

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический  
университет»

На правах рукописи

**ГРЯЗНОВА ЕЛЕНА НИКОЛАЕВНА**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ  
МАРГАНЦА (II) ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ  
НАНОВОЛОКНИСТОЙ СТРУКТУРЫ И МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель д.т.н., профессор В.В. Коробочкин

Томск – 2015 г

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ С НАНОВОЛОКНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ.....	9
1.1 Способы получения оксигидроксида алюминия с нановолокнистой структурой .....	9
1.2 Свойства оксигидроксида алюминия с нановолокнистой структурой .....	19
1.3 Области применения оксигидроксида алюминия с нановолокнистой структурой .....	27
1.4 Методы модифицирования наноматериалов .....	33
1.5 Постановка задач исследования.....	38
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	40
2.1 Характеристика исходных материалов .....	40
2.1.1 Электровзрывной нанопорошок алюминия.....	40
2.1.2 Модификатор .....	41
2.2 Методы и методики проведения исследований .....	41
2.2.1 Получение нановолокон оксигидроксида алюминия .....	41
2.2.2 Модифицирование нановолокон оксигидроксида алюминия ионами марганца (II) .....	42
2.2.3 Фотометрический метод определения марганца .....	42
2.2.4 Фотометрический метод определения железа общего и железа (II).....	43
2.2.5 Методика определения содержания активного алюминия в электровзрывных нанопорошках.....	43
2.2.6 Определение элементного состава модифицированных образцов .....	45
2.2.7 Измерение рН водного раствора и окислительно-восстановительного потенциала.....	45
2.2.8 Определение фазового состава модифицированных образцов .....	46
2.2.9 Дифференциально-термический анализ модифицированных образцов .....	46
2.2.10 Определение морфологии образцов методами электронной микроскопии .....	47
2.2.11 Измерение площади удельной поверхности модифицированных образцов.....	47
2.2.12 ИК-спектроскопия модифицированных нановолокон .....	47
2.2.13 Методика исследования каталитических свойств модифицированных нановолокон .....	48

2.2.13.1 Исследование каталитических свойств образцов в реакции окисления железа (II) до железа (III) и в реакции разложения пероксида водорода .....	48
2.2.13.2 Исследование каталитических свойств в реакции глубокого окисления метана .....	49
2.2.14 Хроматографическое определение состава газа .....	52
<b>ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ МАРГАНЦА (II) НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ .....</b>	<b>54</b>
3.1 Термодинамическое обоснование использования электровзрывного нанопорошка алюминия для получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия .....	54
3.2 Исследование кинетики взаимодействия электровзрывного нанопорошка алюминия с водой .....	57
3.3. Исследование кинетики модифицирования оксигидроксида алюминия ионами марганца (II) .....	69
3.4 Элементный и фазовый состав модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия .....	76
3.5 Морфология модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия .....	86
<b>ГЛАВА 4. СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ .....</b>	<b>92</b>
4.1. Исследование каталитических свойств модифицированного оксигидроксида алюминия на примере неорганических реакций .....	93
4.2. Исследование каталитических свойств модифицированного оксигидроксида алюминия в реакции окисления метана .....	95
4.3. Аппаратурно-технологическая схема получения катализатора для реакции окисления метана .....	107
<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>112</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>114</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....</b>	<b>127</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....</b>	<b>133</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 3 .....</b>	<b>134</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Особый интерес вызывает получение нанообъектов со специфической формой (нановолокна, нанотрубки, нанопластины), характеризующейся пространственной структурой с высокой удельной поверхностью. Одним из представителей таких материалов является оксигидроксид алюминия, обладающий волокнистой структурой, с высокой удельной поверхностью и положительным электрокинетическим зарядом. Этот материал нашел применение в качестве адсорбента для очистки водных сред от микроорганизмов и фильтра тонкой очистки воды от ионов мышьяка, железа, свинца, кадмия и т. д. [1–6]. Набор свойств данного материала определяется способом его получения, но часто возникает задача придания ему дополнительных свойств, которыми он не обладает. Эту задачу можно решить путем модифицирования материала. Методы модифицирования основаны на изменении поверхностных или объемных свойств. Примером модифицированных материалов могут служить лекарственные препараты нового поколения, построенные на новых принципах и выполняющие роль не только носителя лекарств, но и функциональной части лекарственного препарата [7]. На сегодняшний день методы модифицирования являются достаточно дорогостоящими и технически сложными. Поиск более простых и дешёвых способов расширения свойств наноматериалов является актуальным направлением.

Перспективным подходом представляется совмещение процессов получения и модифицирования. Это позволит значительно снизить себестоимость получаемых материалов, а также провести не только поверхностное, но объемное модифицирование. Такое совмещение актуально в производстве многих катализаторов, так как традиционные методы их получения многостадийны, что

сказывается на их стоимости. Упрощение технологии производства катализаторов является достаточно актуальным.

Работа выполнена по тематике федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (ГК № П1042 от 31.05.2010), в рамках Гос. Задания «Наука» (ГЗ 7.1504.2015).

**Объект исследования** – модифицированный оксигидроксид алюминия ( $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), полученный по реакции взаимодействия электровзрывного нанопорошка алюминия с водным раствором сульфата марганца (II).

**Предмет исследования** – физико-химические процессы синтеза модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия и определение функциональных свойств полученного материала.

**Цель работы** – разработка технологии получения модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия и получение материалов с каталитическими свойствами на его основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния концентрации ионов марганца (II) на процесс формирования и модифицирования нановолокнистого оксигидроксида алюминия.
2. Расчет термодинамических параметров и определение кинетических закономерностей синтеза модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия.
3. Исследование фазового состава, дисперсности, морфологии, полученных образцов и их термообработка.
4. Исследование каталитических свойств модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия в процессе очистки воды от железа (II), в реакции разложения пероксида водорода и в процессе окисления метана.
5. Разработка аппаратурно-технологической схемы получения модифицированного оксигидроксида алюминия.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. Установлено, что процесс синтеза модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия протекает в кинетической области. При синтезе модифицированного оксигидроксида алюминия энергия активации возрастает с 60,8 до 93,2 кДж/моль с увеличением концентрации ионов марганца (II) в растворе от 1,0 до 570 мг/л, вследствие усложнения синтезируемой структуры за счет встраивания в нее ионов марганца(II) от 0,4 до 10,4 мас. %.

2. Установлено, что кинетика взаимодействия нанопорошка алюминия с размером частиц менее 100 нм и содержанием активного алюминия 85 мас. %, полученного методом электрического взрыва проводника в среде аргона, с водой при температуре 60 °С с образованием оксигидроксида алюминия характеризуется изменением окислительно-восстановительного потенциала от +270 до –660 мВ. При получении модифицированного оксигидроксида алюминия изменение значения окислительно-восстановительного потенциала является индикатором эффективности модифицирования.

3. Установлено, что фазовый состав продукта взаимодействия нанопорошка алюминия с водой представляет собой бемит, байерит и металлический алюминий (менее 0,5 мас. %), с доминированием фазы бемита с волокнистой структурой. Установлено, что увеличение концентрации ионов марганца (II) более 10 мас. % в составе модифицированного оксигидроксида алюминия приводит к уменьшению содержания бемитной и отсутствию байеритной фаз и увеличению содержания металлического алюминия.

4. Установлено, что модифицированный ионами марганца (II) оксигидроксид алюминия обладает каталитическими свойствами: материал с содержанием 0,4 мас. % в реакциях окисления железа (II), материал с содержанием 10,4 мас. % в разложении пероксида водорода и окислении метана.

### **Практическая ценность работы**

1. Разработан способ синтеза модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия.
2. Предложен катализатор на основе модифицированного оксигидроксида алюминия –  $\text{AlOОН-1Mn}$  с содержанием марганца 0,4 мас. % – для применения в водоподготовке для интенсификации процесса окисления железа (II). Скорость окисления железа (II) возрастает в 2 раза. Эффективность процесса окисления возрастает с 81,1 до 93,2 %.
3. Предложен катализатор на основе модифицированного оксигидроксида алюминия с содержанием марганца 10,4 мас. % для использования в процессе окисления метана. Установлено, что термическая обработка при температуре 850 °С модифицированного оксигидроксида алюминия с содержанием марганца 10,4 мас. % способствует формированию каталитически активных фаз марганца –  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ . Степень превращения метана, равная 100 %, достигается при температуре процесса 600 °С.
4. Разработана аппаратурно-технологическая схема получения катализаторов для окисления метана.

### **На защиту выносятся:**

1. Последовательность стадий и кинетические параметры процесса синтеза модифицированного оксигидроксида алюминия в зависимости от концентрации ионов марганца (II) в растворе.
2. Зависимость фазового состава и морфологии модифицированных продуктов оксигидроксида алюминия от концентрации ионов марганца (II) в растворе.
3. Аппаратурно-технологическая схема синтеза катализатора, полученного при термообработке модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия, для окисления метана.

### **Апробация работы**

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 22 работах, включая 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Основные результаты по теме диссертационной работы доложены и обсуждены: на XLIX Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс – 2011» (г. Новосибирск); IX, XI, XII, XIV, XV Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012» (г. Санкт-Петербург); VII Международном форуме по стратегическим технологиям «The 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2012)» (г. Томск); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград); VII, X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск); XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск); VII, VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (г. Иваново).

# ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ С НАНОВОЛОКНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

## 1.1 Способы получения оксигидроксида алюминия с нановолокнистой структурой

Современные способы получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия ( $AlOOH$ ) достаточно разнообразны [8–12, 16–27], что объясняется использованием при их синтезе различных прекурсоров на основе алюминия, например в виде солей [1–9] либо металлических порошков [9–15, 25–31]. Основу этих способов составляет химический синтез оксигидроксида алюминия.

Наиболее распространённым способом приготовления оксигидроксида алюминия является осаждение из растворов солей алюминия или алюминатных растворов [8, 15, 16, 19]. Чаще всего в качестве исходных солей используют хлориды, нитраты и сульфаты алюминия.

Основу метода осаждения составляет взаимодействие солей алюминия с щелочью при pH среды от 7 до 11 при интенсивном перемешивании с образованием осадка [17, 18, 20–24]. Полученный осадок тщательно промывается дистиллированной водой до отсутствия в нём посторонних ионов ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и  $NO_3^-$ ). При таком методе получения оксигидроксида алюминия его состав и свойства зависят от pH и температуры реакционной среды. Воспроизводимость данного метода при периодическом способе получения, (по удельной поверхности, фазовому составу, размеру частиц) достаточно низкая, что сказывается на сорбционных свойствах получаемого продукта. Известен промышленный способ синтеза оксигидроксида алюминия, который заключается в получении алюмината натрия путем растворения глинозема в гидроксиде натрия с последующим осаждением оксигидроксида алюминия азотной кислотой [18]. Синтез проводят при заданных скоростях подачи растворов, постоянном pH и

непрерывном перемешивании. Получаемый осадок оксигидроксида алюминия фильтруется и промывается. В зависимости от условий осаждения можно получить различные модификации оксидно-гидроксидных фаз алюминия, таких как бемит или байерит [20].

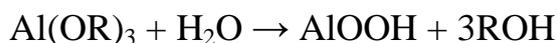
Гидротермальная обработка алюмогелей является одним из методов получения оксигидроксида алюминия с заданными свойствами [8, 17, 19]. В работе [19] был изучен гидротермальный метод получения оксигидроксида алюминия из раствора нитрата алюминия в условиях автоклавирования в интервале температур 180–220 °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.

Преимуществами данного способа являются возможность выбора параметров ( $t$ ,  $P$ ,  $\tau$ ), обеспечивающих хорошую воспроизводимость свойств, и высокое качество продукта. Недостатком этого метода является необходимость использования высоких температур и давлений, что сказывается на стоимости конечного продукта.

В работе [26] описан способ получения алюмооксидного волокнистого материала. Волокнистый оксид алюминия «растет» на поверхности амальгамированной пластинки алюминия, находящейся в контакте с влажным воздухом. Отдельные волокна такого оксида в длине достигали 30 см и более. Волокна после дегидратации и отжига имеют чистый алюмооксидный состав. Способ получения очень прост. Алюминиевую фольгу обрабатывают 1%-м раствором хлорида ртути и помещают в среду влажного воздуха, где на поверхности пластины происходил рост волокнистого оксида алюминия. Авторы считают, что центром роста являются отдельные «активные области» поверхности пластины. Формирование волокна сопровождается выделением тепла, так как наблюдается разогрев пластины. Длинные волокна «растут» из особых «пятен», без жесткого сцепления. Рост волокон продолжается до образования «дыры» в пластине, после чего прекращается.

Одним из самых распространенных методов получения оксигидроксида алюминия, на сегодняшний день, является золь-гель-метод [9, 10, 21, 22, 24]. Первые сведения о применении этого метода для синтеза кристаллических силикатных люминофоров относятся к 40-м годам XX в. Однако широкое развитие метод получил лишь в конце XX в. и стал использоваться для получения новых материалов.

Золь-гель-метод – это метод получения наноматериалов, включающий получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. Данным способом возможно получать частицы размером от единиц до десятков нанометров. Разработанный способ формирования в общей реакционной среде органической матрицы и золя неорганического компонента позволяет синтезировать методом *in situ* органо-неорганические наноконпозиты, обладающие однородностью состава [9]. Кроме того, в гелях, полученных с использованием синтезированного композита, за счет процесса самосборки наночастиц формируются наноструктуры, приводящие к самопроизвольному росту волокон органо-неорганического состава, обжиг которых приводит к получению наноразмерных волокон оксида алюминия. В настоящее время в качестве прекурсоров для данного метода выступают органические соединения алюминия [21, 22]. В работе [10] достаточно подробно описан данный метод получения бемита при гидролизе алкоксида алюминия. Автор использовал спиртовой раствор (вторбутоксида или изопропоксида) 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 общей реакции:



где R – углеводородный радикал.

Полученный бемит содержит нитевидные частицы длиной около 100 нм и обладает высокой удельной поверхностью.

Таким образом, золь-гель-метод получения оксидов алюминия является достаточно трудоемким 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.

Существуют прямые методы получения оксигидроксида алюминия, в основе которых лежит реакция окисления металлического алюминия. Основная проблема этого метода заключается в активации поверхности металлического алюминия, так как данный металл является активным и образует плотную оксидно-гидроксидную пленку на своей поверхности. В работе [11] описан метод механической активации частиц металлического алюминия путем разрушения оксидно-гидроксидного слоя. Авторы использовали металлический порошок алюминия с размером частиц до 100 мкм, который предварительно измельчали в шаровой мельнице при 360 об/мин. в течение 5 мин. в среде аргона. Процесс измельчения применялся для удаления оксидной пленки с поверхности порошка и увеличения площади взаимодействия алюминия с водой. Для устранения вторичной пассивации алюминия измельчение проводили совместно с хлоридом натрия. Полученный материал помещали в дистиллированную воду, перемешивали и проводили окисление при температуре 95 °С в течение 8 ч. Осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Данный метод позволяет получать гамма-оксигидроксид алюминия с волокнистой структурой, средний диаметр волокон которой составляет 10 нм, а средняя длина – 150 нм. Площадь удельной поверхности – 283,6 м<sup>2</sup>/г. Однако метод имеет серьезный недостаток – удаление оксидной пленки происходит за счет шаровой мельницы, что вызывает ряд технических сложностей в процессе приготовления прекурсора.

Перечисленные выше методы являются достаточно сложными и комплексными, особенно на стадии подготовки прекурсоров. На сегодняшний день существует ряд методов прямого синтеза оксигидроксида алюминия из нанопорошков алюминия, которые не требуют предварительной активации. Это

связано с тем, что металлы в наносостоянии являются более активными в сравнении с компактными металлами не только за счет развитой поверхности, но и за счет дефектной пассивирующей оксидно-гидроксидной пленки, которая покрывает алюминий [25, 31]. В работах [17–20, 28] описан способ получения наноматериалов, в том числе и нановолокон оксигидроксида алюминия, методом обработки алюминия в воде импульсными электрическими разрядами (ИЭР). Принцип данного метода заключается в воздействии импульсным электрическим разрядом на металлическую загрузку, погруженную в дистиллированную воду, вследствие чего происходит эрозия металла, очистка поверхности металла от окисленной пленки и взаимодействие алюминия с водой с образованием различных металл-оксидно-гидроксидных фаз. При этом один электрический импульс вызывает образование множества вспышек (микроразрядов, искр) между частицами загрузки [17–19]. В каждой вспышке выделяется энергия, приблизительно равная или большая энергии атомизации металла за промежуток времени порядка микросекунды. В результате этого происходит резкий локальный разогрев металла до 2000 °С [12] и возникают ударные волны. Температурные и динамические эффекты вызывают плавление и разбрызгивание металла с образованием сферических частиц со средним размером от единиц микрометров до нескольких сот нанометров [12].

В работе [19] подробно описывается опытная установка для получения наноматериалов методом импульсных электрических разрядов, представленная на рисунке 1.1, а. 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. На рисунке 1.1, б представлена микрофотография получаемых данным методом оксигидроксида и гидроксида алюминия. Видно, что данный материал состоит из крупных агломератов и сферических частиц различного размера. Сферические частицы в данном случае – это металлический алюминий.

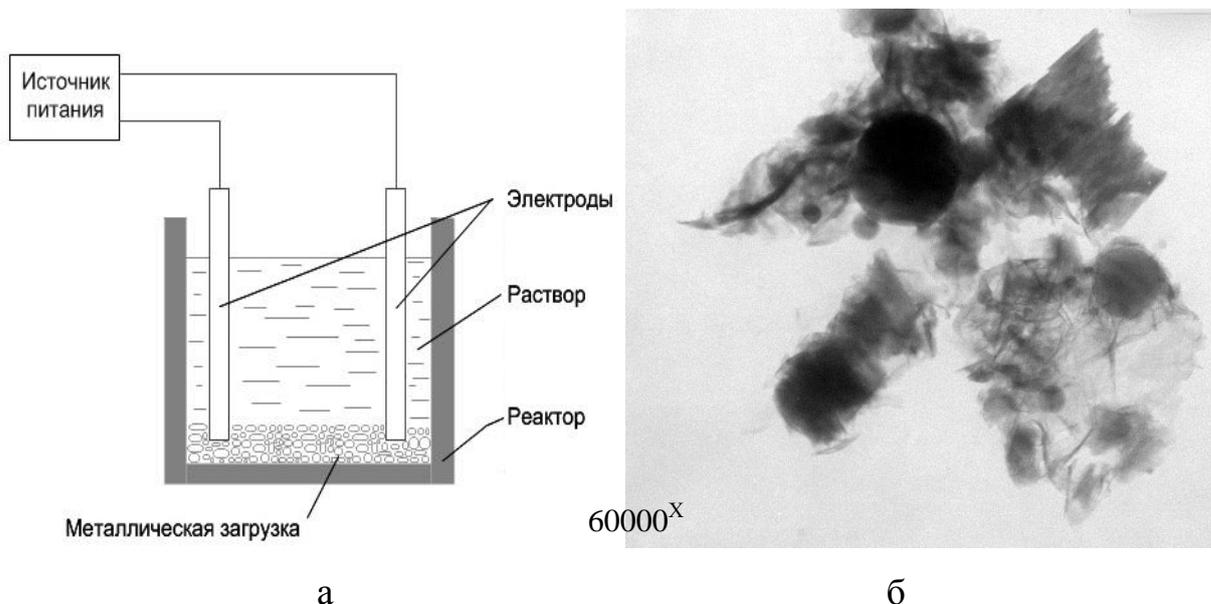
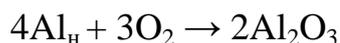
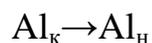


Рисунок 1.1 – Электроэрозийный метод получения оксигидроксида алюминия:  
 а – схема установки; б – микрофотография образца, полученного при  
 диспергировании алюминиевой загрузки

В работе [28] представлены основные стадии протекания процесса эрозии алюминиевой загрузки методом импульсного электрического разряда, состоящие из следующих реакций:



где :  $Al_k$  – компактный металл,

$Al_n$  – наночастица металла.

Также в растворе могут присутствовать гидроксокомплексы и аквагидроксокомплексы –  $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$  и  $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$ , являющиеся промежуточными соединениями реакций образования оксигидроксида и оксидов алюминия [18, 28].

Метод импульсных электрических разрядов обладает следующими преимуществами:

- 1) доступность и дешевизна прекурсоров;
- 2) низкие энергозатраты (0,046 кВт·ч·моль<sup>-1</sup>) [28];

- 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 прекурсоре 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 получения оксигидроксида алюминия 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 – его синтез при взаимодействии нанопорошков алюминия, полученных методом электрического взрыва проводника (ЭВП), с дистиллированной водой при определенных температурах [25, 31, 45, 47].

Электрическим взрывом проводника называется явление взрывообразного разрушения металлического проводника при прохождении через него импульса тока большой плотности (более  $10^{10}$  А/м<sup>2</sup>) [31–36]. Продуктами взрыва проводника являются пары и мельчайшие частицы металла, которые в зависимости от вида газа (водород, аргон, азот, воздух, диоксид углерода, углеводороды, аммиак), окружающего проводник, образуют нанопорошки металлов, сплавов, химических соединений или нанопорошки композиционного состава [31–36]. Так, в работах [37–41] показан способ получения оксигидроксида алюминия путем гидролиза нанопорошка алюмонитридной композиции (Al/AlN),

полученной электрическим взрывом алюминиевого проводника в атмосфере азота. По данным работы [39], частица Al/AlN представляет собой алюминиевое ядро, покрытое слоем нитрида алюминия, которое вследствие контакта с воздухом содержит также  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Частица нанопорошка Al/AlN обладает блочной структурой, которая формируется при ЭВП в результате объединения кластеров, образующихся на начальной стадии процесса. В атмосфере азота кластеры алюминия, объединяясь, растут до некоторых характерных размеров и реагируют с азотом с образованием фазы нитрида алюминия. Реакция начинается на поверхности частицы, и рост фазы нитрида алюминия идет в направлении от поверхности частицы к центру, формируя плоские террасы роста (рисунок 1.2) [39].

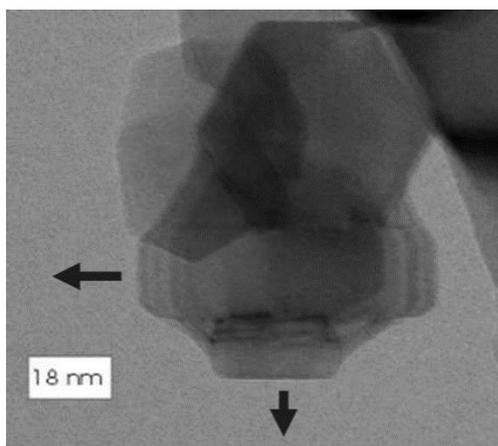
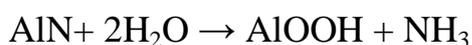
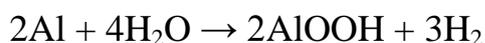


Рисунок 1.2 – Изображение террасы роста нитридной фазы на поверхности частицы, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии

Количество террас определяет форму частицы и количество граней. Образование алюмонитридного слоя на поверхности частиц препятствует их слиянию.

При взаимодействии алюмонитридных композитов с водой образуется наноструктурный оксигидроксид алюминия по реакциям [42, 43]:



Морфология получаемого оксигидроксида алюминия представляет собой, по мнению авторов работы [39], изогнутые листы со складчатой структурой толщиной менее 8 нм и шириной до 300 нм. В зависимости от массового содержания AlN в прекурсоре удельная поверхность получаемого материала достигала 357 м<sup>2</sup>/г.

В работах [12, 36, 44–49] представлен метод получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия путем взаимодействия нанопорошка алюминия с водой. При этом используется нанопорошок алюминия, полученный методом ЭВП в среде аргона с последующей медленной пассивацией на воздухе. Реакция взаимодействия нанопорошка алюминия с водой выглядит следующим образом:



Продуктами реакции являются как гидроксид, так и оксигидроксид алюминия, однако только последний обладает волокнистой структурой. Из работ [12, 44–46] видно, что на формирование волокнистого оксигидроксида алюминия влияют следующие факторы: состав исходного нанопорошка алюминия, мольное соотношение Al/H<sub>2</sub>O, температура начала реакции, агрегатное состояние воды (пар, жидкость).

В работе [48] было установлено, что наибольшее содержание нановолокон оксигидроксида алюминия в продуктах реакции термогидролиза наблюдается у образцов, полученных при температуре воды 50–70 °С.

В работе [49] описан способ получения нановолокон оксигидроксида алюминия в реакции наноразмерного алюминия с водой при 75 °С. В качестве прекурсора использовали нанопорошок алюминия сферической формы, полученный методом электрического взрыва металлической проволоки диаметром 0,3 мм в атмосфере аргона при давлении 3 атм. Отрезок проволоки размером 100 мм взрывается при подведении энергии 500 Дж. Полученный нанопорошок алюминия имеет средний размер – 110 нм – и удельную поверхность 20 м<sup>2</sup>/г. Получаемый взрывом порошок алюминия подвергают окислению при 75 °С для получения золя оксида алюминия, который затем фильтруется и сушится. На первой стадии продукт высушивается при 100–110 °С,

затем термически обрабатывается при 200–450 °С, после чего получается смесь гидроксида алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) и бемита ( $\text{AlOOH}$ ). Чем выше температура термообработки, тем больше выход бемита и ниже выход гамма-гидроксида алюминия.

В работе [12] показано влияние агрегатного состояния воды на продукты реакции термогидролиза и исследована зависимость морфологии продуктов реакции от дисперсности порошка. Установлено, что:

- окисление порошков Al парами воды или кислородом не приводит к формированию нановолоконистой структуры (рисунок 1.3);
- морфология волокон зависит от дисперсности нанопорошка алюминия.

Лучшие волокна «вырастают» из нанопорошка, полученного методом электрического взрыва проводника. При взаимодействии с водой промышленного порошка марки АСД-4 со средним размером частиц около 1 мкм образовавшийся оксигидроксид алюминия практически не обладает волокнистой структурой.

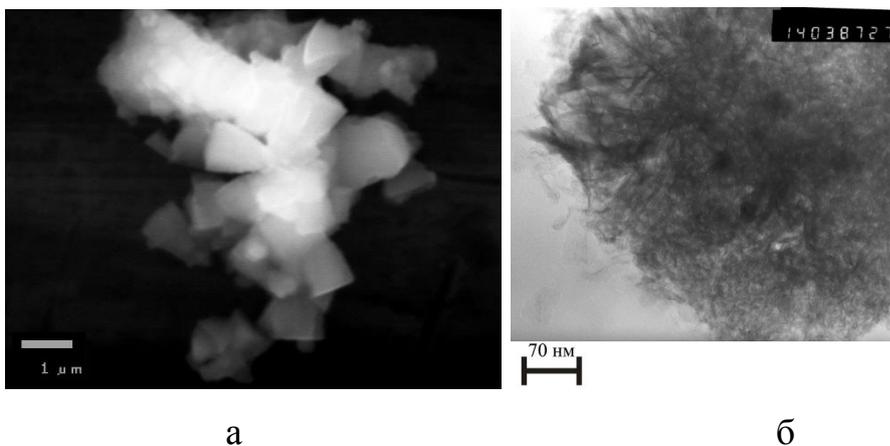


Рисунок 1.3 – Микрофотографии продуктов взаимодействия нанопорошка алюминия: а) с парами воды; б) с жидкой водой

В работе [12] было высказано предположение о том, что образование нановолокон  $\text{AlOOH}$  на поверхности частиц Al связано с наличием и дефектностью оксидных плёнок. Также методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что при окислении жидкой водой из одной пассивированной наночастицы Al растёт множество нановолокон  $\text{AlOOH}$ , что объяснено их формированием за счет окисления алюминия в дефектных местах

пассивирующей плёнки с образованием проницаемого для воды продукта – псевдобемита. Псевдобемит, полученный таким способом, имеет толщину 5–8 нм и соотношение длины к толщине 50–100, площадь удельной поверхности составляет 350–370 м<sup>2</sup>/г.

Анализ способов синтеза оксигидроксида алюминия с фазовым составом бемита показал, что для получения волокнистой структуры можно использовать в качестве прекурсора амальгамированную пластину компактного алюминия и нанопорошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводника в среде аргона. Наиболее перспективным исходным материалом для получения волокнистого AlOОН является нанопорошок алюминия, обладающий высокой химической активностью, благодаря которой можно получать волокна псевдобемита в нанометровом диапазоне с высокой развитой удельной поверхностью. Электровзрывной метод получения порошков алюминия позволяет изменять свойства оксидно-гидроксидных пленок на поверхности порошков, что, согласно работе [12], способствует формированию нановолокон в процессе взаимодействия нанопорошка алюминия с водой.

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 с нановолокнистой структурой**

На сегодняшний день накопилось большое количество экспериментального материала по изучению свойств оксигидроксида алюминия [1–4, 9–11, 14–16, 21–27, 45–53].

Оксигидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами и взаимодействует как с кислотами, так и с основаниями. Его реакция взаимодействия с щелочами лежит в основе волюмометрического метода определения активного алюминия. В воде оксигидроксид алюминия растворяется незначительно ( $PP = 3,7 \cdot 10^{-15}$ ).

Большой интерес представляют морфологические свойства этого материала. Практически все способы получения оксигидроксида алюминия позволяют получить волокнистую структуру (рисунок 1.4) с диаметром волокон в нанометровом диапазоне [9–11, 14–16, 21–27, 45–48].

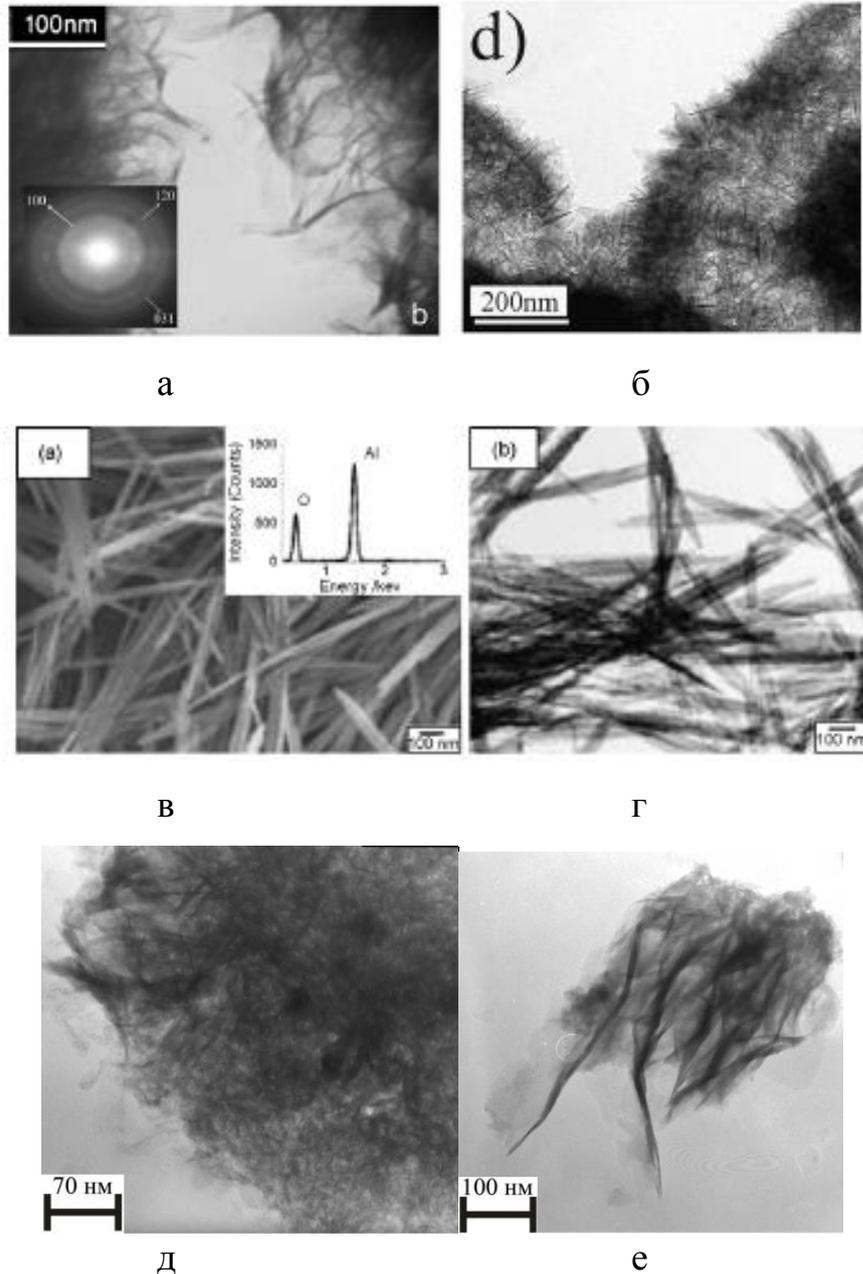


Рисунок 1.4 – Микрофотографии нановолокон оксигидроксида алюминия, полученных различными способами: а – гидротермальным методом с предварительной механической активацией компактного алюминия [9]; б – гидротермальным методом в растворах спиртов [16]; в, г – методом осаждения [21]; д, е – по реакции взаимодействия ЭВП нанопорошка алюминия с водой [46]

Морфология частиц оксигидроксида алюминия характеризуется как хаотически расположенные нитевидные волокна или как пачки нановолокон оксидно-гидроксидных фаз алюминия. В работах [9, 12, 21] показано, что продукты гидролиза ЭВП алюминия имеют высокую удельную поверхность в диапазоне 100–500 м<sup>2</sup>/г, имея при этом диаметр от 2 до 10 нм, а длину до 1 мкм.

Структура оксигидроксида алюминия характеризуется таким понятием, как пористость, которая представлена в основном мезопорами [12]. Фазовый состав продуктов гидролиза нанопорошка алюминия главным образом определяется температурой и продолжительностью синтеза. Первым образуется аморфный оксигидроксид, переходящий, в зависимости от условий, в псевдобемит, бемит или байерит. По данным рентгенофазового анализа, приведенным в работе [12], продукты гидролиза нанопорошка алюминия, полученного методом ЭВП при температуре синтеза 60 °С, состоят из слабо окристаллизованного псевдобемита (AlOOH) с примесями гиббсита (Al(OH)<sub>3</sub>) и гамма-оксида алюминия (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Псевдобемит, как и бемит, имеет хорошо выраженную слоистую структуру, состоящую из пакетов, связанных между собой водородными связями [51]. Так, структуру бемита можно представить следующей схемой (рисунок 1.5).

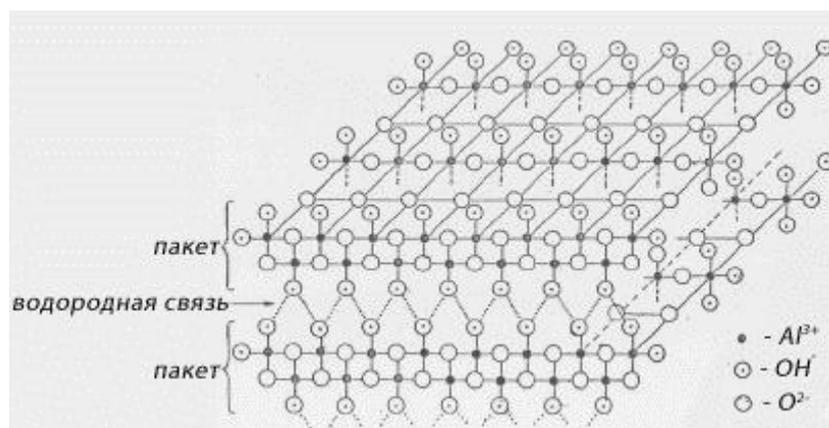


Рисунок 1.5 – Структурная схема бемита

Катионы алюминия в данной структуре занимают октаэдрические позиции [51]. Структура содержит два слоя катионной подрешётки, у которых заполнены все октаэдрические катионные вакансии. В состав алюмоокислородных октаэдров,

кроме катионов  $Al^{3+}$  и анионов  $OH^-$ , входят анионы  $O^{2-}$ . Краевой кислород способен к компенсации избыточного отрицательного заряда за счет присоединения любых катионов, с наибольшей вероятностью – протонов. В результате этого краевые октаэдры бемита могут быть скомпенсированы не только координационно, но и электростатически [51].

В свою очередь, структура псевдобемита имеет отличия в строении катионной подрешётки из-за наличия дополнительных молекул воды, что сильно выражено в дифрактограмме псевдобемита (рисунок 1.6) [12, 16, 42].

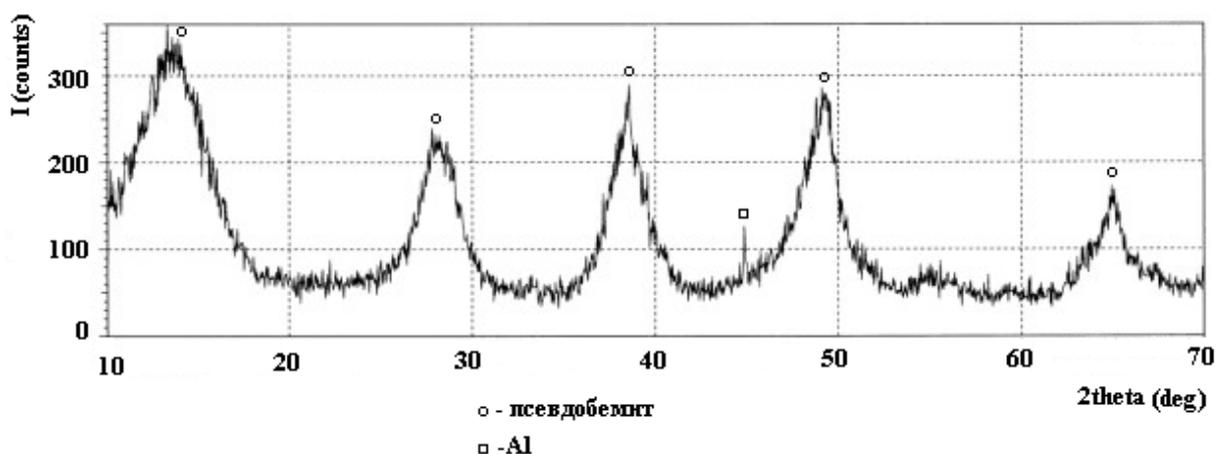


Рисунок 1.6 – Дифрактограмма оксигидроксида алюминия [42]

Фазовый состав этого материала характеризуется сильным уширением пиков. В работе [50] автором подробно изучены рентгенограммы псевдобемита и его особенности строения. Установлены кристаллографические позиции, которые могут занимать дополнительные атомы кислорода. Показано, что молекулы воды или  $OH^-$ -группы не могут располагаться в межслоевом пространстве, не нарушая его регулярной структуры. Эти молекулы могут располагаться как в межслоевом пространстве, так и на поверхности дисперсных частиц [50].

Известно, что оксигидроксид алюминия служит в качестве исходного продукта для получения других форм оксидов алюминия при прокаливании от 200 до 1200 °С. В работе [53] изучены изменения в текстуре и фазовом составе оксигидроксида алюминия при термообработке в широком температурном

диапазоне – от 200 до 1200 °С. По данным рентгенофазового анализа, представленным на рисунок 1.7, была установлена следующая цепочка фазовых превращений нановолоконистого оксигидроксида алюминия:

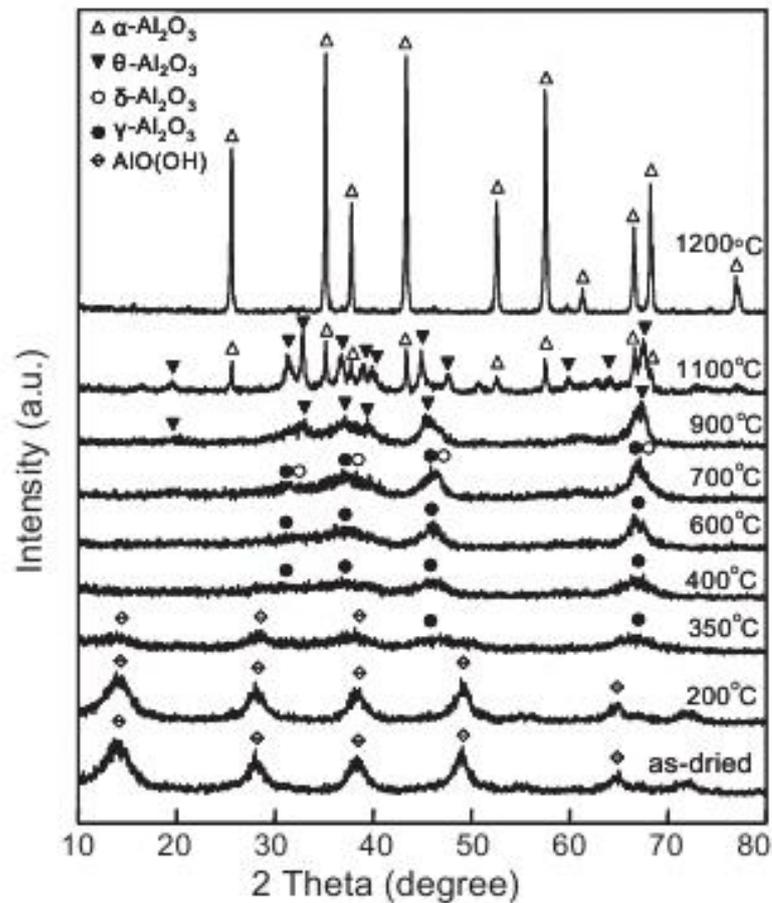


Рисунок 1.7 – Рентгенограммы образцов оксигидроксида алюминия, обработанных при различной температуре [53]

Изменения в фазовом составе, безусловно, влияют и на текстуру нановолокна. Из рисунка 1.8 видно, что волокнистая структура преимущественно сохраняется до 900 °С.

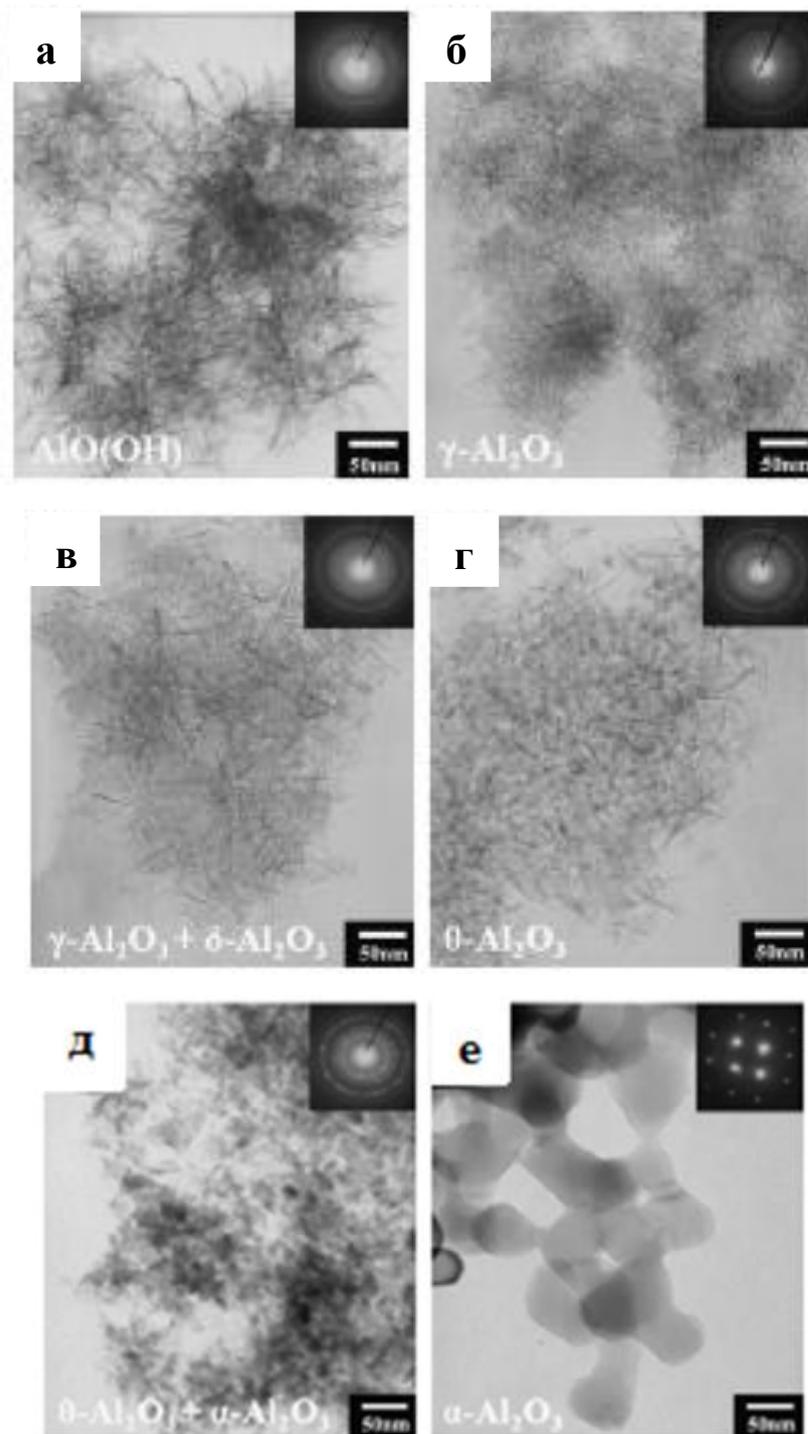


Рисунок 1.8 – Микрофотографии образцов, обработанных при различной температуре: а – без нагревания, б – при 400 °С, в – при 700 °С, г – при 900 °С, д – при 1100 °С, е – 1200 °С [53]

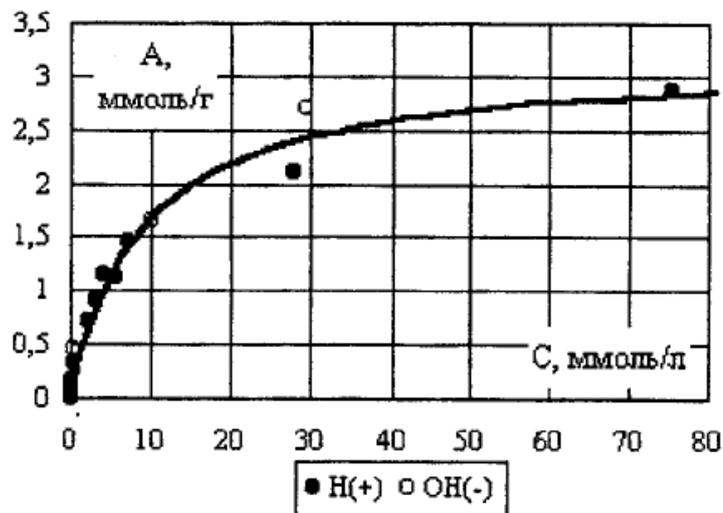
В правом верхнем углу микрофотографий представлены электронограммы, характеризующие степень аморфности материала. Из микрофотографий и электронограмм видно, что при температуре 1200 °С происходит кристаллизация

материала. При прогреве наблюдается снижение удельной поверхности с 350 до 150 м<sup>2</sup>/г.

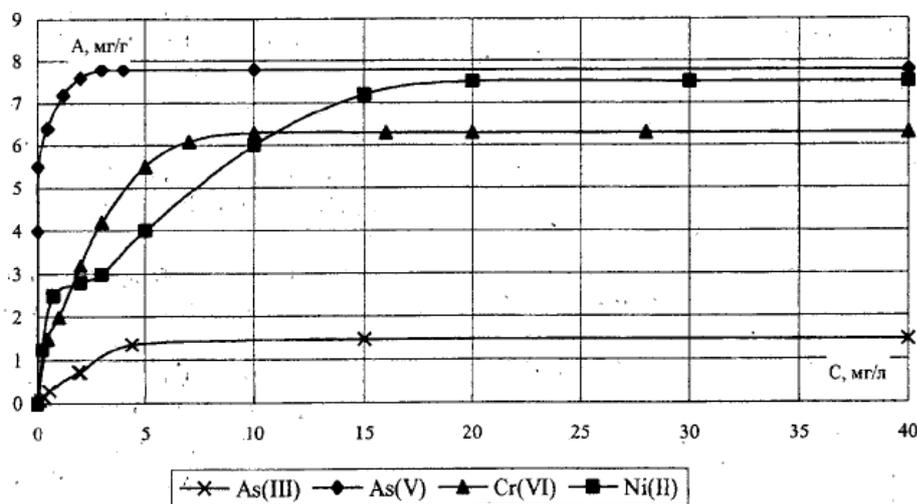
В работе [1] рассмотрены сорбционные свойства оксигидроксида алюминия, найдены сорбционные ёмкости для ионов Н<sup>+</sup>, НО<sup>-</sup>, которые составили 3,18 ммоль/г для обоих типов ионов (рисунок 1.9, а), определена изоионная точка при рН раствора 7,7. Авторы предлагают две модели строения поверхности оксигидроксида алюминия в водном растворе. Так как изоионная точка определена при рН, равном 7,7, то при рН ниже этого значения диссоциация структурной единицы (AlO(OH)) может протекать по основному типу, а при более высоких рН – по кислотному:



Авторами была исследована зависимость адсорбции от величины рН среды и определены максимальные значения величины адсорбции для As<sup>3+</sup>, As<sup>5+</sup>, Cr<sup>6+</sup> и Ni<sup>2+</sup> (рисунок 1.9, б), которые составили 0,02; 0,11; 0,11 и 0,127 ммоль/г соответственно.



а



б

Рисунок 1.9 – Изотермы Ленгмюра : а – обмен гидроксид-ионов; б – адсорбция ионов  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Cr^{6+}$  и  $Ni^{2+}$  на волокнистом оксигидроксида алюминия

В работе [3] методом динамического светорассеяния по электрофоретической подвижности частиц было установлено, что поверхность частиц оксигидроксида алюминия в воде имеет положительный заряд и составляет +39,4 мВ. Полученная электрокинетическая характеристика позволила использовать оксигидроксид алюминия в качестве сорбента по отношению к бактериям и вирусам, обладающим в водной среде отрицательным зарядом. Авторами работ [2–4, 42] показано, что сорбционная ёмкость по бактериофагу

MS2 составляет  $10^8$  БОЕ/см<sup>2</sup> и определяется величиной дзета-потенциала нановолокон.

### **1.3 Области применения оксигидроксида алюминия с нановолокнистой структурой**

Гидроксиды и оксиды алюминия, благодаря их практическому использованию [1–4, 25, 26, 41–44, 47, 48, 53–58], привлекают к себе внимание большого числа исследователей. Например, они нашли применение в разработке специальных керамических и композитных конструкционных материалов с особыми прочностными свойствами [54]; в улучшении механических свойств пластиков путем добавления 1–5 % нановолокон бемита [54].

В работе [55] описывается способ получения высоконаполненных плит на основе полиметилметакрилата. В качестве зернистого наполнителя авторами предложено использовать гидроксид алюминия. Способ позволяет получить высоконаполненные формованные плиты, которые не имеют прогибов.

В работе [57] показана возможность модификации эпоксидных клеев с использованием нановолокон. Так как волокна керамических материалов являются хорошей альтернативой углероду и стеклу, благодаря своим высоким прочностным характеристикам, то следует ожидать, что нановолокна  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные из электровзрывных нанопорошков, будут являться эффективным присадочным материалом для упрочнения полимеров. В работе представлены результаты исследований механических характеристик пленочных эпоксидных клеев с добавлением нановолокна. Испытания проводились при склеивании двух алюминиевых пластин. Клей помещался между пластинами, которые зажимались при давлении 310 кПа. Отверждение клея происходило в печи при температуре 177 °С в течение 2 часов. Результаты исследований сопротивления сдвигу показывают, что при добавлении в клей 5 % нановолокон испытываемый образец ведет себя идентично контрольному образцу. При увеличении массы нановолокон до 10 % сопротивление сдвигу возросло приблизительно на 12 %.

Благодаря высоким сорбционным свойствам и развитой удельной поверхности оксигидроксид алюминия нашел применение в химической и нефтехимической промышленности. В работе [56] показано, что оксигидроксид алюминия входит в состав композиционной присадки для создания приработочного масла для обработки двигателей внутреннего сгорания. Использование оксигидроксида, по мнению авторов, снижает себестоимость конечного товара, при этом улучшая смазывающие свойства и обеспечивая притирку всех подвижных сопряжений автотракторного дизеля и других двигателей внутреннего сгорания. На основе волокнистых оксидов и оксигидроксилов получают носители для катализатора [58, 59], используют их в качестве эффективных сорбентов для извлечения металлов [12, 42] и органических соединений [5] из сточных вод.

Высокая площадь удельной поверхности оксигидроксида алюминия, морфология и наличие положительного электрокинетического потенциала позволяют использовать этот материал и для решения экологических задач [42]. На его основе созданы сорбенты для очистки сточных вод предприятий от загрязнений тяжелыми металлами [12, 42], нефтепродуктами, органическими веществами и бактериями [6, 49] для водоподготовки и водоочистки. На основе нановолокон созданы биоактивные фильтры. По данным работы [60], американские фирмы Argonide и NanoCeram наладили выпуск нановолокон диаметром 2 нм и длиной 10–100 нм из минерала бемита ( $\text{AlOOH}$ ). Благодаря большому количеству гидроксильных групп, эти волокна, объединенные в более крупные агрегаты, активно сорбируют отрицательно заряженные бактерии, вирусы, различного рода неорганические и органические фрагменты и обеспечивают тем самым эффективную очистку воды, а также стерилизацию медицинских сывороток и биологических сред.

Для очистки газовых выбросов разработаны мембраны из наноструктурированных пористых материалов на основе оксид-гидроксида алюминия или оксида железа с размером наночастиц 10–500 нм. При

прохождении воздуха через мембрану происходит каталитическое окисление органических примесей, обезвреживание бактерий, вирусов и пестицидов.

В работах [1–4, 42, 43, 54] показана возможность эффективного применения оксигидроксида алюминия для очистки вод от вирусов. В работе [2] показана особая роль дзета-потенциала оксигидроксида алюминия в процессах сорбции вирусов и бактерий в водной среде. На рисунке 1.10 показано изменение величины и знака дзета-потенциала от количества адсорбированных бактерий на его поверхности.

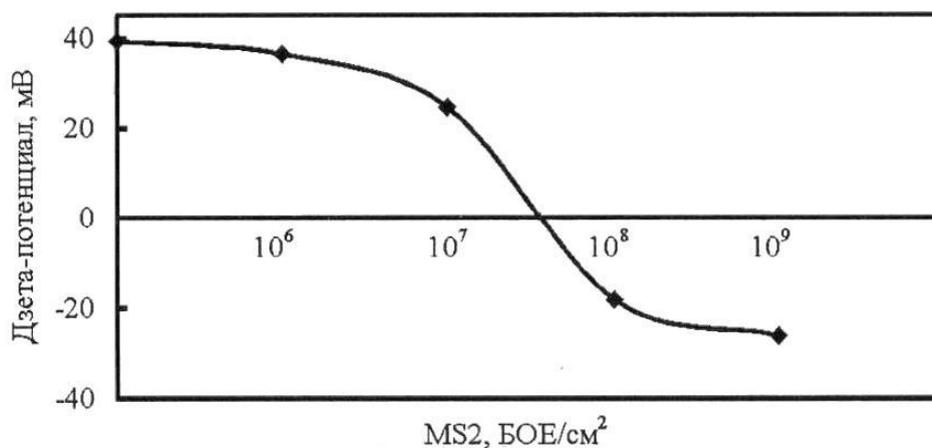


Рисунок 1.10 – Зависимость дзета-потенциала нановолокон оксигидроксида алюминия от количества адсорбированного бактериофага MS2 на их поверхности

Автор подчеркивает, что бактериофаг проникает в фильтрат, после того как дзета-потенциал нановолокон оксигидроксида алюминия достигает нуля, однако процесс адсорбции вирусов продолжается и при отрицательных значениях дзета-потенциала, что связано, по мнению автора, со сложным механизмом адсорбции вирусов.

Томской фирмой «Аквазон» разработан и организован выпуск фильтрующего материала AquaVallis на основе нановолокон оксигидроксида алюминия для микробиологической очистки воды. Данный материал эффективно разрушает и способствует коагуляции коллоидных соединений (микроэмульсии нефтепродуктов, органических веществ, коллоидного железа), адсорбирует органические и неорганические вещества, в том числе и тяжелые металлы. При

этом наблюдаются высокие скорости адсорбции. Данные фильтры состоят из полимерной матрицы и нановолокон оксидно-гидроксидных фаз алюминия. Такие фильтры, совмещая процессы адсорбции и фильтрации, позволяют удалять загрязнения с размерами от десятков нанометров и выше. Пористые электроположительные фильтры способны адсорбировать вирусы и эндотоксины, размер которых во много раз меньше среднего размера пор фильтра, обеспечивая при этом высокие скорости потока воды. Кроме удаления загрязнений, электроположительные фильтрующие материалы применяются для сбора микроорганизмов и других микрочастиц из воды и их анализа.

Принцип работы основан на том, что при движении воды через фильтр на границе нановолокон и водной среды формируется избыточный положительный заряд, благодаря которому вирусы и бактерии (имеющие в воде отрицательный заряд) сорбируются на поверхности нановолокон. 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 99,99–100 %. На рисунке 1.11 приведены фотографии данного материала.

