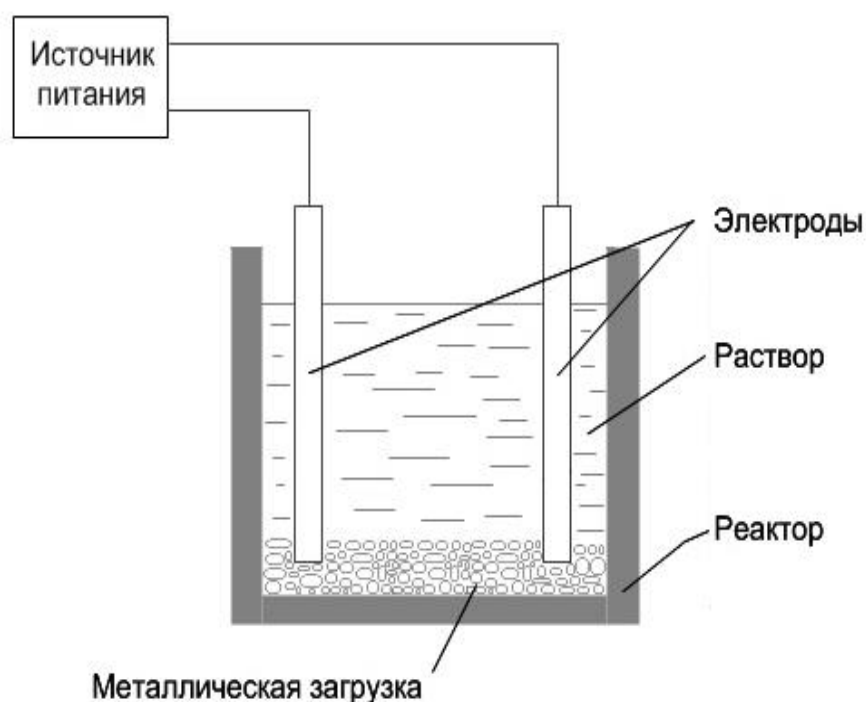


Рисунок 1 – Схема установки получения оксигидроксида алюминия электроразрядным методом в водной среде [15]

На рисунке 2 представлено изображение оксигидроксида и гидроксида алюминия полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Видно, что данный материал состоит из крупных агломератов и

сферических частиц различного размера. Сферические частицы в данном случае – это металлический алюминий.

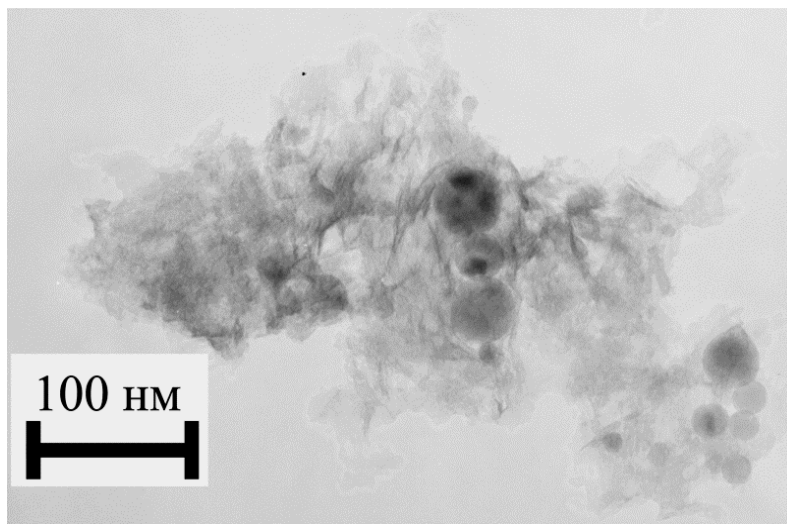
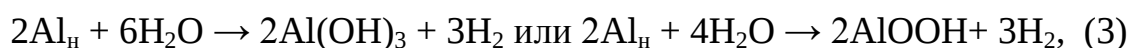


Рисунок 2 – Электронографическое изображение оксигидроксида алюминия, полученного электроразрядным методом в водной среде [15]

В работе [23] представлены реакции, протекающие в процессе эрозии алюминиевой загрузки при действии импульсных электрических разрядов:



где:  $\text{Al}_k$  – компактный металл,

$\text{Al}_n$  – наночастица металла.

Также в растворе могут присутствовать гидроксокомплексы и аквагидроксокомплексы –  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  и  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ , являющиеся промежуточными соединениями реакций образования оксигидроксидов и оксидов алюминия [20, 23].

Метод импульсных электрических разрядов обладает следующими преимуществами:

1. доступность и дешевизна прекурсоров;
2. низкие энергозатраты ( $0,046 \text{ кВт} \cdot \text{ч} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) [23];

3. простота и компактность установки получения оксигидроксида алюминия;

4. совмещение процесса диспергирования компактного металла (за счет микровзрывов алюминия) и взаимодействие его с водой;

5. высокая производительность.

К недостаткам можно отнести следующее:

1. диспергирование металла происходит стихийно, что приводит к образованию частиц, размеры которых могут находиться в интервале от нескольких сотен нм до нескольких десятков мкм, что может существенно повлиять на качество оксигидроксида алюминия;

2. наличие примесных металлов в прекурсор приводит к формированию некачественного оксигидроксида алюминия;

3. получаемый оксигидроксид алюминия сильно агрегирован, кроме того в нём присутствует большая доля непрореагировавших частиц.

Таким образом, данная технология является дешёвой и энергоэффективной, однако она требует особого контроля чистоты как прекурсора, так и получаемого оксигидроксида алюминия.

Наиболее простой и воспроизводимый способ получения оксигидроксида алюминия – это его синтез при **взаимодействии нанопорошков алюминия с дистиллированной водой** при определенных температурах [22].

В работах [11, 24] представлен метод получения наноразмерного оксигидроксида алюминия путем взаимодействия нанопорошка алюминия с водой. Нанопорошок алюминия, применяемый в этом методе, получен электрическим взрывом проводника (алюминиевой проволоки, ЭВП) в среде аргона с последующей медленной пассивацией на воздухе. Полученный нанопорошок алюминия имеет средний размер – 110 нм – и удельную поверхность 20 м<sup>2</sup>/г. Реакция взаимодействия нанопорошка алюминия с водой выглядит следующим образом:



Из работы [13] видно, что на формирование оксигидроксида алюминия влияют следующие факторы: состав исходного нанопорошка алюминия, мольное соотношение  $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}$ , температура начала реакции, агрегатное состояние воды (пар, жидкость).

Анализ научной литературы показал, что для получения оксигидроксида алюминия является возможным использовать различные прекурсоры: соль алюминия, пластину компактного алюминия и нанопорошок алюминия. Наиболее перспективным исходным материалом для получения оксигидроксида алюминия является нанопорошок алюминия, обладающий высокой химической активностью, благодаря которой можно получать наноразмерный оксигидроксид алюминия с высокой развитой удельной поверхностью.

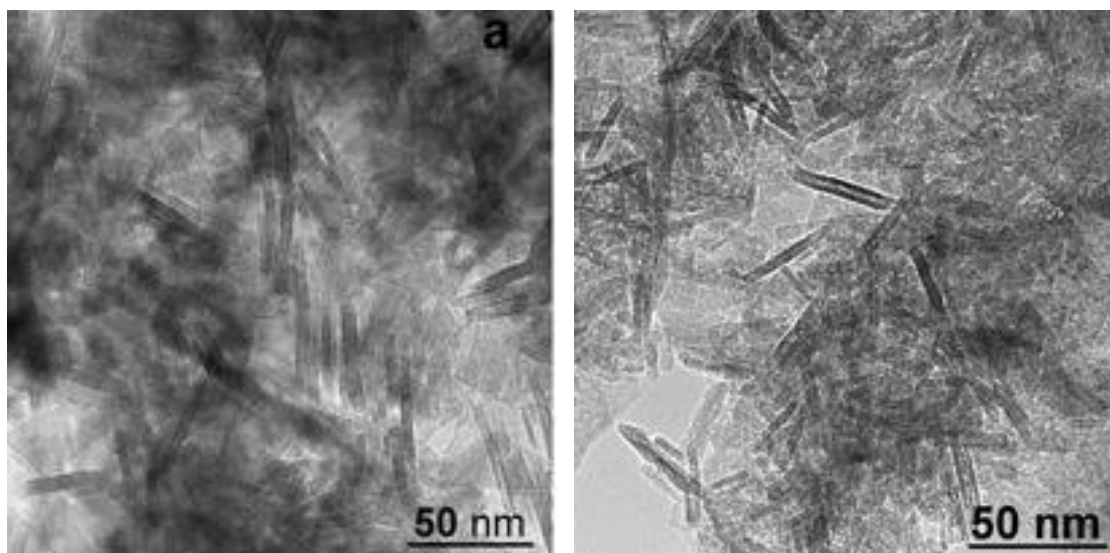
Анализ существующих методов получения оксигидроксида алюминия показал, что наиболее технически простым и воспроизводимым методом, на сегодняшний день, является метод окисления ЭВП алюминия водой при постоянной температуре в диапазоне от 60 до 75 °С.

## **1.2 Свойства оксигидроксида алюминия**

Оксигидроксид алюминия обладает следующими свойствами: специфической морфологией, характерным фазовым составом и развитой удельной поверхностью. Однако в зависимости от способа получения оксигидроксида алюминия его свойства могут различаться.

### *Гидротермальная обработка алюмогелей*

В работе [25] оксигидроксид алюминия получен гидротермальной обработки алюмогелей при температуре 120 °С в течении 12 часов. Авторы отмечают, что морфологию полученного материала можно охарактеризовать как нанотрубки (nanotubes), что подтверждается результатами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), представленными на рисунке 3.



а)

б)

Рисунок 3 – ПЭМ изображение: а) нанотрубок оксигидроксида алюминия; б) оксигидроксид алюминия после отжига [25]

После отжига при температуре 520°C материал характеризуется более окристаллизованной структурой. Авторы отмечают, что полученные нанотрубки имеют длину около 30-70 нм и диаметр около 5-6 нм.

На рисунке 4 представлено ПЭМ изображение индивидуальной нанотрубки оксигидроксида алюминия, из которого видно, что оксигидроксид алюминия являются монокристаллом.

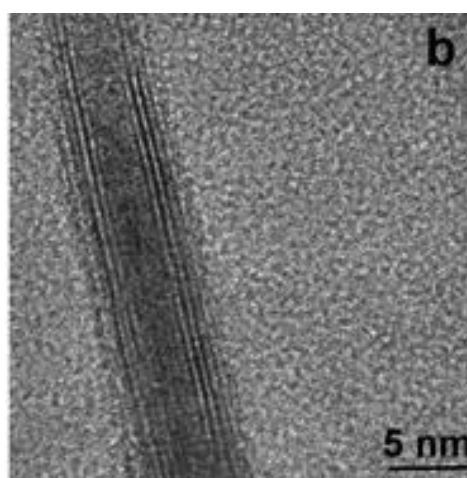


Рисунок 4 – Изображение ПЭМ изображения индивидуальной нанотрубки оксигидроксида алюминия [25]

Рентгенофазовый анализ данного материала характеризуется преимущественно фазой бемита, а отжиг при температуре 520 °С формируется фаза  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Величина площади удельной поверхности полученных нанотрубок оксигидроксида алюминия равна 137,5 м<sup>2</sup>/г, после отжига величина площади удельной поверхности увеличивается до 205,5 г/м<sup>2</sup>.

#### *Метод осаждения из солей алюминия*

В работе [26] оксигидроксид алюминия был получен методом осаждения, морфологию которого авторы определили, как «наноцветы» (nanoflowers), благодаря схожести его агломератов с формой цветка. На рисунке 5 представлены электронно-графические изображения оксигидроксида алюминия, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ).

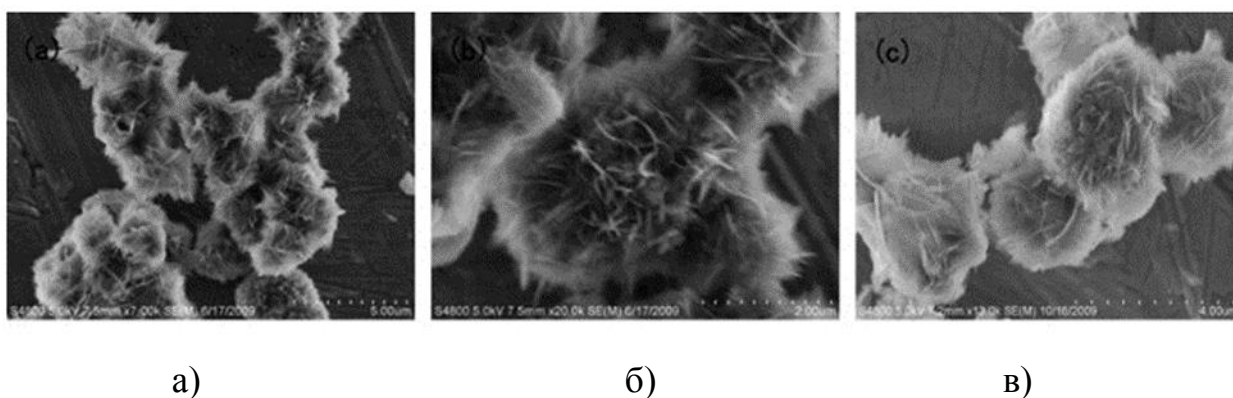
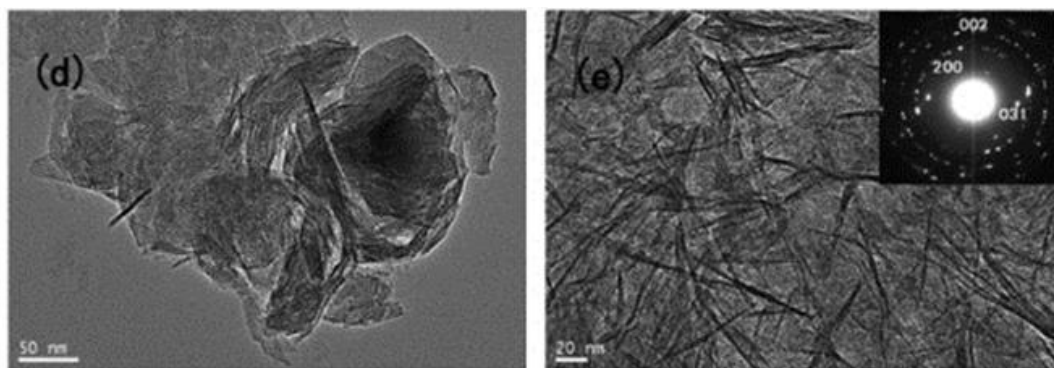


Рисунок 5 – РЭМ изображение оксигидроксида алюминия: а) с низким увеличением изображения; б) с высоким увеличением изображения; в) изображение оксигидроксида алюминия после прокаливания [26]

Авторами было проведено исследования влияния температуры на изменение морфологии материала. Прокаливания при температуре 500 °С в течение 2 часов привело к получению фазы  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с характерной морфологией «наноцветов». Как видно из рисунка 5 в, морфология оксигидроксида после термообработки, с образованием  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не изменяется. Типичный 3D цветок наноструктурного типа, который образуется из «нанолистов», представлен на рисунке 6а. «Нанолисты» собираются вместе по центру, формируя иерархию

наноструктурного «цветка». Кроме того, авторы утверждают, что «нанолисты» формируются из «нановолокон» (nanofibers) диаметром 2-5 нм и длиной 100-300 нм. (рисунок 6 б).