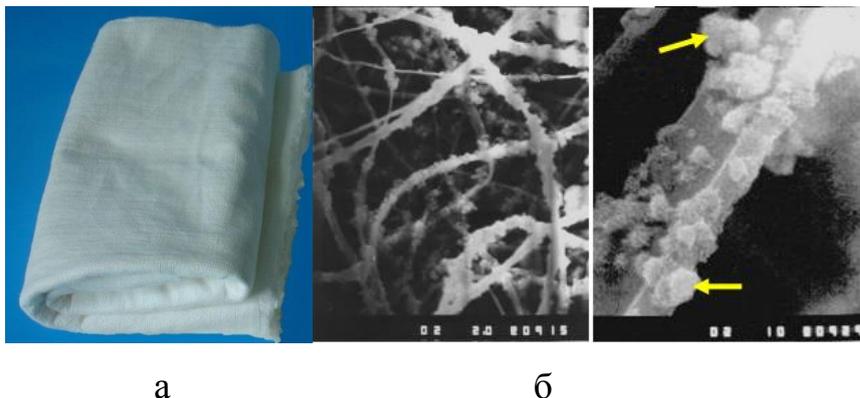


Рисунок 1.11 – Внешний вид фильтровального материала AquaVallis (а) и изображение его структуры (б)

В работе [47] описан метод модифицирования полимерных мембран фирмы Millipore (США) нановолокнами оксигидроксида алюминия, полученными гидролизом электровзрывного нанопорошка алюминия. Метод модифицирования заключался в совмещении процесса модифицирования и синтеза нановолокон оксигидроксида алюминия в порах мембраны. На рисунке 1.12 показан поперечный срез исходной мембраны (а) фирмы Millipore и мембраны после модифицирования (б).

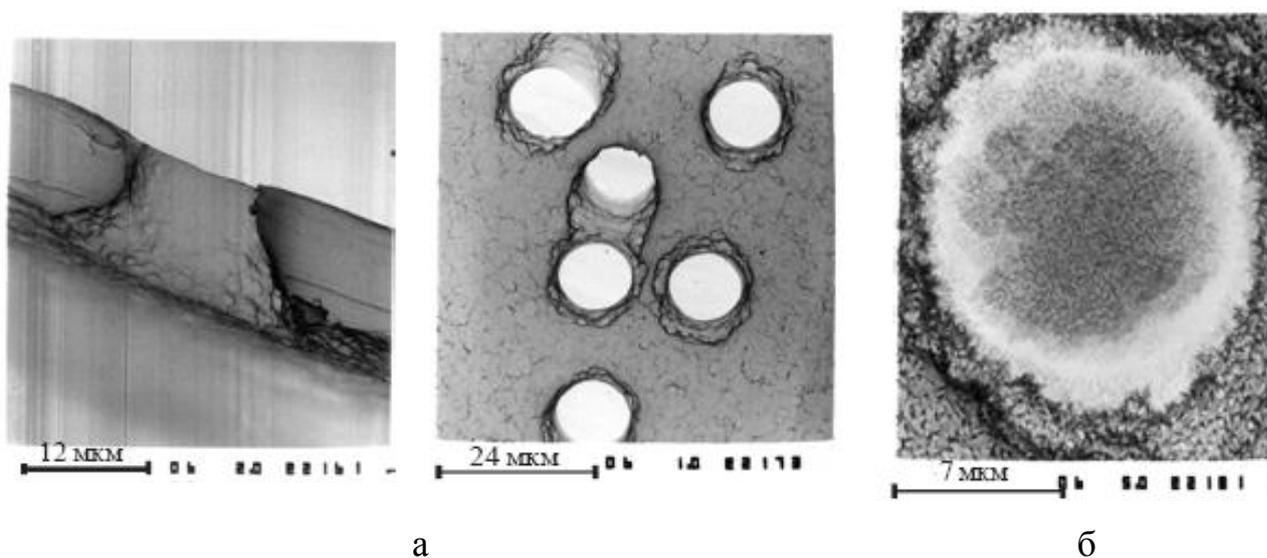


Рисунок 1.12 – Микрофотографии исходной (а) и модифицированной (б) мембраны

Из рисунка видно, что нановолокна оксигидроксида алюминия заполняют поры мембраны до образования сплошной сетки. В работе также отмечается применение метода многократного модифицирования, позволяющего достичь полного заполнения пор, не увеличивая при этом гидродинамического сопротивления. Кроме того проведена оценка степени закрепления нановолокон в порах мембраны и изменения производительности мембраны от кратности модифицирования. Полученные результаты показали, что происходит незначительное вымывание оксигидроксида алюминия из пор мембран (не более 5 % в цикле) и производительность модифицированных мембран по сравнению с исходными мембранами уменьшается примерно на 14 %. Исследование

селективности модифицированных мембран проводили на модельных растворах диклофенака, эриохрома черного Т и водного раствора, содержащего частицы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Сорбционная емкость модифицированных мембран

Сорбционная емкость мембраны	Модельный раствор		
	Диклофенак	Эриохром черный Т	Раствор, содержащий частицы $\text{Fe}(\text{OH})_3$
немодифицированная мембрана, мг/г	58	63	250
модифицированная, мг/г	85	97	355

Как видно из таблицы, модифицированные мембраны обладают достаточно высокой селективностью по отношению к примесям, образующим истинные растворы (по адсорбционному механизму) и к нанометровым и микронным частицам (по механизму механического разделения).

Обзор научно-аналитической литературы показал, что нановолокна оксигидроксида алюминия относятся к группе наноматериалов и их размеры варьируют от единиц нанометров (диаметр волокон) до сотен нанометров (длина волокон). Благодаря своим свойствам, а именно структуре, высокой удельной поверхности, нановолокнистый  $\text{AlOOH}$  является одним из самых популярных объектов научных исследований. Нановолокна исследуются как перспективный материал для коммерческих разработок. На сегодняшний день нановолокна уже применяются в таких сферах, как фильтрация жидкостей, производство медицинских материалов и одежды с повышенными эксплуатационными характеристиками. Коммерческий успех нановолокнистого  $\text{AlOOH}$  во многом зависит от поиска новых областей его применения и расширения использования в сфере бизнеса.

Раскрыть новые возможности нановолокон  $\text{AlOOH}$  можно путем модифицирования различными методами, которые позволят получить новые материалы с различными функциональными свойствами.

В следующем разделе сделан анализ существующих методов модифицирования наноматериалов.

#### 1.4 Методы модифицирования наноматериалов

*Модифицирование* – метод изменения поверхностных или объемных свойств материалов путем их обработки различными веществами – модификаторами. 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 позволяет преобразовать поверхностный и приповерхностный слой материала. Анализируя научно-техническую литературу [61–65], следует выделить наиболее известные способы модифицирования:

- плазмохимическая обработка;
- облучение и фотохимическая обработка;
- химическая обработка;
- реакция прививок на поверхность.

Объемная модификация предполагает изменение свойств материала во всем его объеме.

Для модифицирования наноматериалов, обладающих высокой удельной поверхностью, наиболее реализуемым является поверхностное модифицирование. Так, в работе [61] описан способ поверхностного модифицирования нановолокнистого  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  органическими модификаторами – 3-хлор-пропил-триэтоксисиланом и октил-триэтоксисиланом. Оксид алюминия в данной работе был получен гидротермальным методом. Целью модифицирования являлось создание новых адсорбционных центров для дальнейшего использования модифицированного материала в качестве сорбента для очистки

воды от гербицидов. Для поверхностного модифицирования используют готовый продукт с высокой удельной поверхностью. В работе приведена последовательность модифицирования, состоящая из предварительной обработки нановолокнистого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  0,2 М раствором соляной кислоты с последующей обработкой сухим толуолом и 3-хлор-пропил-триэтоксисиланом или октил-триэтоксисиланом, кипячения при 120 °С в течение 48 ч. Модифицированный продукт отфильтровывают, промывают этанолом для удаления остатков модификаторов и сушат при 110 °С в течение 10 ч при небольшом остаточном давлении. На рисунок 1.13 представлены изотермы адсорбции гербицидов (алахлор и имазихин) поверхностью модифицированных нановолокон с различной концентрацией модификатора. Для сравнения приведены изотермы адсорбции исходных, немодифицированных, нановолокон.

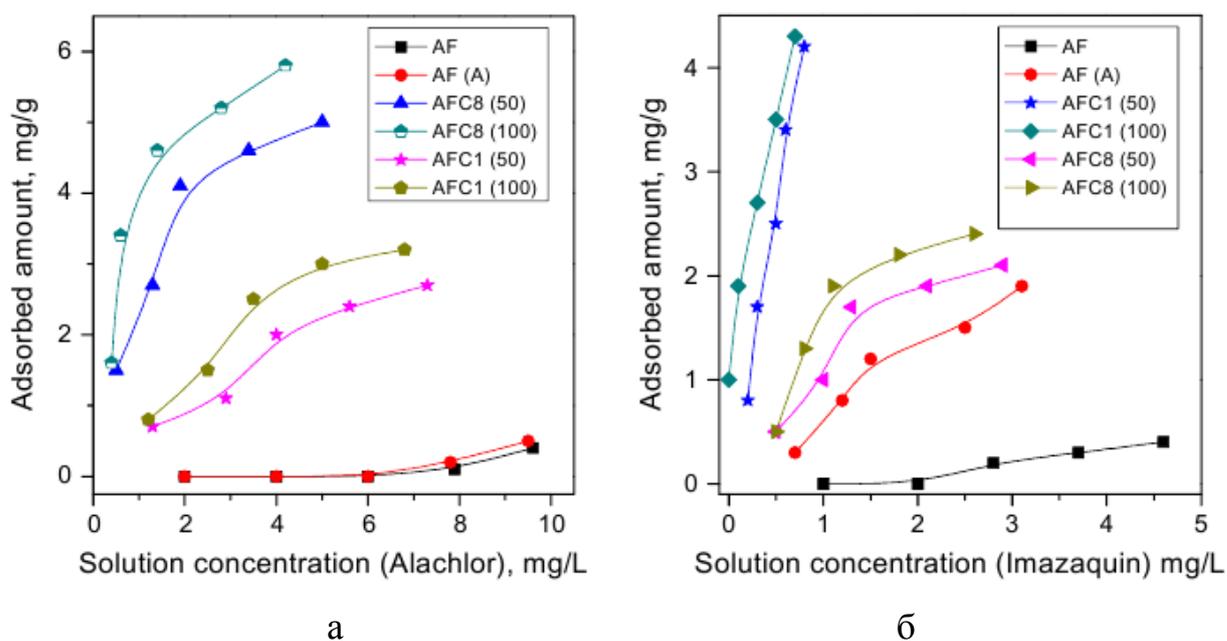


Рисунок 1.13 – Изотермы адсорбции алахлора (а) и имазихина (б) исходными и модифицированными нановолокнами оксида алюминия

Как видно из графиков, модифицированные образцы обладают большей сорбционной емкостью в отличие от исходных нановолокон.

В работах [62, 63] представлены методы поверхностного модифицирования. Процесс осуществляют более простым методом – путем пропитки

модифицирующего материала раствором модификатора. В работе [62] описывается метод модифицирования оксигидроксида алюминия путем его пропитки коллоидным раствором серебра в течение от 0,5 до 1500 мин. Об адсорбции коллоидного серебра судили по снижению его концентрации в растворе в максимуме интенсивности полосы поглощения  $\lambda = 390\text{--}400$  нм в спектре. Модифицирование оксигидроксида алюминия проводили с целью устранения биообрастания сорбционного и фильтрационного материала за счет размножения адсорбированных материалом микроорганизмов. На рисунке 1.14 представлены микрофотографии модифицированных образцов.

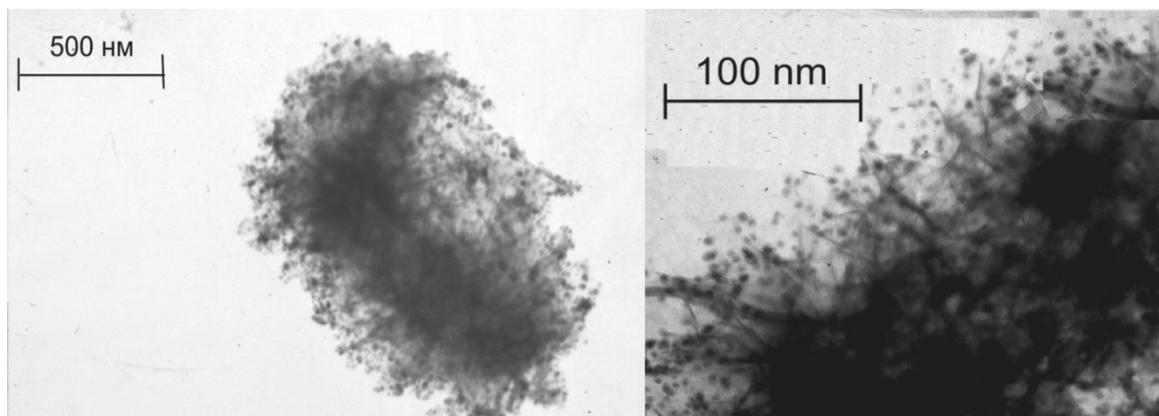


Рисунок 1.14 – Микрофотографии наноструктурного оксигидроксида алюминия с адсорбированными частицами коллоидного серебра

Исследование образцов в статических условиях показало, что через 24 часа экспозиции не наблюдается рост количества микроорганизмов на образцах материала. Исследования немодифицированных образцов показали, что уже через 72 часа эксперимента в фильтрате обнаруживаются бактерии *E. coli*, независимо от нагрузки, что свидетельствует о микробиологическом обрастании сорбирующего материала. Признаков биологического обрастания модифицированного материала не наблюдалось в течение 60 суток. При этом эффективность улавливания микроорганизмов составляла 100 %, а сорбционная емкость –  $10^5$  КОЕ/см<sup>2</sup>.

В работе [63] показан метод модифицирования оксида алюминия оксидом кремния путем пропитки раствором тетраэтилортосиликата в этиловом спирте.

После пропитки образец сушат при 110 °С в течение 12 ч и прокаливают в муфельной печи при от 500 до 1200 °С в течение 4 ч. В работе изучено влияние модифицирования оксида алюминия на стабильность высокодисперсных  $\gamma$ - и  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при термальной обработке в широком диапазоне температур 500–1500°С. Было показано, что модифицированные образцы, содержащие 20 мас. % оксида кремния, при прокаливании до 1200 °С содержат только  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Авторы связывают данный эффект с тем, что группы Si-OH являются более термостойкими, чем группы Al-OH, что и стабилизирует микроструктуры  $\gamma$ - и  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до более высоких температур.

Как видно из вышеуказанных работ, поверхностное модифицирование, в большинстве случаев, – сложный и дорогой метод. При этом изменяется только поверхность материала. Это говорит о том, что новыми функциональными свойствами будет обладать лишь поверхность.

В работах [64, 65] описаны методы объемного модифицирования наноматериалов путем синтеза основного материала и осаждения модификатора. Результатом такого модифицирования являлся многокомпонентный материал, обладающий новыми функциональными и физико-химическими свойствами. Например, в [64] с помощью объемного модифицирования ионами Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Cr<sup>3+</sup> нанокристаллов цинка получают «разбавленные» магнитные проводники. Методика модифицирования состоит из приготовления раствора этиленгликоля с растворенным в нем ацетатом цинка и модификатором. Синтез проводят в реакторе при 280 °С в течение 40 мин при постоянном давлении в 2 МПа.

В работе [65] представлен метод модифицирования бемита галлием. Метод заключается во введении галлия в виде нитрата в процессе синтеза бемита путем гидротермального осаждения из соли нитрата алюминия. Синтез проводят при 80 °С. Сушка готового продукта происходит при 100 °С. Полученный модифицированный образец обладает обеззараживающими свойствами, а модификатор приводит к существенным изменениям в структуре исходного бемита, меняя не только фазовый состав, но и физические свойства материала.

Обзор научной литературы показал, что объемное модифицирование по сравнению с поверхностным имеет ряд достоинств, а именно: надежность модифицирования (способность надежного закрепления модификатора), возможность модифицирования практически любых нанообъектов, широкий выбор модификаторов (так как практически все металлы имеют растворимые соли) и простота исполнения. Таким образом, данный метод модифицирования является перспективным.

С целью расширения функциональных свойств и областей применения оксигидроксида алюминия необходимо увеличить номенклатуру модификаторов. При этом для исследователей открываются новые возможности сочетания положительных качеств оксигидроксида алюминия и модификатора.

Одним из наиболее перспективных модификаторов оксигидроксида алюминия является марганец, это обусловлено следующими причинами:

- соединения марганца (оксиды, фториды, арсениды, хлориды, фосфиды) широко применяются как катализаторы [66] в неорганических реакциях окисления и в реакциях органического синтеза (полимеризации, гидрирования, восстановления, разложения органических соединений, окисления) [67, 68];
- существует устойчивая соль марганца – сульфат марганца (II), которая хорошо растворяется в воде, при этом может храниться в растворенном состоянии до 6 месяцев без изменения свойств;
- соединения марганца (II) не являются токсичными и взрывоопасными;
- в литературе отсутствуют сведения о возможном модифицировании волокнистого оксигидроксида алюминия ионами марганца (II).

## 1.5 Постановка задач исследования

Анализ литературных данных показал, что существует много способов получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия. Каждый способ позволяет получать продукты взаимодействия алюминия с водой, обладающие различными свойствами. В широком диапазоне изменяются удельная поверхность, структурные характеристики, сорбционная способность. Получаемый нановолокнистый оксигидроксид алюминия за счет высокой удельной поверхности и положительного электрокинетического заряда обладает сорбционными свойствами и селективен по отношению к растворенным в водной среде органическим соединениям. В настоящее время проводятся исследования по использованию этого материала в качестве: добавки для улучшения прочностных свойств материалов; в химической промышленности; в качестве носителя катализаторов; в электронике; в медицине. Вместе с тем поиск новых возможностей применения этого материала следует считать перспективной задачей, и одним из способов ее решения является разработка процесса модифицирования. В связи с этим можно сформулировать цель работы, которая заключается в разработке технологии получения модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия и получение материалов с каталитическими свойствами на его основе.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния концентрации ионов марганца (II) на процесс формирования и модифицирования нановолокнистого оксигидроксида алюминия.
2. Расчет термодинамических параметров и определение кинетических закономерностей синтеза модифицированного ионами марганца (II) оксигидроксида алюминия.
3. Исследование фазового состава, дисперсности, морфологии, полученных образцов и их термообработка.

4. Исследование каталитических свойств модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия в процессе очистки воды от железа (II), в реакции разложения пероксида водорода и в процессе окисления метана.

5. Разработка аппаратурно-технологической схемы получения модифицированного оксигидроксида алюминия.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Характеристика исходных материалов

#### 2.1.1 Электровзрывной нанопорошок алюминия

В качестве исходного материала для получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия и его модифицирования в работе использовали металлический нанопорошок алюминия. Порошок получали методом электрического взрыва проводника в среде аргона. В п. 1.1. приведено подробное описание технологии получения наноразмерного порошка алюминия. Нанопорошок алюминия представляет собой сферические частицы, показанные на рисунке 2.1.

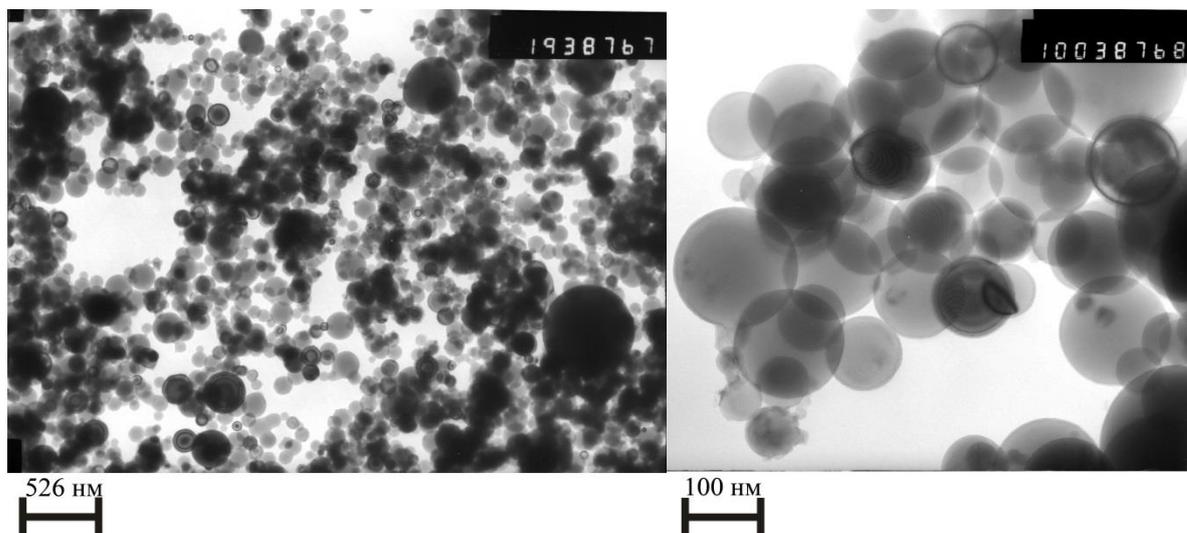


Рисунок 2.1 – Микрофотографии электровзрывного нанопорошка алюминия

Содержание активного алюминия в нанопорошке не превышает 73,5 мас. %, что связано с технологией его получения, способом пассивации и сроком хранения нанопорошка алюминия. Фазовый состав порошка представляет собой преимущественно фазу металлического алюминия (более 93 %) и 7 % оксида алюминия, величина площади удельной поверхности – 7,28 м<sup>2</sup>/г.

## 2.1.2 Модификатор

В качестве модификатора использовали водорастворимую соль сульфата марганца (II) квалификации ч.д.а. Для получения нановолокон оксигидроксида алюминия готовили растворы соли сульфата марганца (II) в концентрационном диапазоне от 0 до 10,4 ммоль/л. В таблице 2.1 приведены значения концентраций ионов марганца (II) в растворе и соответствующее им обозначение образцов.

Таблица 2.1 – Концентрация ионов марганца (II) в растворе

Обозначение образцов, модифицированных ионами марганца (II)	Исходная концентрация ионов марганца (II) в растворе, мг/л
AlOOH-0	-
AlOOH-1Mn	1,0
AlOOH-2Mn	30,0
AlOOH-3Mn	60,0
AlOOH-4Mn	180,0
AlOOH-5Mn	570,0

Минимальное значение выбранного диапазона обусловлено анализом литературных данных [69], в котором рассматривалось влияние присутствия микродобавок различных металлов (медь, никель и серебро) на скорость окисления нанопорошка алюминия водой.

## 2.2 Методы и методики проведения исследований

### 2.2.1 Получение нановолокон оксигидроксида алюминия

Навеску нанопорошка алюминия массой  $0,075 \pm 0,005$  г помещали в дистиллированную воду объемом 200 мл. Полученную суспензию гомогенизировали в течение 5 мин с помощью ультразвуковой ванны мощностью 45 Вт/л и частотой 35 кГц. Затем суспензию помещали в термостат с постоянной температурой. Взаимодействие нанопорошка алюминия с водой происходило в

течение 8 часов при температуре  $60 \pm 0,5$  °С. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 105 °С до постоянной массы.

### **2.2.2 Модифицирование нановолокон оксигидроксида алюминия ионами марганца (II)**

В работе исследовали возможность совмещения процесса модифицирования нановолокон оксигидроксида алюминия ионами марганца (II) с процессом роста нановолокон в реакции термогидролиза. Навеску нанопорошка алюминия массой  $0,075 \pm 0,005$  г помещали в раствор соли модификатора с заданной концентрацией объемом 200 мл. Полученную суспензию обрабатывали аналогично случаю взаимодействия нанопорошка алюминия с дистиллированной водой. Процесс модифицирования протекал также в течение 8 часов при постоянной температуре. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 105 °С до постоянной массы.

### **2.2.3 Фотометрический метод определения марганца**

Для выполнения количественного химического анализа по определению концентрации ионов марганца (II) в растворе и состава модифицированных образцов использовали стандартные методики по определению марганца (II) [70]. Метод основан на окислении соединений марганца любой валентности до иона Mn (VII). Окисление происходит в кислой среде персульфатом аммония в присутствии серебра в качестве катализатора с образованием розового окрашивания, характерного для аниона  $MnO_4^-$ . Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации иона марганца (II) в растворе, измеряют при длине волны 530 нм и молярном коэффициенте светопоглощения равном 6200 л/моль·см. Диапазон измерения массовой концентрации марганца без разбавления пробы 0,01–2,00 мг/дм<sup>3</sup>. Фотометрическое измерение проводили на фотометре КФК-3-01 (Россия).

#### **2.2.4 Фотометрический метод определения железа общего и железа (II)**

Для выполнения количественного химического анализа по определению концентрации общего железа в растворе в экспериментах по оценке каталитической активности модифицированных образцов при окислении железа (II) в железо (III) использовали стандартные методики по определению железа общего [71, 72]. Методика определения железа (II) основана на взаимодействии ионов железа (II) с о-фенантролином в области pH от 3 до 9 с образованием красно-фиолетового комплекса. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации железа (II), измеряли при длине волны 540 нм и молярном коэффициенте светопоглощения, равном 34800 л/моль·см. Диапазон измерения массовой концентрации железа (II) без разбавления пробы 0,05–2,00 мг/дм<sup>3</sup>.

Методика определения железа общего основана на взаимодействии солей железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой с образованием окрашенных в желтый цвет комплексных соединений. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации общего железа, измеряли при длине волны 400 нм и молярном коэффициенте светопоглощения, равном 15900 л/моль·см. Диапазон измерения массовой концентрации общего железа без разбавления пробы 0,10–2,00 мг/дм<sup>3</sup>. Фотометрическое измерение проводили на фотометре КФК-3-01 (Россия).

#### **2.2.5 Методика определения содержания активного алюминия в электровзрывных нанопорошках**

Для определения содержания активного алюминия в электровзрывных нанопорошках был использован волюмометрический метод анализа [73]. На рисунке 2.2 изображена схема газометрической установки.

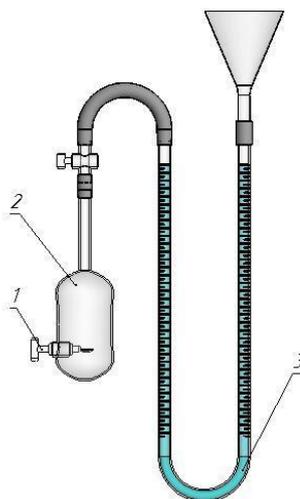
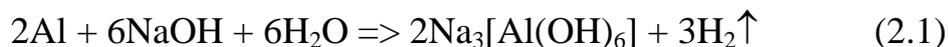


Рисунок 2.2 – Схема газометрической установки

Навеску образца массой  $0,0200 \pm 0,0002$  г помещали в стеклянную кювету (2) с 1М раствором NaOH, соединенную с градуированной бюреткой (3), заполненной водой. При взаимодействии активного алюминия с гидроксидом натрия выделялся газообразный водород, объем которого определяли по изменению уровня воды в бюретке (3). Время опыта определялось величиной снижения уровня водяного столба.

Массу выделившегося водорода вычисляли по уравнению Менделеева–Клапейрона, а затем, на основании мольных соотношений алюминия и водорода, найденных по уравнению реакции 2.1, рассчитывали массу активного алюминия в навеске:



По обобщенному уравнению 2.2 рассчитывали массовую долю активного алюминия, X, %:

$$X = \frac{18 \cdot P \cdot V \cdot M}{R \cdot T \cdot m_0} \cdot 100\% \quad (2.2)$$

где P – атмосферное давление, Па;

V – объем выделившегося водорода, м<sup>3</sup>;

T – температура окружающей среды, К;

R – универсальная газовая постоянная, R = 8,314 Па·м<sup>3</sup>/моль·К;

m<sub>0</sub> – масса нанопорошка алюминия, взятая для анализа, г;

$M$  – молярная масса алюминия, 27 моль/г.

### **2.2.6 Определение элементного состава модифицированных образцов**

Исследование элементного состава модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия проводили путем рентгеноспектрального микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7500FA с аналитической приставкой (система энергодисперсионного микроанализа, система текстурного анализа поликристаллических образцов) (JEOL, Япония). Образцы для сканирующей электронной микроскопии помещали на углеродную подложку, и с помощью вакуумного напылителя JEE-420 наносили слой платины толщиной 20 нм.

Исследуемый образец помещали в вакуумную камеру сканирующего электронного микроскопа и облучали сфокусированным направленным пучком электронов высокой энергии, который взаимодействовал с приповерхностным участком образца. Генерация рентгеновского излучения является результатом неупругого взаимодействия между электронами и образцом. Рентгеновское излучение является результатом двух процессов, а именно эмиссии характеристического излучения и эмиссии тормозного излучения.

Из анализа характеристического рентгеновского излучения определяли, какие элементы входят в состав исследуемых образцов и в каких количественных соотношениях они находятся.

### **2.2.7 Измерение pH водного раствора и окислительно-восстановительного потенциала**

Измерение кислотности среды в процессе реакции взаимодействия нанопорошка алюминия с водой и водным раствором соли  $MnSO_4$  проводили с помощью pH-метра «Эксперт-pH» с комбинированным хлорсеребряным электродом и термодатчиком. Регистрацию окислительно-восстановительного

потенциала в момент протекания реакции проводили с помощью этого же прибора с редокс-электродом и термодатчиком.