а)

б)

Рисунок 6 – ПЭМ изображение оксигидроксида алюминия: а) образование наноцветка оксигидроксида алюминия; б) нановолокна оксигидроксида алюминия [26]

Фазовый состав оксигидроксида алюминия была идентифицирована с помощью рентгенофазового анализа, рисунок 7 а. Как видно из рисунка синтезируемые образцы характеризуется только бемитной фазой с орторомбической кристаллической структурой.

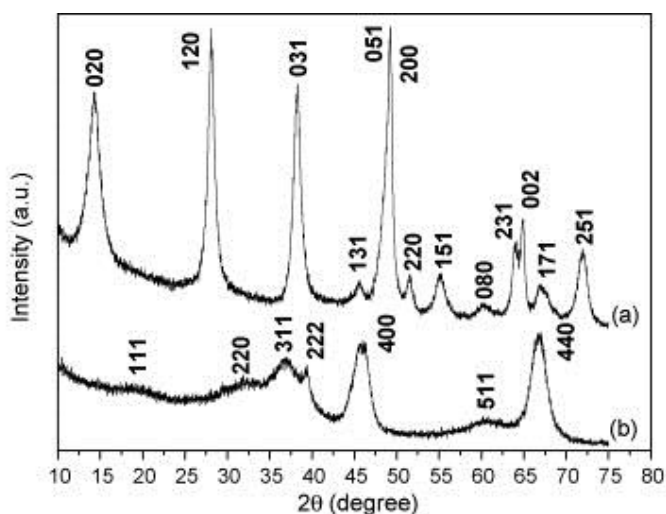


Рисунок 7 – Рентгенограммы: а) оксигидроксида алюминия; б)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (оксигидроксид алюминия после прокаливания) [26]

### *Термогидролиз ЭВП алюминия*

В работе [22, 27, 16, 29] оксигидроксид алюминия получен в результате термогидролиза ЭВП алюминия. Морфологию синтезируемого материала авторы называют «волокнами». На рисунке 8 представлено ПЭМ изображение нановолокон оксигидроксида алюминия.

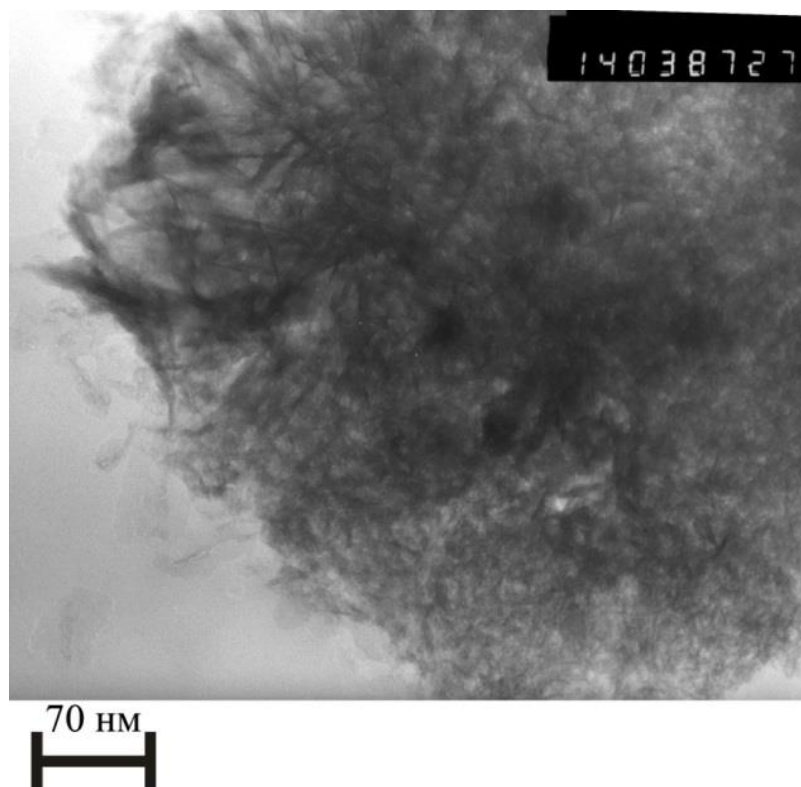


Рисунок 8 – ПЭМ изображение оксигидроксида алюминия [22]

Согласно работе [27] оксигидроксид алюминия обладает следующими свойствами:

1. диаметр волокон 2-8 нм, длина до 1 мкм (рисунок 9);
2. площадь удельной поверхности 100 – 500 м<sup>2</sup>/г;
3. электроположительный заряд поверхности, которой достигает до 300 мВ даже на границе с дистиллированной водой.

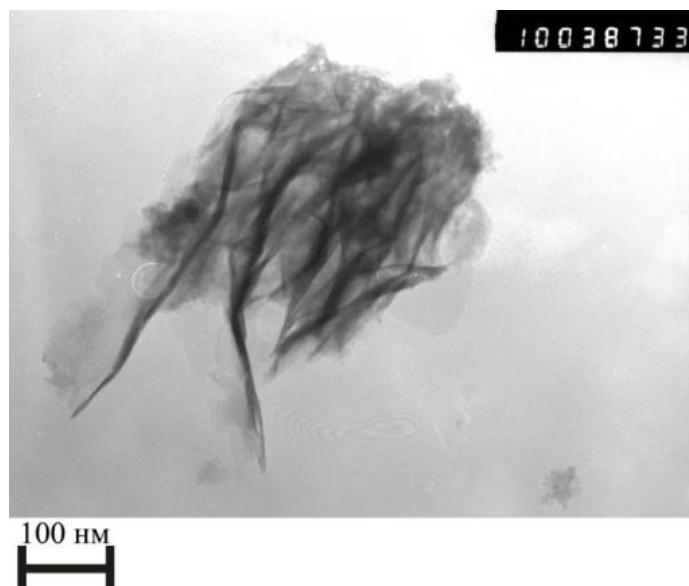


Рисунок 9 – Электронно-графическое изображение (ПЭМ) нановолокон осигидроксида алюминия [27]

В работе [16] авторы исследовали влияние изменения массового соотношения воды и ЭВП алюминия при термогидролизе на фазовый состав синтезируемых продуктов. Было установлено, что оптимальным соотношением является 8:1 воды и ЭВП алюминия. Это соотношение позволяет получить осигидроксид алюминия с преимущественно бемитной фазой (рисунок 10).

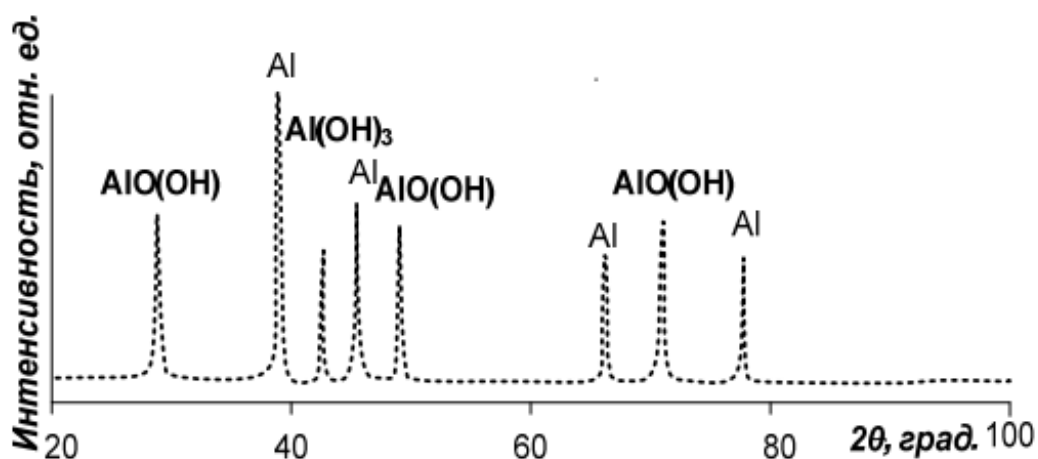


Рисунок 10 – Рентгенограмма продукта термогидролиза нанопорошка алюминия с водой, при соотношении 8:1 [16]

Реакция получения сопровождалась интенсивным тепловыделением, в результате образуются продукты окисления алюминия – гидроксид и оксигидроксид алюминия. В образцах данной реакции содержание металлического алюминия составляет – 1,42 мас. %.

В работе [30] рассмотрено влияние температуры прокаливания на фазовые переходы в оксигидроксиде алюминия, полученного по реакции термогидролиза ЭВП алюминия. В таблице 1 приведены данные, полученные авторами, в результате прокаливания оксигидроксида алюминия в диапазоне температур от 130 до 1150 °С в течении 2 часов.

Таблица 1 – Влияние температуры прокаливания на оксигидроксид алюминия

| Т, °С | Фазовый состав                                                              | Величина площади удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 130   | Al(OH) <sub>3</sub> , AlOOH, Al                                             | 261                                                      |
| 200   | Al(OH) <sub>3</sub> , AlOOH                                                 | 257                                                      |
| 300   | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlOOH | 356                                                      |
| 450   | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlOOH | 417                                                      |
| 600   | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 307                                                      |
| 1150  | α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 76                                                       |

Прокаливание оксигидроксида алюминия приводит к изменению содержания структурной воды, что подтверждается разным фазовым составом оксигидроксида алюминия в зависимости от температуры обработки. Также происходит изменение площади удельной поверхности, что связано с образованием оксидов алюминия различной модификации. Прокаливание оксигидроксида алюминия при температуре 1150 °С приводит к формированию стабильной фазы α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для сравнения свойств оксигидроксида полученного различными методами составлена таблица 2.

Таблица 2 – Свойства оксигидроксида алюминия в зависимости от способа получения

| Метод                                | Фазовый состав | Величина площади удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г | Наименование морфологии   |
|--------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------|---------------------------|
| Гидротермальная обработка алюмогелей | AlOOH          | 137,5                                                    | Нанотрубки                |
| Метод осаждения из солей алюминия    | AlOOH          | 166,8                                                    | Агломераты из нановолокон |
| Термогидролиз ЭВП алюминия           | AlOOH, Al      | 300                                                      | Нановолокна               |

Анализ литературных данных, приведенных в этом параграфе, показывает, что оксигидроксид алюминия, полученный различными способами, имеет разное значение величины площади удельной поверхности и отличается фазовым составом синтезируемого материала.

### 1.3 Применение оксигидроксида алюминия

Благодаря сорбционным свойствам, высокой площади удельной поверхности и положительному электрокинетическому потенциалу оксигидроксид алюминия находит применение в создании фильтров для очистки воды с высокой производительностью и в создании антимикробных повязках нетоксичного действия [4, 7, 31-33].

В работе [31] оксигидроксид алюминия применяли в качестве модификатора фильтровального материала, с целью повышения сорбционных свойств. В данной работе в качестве фильтрующего материала использовали стеклянные, полисульфоновые, ацетатцеллюлозные, углеродные и кварцевые волокна. Модифицирование проводили путем адсорбции нанопрошка

алюминия, полученного электрическим взрывом алюминиевой проволоки в среде азота или аргона, на поверхности фильтра и помещении его в воду для дальнейшего протекания гидролиза металлической частицы с образованием волокнистого агломерата – оксигидроксида алюминия. Основная часть оксигидроксида алюминия, образовавшаяся в непосредственной близости от поверхности фильтра, прикрепляется к его поверхности за счет сил адгезии. В результате наблюдаются агломераты оксигидроксида алюминия, имеющие несколько точек контакта с матрицей фильтра.

При модифицировании стеклянных волокон оксигидроксид алюминия равномерно распределяется по всей поверхности матрицы. Однако при модифицировании волокон из ацетатацеллюлозы оксигидроксид алюминия на фильтре присутствует в виде агломератов размером около 1 мкм. На рисунке 11 представлены модифицированные фильтры Петрянова марки ФПА-15-2.0 из ацетатацеллюлозы, которые обладают гидрофильной поверхностью.

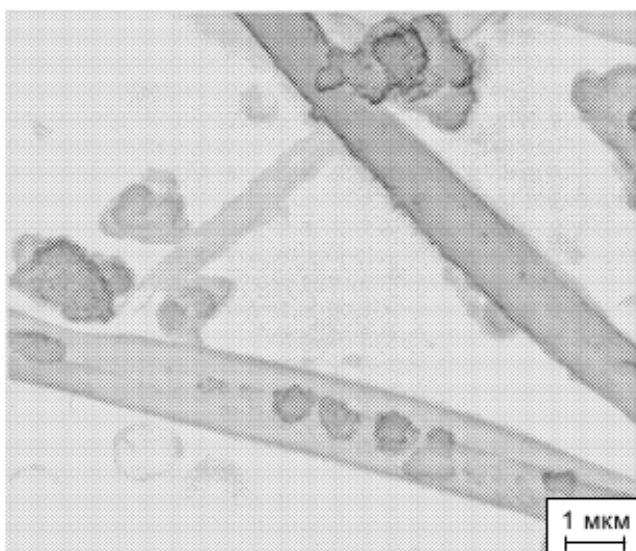


Рисунок 11 – Волокна ФПА-15-2.0 модифицированные оксигидроксидом алюминия [31]

При модифицировании полисульфоновых микроволокон реакция гидролиза не протекает, данный аспект авторы объясняют гидрофобными свойствами материалами. При добавлении спирта в раствор, для увеличения

смачиваемости волокон, реакция гидролиза протекает при температуре от 50 до 60 °С.

На углеродных и кварцевых волокнах закрепление оксигидроксида алюминия не происходит, авторы объясняют это большим диаметром волокна.

Авторами показано, что материалы полученные при модифицировании стеклянных, полисульфоновых, ацетатцеллюлозных волокон находят применение в очистке воды от бактерий размером от 20 до 30 нм.

Томской фирмой «Аквазон» [32] разработан и организован выпуск фильтровального материала AquaVallis с применением оксигидроксида алюминия для микробиологической очистки воды (рисунок 12). Созданный материал эффективно разрушает и коагулирует коллоидные системы такие как: органические вещества и железо коллоидное.