### **2.2.8 Определение фазового состава модифицированных образцов**

Фазовый состав модифицированных образцов изучали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S при использовании  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Диапазон углов сканирования  $2\theta$ : от 10 до 100 град. Скорость сканирования – 1 град/мин. По полученным дифрактограммам определяли качественный и количественный состав полученных образцов. Расшифровку полученных рентгенограмм проводили с использованием базы данных рентгеновской дифракции JCPDS. Методика позволила определить фазовый состав модифицированных образцов и наблюдать уширение линий, соответствующее наноразмерам частиц и областей когерентного рассеяния, что указывает на высокую дисперсность образцов.

### **2.2.9 Дифференциально-термический анализ модифицированных образцов**

Исследование фазовых переходов в исходных и модифицированных образцах оксигидроксида алюминия проводили методом синхронного термического анализа при совместном использовании термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в инертной среде аргона и среде сухого воздуха с применением термоанализатора SDT Q 600. Образцы нагревали до 1000 °С со скоростью 20 °С/мин. Изменение массы образцов регистрировали с точностью до 1 мкг, точность измерения температуры по ДТА составляла 0,001 °С.

### **2.2.10 Определение морфологии образцов методами электронной микроскопии**

Морфологические характеристики модифицированных образцов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа JEM-2100F (JEOL, Япония). Образцы для просвечивающей электронной микроскопии предварительно подготавливали путем помещения их в спирт, после чего получали однородную суспензию в ультразвуковом поле частотой 23 кГц и мощностью 400 Вт. Из полученной суспензии микропипеткой отбирали аликвоту и помещали на медную сетку для электронной микроскопии с предварительно нанесенной формваровой пленкой. Разрешающая способность микроскопа – 0,1 нм.

### **2.2.11 Измерение площади удельной поверхности модифицированных образцов**

Значение площади удельной поверхности прекурсора (нанопорошка алюминия) и модифицированных образцов определяли методом тепловой десорбции азота [74] с помощью прибора «Сорбтометр-М» (Россия). Измерения проводили пятиточечным методом при парциальных давлениях  $p/p_0$  – 0,1/0,25. Перед испытанием навеску образца термостатировали при 100 °С в течение 1 часа и остужали в токе газа-носителя. Затем через адсорбер с размещенным в нем исследуемым образцом пропускали стационарный поток азотной смеси с заданным составом. Погрешность определения площади удельной поверхности метода составляла не более 6 %.

### **2.2.12 ИК-спектроскопия модифицированных нановолокон**

Исследования химического состава поверхности получаемых материалов проводили с помощью метода инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии) диффузного отражения. Этот метод основан на регистрации и анализе инфракрасных спектров поглощения или неполного внутреннего отражения

вещества. ИК-спектроскопию модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия проводили с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 5700 в инфракрасной области спектра ( $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) с использованием приставки диффузного отражения в бромиде калия. Перед проведением анализа исследуемый образец предварительно смешивался с KBr и прессовался в таблетку. Расшифровку ИК-спектров образцов проводили с помощью электронной библиотеки и атласов, со спектрами эталонов [75–77].

### **2.2.13 Методика исследования каталитических свойств модифицированных нановолокон**

#### **2.2.13.1 Исследование каталитических свойств образцов в реакции окисления железа (II) до железа (III) и в реакции разложения пероксида водорода**

Окисление железа (II) до железа (III) проводили в водной среде на воздухе при постоянном перемешивании и при температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Модельный раствор состоял из 460 мл дистиллированной воды, 40 мл отстоянной водопроводной воды и 5,6 мг соли сульфата железа (II) ( $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ). Водородный показатель приготовленного модельного раствора находился в пределах 6,5–7,0. Выбранное соотношение дистиллированной и водопроводной воды обусловлено скоростью окисления железа (II) в железо (III) в дистиллированной воде. В раствор железа (II) помещали 150 мг модифицированного образца и при постоянном перемешивании в течение двух часов проводили процесс окисления. Через каждые 10 мин отбирали пробу для выполнения количественного химического анализа на содержание двухвалентного железа по методике, описанной в п. 2.2.4.

Эффективность разложения водного раствора пероксида водорода контролировали по объему выделяемого газа волюмометрическим способом. Для этого в 3%-й раствор пероксида водорода объемом 15 мл помещали модифицированные образцы массой  $0,0200 \pm 0,0005\text{ г}$  и контролировали объем выделяемого газа. По уравнению Менделеева–Клапейрона рассчитывали

количество молей выделяемого кислорода и степень разложения пероксида водорода.

### **2.2.13.2 Исследование каталитических свойств в реакции глубокого окисления метана**

Модифицированные нановолокна оксигидроксида алюминия были использованы в качестве прекурсоров для катализаторов глубокого окисления метана. Предварительно для активации образцов их прокачивали в атмосфере воздуха или в токе реакционной смеси при подъеме температуры со скоростью 10 °С/мин от 20 до 850 °С с выдержкой при 850 °С в течение 1 часа. Каталитические свойства образцов исследовали в проточном режиме с неподвижным слоем катализатора с использованием U-образного кварцевого реактора с внутренним диаметром  $4 \cdot 10^{-3}$  м. Объем катализатора составлял 0,4 см<sup>3</sup>. Схема установки представлена на рисунке 2.3. Установка позволяет измерять активность катализаторов в двух реакторах одновременно в диапазоне температур от 50 до 900 °С. Температура в печах регулируется и поддерживается регуляторами температур РПМ-4 (ООО «ИТМ», г. Томск) с точностью  $\pm 0,1$  °С. Температура в реакторе регистрировалась при помощи восьмиточечного АЦП (аналого-цифрового преобразователя) серии ADAM-4018 (Sensor to Computer Interface for Industrial & Lab. Automation, Тайвань); в качестве термодатчиков использовали изолированные хромель-алюмелевые термопары (ООО «Эталон», г. Омск).

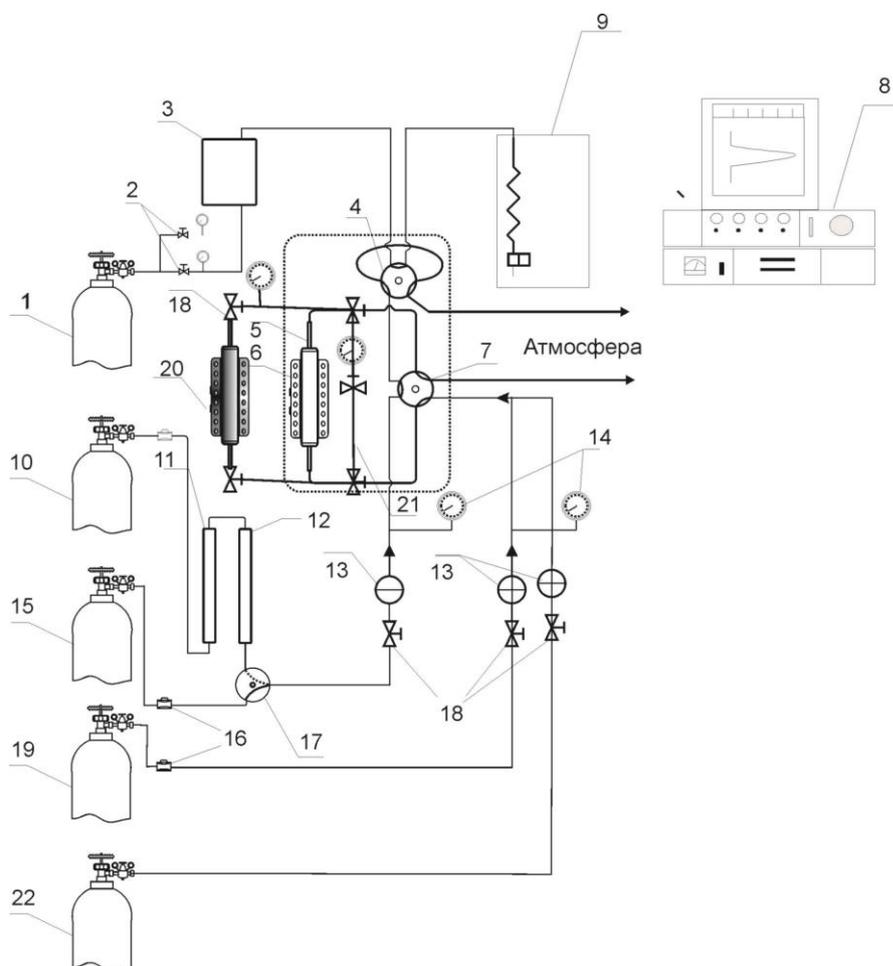


Рисунок 2.3 – Схема лабораторной двухреакторной установки для исследования каталитических свойств:

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

Из исследуемых образцов были изготовлены гранулы с фракцией от 0,315 до  $0,4 \cdot 10^{-3}$  м. Дозирование и смешение газов проводили с использованием

формирователя газовых потоков «ФГП Хроматэк-Кристалл». Реагенты: метан (99,9 об. %), воздух марки А (ТУ 6-21-5-82), азот (ГОСТ 9293–74), состав реакционной смеси ( $\text{CH}_4$  – 0,5 об. %,  $\text{O}_2$  – 12,7 об. %, остальное –  $\text{N}_2$ ). Время контакта реакционной смеси с катализатором составляло 0,17 с в температурном диапазоне от 300 до 800 °С. Анализ исходных газов и продуктов реакции осуществлялся с помощью хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.1» (Россия) с двумя детекторами ДТП и детектором ПИД [78].

Активность катализатора характеризовали скоростью окисления метана ( $W_{\text{CH}_4}$ ), рассчитанной по первому порядку реакции относительно метана [80] для реактора идеального вытеснения:

$$W_{\text{CH}_4} = \frac{C_{\text{CH}_4} \cdot U}{m \cdot S_{\text{уд}}} \cdot \ln \frac{1}{1-X} \quad \left[ \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{С}} \right], \quad (2.3)$$

где  $C_{\text{CH}_4}$  – относительная молярная концентрация метана моль/моль;  $U$  – молярный поток при н.у. (моль/с);  $m$  – навеска катализатора (г);  $S_{\text{уд}}$  – площадь удельной поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ );  $X$  – степень превращения метана.

Степень превращения рассчитывали по формуле 2.4:

$$X = \frac{C_{\text{CH}_4}^0 - C'_{\text{CH}_4}}{C_{\text{CH}_4}^0} \quad (2.4)$$

где  $C_{\text{CH}_4}^0$  – концентрация метана в исходной смеси; %,  $C'_{\text{CH}_4}$  – концентрация метана в смеси после протекания реакции, %.

Оценку влияния диффузионного торможения в порах катализатора проводили по II параметру Дамкелера [79]:

$$\Phi_s = r_p^2 \cdot \frac{W_{\text{CH}_4}^1}{D_{\text{эф}} \cdot c_s}, \quad (2.5)$$

где  $r_p^2$  – средний размер гранулы катализатора см;  $W_{\text{CH}_4}^1$  – скорость реакции по ключевому компоненту метану моль/см<sup>3</sup>;  $D_{\text{эф}}$  – эффективный коэффициент диффузии см<sup>2</sup>/с;  $c_s$  – концентрация метана моль/см<sup>3</sup>.

Для реакции первого порядка фактор эффективности использования поверхности катализатора  $\eta \geq 0,95$ , при  $\Phi_s \leq 1$  [79].

## 2.2.14 Хроматографическое определение состава газа

Газовая хроматография основана на разделении летучих термостабильных соединений. Подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу, имеющую большую поверхность. В качестве подвижной фазы можно использовать водород, гелий, азот, аргон и диоксид углерода. Наиболее часто используют азот, как более доступный и дешевый. Газ-носитель обеспечивает перенос разделяемых компонентов по хроматографической колонке и не взаимодействует ни с разделяемыми веществами, ни с неподвижной фазой.

Анализ газовых смесей осуществляли при помощи газового хроматографа «Кристалл-5000.1» с использованием хроматографических колонок (температура колонок 80 °С):

- 1) насадочной колонки длиной 4 м с сорбентом NaX для обнаружения и расчета концентраций: водорода, кислорода, азота, метана и монооксида углерода (газ-носитель аргон);
- 2) насадочной колонки длиной 1,5 м с сорбентом Carbosieve S-II для обнаружения и расчета концентрации диоксида углерода (газ-носитель гелий);
- 3) капиллярной колонки длиной 50 м HP-PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(KCl) для обнаружения и расчета концентраций углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили по методу абсолютной калибровки в программе «Хроматэк Аналитик» версии 2.5.

В таблице 2.2 приведен перечень физико-химических анализов, используемых при выполнении этой работы.

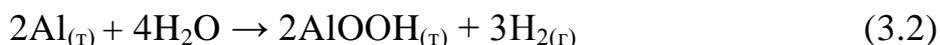
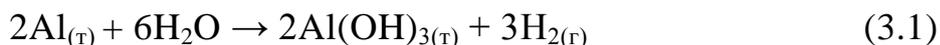
Таблица 2.2 – Перечень физико-химических анализов

Определяемый компонент	Наименование метода	Диапазон определений	Характеристика погрешности
Марганец (II)	Фотоколориметрический	0,01-0,05	30
		0,05-0,5	25
		0,5-2,0	18
		мг/л	%
Водородный показатель - рН	рН-метрия	1-14 ед рН	0,2 ед рН
Железо общее	Фотоколориметрический	0,05-0,5	24
		0,5-5,0	15
		5,0-10,0	10
		мг/л	%
Железо (II)	Фотоколориметрический	0,05 – 2,0 мг/л	25
ОВП	рН-метрия с редокс-электродом	-2000 ÷ +2000 мВ	1,0 мВ
Элементный состав	Сканирующая электронная микроскопия	-	-
Фазовый состав	Рентгенофазовый анализ	-	-
ДТА	Синхронный термический анализ, совмещенный с термогравиметрией и дифференциально-сканирующей кариметрией	-	-
Морфология поверхности образцов	Просвечивающая электронная микроскопия	-	-
Состав газовой смеси	Газовая хроматография	-	0,5–2%

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ МАРГАНЦА (II) НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

#### 3.1 Термодинамическое обоснование использования электровзрывного нанопорошка алюминия для получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия

Получение оксигидроксида алюминия окислением нанопорошка алюминия водой протекает при постоянной температуре, равной 60 °С. Процесс является экзотермическим [69] и протекает с выделением тепла. Получение оксигидроксида алюминия можно представить следующими реакциями:



В сложных химических процессах часто параллельно протекают несколько химических реакций, но только часть из них являются определяющими и называются линейно независимыми реакциями. Для определения числа линейно независимых реакций и нахождения ключевых компонентов в простых процессах достаточно проанализировать все возможные реакции и постепенно исключить зависимые превращения [80]. Таким образом, число независимых реакций будет равно числу веществ (Al, H<sub>2</sub>O, Al(OH)<sub>3</sub>, AlOOH, H<sub>2</sub>) в системе минус число разнородных атомов (Al, H, O), из которых образованы реагенты. Число линейно независимых реакций при синтезе оксигидроксида алюминия равно двум (5 – 3 = 2), что соответствует выбранным реакциям (3.1) и (3.2).

В основе расчета констант равновесия реакций лежит выражение для определения стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta G_T^0 = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \lg K_p \quad (3.3)$$

Изменение энтальпии и энтропии химических реакций находили по следующим уравнениям:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_{(\text{прод.})} \cdot \Delta H_{298(\text{прод.})}^0 - \sum n_{(\text{исх.})} \cdot \Delta H_{298(\text{исх.})}^0 \quad (3.4)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum n_{(\text{прод.})} \cdot \Delta S_{298(\text{прод.})}^0 - \sum n_{(\text{исх.})} \cdot \Delta S_{298(\text{исх.})}^0 \quad (3.5)$$

Ввиду того, что стандартный изобарно-изотермический потенциал учитывает изменение энтальпии и энтропии в стандартных условиях, можно записать выражение для расчета константы равновесия в следующем виде:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0}{2,303 \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{2,303 \cdot R} \quad (3.6)$$

Результаты расчетов значений энергии Гиббса и логарифмов констант равновесия для реакций 3.1 и 3.2 представлены в таблице 3.1. Выбранный интервал температур (333–373 К) связан с условиями протекания синтеза оксигидроксида алюминия.

Таблица 3.1 – Рассчитанные значения  $\lg K_p$  и  $\Delta G$  для реакций 3.1 и 3.2 при различных температурах

Температура, К	Реакция 3.1		Реакция 3.2	
	$\lg K_p$	$\Delta G$ , кДж/моль	$\lg K_p$	$\Delta G$ , кДж/моль
333	139,81	-891,4	139,63	-890,3
338	137,78	-891,7	137,68	-891,0
343	135,81	-891,9	135,79	-891,8
348	133,90	-892,2	133,95	-892,6
353	132,04	-892,4	132,17	-893,3
358	130,23	-892,7	130,43	-894,1
363	128,48	-893,0	128,75	-894,8
368	126,77	-893,2	127,10	-895,6
373	125,10	-893,5	125,51	-896,3

Из результатов, приведенных в таблице 3.1, видно, что получение гидроксида алюминия по реакции 3.1 и оксигидроксида алюминия по реакции

3.2 в исследуемом интервале температур является самопроизвольным равновероятным процессом, о чем свидетельствуют отрицательные значения энергии Гиббса. Следует отметить, что разница в значениях энергии Гиббса при изменении температуры от 50 до 70 °С для реакции 3.1 – образования  $\text{Al}(\text{OH})_3$  – составляет 2,1 кДж/моль, а для реакции 3.2 – образования  $\text{AlOOH}$  – 6,0 кДж/моль. Это указывает на то, что реакция 3.2 более зависима от температуры, чем реакция 3.1.

В работе [81] показано, что преимущественное получение оксигидроксида алюминия ( $\text{AlOOH}$ ), имеющего волокнистую структуру, происходит только при взаимодействии электровзрывного нанопорошка алюминия с водой. Взаимодействие с водой наночастиц  $\text{Al}$ , полученных другими способами, приводит к преимущественному образованию  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . На рисунок 3.1 приведены результаты дифференциально-термического анализа двух образцов, которые являются продуктами взаимодействия с водой наночастиц алюминия, полученных разными способами – электровзрывным и электроразрядным.

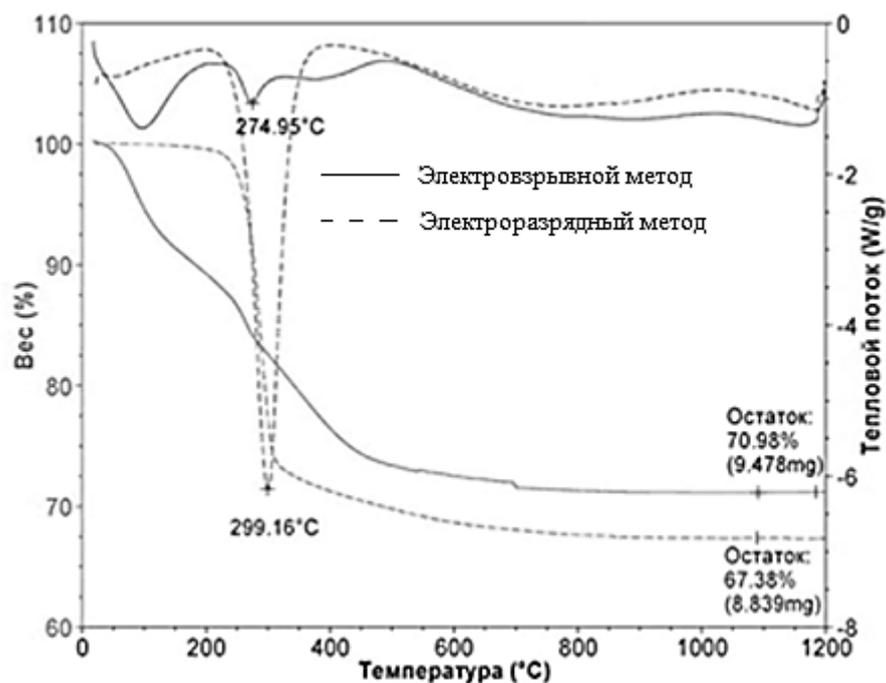


Рисунок 3.1 – Синхронный ТГ-ДСК-анализ продуктов реакций окисления водой нанопорошка алюминия, полученного разными методами

Как видно из рисунка 3.1, эндотермические пики на кривых ДТА при температурах 274,95 и 299,15 °С соответствует удалению связанной воды и переходу  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в  $\text{AlOOH}$ . Интенсивность теплового потока и кривые изменения массы показывают, что в образце, полученном при окислении водой электроразрядного нанопорошка  $\text{Al}$ , содержится больше байеритной фазы ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), что является нежелательным, так как волокнистой структурой обладает только бемит.

Рассчитанные термодинамические функции показали, что реакция образования бемитной структуры (реакция 3.2) наиболее зависима от температуры, чем реакция 3.1, поэтому процесс синтеза оксигидроксида алюминия преимущественно с бемитной структурой необходимо вести при подогреве. Наиболее подходящая температура для данного процесса – 60 °С.

### **3.2 Исследование кинетики взаимодействия электровзрывного нанопорошка алюминия с водой**

Нанопорошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводника в среде инертного газа (аргона), на поверхности имеет оксидный слой, формирование которого происходит на стадии пассивации порошка кислородом воздуха. Пассивация порошков необходима ввиду их пирофорности. Толщина оксидного слоя на поверхности частиц неодинакова и составляет 2–10 нм (рис. 3.2) [82], что характерно только для алюминия, имеющего нанометровый размер частиц. Оксидный слой на поверхности наночастицы препятствует окислению алюминия на воздухе, однако в воде оксидный слой окисляется ввиду его толщины и сильной дефектности. На окисление оксидной пленки затрачивается достаточно большое время, этот процесс можно интенсифицировать увеличением температуры.

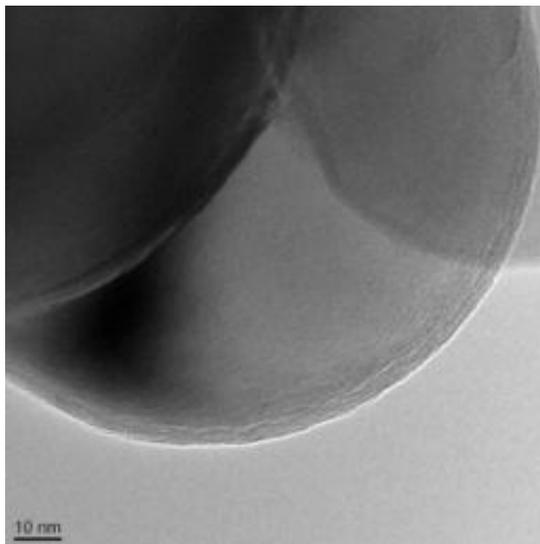


Рисунок 3.2 – Микрофотография частицы нанопорошка алюминия, полученного методом электрического проводника в среде аргона

В работе [83] описана зависимость скорости окисления алюминия от температуры. Основываясь на полученных ранее результатах и литературных данных, в нашей работе окисление нанопорошка алюминия с водой проводили при температуре 60 °С, как наиболее подходящей с точки зрения скорости процесса и степени окисления алюминия.

Взаимодействие электровзрывного нанопорошка алюминия с водой является топохимической реакцией (гетерогенная реакция, в которой участвует по крайней мере одно твердое исходное вещество и один твердый продукт реакции [84]), и для данных реакций характерен сигмоидный вид кинетической кривой. На рисунке 3.3 приведена зависимость степени превращения нанопорошка алюминия от времени реакции взаимодействия его с водой.

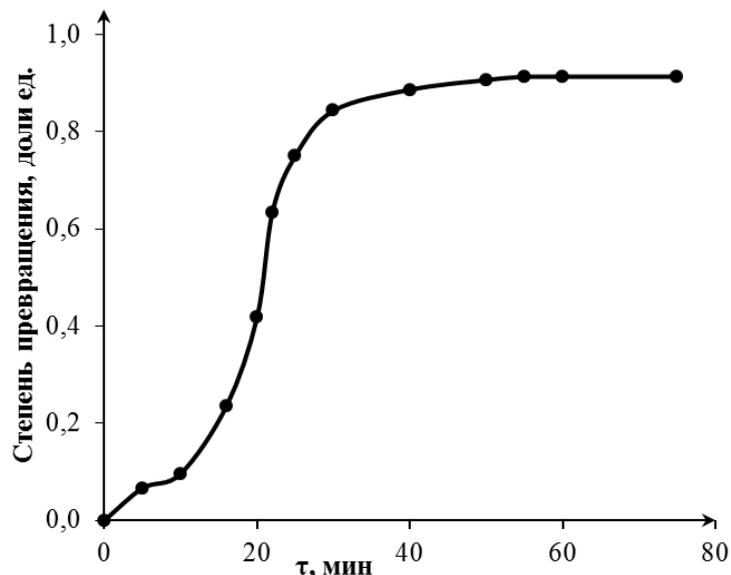


Рисунок 3.3 – Зависимость степени превращения нанопорошка алюминия от времени взаимодействия с водой при 60 °C

При окислении металлического нанопорошка алюминия водой происходит изменение параметров системы, таких как водородный показатель среды (pH), окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), количество выделяемого водорода в реакции, степень превращения металлического алюминия.

На рисунок 3.4 представлена зависимость изменения объема выделяемого водорода от времени взаимодействия нанопорошка алюминия с водой. Масса навески алюминия составляла  $0,0250 \pm 0,0005$  г.

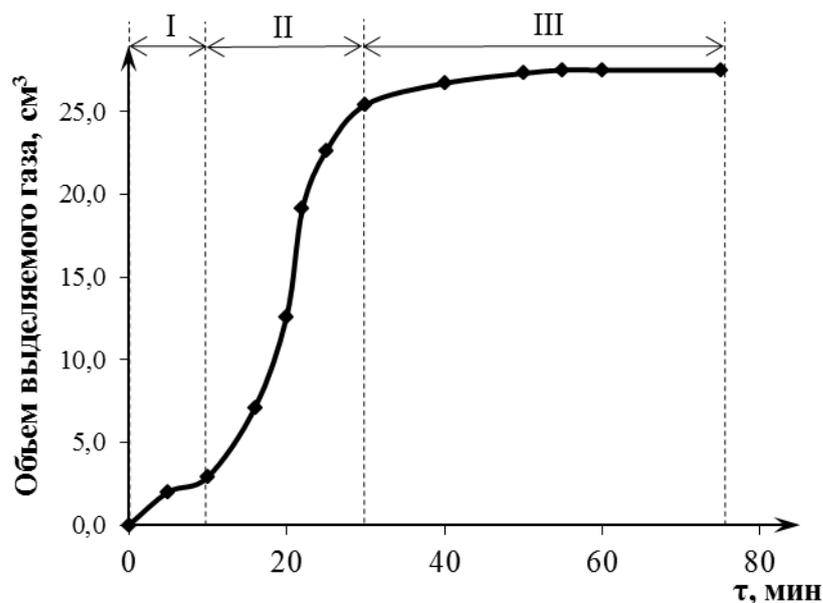


Рисунок 3.4 – Зависимость объема выделяемого водорода в процессе окисления нанопорошка алюминия водой от времени при 60 °C

Из рисунка 3.4. видно, что кривую, описывающую кинетику выделяемого водорода, можно разделить на три области:

- I – область начала реакции, которая характеризуется незначительным выделением водорода;
- II – область активного протекания реакции, которая характеризуется максимальным количеством выделяющегося водорода и высокой скоростью процесса;
- III – область равновесного протекания реакции, характеризующаяся постоянным количеством выделяющегося водорода и постоянной скоростью процесса.

Вид кривой газовыделения позволяет сделать вывод, что процесс окисления алюминия водой – стадийный, протекает в три стадии, которые отличаются по количеству выделяемого водорода и времени протекания каждой из них. Следует ожидать, что такая стадийность должна наблюдаться и при получении кинетических зависимостей водородного показателя среды и

изменения окислительно-восстановительного потенциала – ОВП. На рисунок 3.5 представлены зависимости изменения рН и ОВП среды от времени.