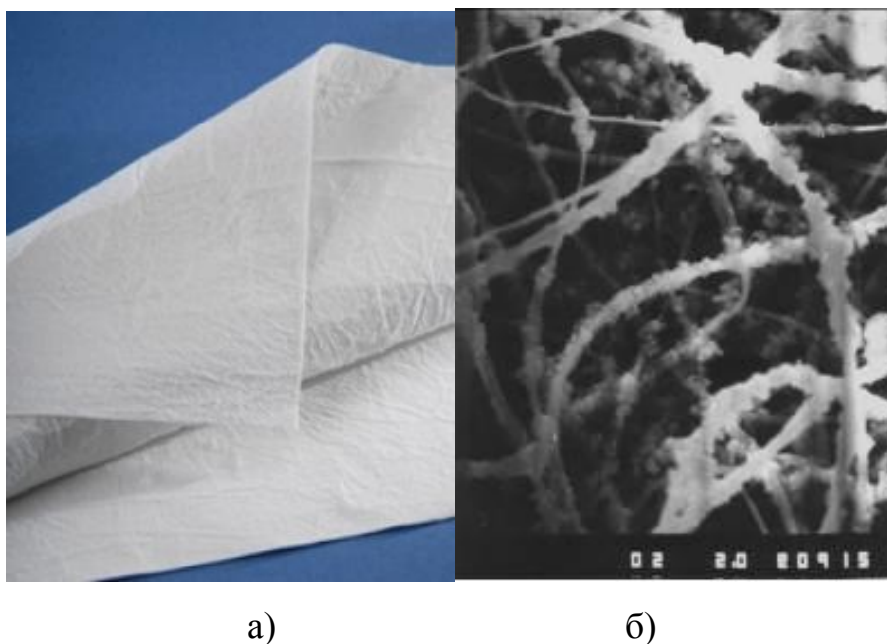


Рисунок 12 – а) Фильтровальный материал AquaVallis; б) изображение его структуры [32]

Данный материал адсорбирует растворенные в воде органические и неорганические соединения с высокой скоростью. Полученные фильтры состоят из полимерной матрицы и нановолокон оксигидроксида алюминия.

Фильтрационный материал AquaVallis состоит из полимерного микроволокна, использующегося в качестве матрицы, и оксигидроксида алюминия, который сорбируется на поверхности микроволокна. При движении воды через фильтр AquaVallis на границе наноструктурного оксигидроксида алюминия и водной среды формируется избыточный положительный заряд, благодаря которому вирусы и бактерии, (имеющие в воде отрицательный заряд) сорбируются на поверхности оксигидроксида алюминия. Размер патогенных микроорганизмов (бактерий и вирусов) составляет от 0,03 до нескольких микрометров, что во много раз меньше среднего размера пор полимерного микроволокна. Благодаря этому эффекту фильтровальный материал позволяет удалять из водных сред, как патогенные микроорганизмы, так и взвешенные твердые частицы с высокой скоростью и эффективностью.

Анализ литературы показал, что оксигидроксид алюминия находит свое применение в качестве модификатора в фильтровальных материалах, благодаря развитой поверхности и сорбционным свойствам. Однако, использование оксигидроксида алюминия сводится лишь к его применению при очистке воды от вирусов и бактерий. Для придания новых свойств оксигидроксиду алюминия можно применять метод модифицирования, суть которого состоит в изменении поверхностных или объемных свойств материала.

#### **1.4 Методы модифицирования наноматериалов**

*Модифицирование* — это метод изменения поверхностных или объемных свойств материалов, путем их обработки различными веществами — модификаторами [4].

В настоящее время существует множество методов модифицирования, которые направлены на преобразования либо поверхности, либо объема материала, которые можно разделить на два типа:

- 1) поверхностное модифицирование;
- 2) объемное модифицирование.

***Поверхностное модифицирование*** – присоединение к поверхности твердых тел различных материалов с целью изменения свойств поверхности в нужную сторону.

В работах [7, 34] описано получение бактерицидного материала на основе оксигидроксида алюминия который является электроположительным сорбентом. Оксигидроксид алюминия модифицировали серебром, находящемся в коллоидном состоянии со средним размером 10 нм и  $\zeta$ -потенциалом -36 мВ, с целью предотвращения вероятного биообрастания волокнистых сорбентов. Модифицирование осуществлялось методом пропитки оксигидроксида алюминия раствором модификатора. В данной работе говорится, что наночастицы серебра сорбируются на оксигидроксида алюминия с высокой скоростью, а именно в первые две минуты адсорбируется более 80 % частиц. В работе представлено ПЭМ изображение модифицированного оксигидроксида алюминия (рисунок 13). Из рисунка видно, что частицы серебра равномерно распределены по всему объему пористого оксигидроксида алюминия.

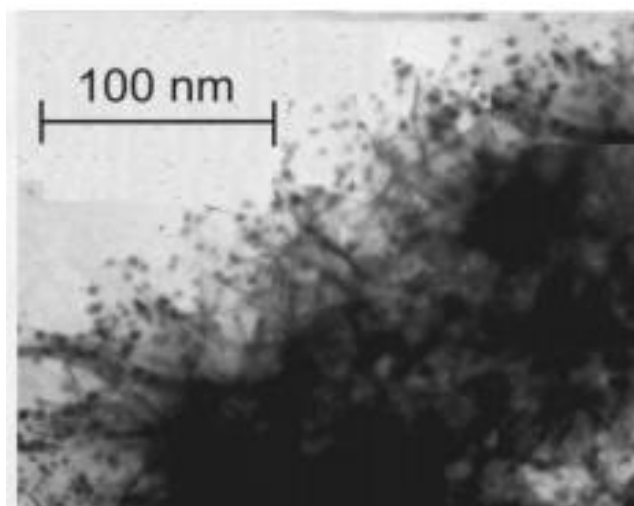


Рисунок 13 – Оксигидроксид алюминия с адсорбированными частицами коллоидного серебра [7]

В работе [34] представлена оценка бактерицидных свойств антимикробных повязок. Активным компонентом антибактериальных повязок является оксигидроксид алюминия, модифицированный частицами

коллоидного серебра. В работе представлены исследования адсорбции модельного раствора бактерий *E.coli*. микроорганизмы улавливаются с эффективностью в 100%, сорбционная емкость составляет – 105 КОЕ/см<sup>2</sup>. В модельном растворе микроорганизмов в течение 60 суток экспозиции не наблюдается биологическое обрастание материала. Согласно материалам, представленным в работе [7], содержание серебра в фильтрате не превышает предельно допустимую концентрацию питьевой воды. В работе проведены исследования токсичности сорбционного материала, показано, что образцы слаботоксичные. Исследования проводились на дафниях и люминесцентных бактериях.

В работах [35, 36] представлено поверхностное модифицирование оксигидроксида алюминия наночастицами платины. Полученный материал применяется в качестве катализатора для окисления формальдегидных паров (НСНО) при комнатной температуре до СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О. Выбор данных компонентов для приготовления катализатора авторы объясняют следующими факторами:

1. высокой дисперсностью платины;
2. высокой величиной площади удельной поверхности оксигидроксида алюминия;
3. пористостью поверхности оксигидроксида алюминия;
4. хорошей адсорбционной способностью наноструктурного оксигидроксида алюминия.

Оксигидроксид алюминия (рисунок 14) получали методом осаждения в суспензии циклогексана и полиэтиленгликоля, в присутствии 0,32 М раствора Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и NH<sub>3</sub> (27 мас.%).

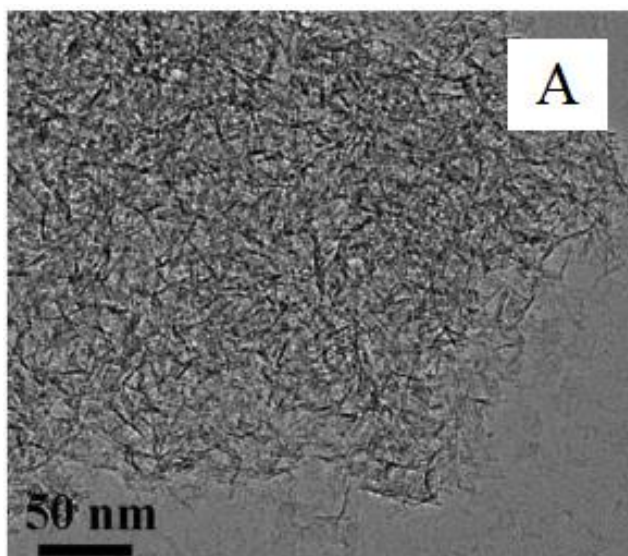


Рисунок 14 – Оксигидроксид алюминия, полученный методом осаждения [35]

Поверхностное модифицирование оксигидроксида алюминия наночастицами платины проводили в растворе платинохлористоводородной кислоты в течение 50 минут, с дальнейшей сушкой образцов при 80°C. На рисунке 215 представлена ПЭМ изображение оксигидроксида алюминия модифицированного ионами платины (Pt/AlOOH).

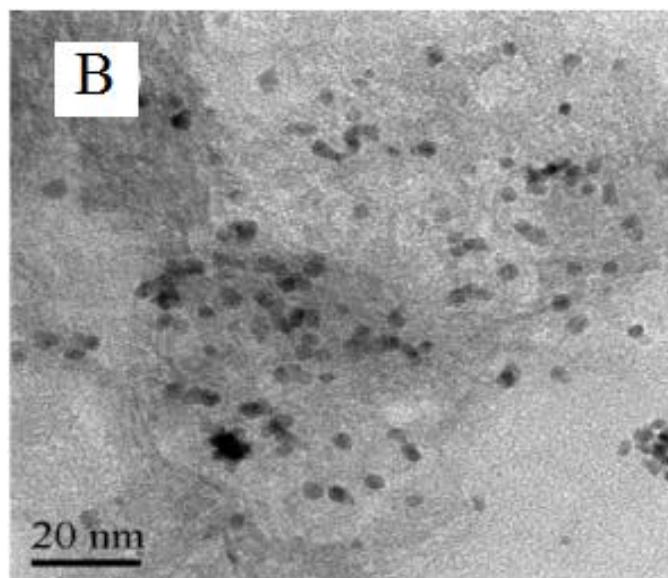


Рисунок 15 – Оксигидроксид алюминия модифицированный платиной [35]

Авторами сообщается, что платина не влияет на фазовый состав образцов так, как используемые наночастицы платины являются

высокодисперсными и их содержание в образцах незначительно (до 0,8 мас.%). На рисунке 16 приведены рентгенограммы исходного и модифицированного оксигидроксида алюминия.

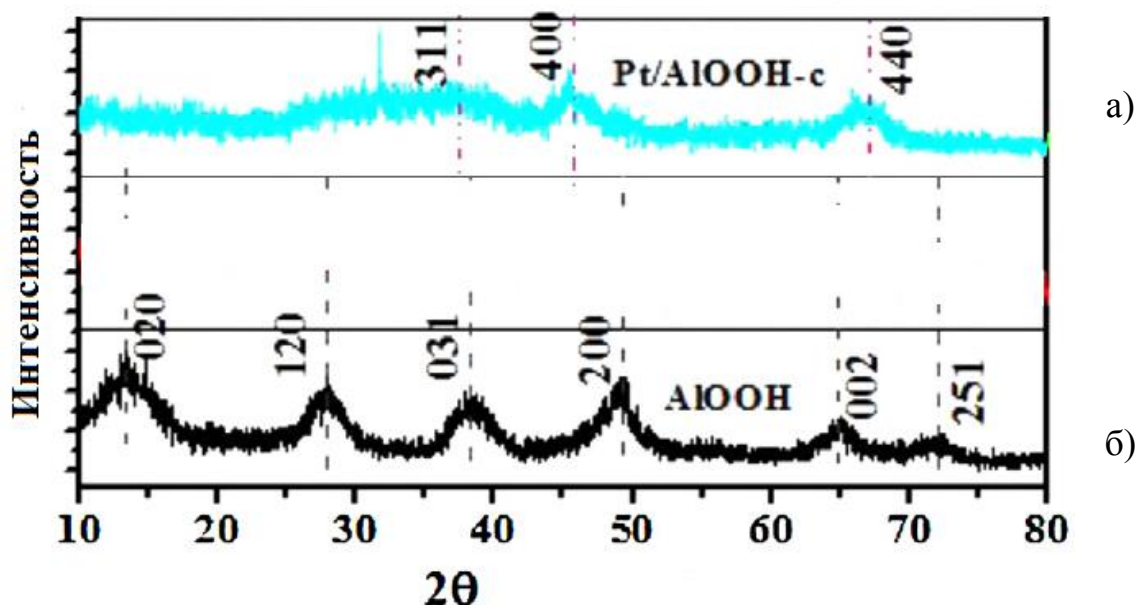


Рисунок 16 – Рентгенограммы: (а) немодифицированного и (б) модифицированного оксигидроксида алюминия [36]

В работе [37] представлено поверхностное модифицирование оксигидроксида алюминия ионами меди, с целью получения шпинели  $\text{CuAlO}_2$ , являющейся полупроводником p-типа. На рисунке 17 представлено ПЭМ изображение исходного оксигидроксида алюминия ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ). Данные полупроводники применяются в технических устройствах в качестве термоэлектрического материала.

Оксигидроксид алюминия получали гидролизом 3,5 моль  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в 70 мл дистиллированной воды при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 12ч. Полученную суспензию центрифугировали, образцы промывали дистиллированной водой с последующей сушкой при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 12ч.

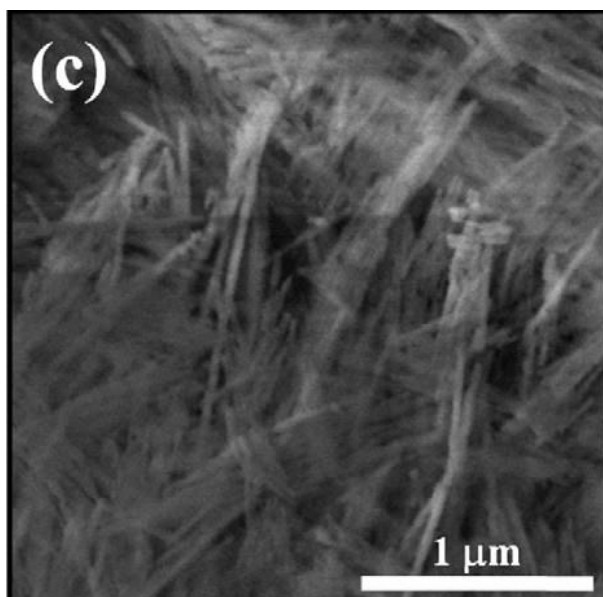


Рисунок 17 – РЭМ изображение  $\gamma$ -AlOOH [37]

Модифицирование проводили следующим образом: 2 ммоль  $\gamma$ -AlOOH и 2 ммоль ацетата меди растворяли в 2 мл пиридина, затем суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 6 ч. Смесь упаривали при пониженном давлении ( $10^{-2}$  бар) до образования светло-зеленого осадка (рисунок 18).

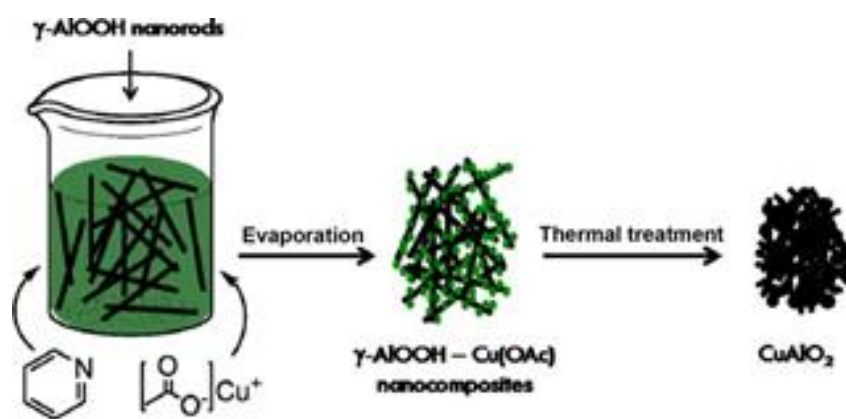


Рисунок 18 – Схема получения шпинели  $\text{CuAlO}_2$  [37]

Данная смесь подвергалась отжигу при температуре  $1000^\circ\text{C}$  для формирования  $\text{CuAlO}_2$ . Из рентгенограммы полученного материала (рисунок 19) видно, что прокаливание при температуре  $1000^\circ\text{C}$  приводит к

формированию фазы оксида меди (II) и шпинели  $\text{CuAlO}_2$ , образующейся при взаимодействии оксида алюминия с оксидом меди.

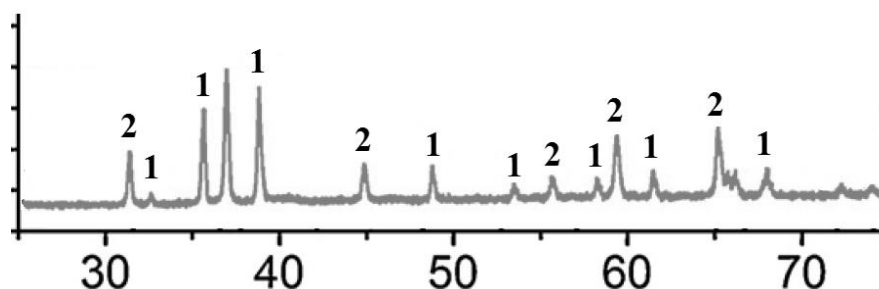


Рисунок 19 – Рентгенограмма образца после отжига  
1 –  $\text{CuO}$ ; 2 –  $\text{CuAlO}_2$  [39]

В результате отжига образуются твердые наночастицы белого цвета, диаметр которых составляет 10–20 нм, а длина от 40 до 300 нм (рисунок 20).

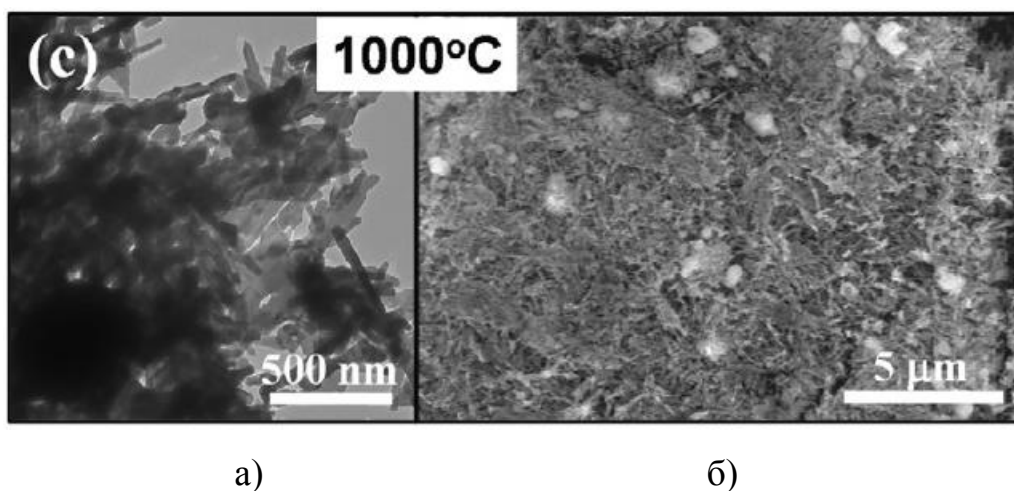


Рисунок 20 – а) ПЭМ и б) РЭМ изображения образца после отжига [37]

В работах [38,39] методом пропитки модифицировали прокаленный оксигидроксид алюминия, а именно  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В работе [38] описан катализатор  $\text{Cu-Cr}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  полученный методом капиллярной пропитки гранулированного оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) хромитом меди ( $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ ), с содержанием активного компонента от 0 до 30 мас.%. соотношение  $\text{Cu}/\text{Cr}$ , как 1/4. Температура термообработки составляла от 500 до 1100 °С.

Катализатор Cu-Cr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> применяется в процессе извлечения серы из газов в виде элементарной серы. В работе показано, что формирование высокодисперсной фазы CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> происходит при использовании раствора бихромата меди в соотношении Cu/Cr как 1/2 и носителя. Авторами разработан Cu-Cr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, который при температурах от 400 °С и выше достигает 93-99 % конверсии SO<sub>2</sub> со скоростью потока 800-1800 ч<sup>-1</sup> и обеспечивает выход элементарной серы – 90-95 %. Представленный катализатор показал высокую эффективность в очистке от SO<sub>2</sub>.

В работе [39]  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пропитывали раствором, содержащим Ni и Cu для получения медно-никелевых катализаторов. Поверхностное модифицирование осуществляли следующим образом: в монометаллическую или биметаллическую суспензию помещали  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, затем полученную суспензию выдерживают в течение 24 ч при комнатной температуре, по истечению данного времени помещали в сушильный шкаф на 12 ч при 110 °С. Полученный материал прокаливали при температуре 400 °С в воздухе в течение 4 ч. Данные катализаторы применяются для гидрогенолиза глицерина. На рисунке 21 представлено изображение синтезируемого материала, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

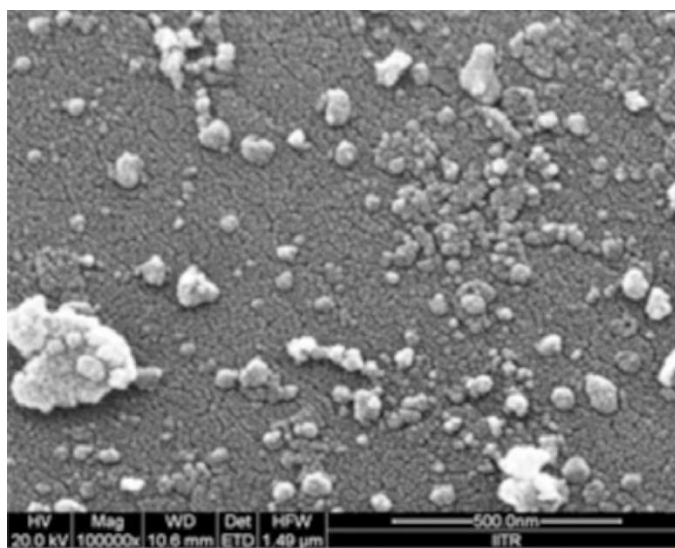


Рисунок 21 – СЭМ изображение Cu-Ni(1:1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора [39]

Применение катализатора для конверсии глицерина обусловлено высокой активной удельной поверхностью материала и наноразмерами частиц Cu-Ni. Однако в этой же работе были получены монометаллические катализаторы Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 22).

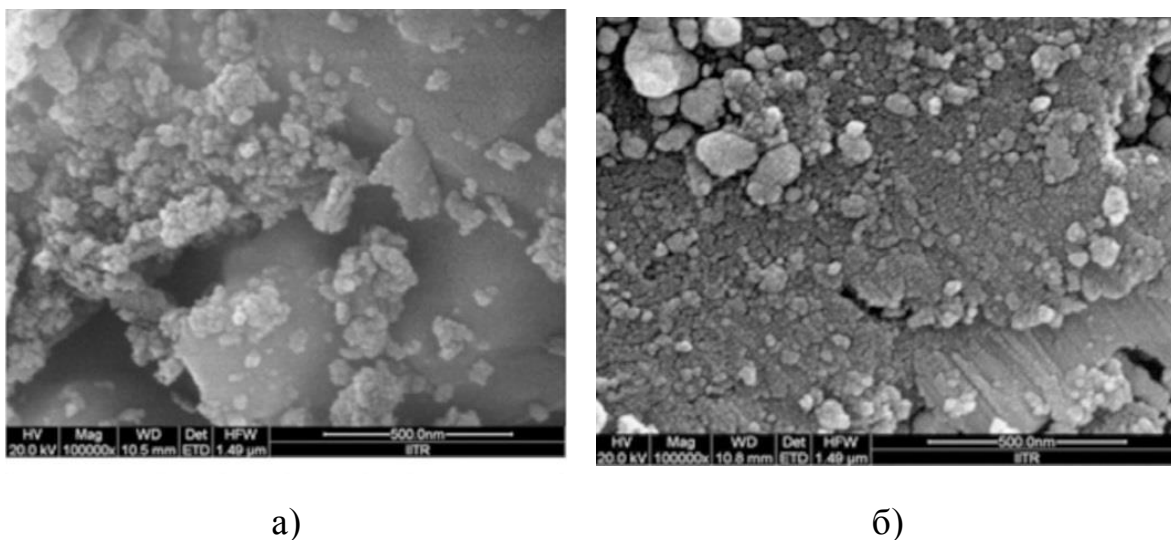


Рисунок 22 – СЭМ изображение катализаторов

а) Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б) Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [39]

Из результатов работы [39] можно сделать вывод, что монометаллические катализаторы не уступает по качеству протекания реакции конверсии глицерина, однако их эффективность зависит от процентного содержания металла в образце, применяемого в качестве модификатора. Катализатор Cu-Ni(1:1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявил максимальную конверсию глицерина 71,6% при температуре 210 °С, а катализаторы Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при этой же температуре достигли конверсии глицерина 59,7 % и 61,2 % соответственно.

**Объемное модифицирование** – процесс преднамеренного изменения структуры материала под воздействием специально вводимых добавок (модификаторов), которые равномерно распределены по всему объему материала.

В работе [40] представлено объемное модифицирование оксида цинка ионами  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . Модифицированный оксид цинка получали по реакции соосаждения из раствора ацетата цинка и его модификаторов. Реакция протекала при температуре 280 °С в течении 40 минут. По окончании реакции осадок разделяли на фильтре, промывали этанолом, центрифугировали и сушили в вакууме в течение 24 ч.

На рисунке 23 представлено ПЭМ изображение модифицированного оксида цинка.

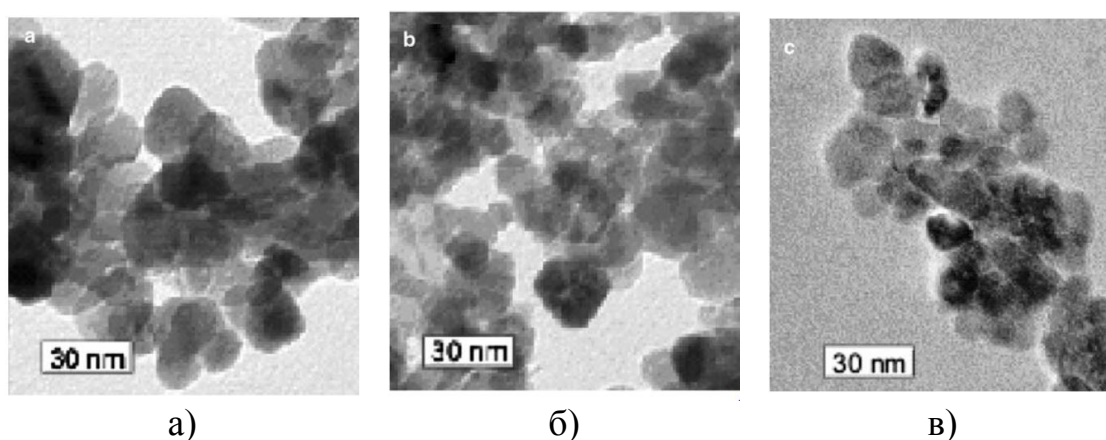


Рисунок 23 – Оксид цинка модифицированный: а)  $\text{Cr}^{3+}$ , б)  $\text{Ni}^{2+}$ , в)  $\text{Mn}^{2+}$

На рисунке 24 представлены рентгенограммы модифицированного оксигидроксида алюминия. Из рентгенограмм видно, что при модифицировании оксида цинка, проявляются фазы модификатора не во всех образцах, некоторые элементы являются рентгеноаморфными, в частности марганец.

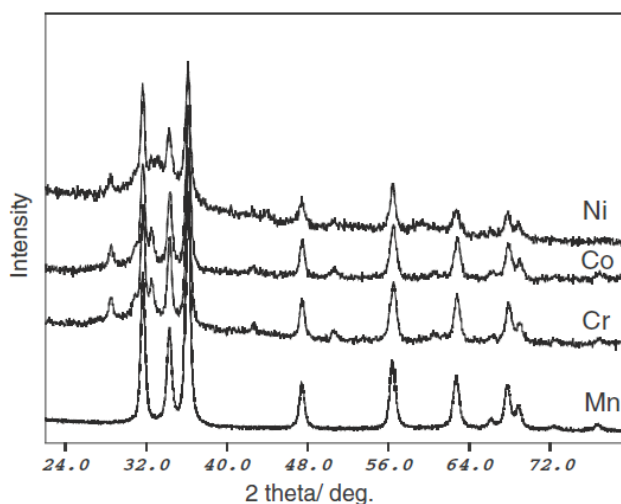


Рисунок 24 – Рентгенограммы модифицированного оксида цинка

Наноразмерный ZnO применяется в производстве защитных материалов от ультрафиолетового излучения, модифицированный оксид цинка находит свое применение в оптоэлектронике и при изготовлении полупроводников. Модифицирование ионами Ni и Cr придает материалу каталитические и магнитные свойства.

Согласно работе [41] одним из направлений применения модифицированного оксигидроксида алюминия является – окисление метана. В работах [42, 43] оксигидроксид алюминия модифицировали ионами марганца (II). Оксигидроксид алюминия получали термогидролизом нанопорошка алюминия. Модифицирование оксигидроксида алюминия протекало совместно со стадией получения.

В работе [43] описаны результаты рентгенофазового анализа оксигидроксида алюминия модифицированного ионами марганца. Образцы, имеющие в своем составе небольшое количество ионов марганца (II) (до 1,4 мас.%), используемого для модифицирования оксигидроксида алюминия, имеют схожий фазовый состав. В данных образцах были идентифицированы рефлексы фаз  $\text{AlOOH}$  (бемит),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (байерит) и Al (металлический). В работе говорится, что незначительная добавка модификатора не повлияла на структуру оксигидроксида алюминия и при этом соединения марганца не были обнаружены в виде собственной фазы.

Фазовые изменения в модифицированных образцах начинаются с концентрацией ионов марганца (II) в синтезируемом растворе равной 2,7 мас.%. Рентгенограммы данных образцов, как описано в работе [42], схожи между собой, однако были идентифицированы всего две фазы –  $Al(OH)_3$  (бемит) и  $Al$  (металлический), рефлексы байеритной фазы отсутствуют. Также не было обнаружено соединений марганца.

Фазовый состав образца с концентрацией ионов марганца (II) равной 10,4 мас.%, характеризуется только фазой металлического алюминия и высокой аморфностью образцов. Наличие фаз марганца не было зарегистрировано.

В работах [43, 44] представлены ПЭМ изображения модифицированного и не модифицированного оксигидроксида алюминия (рисунок 25).