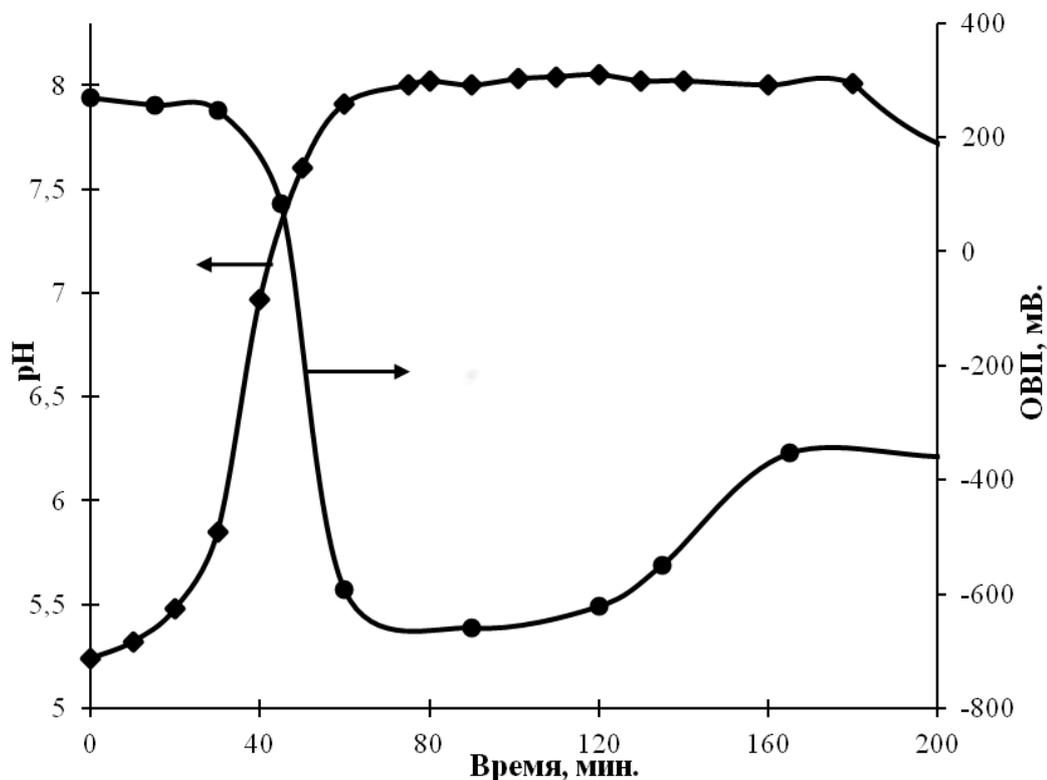


Рисунок 3.5 – Зависимость ОВП и рН среды от времени в процессе окисления нанопорошка алюминия водой при 60 °С

Из рисунка 3.5 видно, что при протекании реакции окисления происходит рост рН. За первый час реакции происходит накопление  $\text{OH}^-$  ионов в растворе за счет удаления водорода, что приводит к повышению значения рН среды с 5,24 до 8,01. Одновременно с увеличением рН среды происходит снижение окислительно-восстановительного потенциала с +270 до –660 мВ. Согласно диаграмме Пурбе (рисунок 3.6) для системы  $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$  такое снижение можно объяснить протеканием двух реакций (3.7 и 3.8):



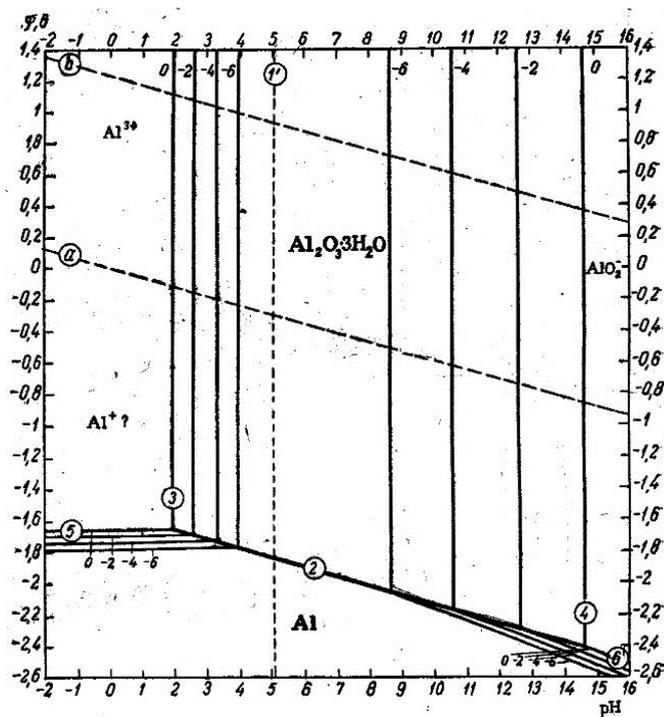


Рисунок 3.6 – Диаграмма Пурбе для системы алюминий–вода [85]

Таким образом, снижение окислительно-восстановительного потенциала можно объяснить накоплением ионов алюминия и гидроксид – ионов в растворе. Дальнейшая стабилизация и незначительное повышение ОВП могут свидетельствовать о формировании твердых продуктов реакций, что характерно для топохимических реакций.

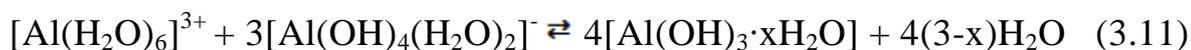
Как видно из кинетических кривых, представленных на рисунках 3.4 и 3.5, процесс взаимодействия алюминия с водой можно условно разделить на три стадии.

1. **Индукционный период** – период, который характеризуется отсутствием выделения водорода (рисунок 3.4) и постоянным значением ОВП (рисунок 3.5). Данный период связан с наличием на частицах алюминия оксидного слоя (пассивационный слой), который делает нанопорошок пригодным для хранения на воздухе. На этой стадии идёт частичное растворение оксидной пленки и взаимная диффузия молекул воды и ионов алюминия, что согласуется с результатами работы [86].

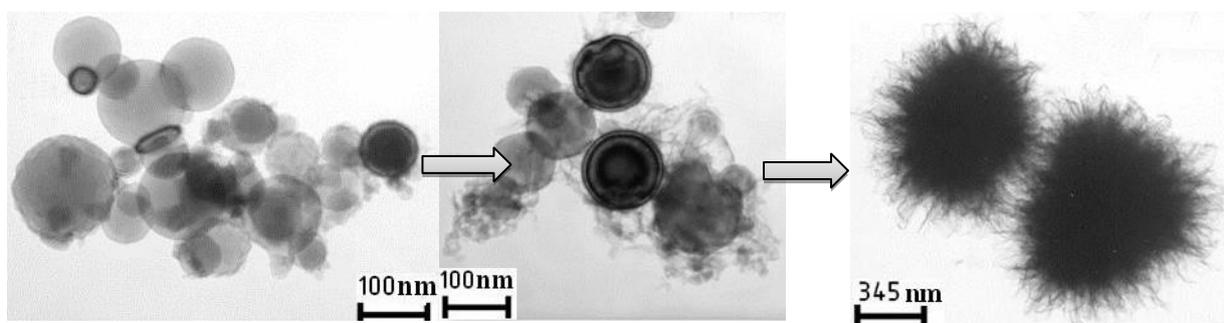
2. **Взаимодействие алюминия с водой** – данная стадия характеризуется резким снижением ОВП до  $-600$  мВ, быстрым выделением водорода (рисунок 3.4) и, как следствие, повышением рН (рисунок 3.5). Ионы алюминия в диапазоне значений ОВП от  $-300$  до  $-600$  мВ, в соответствии с диаграммой Пурбе (рисунок 3.6), являются термодинамически устойчивыми, однако вода в данных условиях не устойчива и протекает реакция ее разложения (3.8), вследствие которой выделяется водород (рисунок 3.4) и накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ , за счет которых растет рН среды (рисунок 3.5). Ионы алюминия в нейтральной среде ( $\text{pH} = 6-8$ ) имеют ограниченную растворимость и находятся в растворе в виде  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_2^-$  и осаждаются с образованием смеси гидроксидов алюминия. Процесс растворения металлической частицы алюминия и повышения рН раствора идет практически одновременно:



3. **Формирование волокнистого продукта – оксигидроксида алюминия** – стадия характеризуется установлением постоянных значений ОВП, рН среды и прекращением выделения водорода. На данной стадии идет окончательное растворение металлических частиц алюминия и накопление твердого продукта [87]:



Для подтверждения протекания предложенной последовательности стадий взаимодействия нанопорошка алюминия с водой были проведены серии опытов, которые заключались в приостановлении каждой из трех предлагаемых стадий реакции путем обезвоживания исследуемой системы четыреххлористым углеродом. Результаты представлены в виде микрофотографий на рисунке 3.7.



содержание металлического алюминия –  $60,5 \pm 0,5$  мас. %

**индукционный период**

содержание металлического алюминия –  $50,5 \pm 0,5$  мас. %

**взаимодействие алюминия с водой**

содержание металлического алюминия –  $3,5 \pm 0,5$  мас. %

**формирование оксигидроксида алюминия**

Рисунок 3.7 – Стадии взаимодействия нанопорошка алюминия с водой при температуре  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Для определения факторов, влияющих на скорость реакции, необходимо определить энергию активации, позволяющую установить область протекания процесса взаимодействия нанопорошка алюминия с водой. Как было сказано выше, реакция взаимодействия нанопорошка алюминия с водой состоит из трех стадий, однако реакцией образования продуктов характеризуется только вторая стадия, сопровождающаяся выделением водорода и образованием конденсированных продуктов, поэтому эффективная константа скорости и энергия активации определялись именно для второй стадии. Для кинетического описания топохимических реакций в изотермических условиях существует несколько моделей и уравнений: модель «сокращающейся сферы» (Грея–Веддингтона), уравнение Яндера, уравнение Кранка–Гистлинга–Броунштейна и самое распространённое уравнение Казеева–Ерофеева с поправкой Саковича [88]. Для определения кинетической модели химической реакции были построены зависимости степени превращения алюминия от времени в соответствующих координатах, представленные на рисунок 3.8. Степень превращения была рассчитана на основании уравнения 2.2 (п. 2.2.5) по количеству выделенного водорода при взаимодействии нанопорошка алюминия с водой в температурном

диапазоне от 323 до 343 К. Результаты экспериментальных данных представлены в таблице 1 приложения 1.

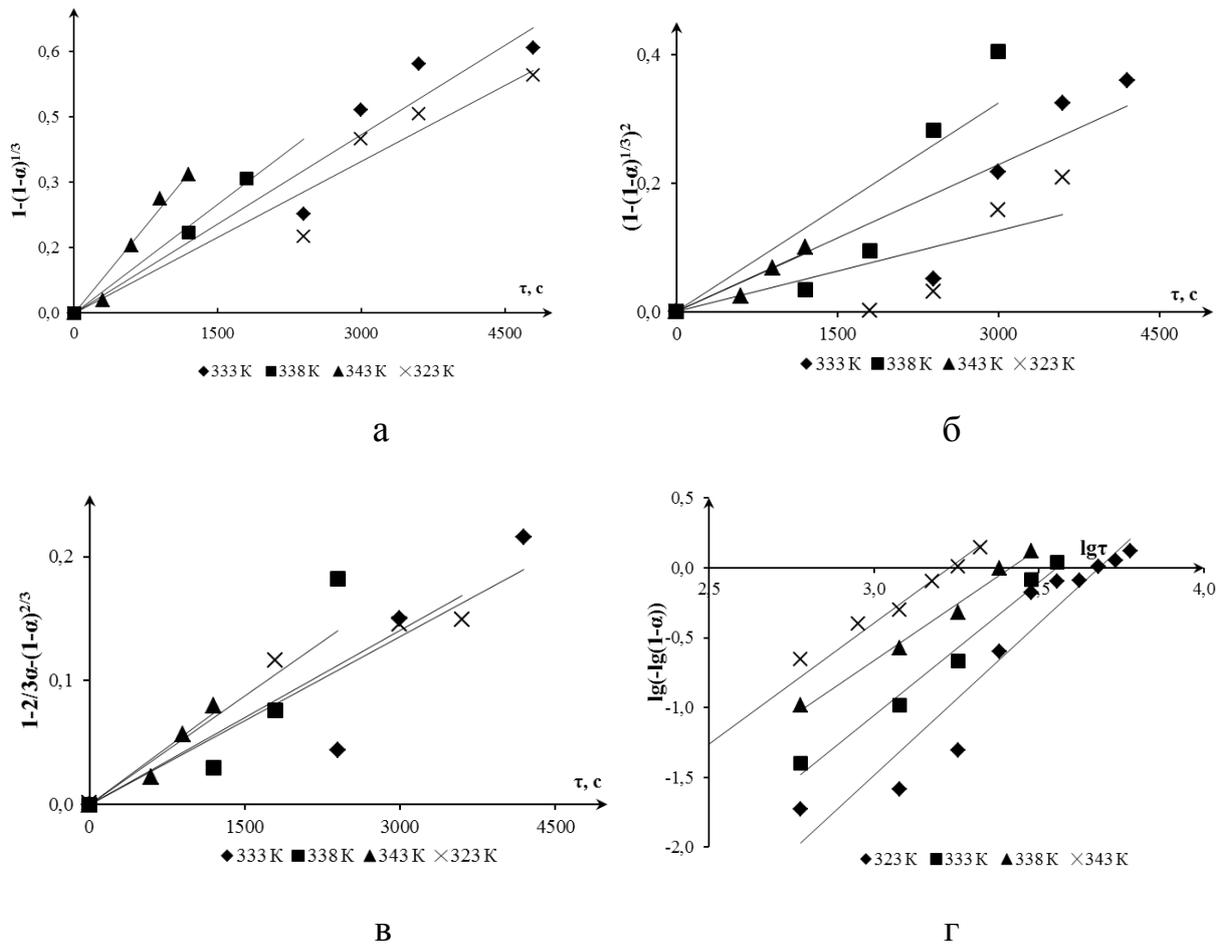


Рисунок 3.8 – Кинетические модели, описывающие взаимодействие нанопорошка алюминия с дистиллированной водой: а – уравнение «сокращающихся сфер»; б – уравнение Яндера; в – уравнение Кранка–Гистлинга–Броунштейна; г – уравнение Казеева–Ерофеева с поправкой Саковича.

В таблице 3.2 представлены значения коэффициентов детерминированности для каждой модели.

Таблица 3.2 – Значение коэффициентов дотерминированности кинетических моделей

Температура, К	Модель «сокращающихся сфер»	Уравнение Яндера	Уравнение Кранка–Гистлинга–Броунштейна	Уравнение Казеева–Ерофеева
323	0,85	0,61	0,90	0,95
333	0,82	0,79	0,82	0,98
338	0,94	0,78	0,77	0,99
343	0,92	0,91	0,93	0,98

Как видно из рисунка 3.8 и таблицы 3.2, модель, которая описывает данный процесс, является уравнение Казеева-Ерофеева с поправкой Саковича, так как это уравнение наиболее адекватно описывает экспериментальные кинетические зависимости. Математическое выражение уравнения Казеева-Ерофеева в логарифмической форме имеет вид

$$\lg [-\lg(1 - \alpha)] = n \cdot \lg \tau + \lg k + \lg(\lg e), \quad (3.12)$$

где  $\lg k + \lg(\lg e) = B$ .

Для определения значения  $\lg k$  прямую экстраполировали до пересечения с осью ординат. Значение  $\lg[-\lg(1 - \alpha)]$  в точке пересечения с осью соответствует значению  $B$ . Используя уравнение (3.13), определяли  $\lg k$ :

$$\lg k = B - \lg(\lg e) \quad (3.13)$$

где  $k$  – постоянная, определяющая константу скорости реакции.

В таблице 3.3 представлены результаты вычислений с использованием уравнения Казеева–Ерофеева.

Таблица 3.3 – Результаты математической обработки опытных данных по уравнению Казеева-Ерофеева

$T, K$	$\tau, c$	$\alpha$	$(1-\alpha)$	$-\lg(1-\alpha)$	$\lg[-\lg(1-\alpha)]$	$1/T \cdot 10^{-3}$	$\lg \tau$
323	10	0,0424	0,9576	0,0188	-1,73	3,10	2,78
	30	0,1079	0,8921	0,0495	-1,30		3,26
	50	0,7822	0,2178	0,6619	-0,18		3,48
	60	0,8400	0,1600	0,7959	-0,10		3,56
	70	0,8477	0,1523	0,8173	-0,09		3,62
333	10	0,0900	0,9121	0,0399	-1,40	3,00	2,78
	20	0,2100	0,7861	0,1045	-0,98		3,08
	30	0,3900	0,6104	0,2144	-0,67		3,26
	50	0,8500	0,1520	0,8182	-0,09		3,48
	60	0,9200	0,0794	1,1002	0,04		3,56
338	10	0,2124	0,7876	0,1037	-0,98	2,96	2,78
	20	0,4577	0,5423	0,2658	-0,57		3,08
	30	0,6701	0,3299	0,4816	-0,32		3,26
	40	0,8971	0,1029	0,9876	-0,54		3,38
	50	0,9520	0,0480	1,3191	0,12		3,48
343	10	0,3986	0,6014	0,2208	-0,65	2,92	2,78
	20	0,6828	0,3172	0,4987	-0,30		3,08
	25	0,8415	0,1585	0,8000	-0,09		3,18
	30	0,9042	0,0958	1,0188	0,008		3,25
	35	0,9596	0,0404	1,3936	0,14		3,32

Используя расчетные значения, представленные в таб. 3.3, определяли константу скорости при разных температурах по уравнению 3.14:

$$K = n \cdot k^{1/n} \quad (3.14)$$

где  $K$  – константа скорости реакции согласно поправке Саковича;

$n$  – порядок реакции.

Для графического определения энергии активации процесса окисления нанопорошка алюминия водой уравнение 3.14 прологарифмировали:

$$\lg K = \lg n + 1/n \cdot \lg k \quad (3.15)$$

Результаты представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты математической обработки опытных данных по уравнению Казеева-Ерофеева

t, °C	T K	1/T · 10 <sup>-3</sup>	B	K, с <sup>-1</sup>	lgK	lgk	k, с <sup>-1</sup>
50	323	3,10	-6,58	0,0255	-1,59	-6,22	6,07 · 10 <sup>-7</sup>
60	333	3,00	-6,19	0,0344	-1,46	-5,83	1,49 · 10 <sup>-6</sup>
65	338	2,96	-5,82	0,0457	-1,34	-5,46	3,49 · 10 <sup>-6</sup>
70	343	2,92	-5,58	0,0550	-1,26	-5,22	6,06 · 10 <sup>-6</sup>

Используя результаты, приведенные в таблице 3.4, в координатах Аррениуса графически была определена энергия активации процесса окисления нанопорошка алюминия водой, с использованием уравнений, связывающих константу скорости и энергию активации [88]:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (3.16)$$

$$\lg K = \lg K_0 - E/RT \cdot \lg e, \quad (3.17)$$

$$E = \frac{R \cdot \operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tge}} = 2,303 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (3.18)$$

где, E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль.

На рисунке 3.9 приведена зависимость логарифма константы скорости от величины обратной температуры.

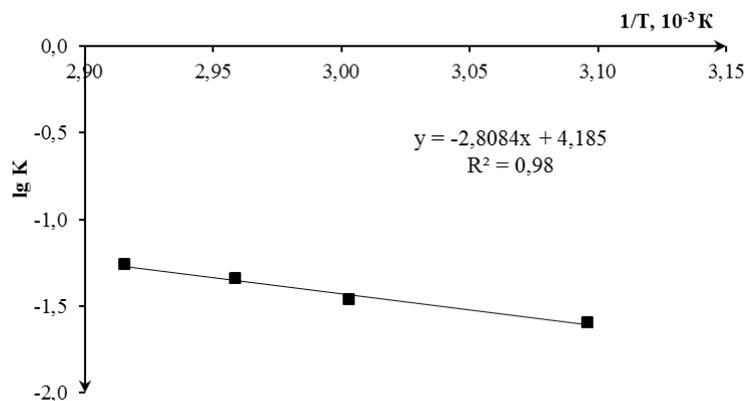


Рисунок 3.9 – Зависимость lgK от 1/T · 10<sup>-3</sup>

Из рисунка 3.9 видно, что для интервала температур 50–70 °C найдена энергия активации, которая составила 53,6 кДж/моль, что согласуется со значениями энергий активации, полученными авторами в статьях [89, 90]. Рассчитанное значение энергии активации указывает на то, что процесс

окисления протекает в кинетической области и лимитируется скоростью химической реакции окисления нанопорошка алюминия водой.

### 3.3. Исследование кинетики модифицирования оксигидроксида алюминия ионами марганца (II)

Основная идея модифицирования нановолокон оксигидроксида алюминия состояла в совмещении двух процессов – роста нановолокон и модифицирования их ионами марганца (II). Совмещение двух процессов осуществляли реакцией взаимодействия нанопорошка алюминия не с водой, а с раствором соли  $MnSO_4$ . Были определены зависимости изменения газовыделения, pH среды и ОВП от концентрации ионов марганца в растворе. На рисунке 3.10 показана кинетика выделения водорода при различной концентрации ионов марганца в растворе и при температуре  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Масса нанопорошка алюминия в эксперименте составляла  $0,0250 \pm 0,0005\text{ г}$ .

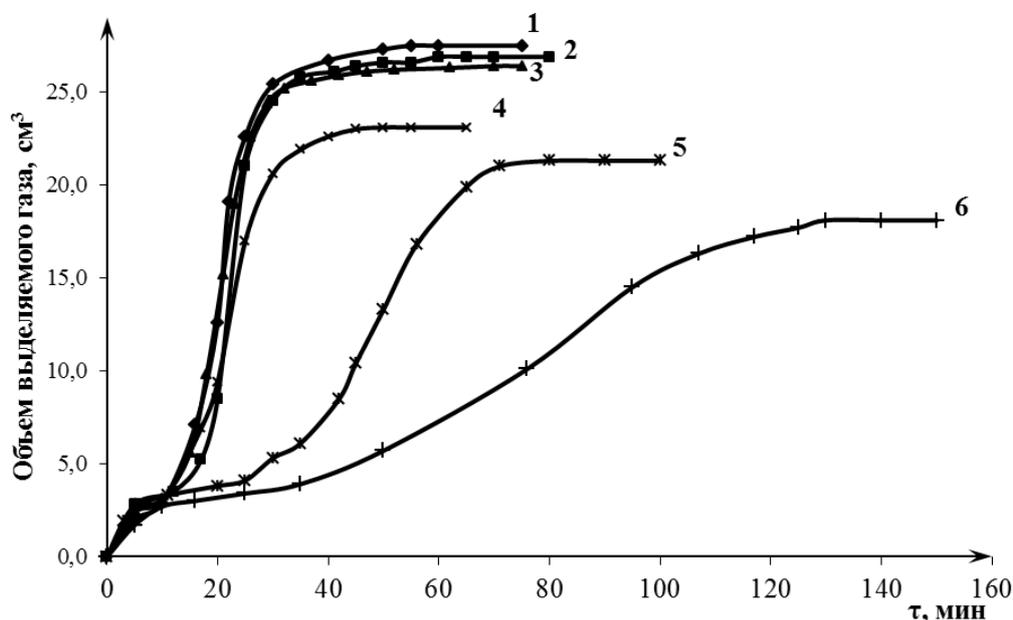


Рисунок 3.10 – Зависимость объема выделяемого газа

в реакции окисления от времени: 1 – AlOOH-0; 2 – AlOOH-1Mn;

3 – AlOOH-2Mn; 4 – AlOOH-3Mn; 5 – AlOOH-4Mn; 6 – AlOOH-5Mn [91]

Как видно из рисунка 3.10, увеличение концентрации ионов марганца (II) в растворе приводит к снижению объема выделяемого газа в реакции окисления нанопорошка алюминия. Следует отметить, что с увеличением концентрации ионов  $Mn(II)$  в растворе снижается объем выделяемого водорода и увеличивается время индукционного периода с 10 до 40 мин. Установленная закономерность должна быть общей и при изменении pH и ОВП реакционной среды. На рисунке 3.11 представлена зависимость изменения pH среды от времени при различных значениях концентраций ионов  $Mn(II)$  в растворе.

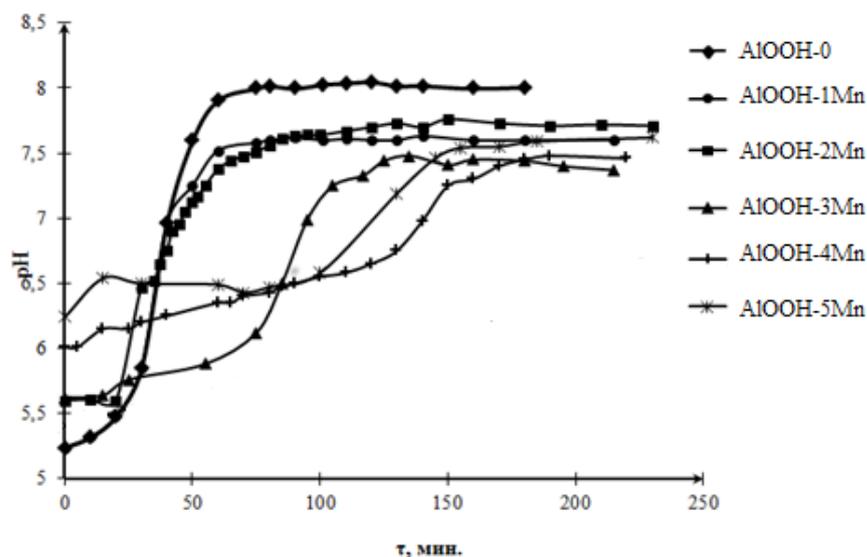


Рисунок 3.11 – Зависимость pH среды от времени

Как видно из рисунка 3.11, наибольшее изменение pH раствора происходит при окислении алюминия дистиллированной водой в отсутствие ионов  $Mn(II)$ . Увеличение концентрации ионов  $Mn(II)$  в растворе приводит к меньшему изменению pH среды, что связано со снижением концентрации  $OH^-$  групп, определяющих повышение pH среды. Наглядно эта закономерность проявляется в координатах  $\Delta pH$  ( $\Delta pH = pH_{начал} - pH_{конец}$ ) от времени и показана на рисунке 3.12.

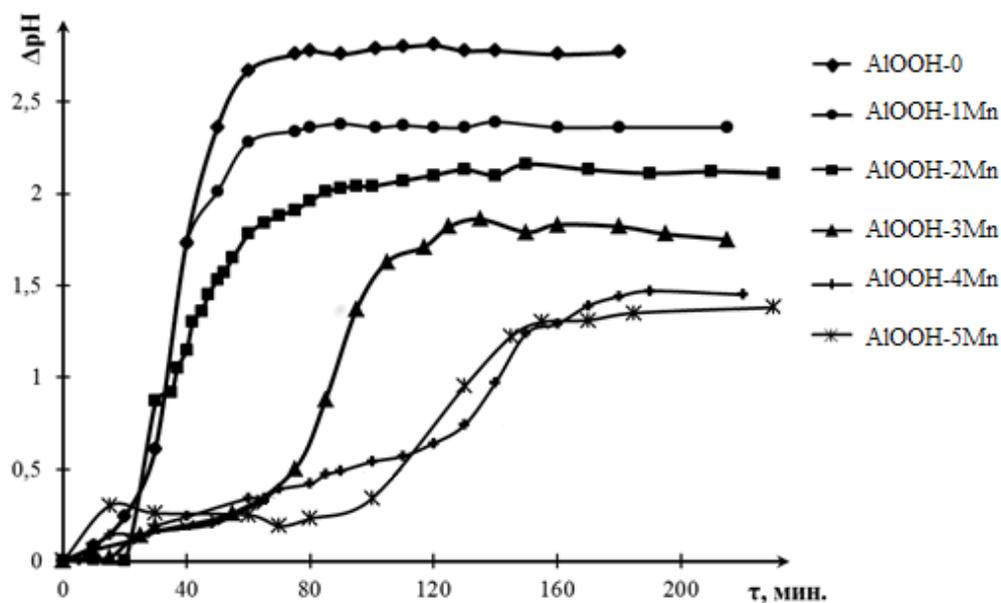


Рисунок 3.12 – Зависимость  $\Delta pH$  среды от времени

Установленная закономерность проявляется и при измерении окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) раствора. На рисунке 3.13 представлены зависимости изменения ОВП в растворах с различным содержанием ионов марганца (II).