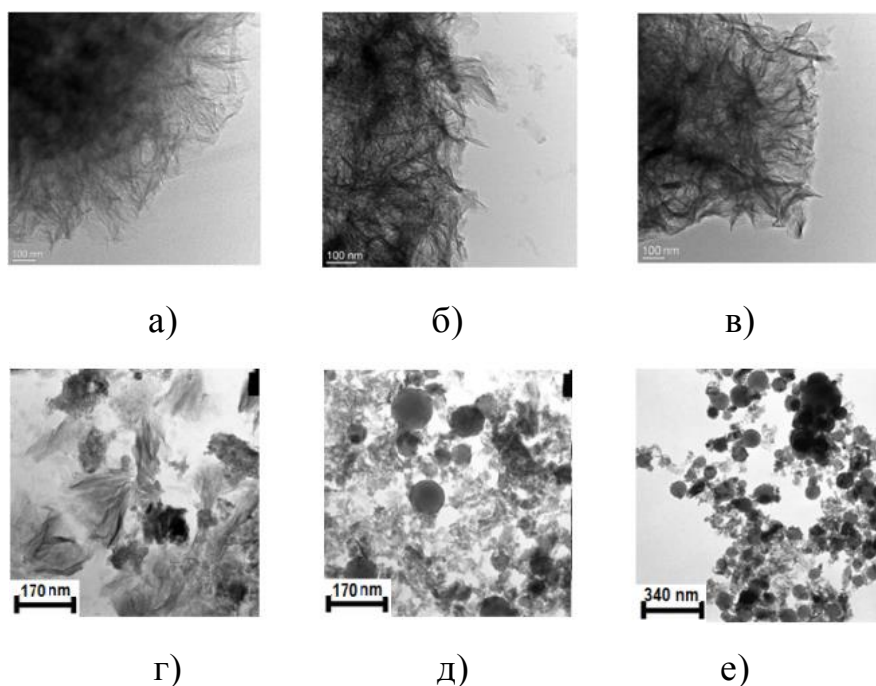


Рисунок 25 – ПЭМ изображения оксигидроксида алюминия модифицированного ионами марганца (II) [44]

- а) Исходный оксигидроксид алюминия; модифицированный оксигидроксид алюминия с концентрацией марганца б) 0,4 мас.%, в) 1,4 мас.%, г) 2,7 мас.%, д) 4,8 мас.%, 5) 10,4 мас.%

Из рисунка видно, что немодифицированный оксигидроксид (0) алюминия обладает волокнистой структурой, причем волокна присутствуют в виде агломератов. Морфология модифицированных образцов оксигидроксида алюминия (1 и 2), как видно из ПЭМ изображений, схожа с образцом 0 и представляет большие агломераты отдельных нитевидных структур. По мере увеличения концентрации ионов Mn (II) в модифицированных образцах (3, 4 и 5) их структура переходит от преимущественно волокнистой к волокнистой с отдельными шарообразными образованиями, которые представляют собой частицы металлического алюминия.

В работе [45] установлена зависимость концентрации ионов марганца (II), затраченной на модифицирование оксигидроксида алюминия, и каталитических свойств полученных образцов в реакции полного окисления метана (рисунок 26). В статье описаны результаты показывающие, что для получения полноценного катализатора на основе модифицированных оксигидроксидов алюминия, необходима предварительная термоактивация на воздухе при температуре, превышающей максимальную температуру окисления метана, т.е. при 850 °С.

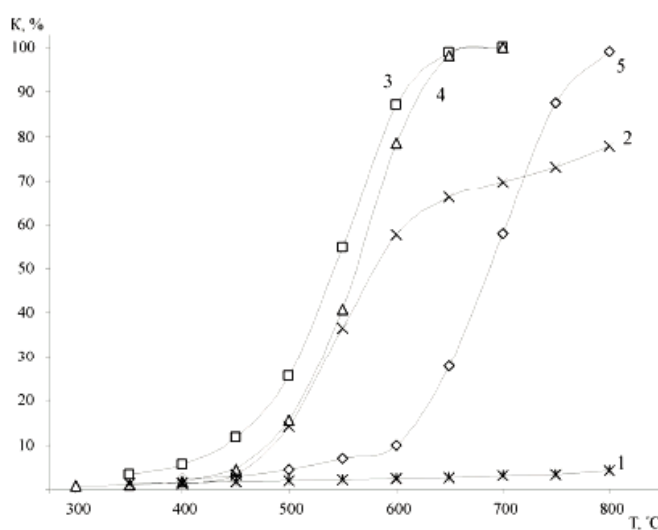


Рисунок 26 – Конверсия метана с применением оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами марганца, в зависимости от температуры реакции

Как видно из рисунка 26 [46], для термоактивированных на воздухе катализаторов 3 и 4 100 % конверсия метана наступает уже при 600 °С, для остальных образцов 100 % конверсия метана, наступает при более высоких температурах. В данных образцах содержание ионов марганца составляет 3,2 и 5,7 мас.% соответственно. Такое эффективное смещение температур в более низкую область можно объяснить участием в процессе конверсии активной шпинели  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$  и еще более активных  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , которые формируются в структуре катализатора 4 при его прокаливании на воздухе.

По результатам [41, 46] образец, содержащий 5,7 мас.% ионов марганца в прекурсор, является наиболее перспективным для реакции окисления метана, так как он показал наивысшую каталитическую активность и имеет при этом термодинамически стабильную фазу –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что является важным фактором при проведении высокотемпературного окисления метана.

Анализ литературы показал, что наноматериалы различной формы можно модифицировать. Большая часть работ, освещенная в данном параграфе посвящена поверхностному модифицированию оксигидроксида алюминия, что свидетельствует о распространённости данного приема модифицирования. Применение метода объемного модифицирования является малоизученным, о чем свидетельствует малое количество работ в этом направлении, однако именно этот метод позволит получить многокомпонентные и полифункциональные материалы.

## 1.5 Постановка задачи исследования

Анализ литературных данных, приведенных в этой главе, показывает, что оксигидроксид алюминия получают различными способами. В зависимости от метода получения оксигидроксида алюминия изменяются его физико-химические характеристики. Оксигидроксид алюминия находит свое применение как сорбционный материал, благодаря развитой удельной поверхности. Для придания новых свойств оксигидроксиду алюминия, применяется процесс модифицирования. Модифицирование позволяет задать необходимые свойства материалу для его дальнейшего применения. Так модифицированный оксигидроксид алюминия находит свое применение в таких областях как медицина, экология и электроника. Однако в литературных данных отсутствуют сведения о модифицировании оксигидроксида алюминия ионами меди (II), при совмещении стадии получения и модифицирования, и его применении как катализатора. Учитывая данный факт, целью работы является получение наноразмерного катализатора на основе оксигидроксида алюминия, модифицированный ионами меди (II).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследование влияния концентрации ионов меди (II) на процессе формирования и модифицирования оксигидроксида алюминия.
2. Исследование фазового состава, дисперсности, морфологии, полученных образцов.
3. Исследование влияние процесса термоактивации на физико-химические свойства оксигидроксида алюминия.
4. Исследование каталитических свойств оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами меди (II), в процессе синтеза ацетонитрила.

## 2 Объект и методы исследования

### 2.1 Характеристики исходных материалов

В качестве исходно материала для получения и модифицирования оксигидроксида алюминия использовали нанопорошок алюминия. Нанопорошок алюминия получен методом электрического взрыва проводника (ЭВП) в среде аргона с последующей пассивацией на воздухе (рисунок 30).

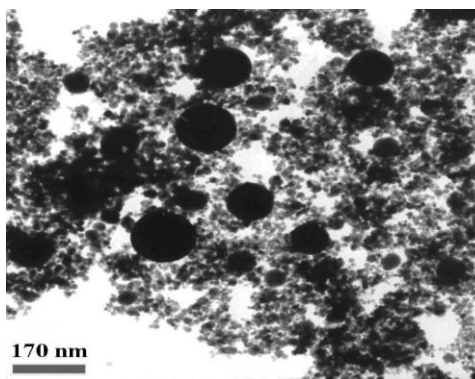


Рисунок 27 – ЭВП нанопорошок алюминия

Данный материал (нанопорошок алюминия) обладает следующими характеристиками:

1. удельная поверхность –  $7 \text{ м}^2/\text{г}$ ,
2. содержание металлического алюминия – 85 %,
3. фазовый состав – Al;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

В качестве модификаторов использовали ионы меди (II), образующиеся при диссоциации сульфата меди квалификации ч. д. а.

### 2.2 Методики проведения экспериментаов

#### 2.2.1 Методика получения оксигидроксида алюминия

В результате термогидролиза нанопорошка алюминия образуются наноструктурный оксигидроксид алюминия, по следующей реакции:



Для термогидролиза использовали нанопорошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводника, и дистиллированную воду, предварительно нагретую до 60 °С. Объем воды и масса нанопорошка алюминия были постоянны и составляли 200 мл и 80 мг соответственно. Полученную суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне в течении 5 мин, затем помещали в термостат при 60 °С на 6 часов для протекания синтеза по реакции 6. По истечению данного времени суспензию разделяли на фильтре. Осадок сушили в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы.

### **2.2.2 Методика получения модифицированного ионами меди оксигидроксида алюминия**

Объемное модифицирование оксигидроксида алюминия заключается в совмещении стадии получения и модифицирования. В раствор сульфата меди с заданной концентрацией и предварительным подогревом до 60 °С, помещается нанопорошок алюминия, концентрация нанопорошка алюминия была постоянная и равнялась 80 мг, объем раствора составлял 200 мл. Подготовленную суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне в течении 5 мин, затем помещали в термостат при 60 °С на 6 ч для протекания синтеза. По истечению данного времени суспензию разделяли на фильтре. Осадок сушили в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы.

### **2.2.3 Методика торможения реакции термогидролиза нанопорошка алюминия**

Для исследования формирования оксигидроксида алюминия по реакции термогидролиза нанопорошка алюминия, использовали методику, описанную в параграфе 2.2.1, но с поправками. Через каждые 15 минут раствор извлекается из термостата, из него отбирается 15мл пробы, после чего раствор снова

помещается в термостат. Отобранная проба помещается в 50мл ацетона для прекращения реакции. Затем образцы сушатся при комнатной температуре.

## 2.3 Методы и методики проведения исследований

### 2.3.1 Методика определения металлического алюминия в образцах

Для определения металлического алюминия был использован волюмометрический метод. На рисунке 31 изображена схема волюмометрической установки. Навеску образца массой 15 мг помещали в стеклянную кювету 2, содержащую одномолярный раствор гидроксида натрия, присоединенную к градуированной бюретке 3, заполненной водой. При взаимодействии свободного алюминия с гидрооксидом натрия выделялся водород по реакции 7 объем которого определяли по изменению уровня воды в бюретке 3.

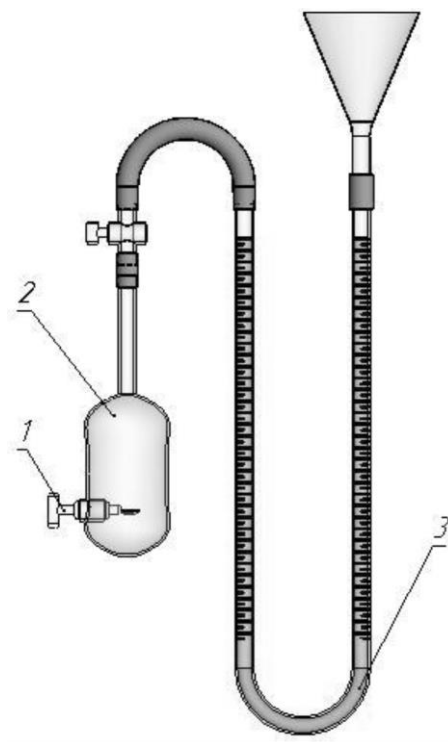


Рисунок 28 – Схема волюмометрической установки

Количество молей водорода вычислялось по уравнению Менделеева-Клайперона:

$$\nu = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad (1)$$

где  $\nu$  – количества молей выделившегося водорода, моль;

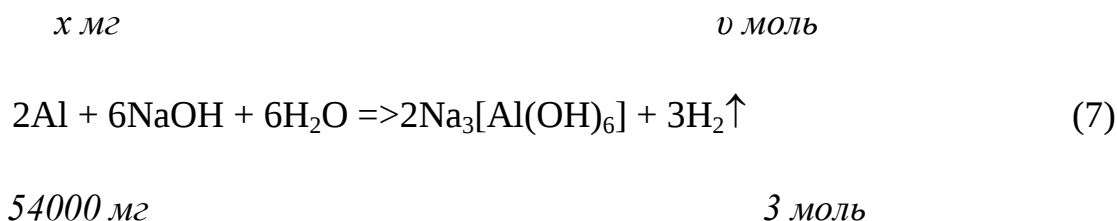
$p$  – атмосферное давление, мм. рт. ст.;

$V$  – объем выделившегося водорода, мл;

$T$  – температура, К.;

$R$  – газовая постоянная,  $R = 62400$  мл·мм.рт.ст/(моль·К).

Затем по уравнению реакции 7 рассчитывалось содержание активного алюминия в навеске.



где  $x$  – масса Al вступившего в реакцию (мг);

$\nu$  – молярная масса выделившегося водорода, рассчитанного по уравнению Менделеева-Клайперона.

Определение процентного содержания активного металла в образцах рассчитывается согласно формуле:

$$\omega (\text{акт. Al}) = m_{\text{пр}}/m_{\text{теор}} \cdot 100\%, \% \quad (2)$$

где  $m$  (теоретическая) – навеска образца;

$m$  (практическая) – масса металлического алюминия полученная исходя из опыта.

### 2.3.2 Измерение площади удельной поверхности

Площадь удельной поверхности измеряли методом тепловой десорбции азота при помощи прибора Сорбтометр М (Россия). Определение значения площади удельной поверхности основывается на сорбции газа твердым телом при неизменной низкой температуре и постепенном увеличении давления.

Исследуемый образец вещества изначально очищается с помощью нагрева в условиях вакуума или при помощи продувания в динамической газовой атмосфере. После этапа очистки в ячейку, где находится образец, производится подача небольшого количества газа-адсорбата. Молекулы газа-адсорбата конденсируясь на поверхности образца, образуют монослой. Значение площади удельной поверхности рассчитывается по следующим критериям: количество газа, ушедшего на образование монослоя; поперечное сечение молекул газа и масса образца.

### **2. 3.3 Фотометрический метод определения меди**

Концентрацию меди в модифицированных образцах оксигидроксида алюминия определяли путем растворения аликвоты образца массой 15 мг в 50 мл разбавленной серной кислоты (2:3). В полученном растворе концентрацию меди определяли согласно ГОСТ 4388-72. Метод основан на образовании диэтилдитиокарбамата меди, окрашенного в желто-коричневый цвет, при взаимодействии ионов двухвалентной меди с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабо аммиачном растворе. В разбавленных растворах диэтилдитиокарбамат меди образует коллоидные растворы, для большей устойчивости которых добавляют раствор крахмала.

### **2.3.4 Определение морфологии синтезированного материала методом электронной микроскопии**

Для определения морфологических характеристик образцов применялся метод просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2100F (Япония). Образцы подготавливаются следующим образом. Навеска массой около 10 мг помещается в 100 мл этилового спирта, после чего суспензия диспергируется в ультразвуковой ванне частотой 23 кГц и мощностью 400 Вт.

Затем аликвота полученной суспензии фиксируется на подложке из формвара, закрепленной на медной сетке.

### **2.3.5 Определение фазового состава**

Фазовый состав полученных образцов анализировали при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000S (Япония). Диапазон углов сканирования: от  $20^{\circ}$  до  $80^{\circ}$  с шагом  $0,5^{\circ}$  и скоростью сканирования 1 град/мин. Для получения достаточно хороших рентгенограмм образец тщательно измельчается – растирается в агатовой ступке агатовым пестиком (для исключения загрязнения пробы). Рентгенофазовым анализом (РФА) идентифицируются различные фазы в смеси по анализу дифракционной картины исследуемого образца. По набору межпластинчатых расстояний и относительной интенсивностью соответствующих линий на рентгенограмме определяется вещество.

### **2.3.6 Дифференциальный термический анализ**

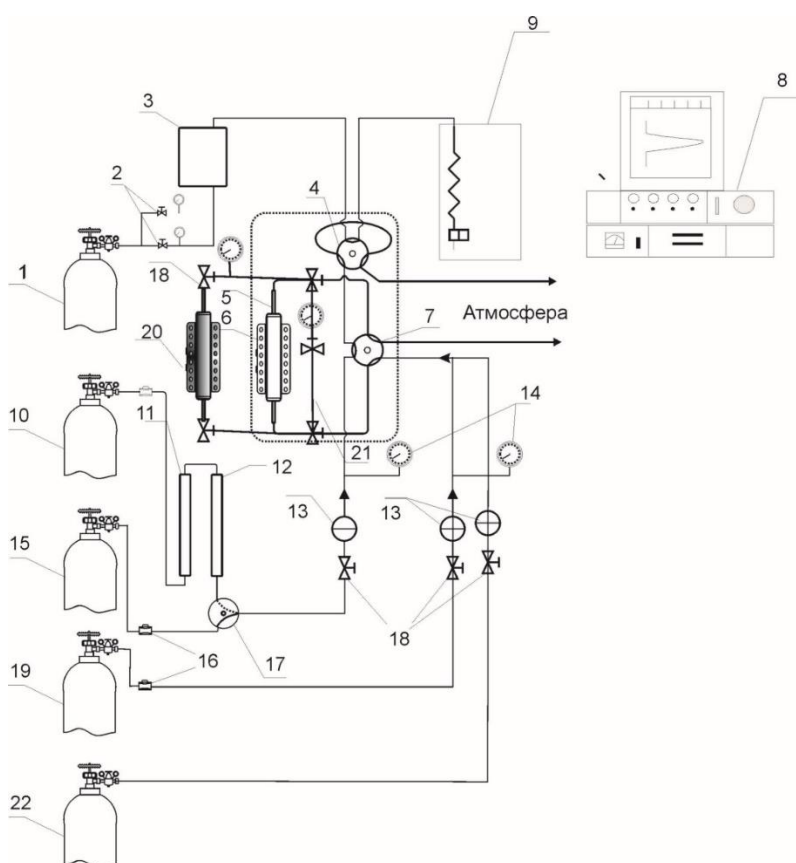
Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили с применением термоанализатора SDT Q 600. ДТА. Данный анализ основан на регистрации разности температур инертного образца и исследуемого вещества, происходит сравнение температур при их одновременном нагревании или охлаждении.

Конструкция прибора, а именно тот факт, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу, данный метод позволяет зафиксировать даже малые изменения температуры образца. Так как дифференциальный метод является повышено чувствительным методом исследования, является возможность исследовать образцы малого веса (до нескольких мг). Образцы нагревали до  $1000^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 1 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0,001 °С.

### 2.3.7 Исследование каталитических свойств модифицированного оксигидроксида алюминия

Каталитические свойства оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами меди (II), исследовали на каталитические свойства при помощи лабораторной установки в лаборатории катализа при ТГУ. Исследования проводились в проточном режиме газа с неподвижным слоем катализатора в U-образном кварцевом реакторе, внутренний диаметр которого составлял  $4 \cdot 10^{-3}$  м. На рисунке 29 представлена схема установки.



1 – баллон с гелием; 2 – вентили тонкой регулировки подачи гелия; 3 – блок подготовки гелия; 4 – шестиходовой кран отбора пробы; 5 – реактор; 6 – печь реактора; 7 – шестиходовой кран переключения режимов блока подготовки смеси; 8 – управляющая ПЭВМ; 9 – хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000-1»; 10 – баллон с воздухом; 11 – колонка с силикагелем для очистки газов; 12 – колонка с активированным углем; 13 – запорные клапаны; 14 – образцовые манометры; 15 – баллон с природным газом; 16 – дроссели газовых потоков; 17 – кран управления подачей метана и воздуха; 18 – вентили тонкой регулировки подачи газов; 19 – баллон с азотом; 20 – реактор с печью; 21 – байпасная линия; 22 – баллон с метаном

Рисунок 29 – Схема лабораторной двухреакторной установки для исследования каталитических свойств

Конструкция установки позволяет проводить измерения активности катализаторов одновременно в двух реакторах в диапазоне температур от 50 до 900 °С. Для регулирования и поддержки температур в печах использовали РПМ-4 (ООО «ИТМ», г. Томск) с точностью  $\pm 0,1$  °С. При помощи восьмиточечного аналого-цифрового преобразователя серии ADAM-4018 в реакторе регистрировали температурный режим, в качестве термодатчиков применялись хромель-алюмелевые термопары (ООО «Эталон», г. Омск).

Для исследования на каталитические свойства образцы гранулировали фракциями 0,315 до  $0,4 \cdot 10^{-3}$  м. Дозирование и смешение газов проводили с использованием формирователя газовых потоков «ФГП Хроматэк-Кристалл».

### 3 Модифицирование оксигидроксида алюминия ионами меди (II)

#### 3.1 Влияние ионов меди (II) на структуру и морфологию оксигидроксида алюминия в процессе синтеза

Оксигидроксид алюминия получали взаимодействием нанопорошка алюминия с жидкой водой при температуре 60 °С по реакции:



По данной реакции образуются два твердых продукта, однако, только оксигидроксид алюминия (AlOOH) обладает развитой удельной поверхностью.

Для исследования стадий формирования оксигидроксида алюминия по реакции термогидролиза нанопорошка алюминия, использовали методику, описанную в параграфе 2.2.2. Методика позволяет остановить реакцию взаимодействия алюминия с водой, путем создание безводной среды с использованием ацетона. Полученные результаты позволили выделить три основных периода, характеризующих кинетику реакции термогидролиза:

1. Индукционный период, в течение которого реакция термогидролиза не протекает, что обусловлено наличием оксидной пленки на поверхности металлических частиц алюминия. На рисунке 29 (а) приведено изображение продукта реакции на стадии индукционного периода, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Полученные электронно-графические изображения образцов не показали существенных отличий от исходного нанопорошка (рисунок 27).

2. Период интенсивного протекания реакции, сопровождающийся выделением водорода, что подтверждено масс-спектрометрическими исследованиями состава газа (таблица 3, колонка 2). В этот период происходит снижение содержания металлического алюминия в образцах и образование оксигидроксида алюминия. На рисунке 29 (б) представлено ПЭМ- изображение продукта взаимодействия нанопорошка алюминия с водой.

Таблица 3 – Состав выделяемого газа

| Состав газ | Процентное соотношение состава газа, %                      |                                                                                     |                                                                                      |
|------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|            | Реакция<br>термогидролиза в<br>отсутствии ионов<br>меди(II) | Реакция<br>термогидролиза в<br>растворе с<br>содержанием ионов<br>меди(II) 50 мг/л. | Реакция<br>термогидролиза в<br>растворе с<br>содержанием ионов<br>меди(II) 100 мг/л. |
| 1          | 2                                                           | 3                                                                                   | 4                                                                                    |
| $H^{2+}$   | 77, 5                                                       | 76,9                                                                                | 9,3                                                                                  |
| $CO_2^+$   | 16,5                                                        | 16,7                                                                                | 17,6                                                                                 |
| $CO^{++}$  | 0,9                                                         | 0,9                                                                                 | 0                                                                                    |
| $H_2O$     | 1,6                                                         | 1,2                                                                                 | 5,9                                                                                  |
| $O^+$      | 0,4                                                         | 0,7                                                                                 | 7,3                                                                                  |
| $O_2^+$    | 3,0                                                         | 3,5                                                                                 | 59,9                                                                                 |
| $H^{2+}$   | 77, 5                                                       | 76,9                                                                                | 9,3                                                                                  |

3. Период замедления реакции. На рисунке 1 (в) приведено ПЭМ изображение полученного оксигидроксида алюминия на стадии «замедления реакции».

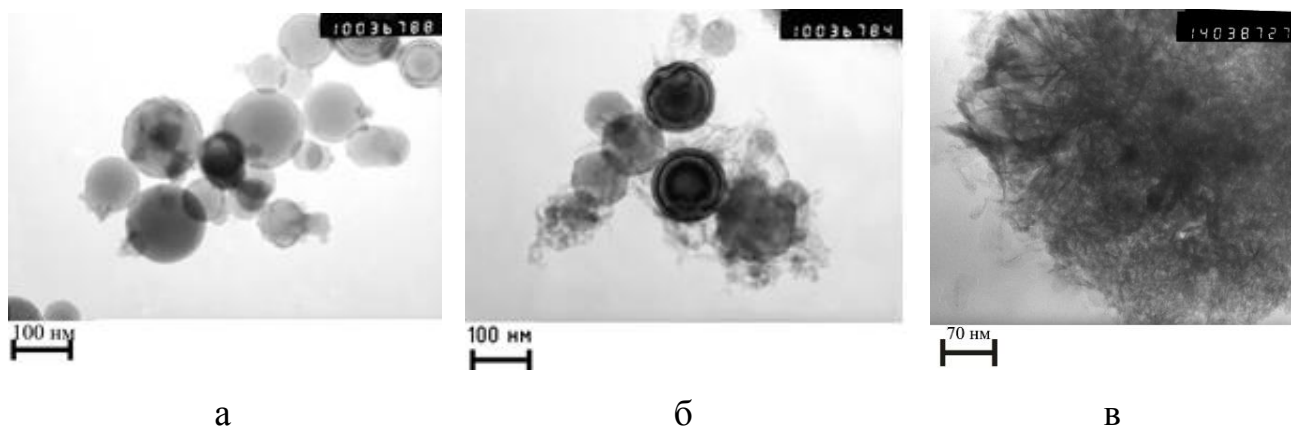


Рисунок 29 – ПЭМ изображение оксигидроксида алюминия

а) индукционный период; б) период образования оксигидроксида алюминия;  
в) период окончания роста бемитной структуры

Как видно из рисунка 29, реакция термогидролиза протекает в три стадии, и только вторая стадия определяет процессе образования конечного продукта. Этот период характеризуется бурным выделением водорода, снижением окислительно-восстановительного потенциала и повышением pH раствора. Конечный продукт реакции термогидролиза представляет собой бемитную структуру (92 мас.%) с высокой величиной площади удельной поверхности до 290 м<sup>2</sup>/г и обладающий сорбционными свойствами. Такой продукт используется в качестве сорбентов, в технологиях отчистки воды, воздуха; в медицине при изготовлении бактерицидных повязок.

Для придания новых функциональных свойств оксигидроксиду алюминия используется метод модифицирования, суть которого заключается в совмещении двух процессов – образование оксигидроксида алюминия с высокой величиной площади удельной поверхности, и модифицирование ионами меди (II). Схема модифицирования оксигидроксида алюминия представлена на рисунке 30.

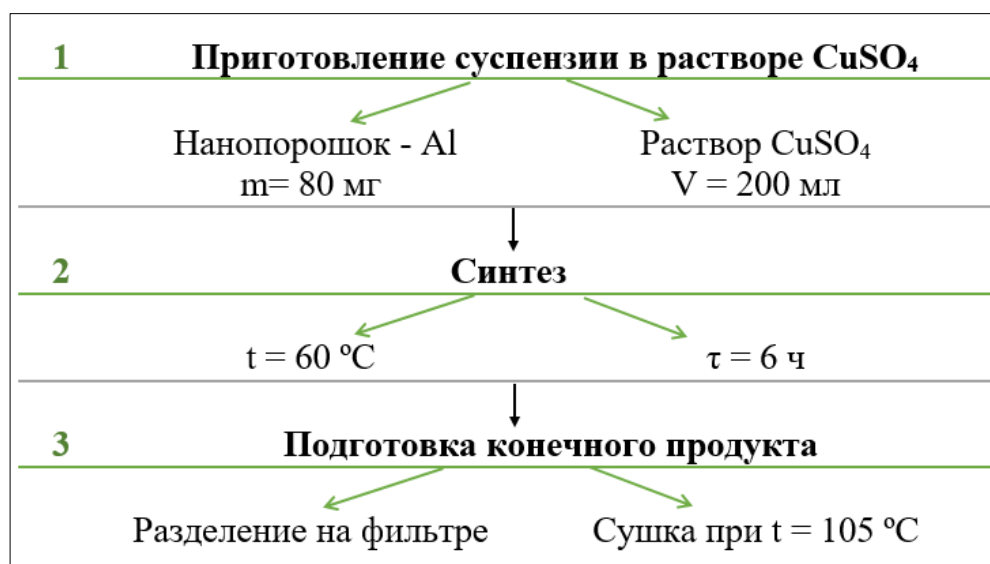
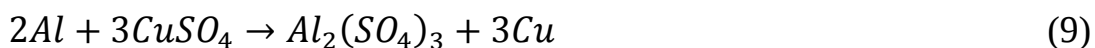


Рисунок 30 – Схема модифицирования оксигидроксида алюминия

Для поиска наиболее эффективного изменения функциональных свойств оксигидроксида алюминия, концентрацию ионов меди в растворе варьировали в интервале от 0 до 12 мг/л.

Процесс модифицирования оксигидроксида алюминия сопровождается протеканием следующих реакций:



Влияние концентрации ионов меди в растворе на синтез оксигидроксида алюминия оценивали с использованием схемы представленной на рисунке 30. Навеска нанопорошка алюминия была постоянной и составляла 80 мг, а содержание ионов меди в растворе изменяли от 0 до 2,4 мг в 200 мл дистиллированной воды. Содержание ионов меди в синтезированных образцах определяли методом химического анализа по методике 2.3.3, после растворения аликвоты образца массой 15 мг в 50 мл разбавленной серной кислоты (2:3). Установлено что полученные образцы содержат в своем составе ионы меди и на рисунке 31 приведена зависимость их содержания в синтезированных образцах от концентрации ионов меди в растворе.