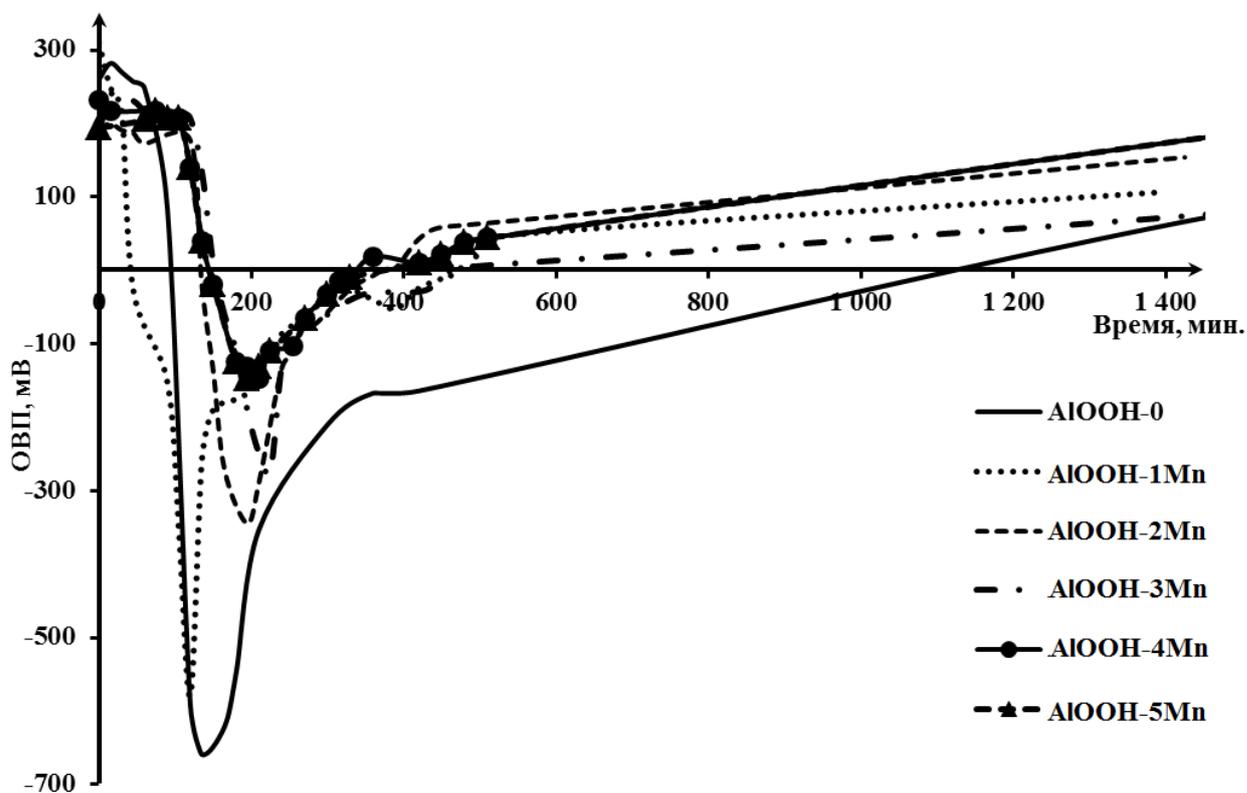


Рисунок 3.13 – Зависимость ОВП среды от времени [91]

Как видно из рисунка 3.13, в отсутствие ионов  $Mn(II)$  в растворе минимальное значение ОВП в начале реакции окисления равно  $-660 \pm 2,0$  мВ (кривая  $AlOON-0$ ). Полученное значение ОВП характеризует завершение процесса окисления металлического алюминия с выделением газообразного водорода по реакциям 3.1 и 3.2. Введение ионов  $Mn(II)$  в раствор приводит к увеличению времени достижения минимального значения ОВП, при этом с увеличением концентрации ионов марганца минимальное значение ОВП смещается в область положительных значений, что свидетельствует о снижении окислительной и возрастании восстановительной активности. Снижение окислительной способности среды в процессе протекания реакции взаимодействия нанопорошка алюминия с водным раствором соли сульфата марганца (II) должно сопровождаться снижением выхода газообразного водорода в соответствии с реакцией 3.8.

Для определения факторов, влияющих на скорость реакции, и определения области ее протекания в работе были выполнены эксперименты по определению энергии активации окисления нанопорошка алюминия в водном растворе сульфата марганца (II). Константу скорости реакции оценивали по степени превращения алюминия. Для кинетического описания данного процесса использовали следующие модели и уравнения: модель «сокращающейся сферы» (Грея–Веддингтона), уравнение Яндера, уравнение Кранка–Гистлинга–Броунштейна и самое распространённое уравнение – Казеева–Ерофеева с поправкой Саковича [89]. Все модели были построены по результатам экспериментов, представленных в таблице 2 приложения 1. В таблице 3.5 представлены значения коэффициента детерминированности для каждой модели.

Таблица 3.5 – Значения коэффициента детерминированности кинетических моделей

Температура, К	Модель «сокращающихся сфер»	Уравнение Яндера	Уравнение Кранка-Гистлинга-Броунштейна	Уравнение Казеева-Ерофеева
<b>образец AlOOH-1Mn</b>				
323	0,99	0,81	0,85	0,99
333	0,94	0,83	0,81	0,99
338	0,79	0,84	0,82	0,96
343	0,95	0,79	0,78	1,0
<b>образец AlOOH-2Mn</b>				
323	0,87	0,85	0,81	0,95
333	0,82	0,83	0,85	0,98
338	0,84	0,85	0,86	0,94
343	0,90	0,78	0,78	0,97
<b>образец AlOOH-3Mn</b>				
323	0,85	0,72	0,81	0,95
333	0,86	0,73	0,83	0,93
338	0,85	0,81	0,86	0,96
343	0,87	0,75	0,82	0,97
<b>образец AlOOH-4Mn</b>				
323	0,73	0,76	0,71	0,94
333	0,69	0,70	0,79	0,92
338	0,77	0,75	0,83	0,96
343	0,76	0,77	0,80	0,95
<b>образец AlOOH-5Mn</b>				
323	0,77	0,71	0,73	0,94
333	0,80	0,79	0,69	0,95
338	0,76	0,83	0,77	0,97
343	0,75	0,80	0,76	0,95

Как видно из таблицы 3.5, экспериментальные кинетические зависимости получения всех образцов адекватно описывает уравнение Казеева–Ерофеева с поправкой Саковича.

Используя уравнения 3.13 и 3.15, были рассчитаны константа скорости  $K$  и постоянная  $k$  в интервале температур 50–70 °С. Результаты расчетов приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Значения констант скорости, рассчитанных по уравнению Казеева–Ерофеева с поправкой Саковича

Образец	T, K	$k, c^{-1}$	$K, c^{-1}$
AlOOH-1Mn	323	$8,02 \cdot 10^{-9}$	0,0064
	333	$1,64 \cdot 10^{-8}$	0,0124
	338	$2,60 \cdot 10^{-7}$	0,0192
	343	$5,23 \cdot 10^{-7}$	0,0243
AlOOH-2Mn	323	$5,19 \cdot 10^{-9}$	0,0052
	333	$2,60 \cdot 10^{-8}$	0,0089
	338	$1,30 \cdot 10^{-8}$	0,0153
	343	$2,40 \cdot 10^{-7}$	0,0187
AlOOH-3Mn	323	$1,34 \cdot 10^{-9}$	0,0033
	333	$3,24 \cdot 10^{-9}$	0,0047
	338	$3,10 \cdot 10^{-8}$	0,0095
	343	$1,63 \cdot 10^{-7}$	0,0165
AlOOH-4Mn	323	$5,25 \cdot 10^{-13}$	0,00024
	333	$6,51 \cdot 10^{-12}$	0,00056
	338	$2,43 \cdot 10^{-11}$	0,00088
	343	$1,64 \cdot 10^{-10}$	0,000164
AlOOH-5Mn	323	$4,19 \cdot 10^{-19}$	0,000024
	333	$2,46 \cdot 10^{-18}$	0,000041
	338	$3,23 \cdot 10^{-17}$	0,000097
	343	$2,14 \cdot 10^{-16}$	0,000182

Результаты, представленные в таблице 3.6, показывают существенное снижение константы скорости реакции взаимодействия нанопорошка алюминия с водой с увеличением концентрации ионов марганца (II) в растворе.

Используя результаты, приведенные в таблице 3.6, в координатах Аррениуса были определены значения энергии активации процесса получения модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия. Результаты графического определения значений энергии активации представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Значения энергии активации процесса модифицирования нановолокон оксигидроксида алюминия

Обозначение образцов	Энергия активации процесса, кДж/моль
AlOOH-1Mn	60,85
AlOOH-2Mn	65,64
AlOOH-3Mn	73,30
AlOOH-4Mn	85,93
AlOOH-5Mn	93,20

Результаты, представленные в таблице 3.7, показывают увеличение значения энергии активации с увеличением концентрации ионов марганца (II) в растворе. Таким образом, было установлено, что кинетика получения оксигидроксида алюминия при взаимодействии электровзрывного нанопорошка алюминия с водой значительно отличается от кинетики взаимодействия того же порошка с раствором соли  $MnSO_4$  и определяется величиной концентрации ионов марганца в растворе.

### 3.4 Элементный и фазовый состав модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия

Элементный состав немодифицированного и модифицированного оксигидроксида алюминия исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7500FA с аналитической приставкой (система энергодисперсионного микроанализа, система текстурного анализа поликристаллических образцов) (JEOL, Япония), а содержание марганца контролировали фотоколориметрическим методом [70]. Результаты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Элементный состав и содержание марганца (II) в модифицированных образцах оксигидроксида алюминия

Обозначение образцов	Начальная концентрация марганца в растворе, мг/л	Содержание марганца (II) в образце, мас. %	Элементный состав образца, мас. %			
			Al	O	Mn	S
AlOOH-0	-	-	49,8	50,2	-	-
AlOOH-1Mn	1,0	0,4	51,7	48,0	0,2	0,1
AlOOH-2Mn	30,0	1,4	51,2	47,3	1,0	0,5
AlOOH-3Mn	60,0	2,7	51,0	46,0	2,0	1,0
AlOOH-4Mn	180,0	4,8	49,5	44,0	4,2	2,3
AlOOH-5Mn	570,0	10,4	45,5	42,2	7,7	4,6

Результаты химического анализа показали, что в модифицированных образцах присутствует марганец и его концентрация увеличивается с повышением концентрации марганца в растворе при модифицировании. Результаты элементного состава также подтверждают результаты химического анализа по наличию марганца в составе оксигидроксида алюминия, но соотношение элементов в зависимости от вводимой концентрации марганца

меняется. С увеличением содержания марганца снижается содержание кислорода. При самой высокой концентрации марганца содержание алюминия практически не меняется. Таким образом, можно сделать вывод, что при модифицировании оксигидроксида алюминия марганцем с концентрацией выше 60 мг/л снижается содержание фаз, которые содержат кислород, а именно  $Al(OH)_3$  и  $AlOOH$ .

Была исследована степень поглощения марганца оксигидроксидом алюминия из раствора в процессе его модифицирования. Результаты представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Изменение концентрации марганца в растворе в процессе модифицирования

Обозначение образцов, модифицированных марганцем (II)	Исходная концентрация марганца (II) в растворе, ( $C_0$ ) мг/л	Концентрация марганца (II) в растворе после завершения синтеза, ( $C_1$ ) мг/л	Степень поглощения ионов марганца (II), мас. %
$AlOOH-0$	-	-	-
$AlOOH-1Mn$	1,0	0,02	98
$AlOOH-2Mn$	30,0	14,85	76,25
$AlOOH-3Mn$	60,0	39,60	50,5
$AlOOH-4Mn$	180,0	155,43	13,65
$AlOOH-5Mn$	570,0	492,25	13,66

Как видно из таблицы 3.9, количество поглощенных ионов марганца (II) из раствора в процессе модифицирования оксигидроксида алюминия увеличивается с увеличением начальной концентрации ионов марганца в растворе, однако, как видно из рисунка 3.14, не пропорционально.

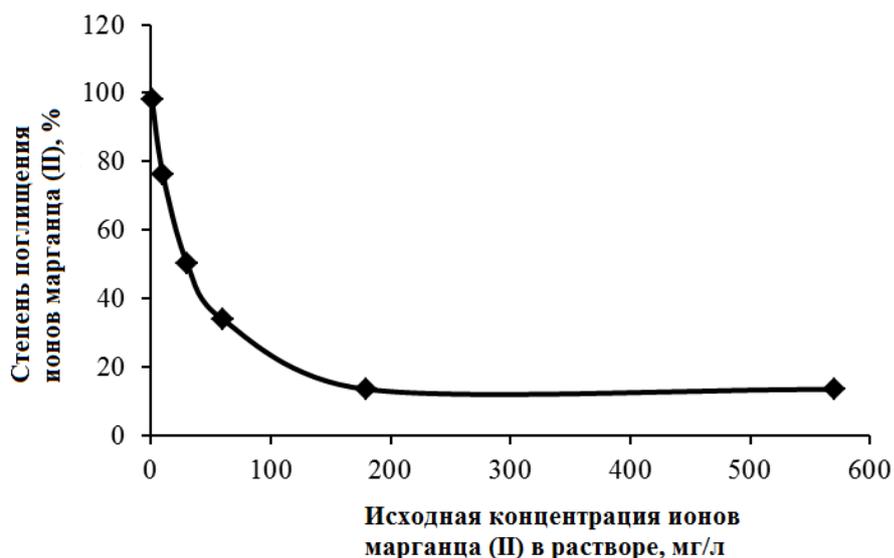


Рисунок 3.14 – Зависимость степени поглощения ионов марганца (II) оксигидроксидом алюминия от концентрации ионов марганца (II) в растворе

Как видно из рисунка 3.14, степень поглощения ионов марганца из раствора снижается с увеличением концентрации ионов марганца. Экстраполяция начального участка зависимости степени поглощения ионов марганца (II) оксигидроксидом алюминия от его концентрации в растворе на ось X показывает, что при концентрации ионов марганца (II) в растворе выше 60 мг/л поглощение практически прекращается. Таким образом, можно сказать, что 60 мг/л является пороговой концентрацией для модифицирования, при превышении которой насыщение оксигидроксида алюминия марганцем (II) прекращается.

Волюмометрическим методом в модифицированных образцах была определена концентрация алюминия, не вступившего в реакцию. Результаты представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Содержание марганца (II) и непрореагировавшего алюминия в образцах модифицированного оксигидроксида алюминия

Обозначение образцов	Начальная концентрация марганца (II) в растворе, мг/л	Концентрация марганца (II) в образце, мас. %	Концентрация алюминия, не вступившего в реакцию, мас. %
AlOOH-0	-	-	менее 0,5
AlOOH-1Mn	1,0	0,4	0,5
AlOOH-2Mn	30,0	1,4	0,66
AlOOH-3Mn	60,0	2,7	0,81
AlOOH-4Mn	180,0	4,8	1,16
AlOOH-5Mn	570,0	10,4	2,74

Из таблицы 3.10 видно, что по мере увеличения концентрации марганца в модифицированных образцах увеличивается содержание непрореагировавшего алюминия. Эта зависимость носит не пропорциональный характер и, так же как и концентрация марганца в модифицированных образцах, стремится к некоторой конечной концентрации.

Методами химического анализа было подтверждено наличие марганца в объеме модифицированного оксигидроксида алюминия. Для выявления возможных изменений в фазовом составе был проведен рентгенофазовый анализ.

Результаты рентгенофазового анализа немодифицированного и модифицированного оксигидроксида алюминия представлены на рисунке 3.15.

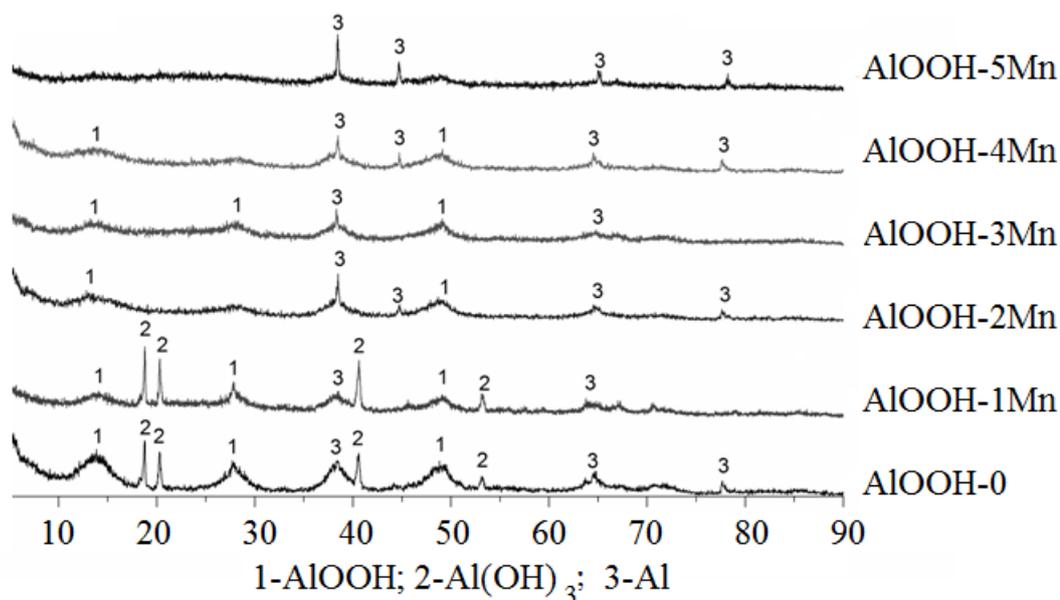


Рисунок 3.15 – Рентгенограммы немодифицированного и модифицированного оксигидроксида алюминия [92]

Согласно результатам, все синтезированные образцы характеризуются большим содержанием аморфной фазы, которая препятствует более точной качественной и количественной идентификации фаз, что также было отмечено авторами работ [12, 16, 42, 50]. Рентгеноаморфность всех образцов выражается в значительном уширении рефлексов и увеличении фона. Это можно объяснить не только наличием большого количества воды и ОН-групп в структуре образцов, но и дисперсностью образцов, которая находится в нанометровом диапазоне. Однако качественная идентификация рентгенограмм возможна. Как видно из результатов РФА, образцы AlOOH-0, AlOOH-1Mn и AlOOH-2Mn имеют схожий фазовый состав. В данных образцах были идентифицированы рефлексы фаз AlOOH (бемит), Al(OH)<sub>3</sub> (байрит) и Al (металлический). Такая схожесть в фазовом составе связана с небольшим содержанием марганца (II) (до 1,5 мас. %), используемого для модифицирования оксигидроксида алюминия. Такая незначительная добавка модификатора не повлияла на структуру оксигидроксида алюминия и при этом не была обнаружена в виде собственной фазы, что можно связать с чувствительностью данного метода анализа.

Рентгенограммы образцов  $\text{AlOOH-3Mn}$  и  $\text{AlOOH-4Mn}$  также схожи между собой, однако были идентифицированы всего две фазы –  $\text{AlOOH}$  (бемит) и  $\text{Al}$  (металлический), рефлексы байеритной фазы отсутствуют. Также не было обнаружено соединений марганца. Таким образом, фазовые изменения в модифицированных образцах начинаются с концентрации марганца в синтезируемом растворе, равной 60 мг/л. Фазовый состав образца  $\text{AlOOH-5Mn}$  характеризуется только фазой металлического алюминия и высокой аморфностью образцов. Наличие фаз марганца не было зарегистрировано.

Таким образом, из результатов РФА видно, что увеличение концентрации марганца при синтезе оксигидроксида приводит к значительным изменениям в фазовом составе: снижается вероятность формирования оксигидроксида и гидроксида алюминия. Невозможность идентификации соединений марганца можно связать с высокой дисперсностью образцов и низким содержанием марганца в объеме и на поверхности образцов.

Исследование поверхности модифицированного и немодифицированного оксигидроксида алюминия проводили с использованием ИК-спектроскопии. ИК-спектры полученных образцов представлены на рисунке 3.16.

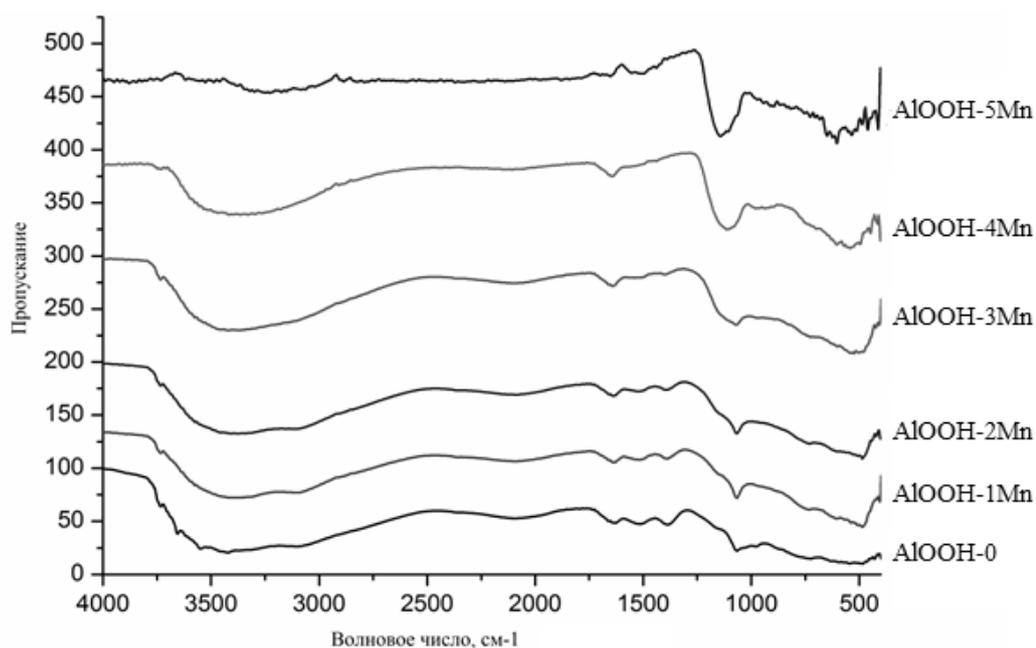


Рисунок 3.16 – ИК-спектры модифицированного и немодифицированного оксигидроксида алюминия

В ИК-спектрах практически всех образцов присутствует полоса поглощения  $3734,1 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащая валентным колебаниям молекул воды, не участвующих в образовании водородной связи. Также практически во всех образцах деформационные колебания связанных молекул воды отражаются в виде полос поглощения в диапазоне  $1725\text{--}1595 \text{ см}^{-1}$  [77]. Полосы поглощения  $1143,0$  и  $1074,2 \text{ см}^{-1}$  соответствуют асимметричным и симметричным деформационным колебаниям связи Al-OH [93]. Наличие полос поглощения в диапазоне  $1200\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о хемосорбции поверхностью оксидов  $\text{CO}_2$  из воздуха и образовании карбонатных групп (O-C-O) [93]. В ИК-спектрах образцов AlOOH-1Mn, AlOOH-2Mn и AlOOH-3Mn присутствуют полосы поглощения  $740,0$ ,  $739,1$  и  $735,0 \text{ см}^{-1}$  [76, 77], которые могут соответствовать MnOOH. В ИК-спектрах образцов AlOOH-4Mn и AlOOH-5Mn присутствуют полосы поглощения в диапазоне  $1180\text{--}880 \text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к двум оксидам – MnO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [76].

Термическая стабильность модифицированного и немодифицированного оксигидроксида алюминия в инертной среде аргона исследовалась с помощью термоанализатора SDT Q-600 при скорости нагрева  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа (ТГ-ДСК) представлены на рисунке 3.17.

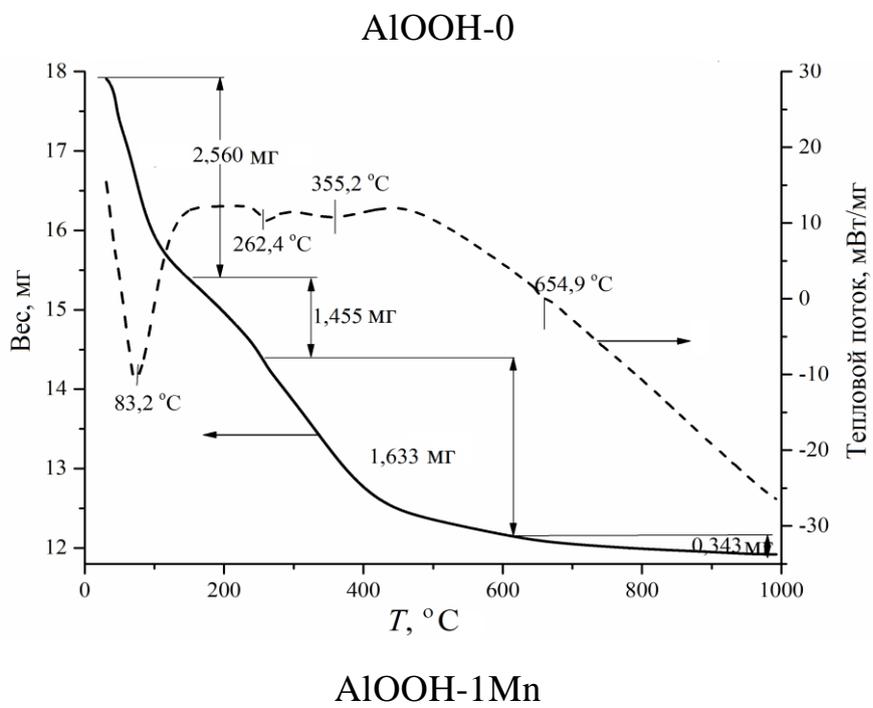
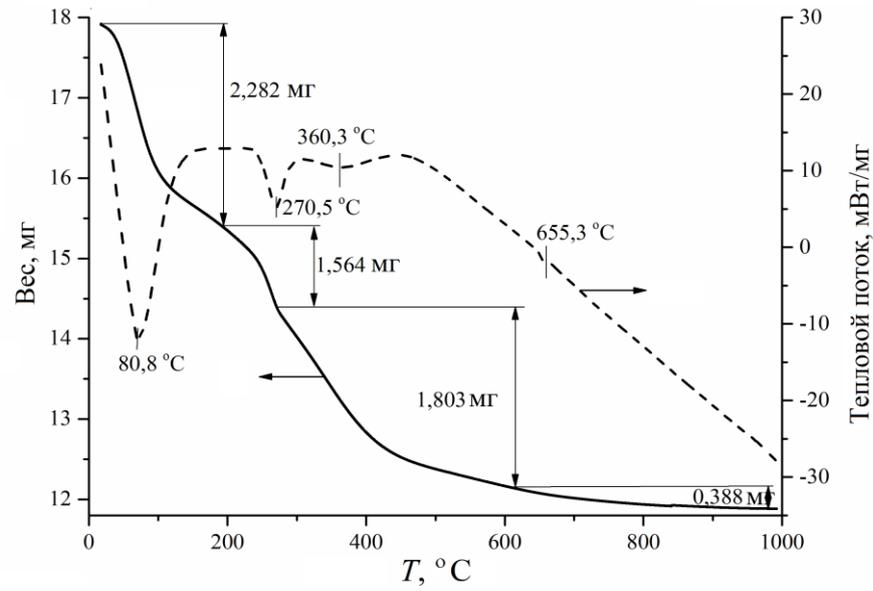
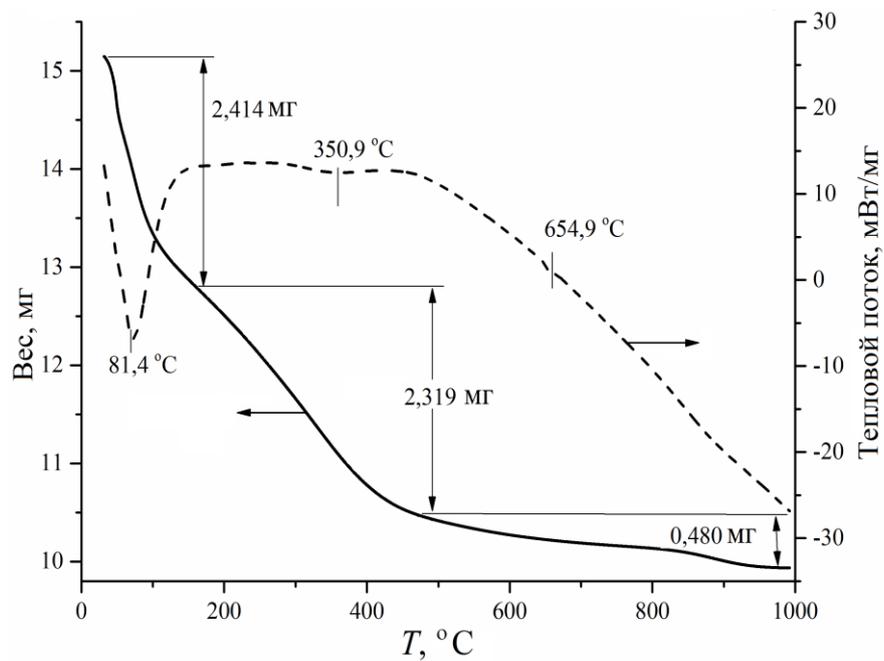
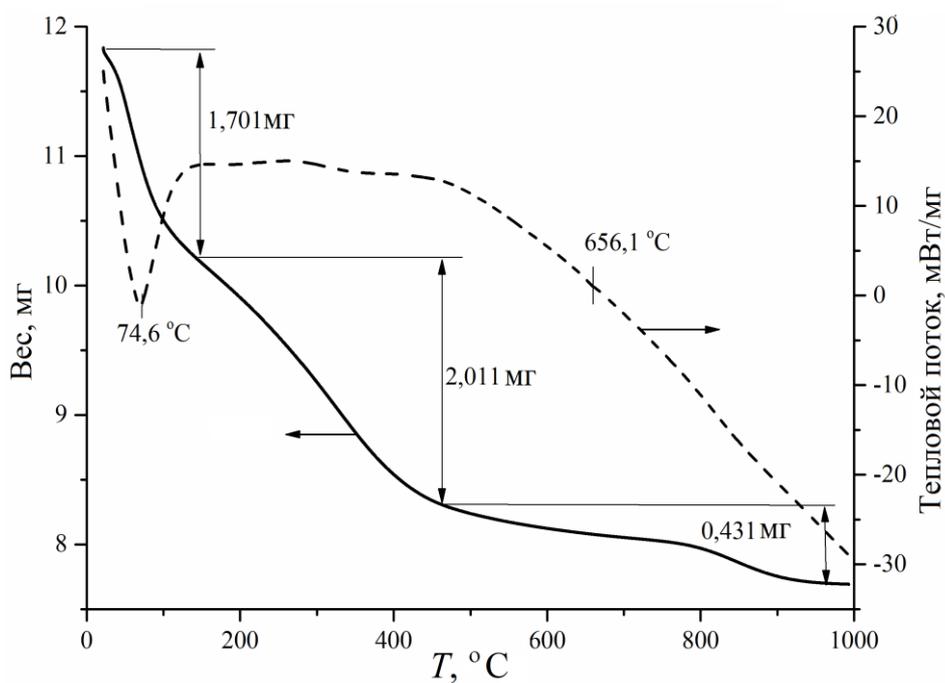


Рисунок 3.17 – Синхронный ТГ-ДСК-анализ в аргоне модифицированного и немодифицированного оксигидроксида алюминия [87]

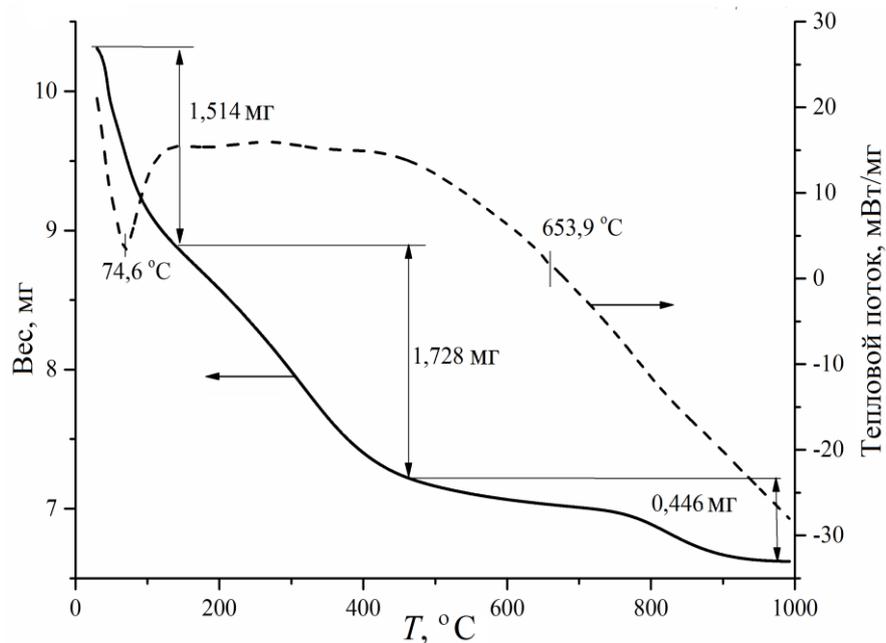


AlOOH-2Mn

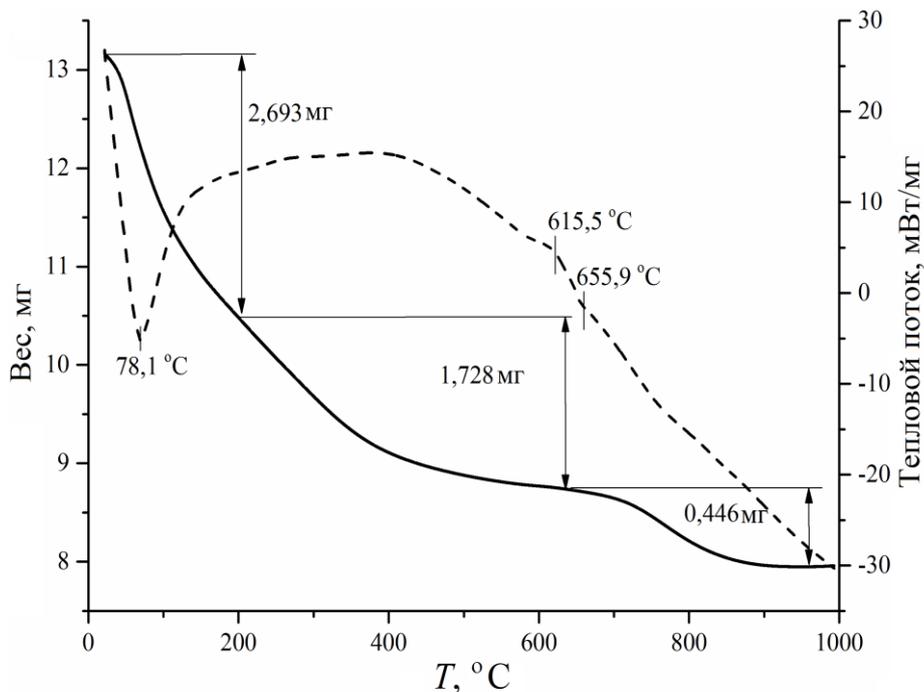


AlOOH-3Mn

Продолжение рисунка 3.17



AlOOH-4Mn



AlOOH-5Mn

Окончание рисунка 3.17

Дифференциально-термический анализ (ДТА) в среде аргона позволил определить наличие фазовых переходов в образцах, обусловленных удалением воды и ОН-групп. ДТА обладает большей чувствительностью в сравнении с

РФА, что позволило сделать выводы о наличии тех или иных фаз. Как видно из рисунка 3.17, с увеличением концентрации марганца в образцах изменяется их фазовый состав. Синхронный ТГ-ДСК-анализ образца  $\text{AlOOH-0}$  характеризуется тремя эндотермическими пиками с соответствующим снижением массы образца. Первый эндотермический пик ( $80,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) соответствует удалению физически связанной воды [94–96], снижение массы при более высокой температуре ( $270,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) соответствует переходу байерита в бемит, третий эндотермический пик ( $360,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) соответствует дегидратационным процессам (удалению ОН-групп) в формируемом оксиде алюминия [95]. ТГ-ДСК-анализ для модифицированных образцов оксигидроксида алюминия отличается от  $\text{AlOOH-0}$ .

Результаты показали, что при наименьшем содержании ионов марганца (II) в образце ( $\text{AlOOH-1Mn}$ ) результаты ТГ-ДСК схожи с образцом  $\text{AlOOH-0}$ , однако интенсивность второго эндотермического пика ( $262,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ниже, а в образце  $\text{AlOOH-2Mn}$  этот пик отсутствует, что подтверждает данные РФА этих образцов и свидетельствует об отсутствии фазы байерита. ДТА образцов  $\text{AlOOH-3Mn}$ ,  $\text{AlOOH-4Mn}$  и  $\text{AlOOH-5Mn}$  схоже с образцом  $\text{AlOOH-2Mn}$  и характеризуются слабо выраженными вторым эндотермическим пиком при температуре  $262,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  и третьим пиком в интервале температур  $350\text{--}360\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### **3.5 Морфология модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия**

На рисунке 3.18 представлены микрофотографии модифицированного и немодифицированного оксигидроксида алюминия, полученные с помощью просвечивающей микроскопии.

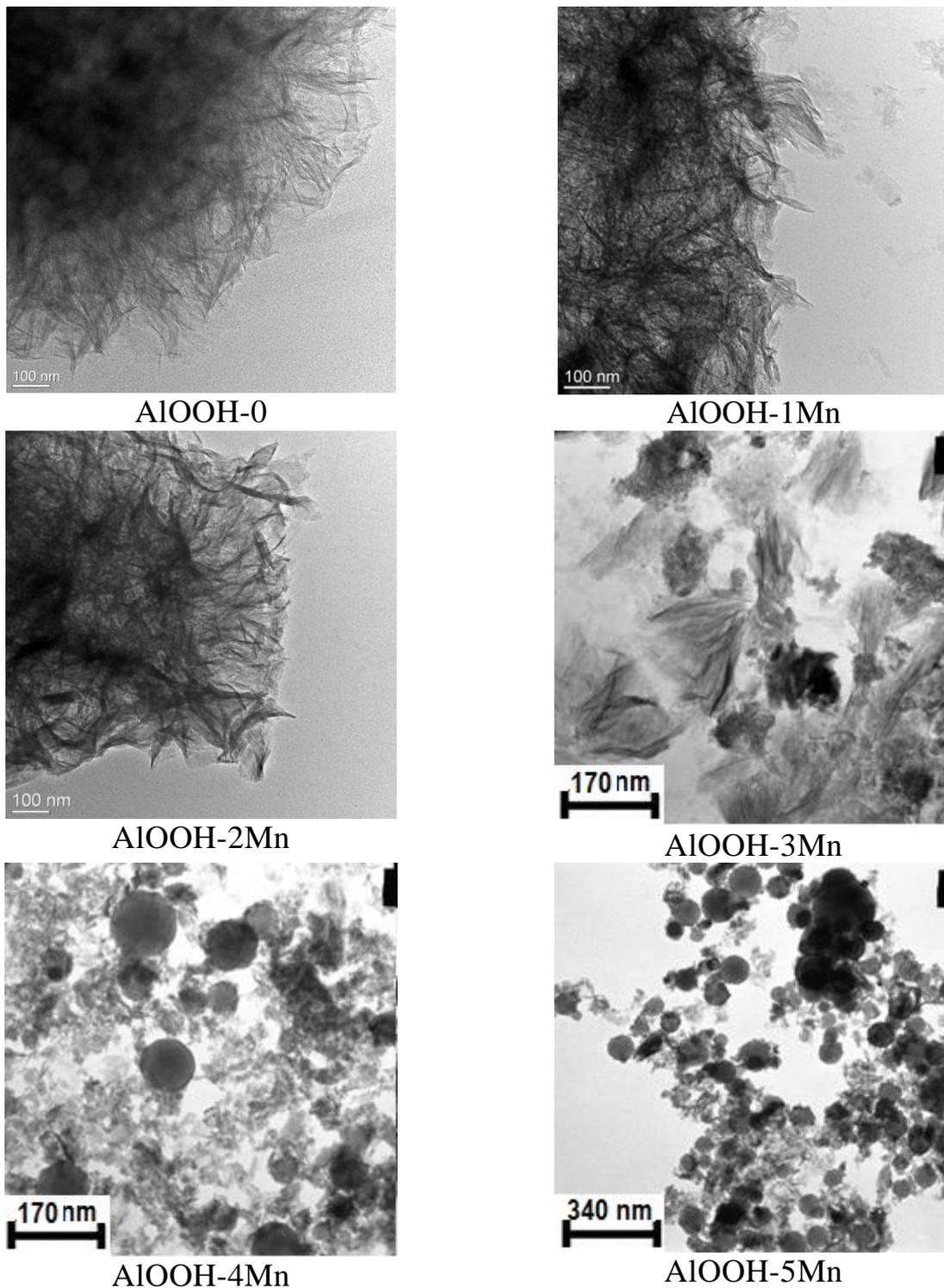


Рисунок 3.18 – Микрофотографии модифицированного и немодифицированного оксигидроксида алюминия

Как видно из микрофотографий, оксигидроксид алюминия, немодифицированный ионами марганца (II), обладает волокнистой структурой, причем все волокна присутствуют в виде больших агломератов и конечную

длину волокна определить достаточно сложно, однако ширина отдельных волокон достигает 5 нм. Морфология модифицированных образцов оксигидроксида алюминия  $\text{AlOOH-1Mn}$  и  $\text{AlOOH-2Mn}$ , как видно из микрофотографий, схожа с образцом  $\text{AlOOH-0}$  и представляет большие агломераты отдельных нитевидных структур. По мере увеличения концентрации ионов марганца (II) в модифицированных образцах ( $\text{AlOOH-3M}$ ,  $\text{AlOOH-4Mn}$  и  $\text{AlOOH-5Mn}$ ) их структура переходит от преимущественно волокнистой к волокнистой с отдельными шарообразными частицами, которые следует отнести к металлическому алюминию. Таким образом, по результатам электронной микроскопии можно сделать вывод, что модифицирование оксигидроксида алюминия ионами марганца (II) приводит к значительным изменениям в морфологии исходного оксигидроксида алюминия, а увеличение концентрации ионов марганца (II) – к уменьшению содержания волокнистой структуры и сохранению частиц металлического алюминия, которые имеют сферическую форму. Такие изменения в морфологии модифицированных образцов должны были отразиться и на площади удельной поверхности, так как преимущественно волокнистая структура должна иметь высокую площадь удельной поверхности, поэтому для полученных образцов была определена площадь удельной поверхности по методике, описанной в п. 2.2.5. Результаты анализа представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Зависимость величины площади удельной поверхности от концентрации ионов марганца (II) в растворе при синтезе модифицированных образцов оксигидроксида алюминия

Обозначение образцов	Концентрация марганца (II) в образце, мас. %	Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г
AlOOH-0	-	196,16
AlOOH-1Mn	0,4	219,48
AlOOH-2Mn	1,4	211,76
AlOOH-3Mn	2,7	110,1
AlOOH-4Mn	4,8	25,29
AlOOH-5Mn	10,4	10,78

Как видно из представленных данных, при малых концентрациях марганца (II) в образце площадь удельной поверхности возрастает с 196,16 до 219,48 м<sup>2</sup>/г, а с увеличением концентрации марганца (II) до 2,7 мас. %, площадь удельной поверхности падает до 10,78 м<sup>2</sup>/г. Такой характер изменения величины площади удельной поверхности можно объяснить тем, что при кристаллизации оксигидроксида алюминия ионы марганца (II), согласно классификации А.П. Ребиндера [97], являются модификаторами первого рода. Таким образом, ионы марганца (II) при малых концентрациях в растворе (для образцов AlOOH-1Mn и AlOOH-2Mn) адсорбируются на гранях зародышей кристаллической фазы, возникающей на центрах роста кристалла, тормозят их рост, что приводит к увеличению количества новых зародышей и, как следствие, к повышению дисперсности и увеличению площади удельной поверхности полученных образцов. Дальнейший рост кристаллов возможен при уменьшении концентрации модификатора на их поверхности. Для образцов AlOOH-1Mn и AlOOH-2Mn рост кристалла не прекращается ввиду низкой концентрации ионов марганца (II) в растворе. Повышение концентрации ионов

марганца (II) в растворе приводит к замедлению роста кристалла ввиду блокирования центров роста, создавая барьер между растущим кристаллом и водой, вследствие чего снижается величина площади удельной поверхности для образцов  $\text{AlOOH-3Mn}$ ,  $\text{AlOOH-4Mn}$  и  $\text{AlOOH-5Mn}$ .

Последовательность стадий синтеза модифицированных образцов оксигидроксида алюминия можно представить следующими образом: окисление нанопорошка алюминия жидкой водой с образованием иона  $\text{AlO}^+$ , его взаимодействие с ионами  $\text{OH}^-$  с образованием нановолокон оксигидроксида алюминия. При введении в раствор ионов марганца (II) (концентрация до 60 мг/л) при кристаллизации они захватываются оксигидроксидом алюминия и встраиваются в его объем, приводя к деформации и увеличению аморфности структуры, что было подтверждено результатами РФА. При этом происходит увеличение площади удельной поверхности образцов.

При содержании марганца (II) в растворе более 60 мг/л процесс роста основного кристалла – оксигидроксида алюминия – постепенно прекращается за счет блокирования центров роста гидратированными ионами марганца (II) на поверхности металлической частицы нанопорошка алюминия, что препятствует диффузии молекул воды к поверхности алюминия и их взаимодействию. Об этом свидетельствует снижение объема выделяемого водорода (в нашем процессе выделяемый водород является продуктом реакции только алюминия с водой, поэтому его объем может выступать индикатором полноты реагирования алюминия с водой), увеличение доли непрореагировавшего алюминия в модифицированных образцах, проявление более четких рефлексов, принадлежащих фазе металлического алюминия, что фиксируется с помощью электронной микроскопии и видно на микрофотографиях (рисунок 3.18).

## Выводы по главе 3

1. Реакции нанопорошка алюминия с водой с образованием бемита и байерита протекают самопроизвольно в интервале температур 333–373 К, при этом значение энергии Гиббса варьирует от –890 до –896 кДж/моль.
2. Процесс синтеза оксигидроксида алюминия из нанопорошка алюминия условно характеризуется следующими основными стадиями:
  - *индукционный период* (взаимная диффузия ионов воды и ионов алюминия, частичное растворение оксидной пленки на поверхности частиц алюминия);
  - *взаимодействие алюминия с водой* (резкое снижение ОВП до – 600 мВ, интенсивное выделение водорода, повышение рН среды до 8,0);
  - *формирование волокнистого продукта* (установление постоянных значений ОВП, рН среды и прекращение выделения водорода).
3. Энергия активации процесса модифицирования нановолокон оксигидроксида алюминия возрастает с 60,8 до 93,2 кДж/моль с увеличением содержания ионов марганца (II) от 1,0 до 570,0 мг/л.
4. Увеличение концентрации ионов марганца (II) в составе модифицированных образцов приводит к уменьшению содержания бемитной и байеритной фаз и, как следствие, к уменьшению значений удельной поверхности с 219 до 11 м<sup>2</sup>/г. Волокнистая структура модифицированного оксигидроксида алюминия формируется при синтезе до содержания ионов марганца (II) в растворе 60 мг/л.
5. Наличие соединений марганца фиксируется с помощью ИК-спектроскопии для высушенных образцов только с содержанием ионов марганца (II) в растворе 180 и 570 мг/л.

#### **ГЛАВА 4. СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ И АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ**

Марганец и его соединения (оксиды, фториды, арсениды, хлориды, фосфиды) широко применяются в качестве как катализатора, так и активной части катализатора [66–68] в неорганических реакциях разложения, окисления [66] и в реакциях органического синтеза (полимеризации, гидрирования, восстановления, разложения органических соединений, окисления) [67, 68]. Марганец входит в состав большинства катализаторов в качестве активного каталитического компонента, который наносится на пористый носитель с развитой удельной поверхностью, в качестве которого часто выступает оксид алюминия. Для приготовления марганецсодержащих катализаторов используют такие способы, как пропитка носителя раствором, содержащим активный компонент, или смешение гидроксидов носителя и активного компонента с последующей сушкой и прокаливанием [66]. Цель всех методов приготовления катализаторов – получить наиболее надежную каталитическую систему. Оксигидроксид алюминия, модифицированный ионами марганца, представляет практическую ценность в качестве марганецсодержащего катализатора, при этом марганец, входящий в структуру оксигидроксида алюминия, является активной частью, а оксигидроксид алюминия в этом случае – носителем.

В работе были проведены эксперименты по выявлению каталитических свойств модифицированного оксигидроксида алюминия. Исследования проводились для неорганических реакций, таких как интенсификация окисления железа (II) до железа (III) и разложение пероксида водорода, а также для органических реакций на примере конверсии метана.

#### 4.1. Исследование каталитических свойств модифицированного оксигидроксида алюминия на примере неорганических реакций

Эксперименты по исследованию каталитических свойств модифицированного оксигидроксида алюминия в реакции окисления железа (II) до железа (III) в воде проводили по методике, описанной в п. 2.2.14.1. Температура при проведении экспериментов составляла 25 °С. Для каждого модифицированного образца были получены зависимости изменения концентрации ионов железа (II) от времени окисления. Результаты представлены на рисунке 4.1.

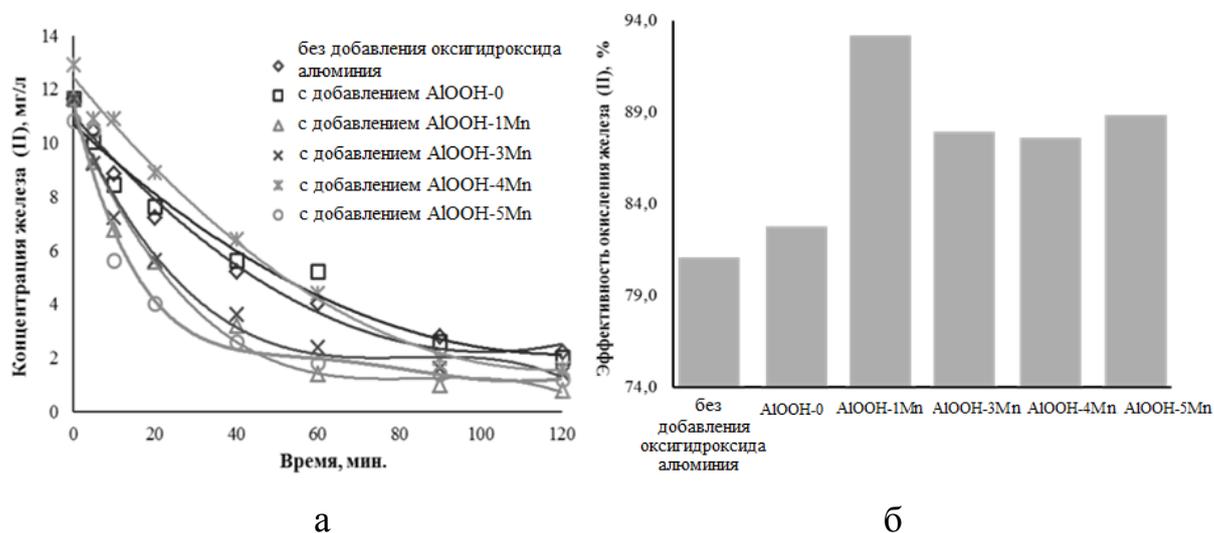


Рисунок 4.1 – Процесс окисления железа (II) в воде в присутствии оксигидроксида алюминия: а – кинетика окисления железа (II); б – эффективность окисления железа (II)

Из рисунка видно, что процесс окисления железа (II) протекал более интенсивно в присутствии модифицированных нановолокон AlOOH, по сравнению с немодифицированными образцами. Снижение концентрации ионов Fe (II) в растворе в присутствии немодифицированных образцов объясняется его самопроизвольным окислением на воздухе. Максимальную эффективность процесса окисления железа (II) – 93,2 % – показал образец AlOOH-1Mn, обладающий наибольшей площадью удельной поверхности, которая является

определяющей в протекании гетерогенной реакции образования нерастворимого  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Полученные экспериментальные результаты по изменению концентрации железа (II) в воде позволили рассчитать константы скорости окисления для различных концентраций ионов марганца в модифицированных образцах:  $k=34 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$ ,  $k_{\text{AlOOH-0}}=35 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$ ,  $k_{\text{AlOOH-1Mn}}=61 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$ ,  $k_{\text{AlOOH-3Mn}}=54 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$ ,  $k_{\text{AlOOH-4Mn}}=52 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$ ,  $k_{\text{AlOOH-5Mn}}=55 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$ . Константа скорости реакции окисления железа в присутствии модифицированного оксигидроксида алюминия ( $\text{AlOOH-1Mn}$ ) возрастает до 79 %, интенсифицируя процесс окисления. Таким образом, модифицирование оксигидроксида алюминия способствует проявлению каталитических свойств у материала, который такими свойствами ранее не обладал.

Известно, что соединения марганца являются хорошим катализатором разложения пероксида водорода. Для экспериментов по оценке каталитических свойств модифицированного оксигидроксида алюминия использовали раствор пероксида водорода с концентрацией 3 мас. %. Эксперименты проводили при температуре 20–26 °С и атмосферном давлении. Эти параметры использовались для расчета количества разложившегося пероксида водорода по количеству выделяемого газа в ходе реакции согласно уравнению Менделеева–Клайперона. Полученные результаты представлены на рисунке 4.2.

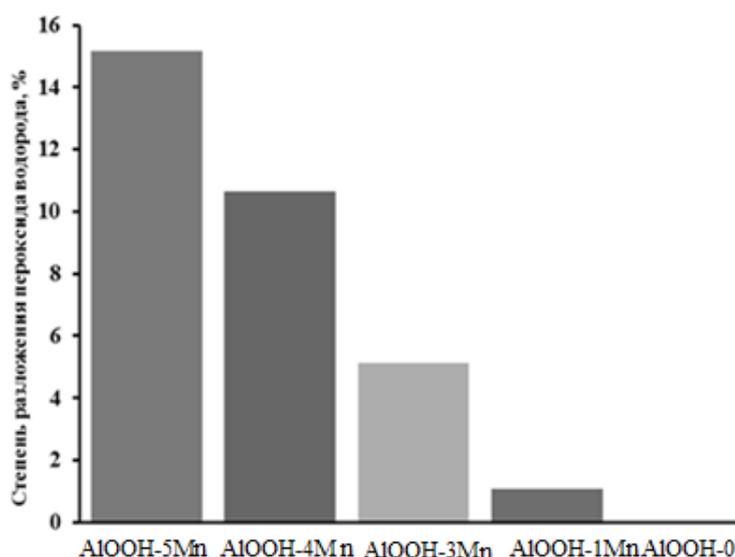


Рисунок 4.2 – Зависимость степени разложения пероксида водорода от содержания марганца в модифицированных нановолокнах AlOOH

Из рисунка 4.2 видно, что немодифицированный оксигидроксид алюминия не оказывает каталитического действия на процесс разложения пероксида водорода. Модифицированные образцы, в свою очередь, катализируют процесс разложения пероксида водорода, причем степень разложения увеличивается с ростом содержания марганца в образцах.

Таким образом, нами было показано наличие каталитических свойств нановолокон, модифицированных ионами марганца, на примере неорганических реакции.

#### **4.2. Исследование каталитических свойств модифицированного оксигидроксида алюминия в реакции окисления метана**

Известно, что оксиды марганца являются эффективными катализаторами в органических реакциях [66–68]. В работе были проведены исследования каталитических свойств модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия в реакции окисления метана. Метан является основным компонентом природного газа, попутного и биогаза, при этом он относится к категории углеводородных загрязнителей атмосферы. Каталитическое сжигание газообразных углеводородов, в первую очередь природного газа, имеет ряд явных преимуществ перед пламенным сжиганием: более низкую температуру окисления метана, более высокий КПД теплоустановок, возможность дожигания бедных газо-воздушных смесей, отсутствие выбросов токсичных продуктов неполного окисления и оксидов азота, загрязняющих атмосферу. В качестве высокоэффективных катализаторов окисления углеводородов применяют системы, содержащие в качестве активной фазы оксиды переходных металлов: никеля, меди, хрома, кобальта, марганца, нанесенные на термостойкий носитель.

Эксперименты по исследованию каталитической активности модифицированных оксигидроксида алюминия выполнялись в Национальном исследовательском Томском государственном университете в лаборатории каталитических исследований. Они проводились на экспериментальной установке по измерению каталитической активности, подробно описанной в п. 2.2.14.

Согласно данным [68], для получения смешанных оксидных структур алюминия и марганца ( $MnO_x/Al_2O_3$ ) термоактивацию проводят путем прогрева прекурсоров в атмосфере воздуха. Основываясь на результатах работы [68], были проведены исследования по влиянию термической обработки модифицированных образцов в среде воздуха на фазовый состав образцов. Влияние термической обработки на воздухе исследовали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа (ТГ-ДСК). Результаты представлены на рисунке 4.3.