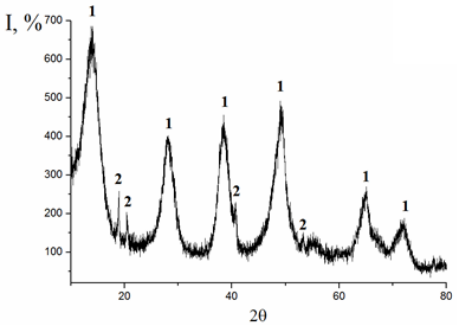
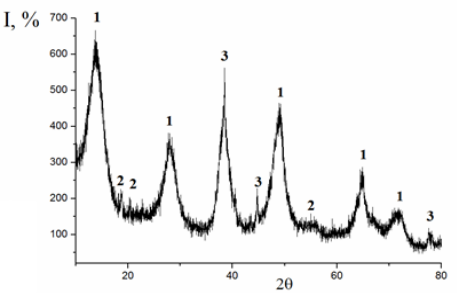
Рисунок 31 – Зависимость содержания ионов меди в образцах от их содержания в растворе при синтезе

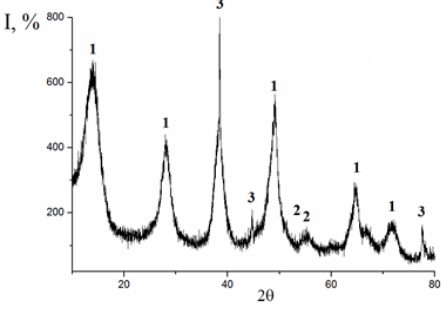
Как видно из рисунка 31 существует некоторая критическая величина концентрации ионов меди в растворе, после которой наблюдается снижение

выхода синтезируемого продукта, что связано с растворением алюминия по реакции 9. Реакция 9 сопровождается гидролизом соли  $\text{CuSO}_4$ , смещением pH раствора в кислую среду и зависит от концентрации  $\text{CuSO}_4$  в растворе. С увеличением концентрации ионов меди в растворе выход конечного продукта снижается, но увеличивается доля ионизированной формы алюминия в растворе.

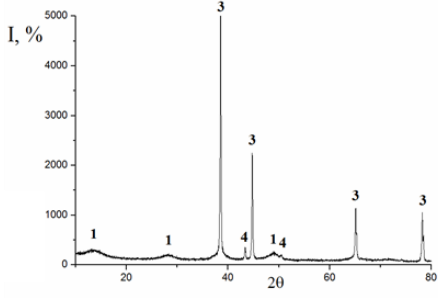
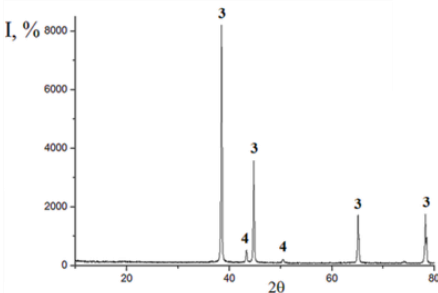
Для исследования фазового состава полученных образцов в исследуемом диапазоне концентраций ионов меди в растворе был выполнен рентгенофазовый анализ с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S (Япония). Результаты рентгенофазового анализа представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Изменение фазового состава исследуемых образцов от содержания модификатора в синтезируемом оксигидроксида алюминия

| № | Описание                                                                             | Рентгенограмма                                                                       | Фазовый состав                                                                   |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Оксигидроксид алюминия                                                               |  | 1- $\text{AlOOH}$ (73,9);<br>2- $\text{Al}(\text{OH})_3$ (26,1);                 |
| 2 | Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами меди (II) с концентрацией 0,4 мас. % |  | 1- $\text{AlOOH}$ (86,89);<br>2- $\text{Al}(\text{OH})_3$ (12,4);<br>3-Al (0,73) |

|   |                                                                                     |                                                                                    |                                                                 |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 3 | Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами меди (II) с концентрацией 0,6 мас.% |  | 1-AlOOH (90,84);<br>2-Al(OH) <sub>3</sub> (5,2);<br>3-Al (3,96) |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|

*Продолжение таблицы 4*

|   |                                                                                      |                                                                                     |                                              |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 4 | Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами меди (II) с концентрацией 3,7 мас.%  |   | 1-AlOOH (3,2);<br>3-Al (93,7);<br>4-Cu (3,1) |
| 5 | Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами меди (II) с концентрацией 12,3 мас.% |  | 3-Al (92,85);<br>4-Cu (7,15)                 |

В таблице 4 представлена рентгенограмма исходного оксигидроксида алюминия (№1), не содержащего в своем составе ионов меди, согласно которой образец содержит фазы кристаллического Al(OH)<sub>3</sub> (26,1 мас.%) и аморфного AlOOH (73,9 мас.%). При введении ионов меди в синтезируемый образец меняется соотношение фаз в сторону снижения фазы Al(OH)<sub>3</sub> (5,2 мас.%) и увеличения содержания фазы AlOOH до 90,84 мас.%. Дальнейшее увеличение концентрации ионов меди в растворе приводит к протеканию реакции 9 с образованием восстановленной металлической меди и увеличением доли непрореагировавшего металлического алюминия. Присутствие металлического алюминия в синтезированных образцах, содержащих ионы меди 3,7 мас.% и

12,3 мас.% (№4 и №5 таблица 4) обусловлено избыточным содержанием порошка алюминия в растворе, не вступившего во взаимодействие по реакции 9.

Фазовые изменения, наблюдаемые в рентгенограммах, с увеличением концентрации ионов меди в синтезированных образцах, должны изменить и их морфологию. На рисунке 32 приведено электронографическое изображение оксигидроксида алюминия с концентрацией ионов меди в образце ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 0,6 мас.%.

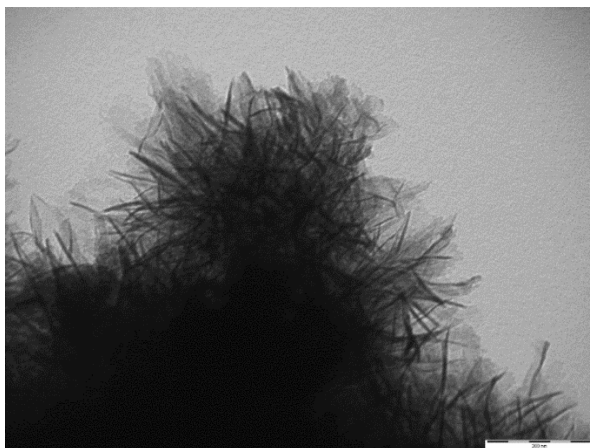


Рисунок 32 – ПЭМ изображение оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) с концентрацией 0,6 мас.%

При содержании модификатора в синтезированных образцах, примерно, до 0,6 мас.% морфология образцов изменяется не значительно, в сравнении с исходными образцами, не содержащими ионов меди. При содержании ионов меди в образцах ниже, чем 1 мас.% сохраняется характерная агломерированная структура.

На рисунке 33 представлен синтезированный образец с содержанием ионов меди 12,3 мас.%.

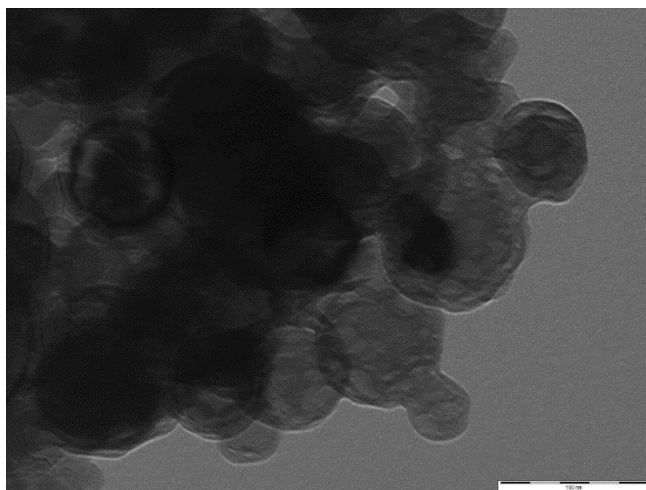


Рисунок 33 – ПЭМ изображение оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) с концентрацией 12,3 мас%

Как видно из рисунка при высоких концентрациях модификатора в образцах, выше 1 мас.% сохраняется сферическая форма, присущая нанопорошкам алюминия, что указывает на увеличение содержания металлического алюминия в продуктах синтеза по реакции 9.

С увеличением содержания модификатора в образцах происходит увеличение содержания металлического алюминия от 0,5 до 44,8 мас% и снижение площади удельной поверхности от 285,5  $\text{м}^2/\text{г}$  для немодифицированного оксигидроксида алюминия до 16,8  $\text{м}^2/\text{г}$  для синтезированного образца, содержащем 12,3 мас.%. . На рисунке 34 приведена зависимость площади удельной поверхности (кривая 1) и содержание металлического алюминия (кривая 2) от содержания меди в синтезированных образцах.

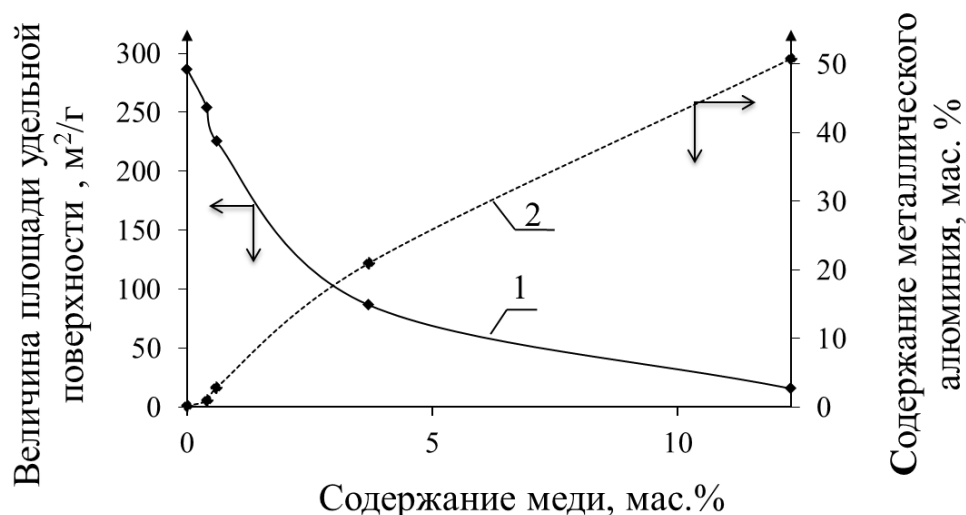


Рисунок 34 – Зависимости площади удельной поверхности (1) и содержание металлического алюминия (2) от концентрации меди в синтезированных образцах.

Результаты, представленные в данном параграфе, позволяют сделать следующие выводы:

1. Показана возможность модифицирования оксигидроксида алюминия ионами меди на стадии его получения по реакции термогидролиза с использованием водного раствора сульфата меди (II).

2. Установлено, что фазовый состав и морфология синтезированных образцов определяются концентрацией ионов меди в растворе в процессе модифицирования. Так, при концентрации ионов меди в растворе от 4 и до 10 мг/л, синтезированные образцы содержат модификатор от 0,4 до 3,7 мас.% и основной состав образцов определяется фазой рентгеноаморфного бемита  $\text{AlOON}$ . Интересным является факт, что в реакции термогидролиза содержание байерита  $\text{Al}(\text{OH})_3$  снижается вплоть до полного исчезновения, что можно объяснить смещением pH раствора в кислую среду по мере увеличения концентрации соли  $\text{CuSO}_4$  в растворе в результате гидролиза.

3. Показано, что наличие кислой среды в процессе модифицирования может привести к получению образцов, состоящих из металлического алюминия и меди. Алюминий, как более активный металл восстанавливает

ионы меди (II) из раствора, переходя в ионизированное состояние. Так, при концентрации ионов меди 12,3 мас.% синтезированные образцы содержат только металлические алюминий и медь. В настоящее время область применения таких образцов пока не изучена, но очевидным является то, что для получения образцов с высокой площадью удельной поверхности необходимо учитывать процессы гидролиза солей, приводящие к изменению pH растворов.

### 3.2 Исследование влияния температуры прокаливания на фазовые переходы в модифицированном оксигидроксида алюминия

Из анализа литературных данных [47] следует, что каталитические реакции классифицируются, как низкотемпературные и высокотемпературные. Низкотемпературный катализ протекает в диапазоне от 70 до 350°C, а высокотемпературный катализ от 400 до 800°C. Для выбора температуры термоактивации синтезированных образцов методом дифференциально-термического анализа (ДТА) исследовали фазовые переходы в области температур от 20 °C до 1000°C. На рисунке 35 представлена термограмма оксигидроксида алюминия, не содержащего ионов меди (II).

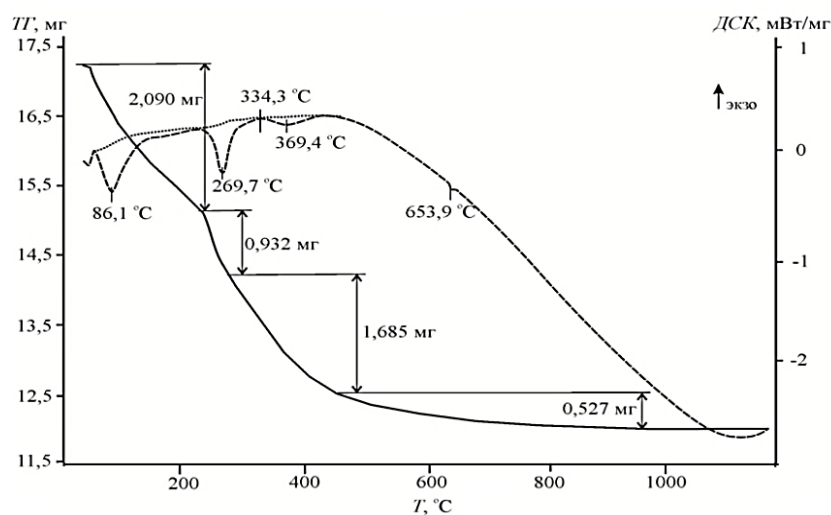


Рисунок 35 – Термограмма ДТА оксигидроксида алюминия

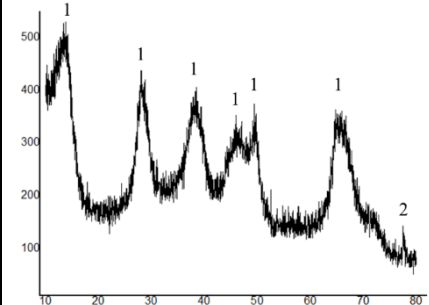
Как видно из термограммы, оксигидроксид алюминия характеризуется тремя эндотермическими пиками с соответствующим снижением массы

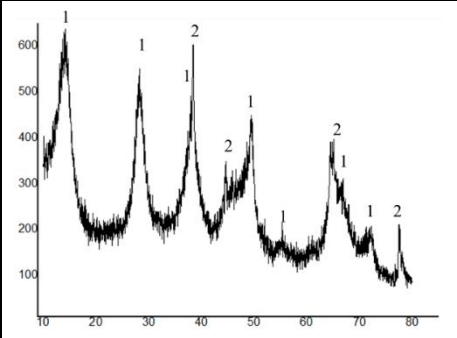
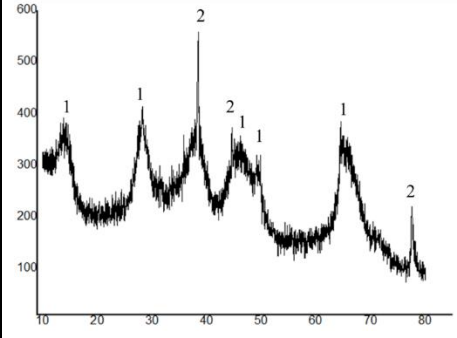
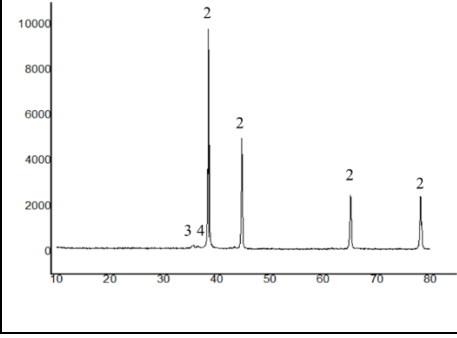
образца. Первый эндотермический пик (80,8 °С) соответствует удалению физически связанной воды. Дальнейшее повышение температуры до 270,5 °С сопровождается снижением массы образца, что соответствует переходу фазы байерита в бемит. Эндотермический пик в области температур 360,3°С соответствует дегидратационным процессам (удаление ОН-групп) и формированию оксида алюминия. Дальнейшее повышение температуры прокаливания до 500–700°С приводит к формированию низкотемпературных модификаций оксида алюминия. Прокаливание при температуре 800–900°С позволяет получить высокотемпературные модификации оксида алюминия. Дальнейшее повышение температуры прокаливания высокотемпературных модификаций оксида алюминия до 1250°С приводит к формированию корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [30].

Результаты дифференциально-термического анализа позволили выбрать температуры для прокаливания образцов, которые составили 360°С – для формирования низкотемпературных оксидов типа  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и 850°С – для формирования высокотемпературных оксидов типа  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В таблице 5 представлены результаты рентгенофазового анализа оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами меди (II) и выдержанного при температуре 360°С в течение 4 часов.

Таблица 5 – Изменение фазового состава исследуемых образцов от содержания модификатора прокаленных при температуре 360°С

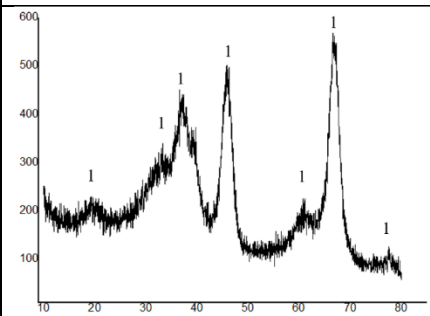
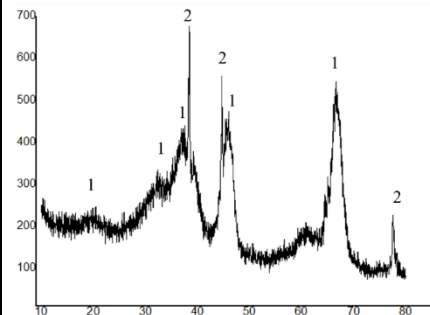
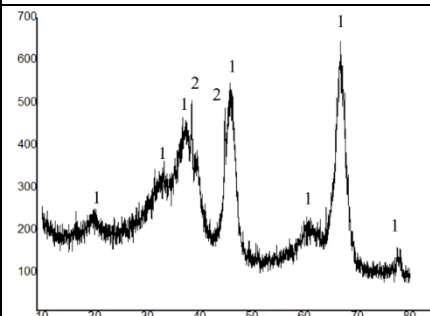
| № | Описание               | Рентгенограмма                                                                       | Фазовый состав  |
|---|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1 | Оксигидроксид алюминия |  | 1-AlOOH (100%); |

|   |                                                                                       |                                                                                     |                                                               |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 2 | Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами меди (II) с концентрацией 0,4 мас. %  |   | 1-AlOOH (99,27);<br>2-Al (0,73)                               |
| 3 | Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами меди (II) с концентрацией 0,6 мас. %  |   | 1-AlOOH (96,31);<br>2-Al (3,39)                               |
| 4 | Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами меди (II) с концентрацией 12,3 мас. % |  | 2-Al (85,72);<br>3-CuO (13,84);<br>4-Cu <sub>2</sub> O (0,44) |

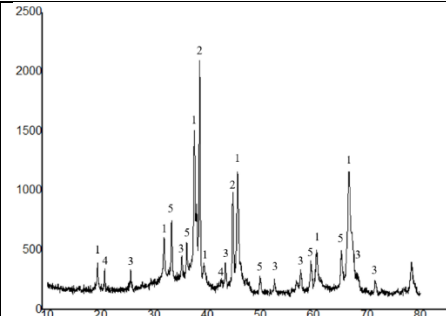
Из таблицы следует, что прокаливание образцов при температуре 360°C приводит к исчезновению фаз байерита. В обработанных образцах зафиксированы фазы металлического алюминия, который не являются конечным продуктом и практическое применение образцов может дать не прогнозируемые химические реакции. Присутствие металлического алюминия обусловлено не полным протеканием реакции термогидролиза порошка алюминия с водным раствором соли CuSO<sub>4</sub>.

В таблице 6 представлены результаты рентгенофазового анализа оксигидоксида алюминия модифицированного ионами меди (II), прокаленного при температуре 850 °С.

Таблица 6 – Изменение фазового состава исследуемых образцов от содержания модификатора прокаленных при температуре 850°C

| № | Описание                                                                            | Рентгенограмма                                                                      | Фазовый состав                                             |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1 | Оксигидроксид алюминия                                                              |   | 1- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100)                    |
| 2 | Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами меди (II) с концентрацией 0,4 мас.% |   | 1- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99,84);<br>2-Al (0,16); |
| 3 | Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами меди (II) с концентрацией 0,6 мас.% |  | 1- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99,89);<br>2-Al (0,11); |

Продолжение таблицы 6

|   |                                                                                      |                                                                                      |                                                                                                                                                                                     |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4 | Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами меди (II) с концентрацией 12,3 мас.% |  | 1- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7,84);<br>2-Al (35,17);<br>3- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (21,36);<br>4- $\text{CuAl}_2$ (2,11);<br>5- $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (33,52) |
|---|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Из таблицы 6 следует, что в модифицированных образцах, прокаленных при температуре 850°C, формируются различные высокотемпературные оксиды, а именно в образцах, модифицированных ионами меди (II), обнаружены такие фазы, как  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuAl}_2$  и  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Прокаливание при

температуре 850°C позволяет получать устойчивые многоуровневые системы, которые характеризуется наличием поликристаллов.

влияние температуры прокаливания на изменения площади удельной поверхности синтезированных образцов было исследовано методом БЭТ. На рисунке 36 представлены зависимости величины площади удельной поверхности от концентрации модификатора в синтезируемых образцах, прокаленных при различных температурах.

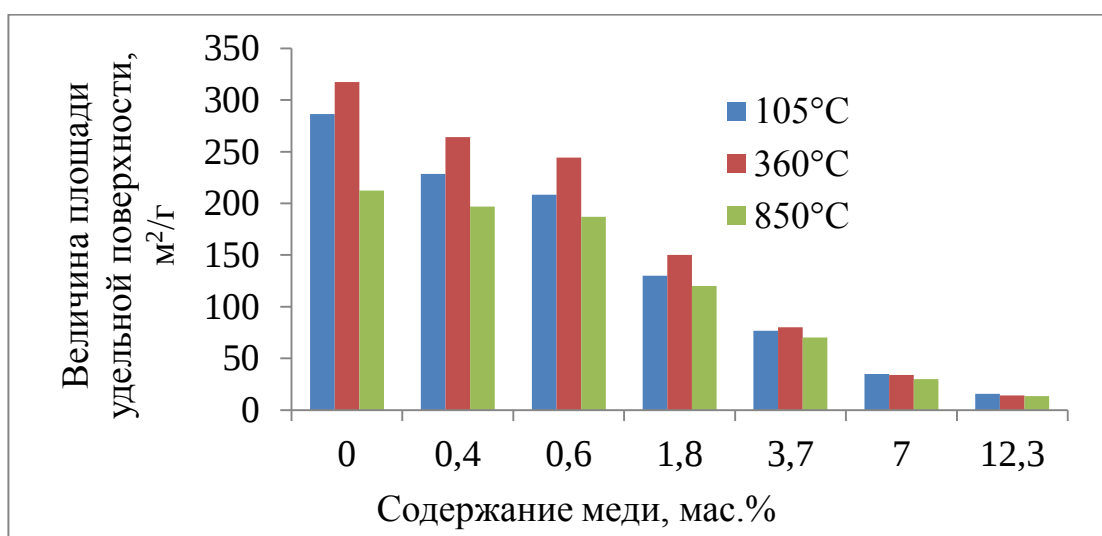


Рисунок 36 – Зависимость площади удельной поверхности от концентраций ионов меди в синтезируемом продукте

Как видно из рисунка, прокаливание образцов при температуре 360°C приводит к увеличению площади удельной поверхности, относительно температуры 105°C, в связи с образованием бемитной структуры обладающей высокой площадью удельной поверхности. Прокаливание образцов при температуре 850°C приводит к уменьшению величины площади удельной поверхности, что связано с началом формирования оксидов алюминия. Согласно литературным данным [30] формирование высокотемпературных оксидов сопровождается снижением площади удельной поверхности, что связано с уплотнением кристаллической решетки.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Показано, что при подготовке прекурсора катализатора для процесса синтеза ацетонитрила возможны два механизма: первый заключается в варьировании концентрации модификатора, а второй в регулировании температуры термоактивации.

2. Установлено, что точка пересечения двух зависимостей таких, как площадь удельной поверхности и содержание металлического алюминия от концентрации ионов меди в образце, является оптимальной для получения катализаторов процесса синтеза ацетонитрила и соответствует температуре прокаливания 360 °С и величине площади удельной поверхности 100 м<sup>2</sup>/г.

### **3.3 Применение оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами меди (II), в процессе синтеза ацетонитрила**

На промышленном уровне оксигидроксид алюминия находит свое применение как осушитель газов и адсорбент, однако в наибольшей степени оксигидроксид алюминия используется как носитель катализаторов. Данное применение обусловлено развитой поверхностью и высокой когезионной способностью оксигидроксида алюминия. Одним из достоинств оксигидроксида алюминия является способность к образованию шпинелей, способствующих закреплению активной части катализатора, в процессе прокаливания образцов.

Композиционные катализаторы могут быть получены двумя основными способами: соосаждением и пропиткой. При соосаждении соли металлов вводятся в исходный оксигидроксид алюминия с дальнейшей прокалкой. В данном методе происходит одновременное разложение как гидроксидов алюминия, так и солей модификаторов. При использовании метода пропитки соли металлов наносятся на прокаленный оксигидроксид алюминия, что ограничивает взаимодействие катионов металлов с поверхностью прокаленных образцов. Наиболее эффективным способом получения композиционных материалов является метод совмещения получения и модифицирования

оксигидроксида алюминия в одну стадию. Данный метод модифицирования оксигидроксида алюминия ионами марганца (II) апробирован при получении катализаторов в реакции окисления метана. При модифицировании оксигидроксида алюминия ионами меди (II) может быть получен катализатор, используемый в процессе синтеза ацетонитрила.

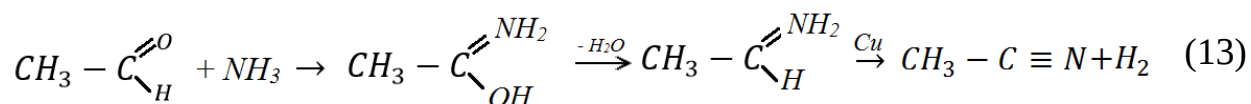
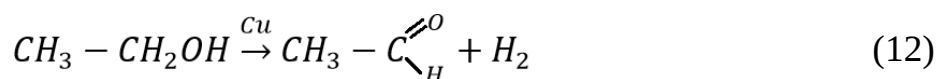
Ацетонитрил представляет собой органическое химическое соединение с формулой  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Данное соединение находит свое применение как сырье в фармакологии, растворитель, экстрагирующий и азеотропный агент при разделении смесей органических веществ.

В промышленности ацетонитрил получают методом каталитической реакции уксусной кислоты при избытке аммиака при температурах от 300 до 400°C. Однако при таком методе получения в ацетонитриле имеется остаточная уксусная кислота, которая препятствует дальнейшему применению синтезируемого продукта. Для удаления уксусной кислоты добавляют гидрид кальция до окончания выделения водорода, в дальнейшем ацетонитрил подвергают осушению – фракционной перегонке. Такой способ синтеза чистого ацетонитрила является сложным и длительным.

Для упрощения получения ацетонитрила необходимо использовать катализатор с бифункциональными свойствами, а именно кислотными и дегидрирующими. При подготовке такого катализатора необходимо учитывать требования, предъявляемые к данному процессу катализа. Наличие оксида алюминия в синтезируемом катализаторе способствует регулированию кислотных свойств реакции синтеза ацетонитрила, а присутствие меди необходимо для осуществления реакции дегидрирования биоэтанола.

В работе предложен катализатор, полученный модифицированием оксигидроксида алюминия ионами меди (II) путем совмещения стадий получения и модифицирования. Синтезируемый порошкообразный продукт с площадью удельной поверхности 100 м<sup>2</sup>/г таблетировали в пресс-форме с дальнейшей прокалкой при температуре 360 °C. В качестве исходного материала для получения ацетонитрила использовали биоэтанол.

Синтез ацетонитрила из биоэтанола и аммиака в присутствии синтезированного катализатора можно представить следующими реакциями:



При использовании оксигидроксида алюминия, модифицированного ионами меди (II) и прокаленного при температуре 360 °С, селективность ацетонитрила составила более 90%. Предложенный катализатор обладает многофункциональными свойствами, заключающимися в регулировании кислотности среды синтеза и дегидрирующих свойств благодаря присутствию восстановленной меди.

## Заключение

Анализ научно-технической литературы показал, что выполненная работа вносит свой вклад в решение актуальных вопросов по изучению свойств и путей применения оксигидроксида алюминия. В настоящее время оксигидроксид алюминия находят свое применение в качестве сорбентов, в технологиях очистки воды, воздуха, в медицине. Использование процесса модифицирования оксигидроксида алюминия расширят области его применения. Модифицирование проводили по разработанному в лаборатории методу, совмещающему в себе стадии получения и модифицирования оксигидроксида алюминия. В качестве модификатора использовали ионы меди (II) вводимые в оксигидроксид алюминия по реакции термогидролиза нанопорошка алюминия в растворе соли сульфата меди. Получены зависимости физико-химических свойств оксигидроксида алюминия от концентрации ионов меди (II) при синтезе и от температуры прокаливания, на основании которых можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что разработанный способ модифицирования позволяет получить оксигидроксид алюминия с содержанием модификатора в объеме образцов от 0,4 до 12,3 мас.%.
2. Показано, что увеличение содержания ионов меди (II) до 2,5 мас.% приводит к уменьшению содержания байерита в модифицированных образцах, к снижению величины площади удельной поверхности с 286 до 100 м<sup>2</sup>/г, что соответствует требованиям предъявляемые к катализаторам такого типа.
3. Установлена температура прокаливания образцов, которая не превышает 360°C, что обусловлено требованием к процессу синтеза ацетонитрила и которая позволяет сохранить бифункциональные свойства используемого нового катализатора.
4. Синтезированный катализатор позволяет упростить процесс

получения чистого ацетонитрила в сравнении с существующей промышленной технологией и снизить содержание примесей в его ставе.

На основании полученных выводов можно сказать, что задачи, сформулированные в работе, выполнены полностью. Результаты работы были апробированы на шести международных и всероссийских конференциях.