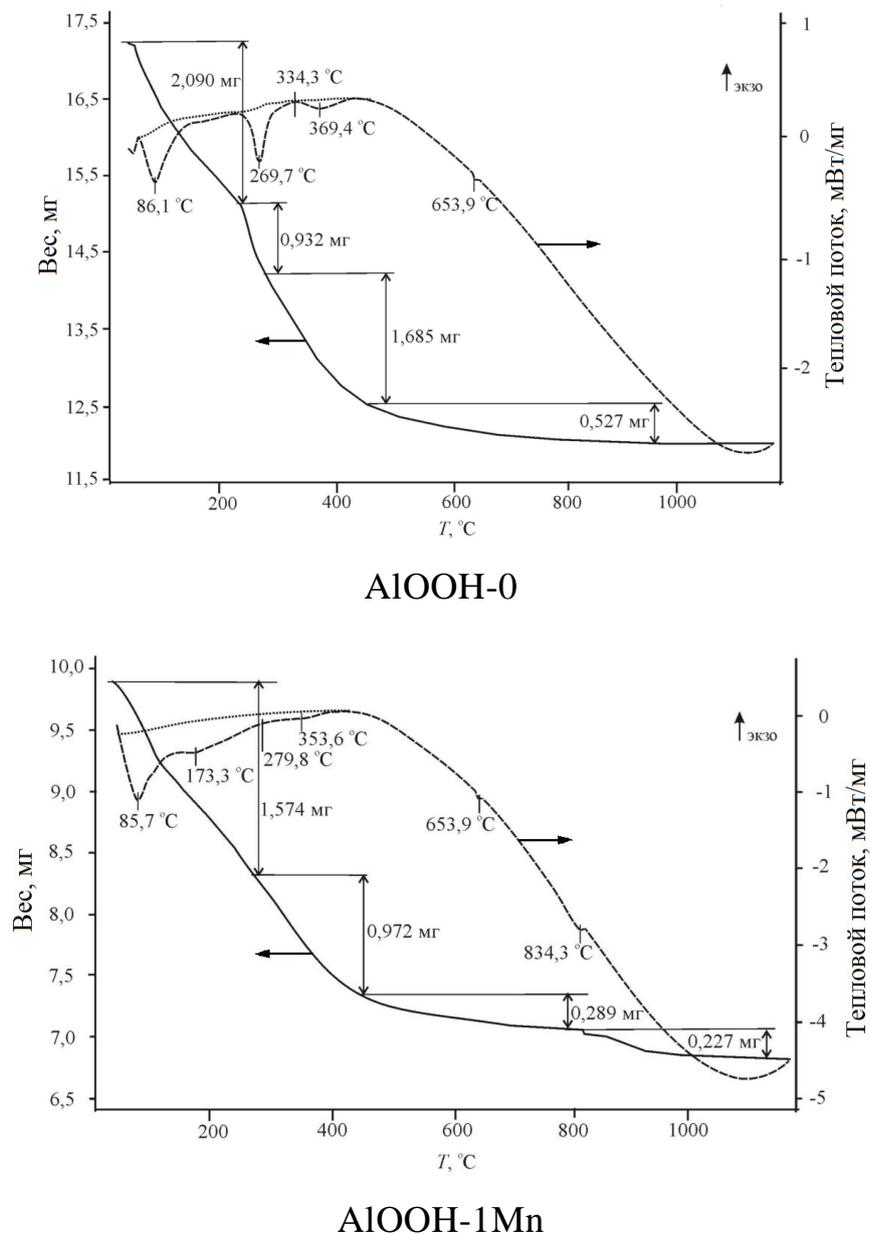
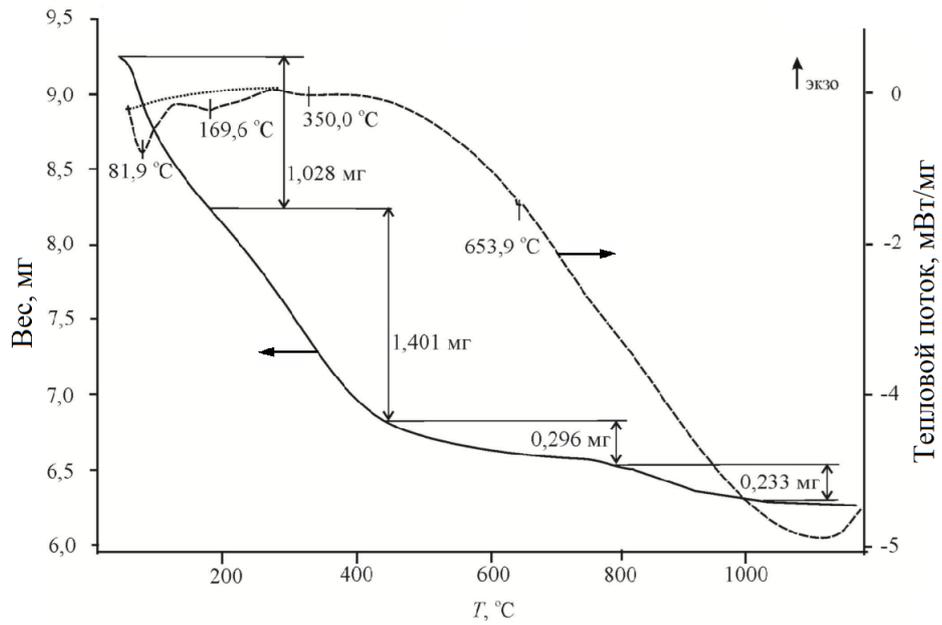
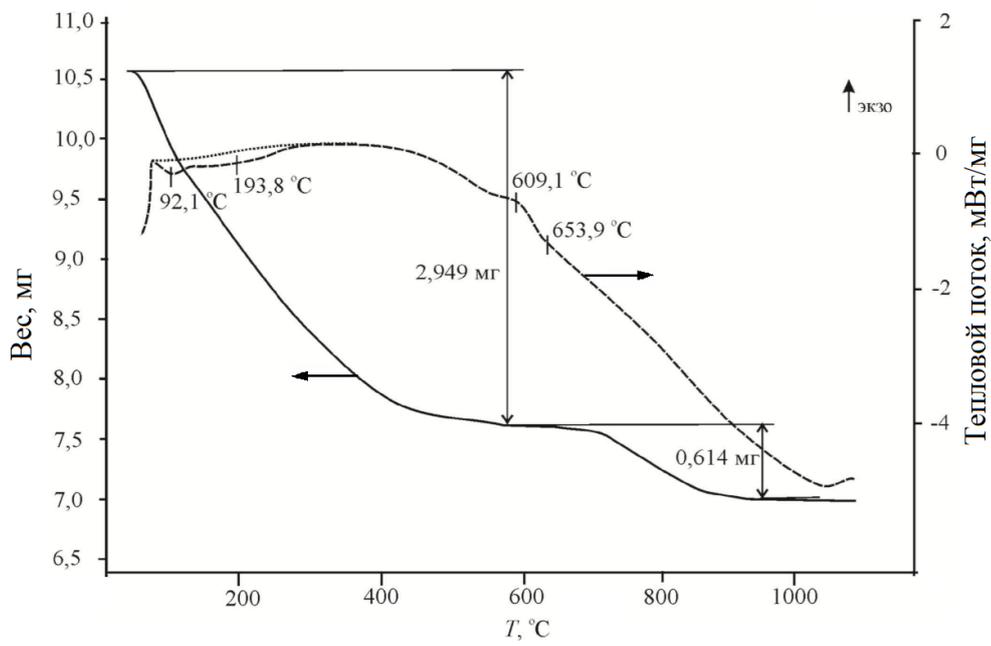
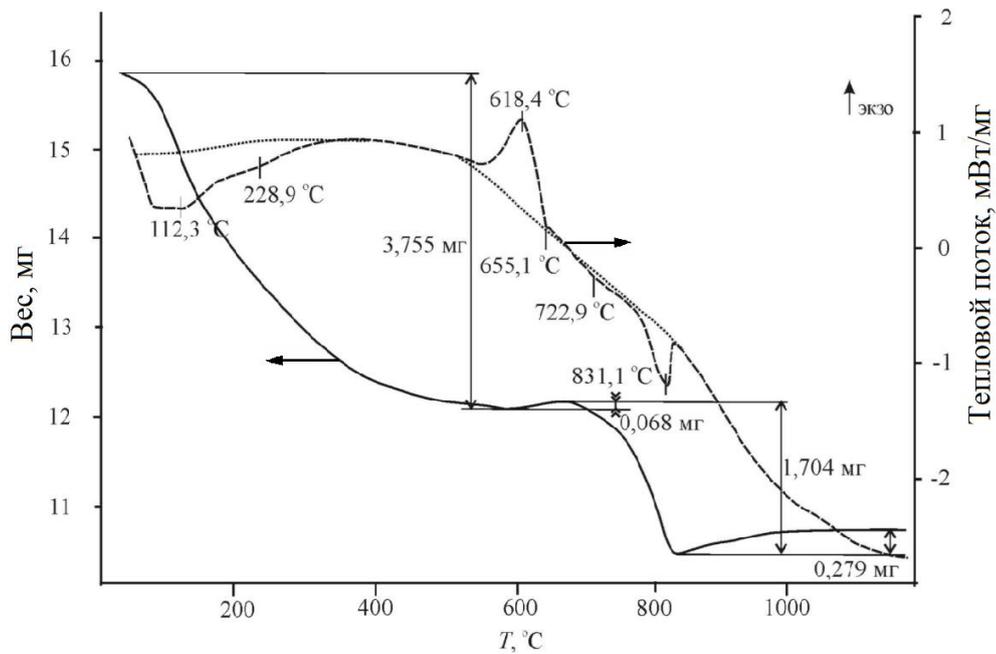


Рисунок 4.3 – Результаты синхронного ТГ-ДСК-анализа в воздухе модифицированного и немодифицированного оксигидроксида алюминия

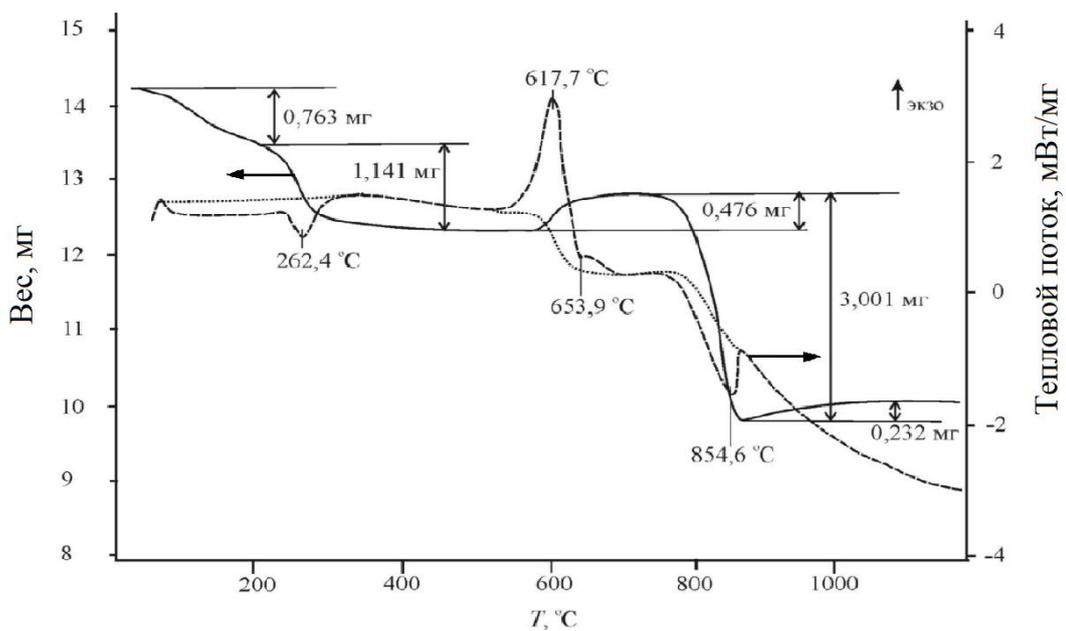
[98]

 $\text{AlOOH-2Mn}$  $\text{AlOOH-3Mn}$ 

Продолжение рисунка 4.3



AlOOH-4Mn



AlOOH-5Mn

Продолжение рисунка 4.3

Синхронный ТГ-ДСК-анализ немодифицированного оксигидроксида алюминия характеризуется тремя эндотермическими пиками с максимумами при температурах 86,1; 269,7 и 334,3 °С (рисунок 4.3, AlOOH-0) с соответствующим снижением массы образца в интервале температур 40–450 °С. Первый эндотермический пик соответствует удалению физически связанной

воды [99, 100]. Снижение массы при более высокой температуре соответствует дегидратационным процессам (удалению ОН-групп) в формируемом оксиде алюминия. Расчет потери массы позволил вывести стехиометрическое соотношение элементов в формуле оксигидроксида алюминия, прогретого при температуре 86,1 °С. Она имеет вид  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,48\text{H}_2\text{O}$ , что согласуется с данными, приведенными в работе [100], для смесей псевдобемита и баейрита. После прогрева образца  $\text{AlOOH-0}$  до 200 °С, согласно данным ТГ-ДСК-анализа, обобщенная формула меняется и соответствует  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , что характерно для псевдобемита [99].

Второй эндотермический пик при температуре 269,7 °С с соответствующим снижением массы образца характеризует удаление воды и переход псевдобемита в бемит. Рассчитанная, согласно данным ТГ, обобщенная формула имеет вид:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{AlOOH}$ ).

Третий эндотермический пик с максимумом при температуре 334,3 °С с соответствующим снижением массы образца свидетельствует о дегидратации бемита и образовании низкотемпературных форм  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [100, 101].

Характер кривых ТГ-ДСК-анализа образца  $\text{AlOOH-1Mn}$  (рисунок 4.3) с низким содержанием марганца схож с образцом  $\text{AlOOH-0}$  (рисунок 4.3), но три эндоэффекта в области температур 40–450 °С выражены слабее. Для образцов  $\text{AlOOH-2Mn}$ ,  $\text{AlOOH-3Mn}$  и  $\text{AlOOH-4Mn}$  в области температур 40–450 °С наблюдается один широкий пик (рисунок 4.3).

Результаты ТГ-ДСК-анализа для образца  $\text{AlOOH-5Mn}$  показали, что в области температур до 450 °С наблюдается малоинтенсивный размытый эндотермический пик при температуре 262,4 °С, соответствующий, по нашему мнению, разложению гидроксооксидов марганца [101].

Ход кривых ТГ-ДСК-анализа в области температур выше 450 °С для образцов  $\text{AlOOH-1Mn}$  и  $\text{AlOOH-2Mn}$  аналогичен немодифицированному образцу  $\text{AlOOH-0}$ , но процессы дегидратации оксида алюминия продолжаются при более высоких температурах – до 1000 °С. По данным рентгенофазового анализа, представленным на рисунке 4.4, в образцах  $\text{AlOOH-0}$ ,  $\text{AlOOH-1Mn}$  и

AlOOH-2Mn, прогретых при температуре 850 °С на воздухе, была обнаружена только фаза  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Соединений, содержащих марганец, обнаружено не было.

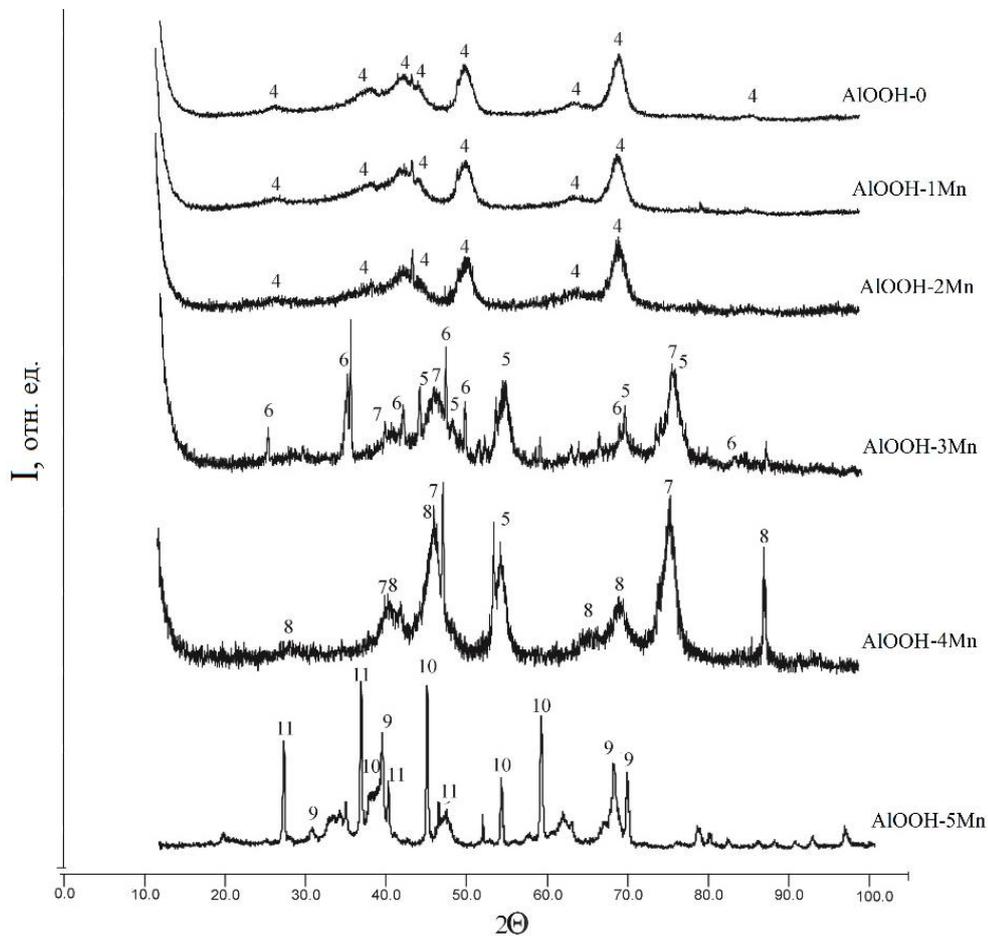
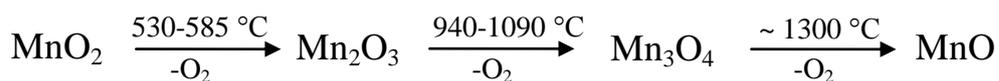


Рисунок 4.4 – Рентгенограммы оксигидроксидов алюминия, обработанных при температуре 850 °С на воздухе: 4 –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (куб.); 6 –  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7 – MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 8 –  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9 –  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10 – Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11 – Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [98]

Как указывалось ранее, увеличение содержания марганца (II) в модифицированных образцах приводит к увеличению доли металлического алюминия. В связи с этим, согласно данным ТГ-ДСК-анализа, для образца AlOOH-3Mn наблюдается экзотермический эффект при температуре 609,1 °С, связанный с окислением кислородом воздуха алюминия [102] (рисунок 4.3). С увеличением содержания марганца (II) в образцах повышается содержание непрореагировавшего металлического алюминия, как следствие, значение тепловых эффектов возрастает (образцы AlOOH-4Mn и AlOOH-5Mn) и

максимумы незначительно сдвигаются в область более высоких температур (до 618 °С). Уширение экзотермических пиков способствует поглощению эндотермических эффектов, связанных с плавлением металлического алюминия, наблюдаемых при температуре 654–655 °С. В обоих случаях процессы окисления остаточного металлического алюминия до оксида сопровождаются увеличением массы образца. Согласно данным РФА (рисунок 4.4), в прокаленном при 850 °С образце AlOOH-3Mn помимо фазы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (куб.) обнаружены соединения марганца в форме алюмомарганцевой шпинели MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Согласно синхронному ТГ-ДСК-анализу, дальнейшее повышение температуры образца AlOOH-4Mn приводит к фазовым переходам в оксидах марганца согласно схеме:



о чем свидетельствуют эндотермические эффекты в интервале температур 790–860 °С и нестехиометрического по кислороду  $\sigma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Согласно данным ТГ-ДСК-анализа, для образца AlOOH-5Mn также наблюдается эндотермический эффект при температуре 854,6 °С с последующим увеличением его массы. Согласно данным РФА, в образце AlOOH-5Mn, прокаленном при 850 °С, обнаружены фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рисунок 4.4). В этом случае эндотермический эффект при 854,6 °С можно интерпретировать как образование фазы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом повышение массы образца свидетельствует о реакции окисления кислородом воздуха оксида марганца (II) до Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [68, 101].

По полученным результатам ТГ-ДТА-анализа и РФА была определена температура прокаливания для всех образцов – 850 °С, обеспечивающая постоянство фазового состава и завершённые фазовые переходы, необходимые для формирования структуры катализаторов. Термообработка при 850 °С, безусловно, не могла не повлиять на площадь удельной поверхности образцов.

В таблице 4.1 представлены значения площади удельной поверхности прокаленных образцов.

Таблица 4.1 – Фазовый состав и площадь удельной поверхности образцов модифицированного оксигидроксида алюминия после термообработки на воздухе при 850 °С

Обозначение образца	Содержание марганца (II) в образцах, мас %	Фазовый состав образцов после прогрева при 105 °С	Фазовый состав образцов после прогрева при 850 °С	Площадь удельной поверхности при 105 °С, м <sup>2</sup> /г	Площадь удельной поверхности при 850 °С, м <sup>2</sup> /г	Энергия активации реакции окисления метана, кДж/моль
AlOOH-0	-	AlOOH, Al(OH) <sub>3</sub> , Al	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196,2	170	129,2
AlOOH-1Mn	0,4	AlOOH, Al(OH) <sub>3</sub> , Al	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	219,5	189	123,6
AlOOH-2Mn	1,4	AlOOH, Al	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	211,8	177	112,9
AlOOH-3Mn	2,7	γ-AlOOH, Al	δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (куб), MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	110,1	128	102,5
AlOOH-4Mn	4,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, Al	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (куб), δ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,3	28	93,6
AlOOH-5Mn	10,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O, Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд), Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,8	15	83,9

Как видно из табл. 4.1, термическая обработка при 850 °С приводит к снижению начальной площади удельной поверхности для образцов AlOOH-0 – AlOOH-2Mn. Для образцов AlOOH-3Mn, AlOOH-4Mn и AlOOH-5Mn площадь удельной поверхности увеличивается после температурной обработки, что связано с процессами окисления наноразмерного алюминия до его оксида и нивелированием уменьшения удельной поверхности. В этом случае не происходит диспергирование активных фаз марганца (РФА показывает наличие хорошо окристаллизованной фазы шпинели), на что указывается в работе, и связать увеличение площади удельной поверхности с этим явлением нельзя. Из таблицы 4.1 видно, что термическая обработка способствует формированию активных фаз катализатора – MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Термически обработанные образцы были исследованы на наличие каталитической активности в реакции окисления метана. Эффективность работы катализаторов оценивали по скорости окисления метана, рассчитанной по первому порядку реакции относительно метана [83] для реактора идеального

вытеснения (уравнение 2.4), с учетом площади удельной поверхности катализаторов. Результаты экспериментов представлены на рисунке 4.5.

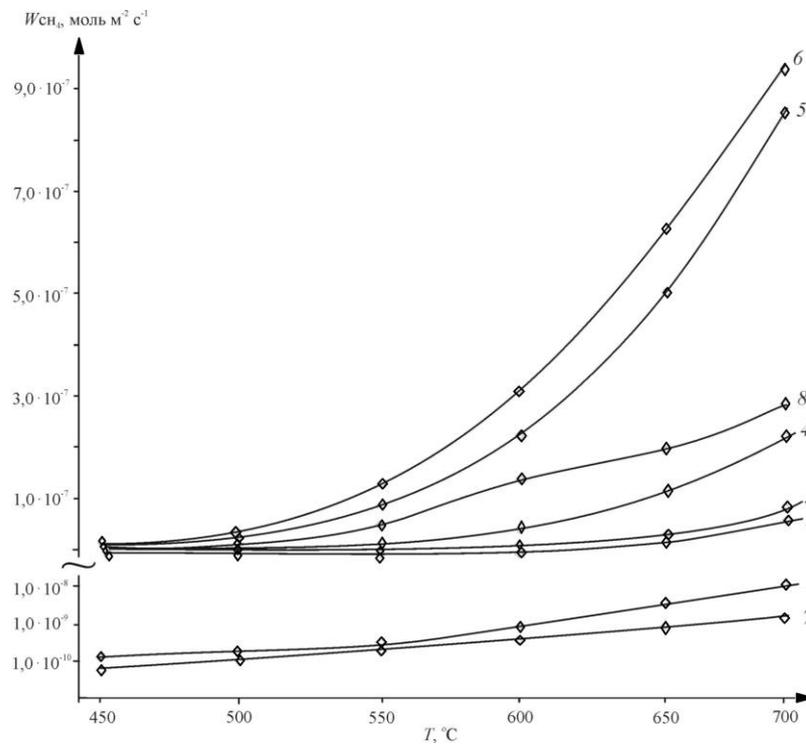


Рисунок 4.5 – Зависимость скорости окисления метана от температуры

**Образцы, прокаленные на воздухе при 850 °C:** 1 – AlOOH-0; 2 – AlOOH-1Mn; 3 – AlOOH-2Mn; 4 – AlOOH-3Mn; 5 – AlOOH-4Mn; 6 – AlOOH-5Mn.

**Образец, прогретый на воздухе при 105 °C:** 7 – AlOOH-4Mn.

**Образец, прокаленный в реакционной среде при 850 °C:** 8 – AlOOH-4Mn [98]

Как видно из рисунка, скорость окисления метана для прокаленных образцов на воздухе при 850 °C увеличивается с ростом содержания марганца в катализаторах с  $9,65 \cdot 10^{-9}$  до  $9,35 \cdot 10^{-7}$  моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) при температуре процесса 700 °C. Для образцов с низким содержанием марганца (II) (AlOOH-1Mn и AlOOH-2Mn) скорости окисления метана составили  $0,45 \cdot 10^{-7}$  и  $0,65 \cdot 10^{-7}$  моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) соответственно; это в разы выше, чем скорость окисления для немодифицированного образца, которая составила  $9,65 \cdot 10^{-9}$  моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ). Дальнейшее повышение содержания марганца способствует значительному

увеличению скорости реакции во всем интервале температур (рисунок 4.5, кривые 2–6).

На примере образца  $\text{AlOON-4Mn}$  (рисунок 4.5, кривые 5, 7, 8) было показано влияние термической обработки на воздухе в сравнении с непрокаленным образцом и прокаленным в течение часа в реакционной среде. Из рисунка 4.5 видно, что в присутствии непрокаленного образца  $\text{AlOON-4Mn}$  скорость окисления метана составила  $4,85 \cdot 10^{-9}$  моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , что значительно ниже в сравнении с немодифицированным образцом прокаленным на воздухе при температуре  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 4.5, кривые 1 и 7).

Прогрев образца  $\text{AlOON-4Mn}$  в реакционной среде позволяет увеличить каталитическую активность катализатора (рисунок 4.5, кривая 8). При этом значение скорости окисления метана составило  $2,85 \cdot 10^{-7}$  моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Данное значение скорости окисления метана значительно выше, чем для образцов  $\text{AlOON-0}$  –  $\text{AlOON-3Mn}$ , но меньшее чем для образцов  $\text{AlOON-4Mn}$  и  $\text{AlOON-5Mn}$ , прокаленных на воздухе (рисунок 4.5, кривые 5 и 6).

В ходе экспериментов были определены энергии активации процесса окисления метана в интервале температур  $350\text{--}550 \text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии различных образцов графическим методом в координатах Аррениуса  $\ln W - 1/T$ . Результаты представлены в таблице 4.1. Как следует из таблицы 4.1, энергия активации реакции окисления метана уменьшается от  $129,2$  кДж/моль для образца  $\text{AlOON-0}$  до  $83,9$  кДж/моль для  $\text{AlOON-5Mn}$ . Уменьшение энергии активации реакции окисления метана пропорционально количеству активного компонента (соединения марганца). Таким образом, можно сказать, что модифицированные ионами марганца (II) образцы оксигидроксида алюминия с увеличением содержания марганца в их составе снижают энергию активации процесса окисления метана и могут быть применены в качестве катализатора этого процесса. Каталитическое действие модифицированных образцов также видно при измерении конверсии метана. Полученные зависимости от температуры представлены на рисунок 4.6.

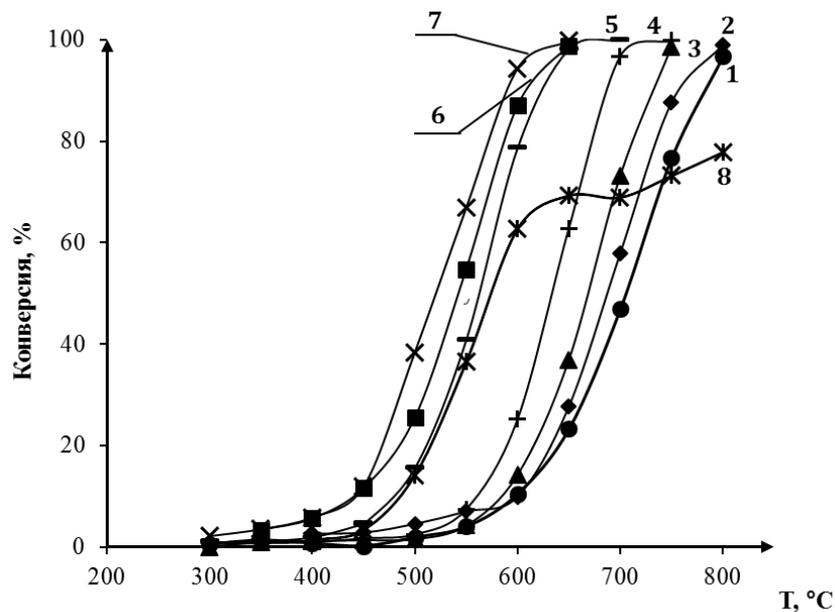


Рисунок 4.6 – Зависимость конверсии метана от температуры реакции

**Образец, прогретый на воздухе при 105 °C: 1–AlOОН-4Mn.**

**Образцы, прокаленные на воздухе при 850 °C: 2–AlOОН-0; 3–AlOОН-1Mn; 4–AlOОН-2Mn; 5–AlOОН-3Mn, 6–AlOОН-4Mn; 7–AlOОН-5Mn. Образец, прокаленный в реакционной среде при 850 °C: 8–AlOОН-4Mn [103]**

Как видно из рисунка 4.6, для термоактивированных на воздухе катализаторов AlOОН-4Mn и AlOОН-5Mn конверсия метана, равная 100 %, наступает уже при 600 °C, для остальных образцов (AlOОН-0, AlOОН-1Mn, AlOОН-2Mn, AlOОН-3Mn) конверсия метана, равная 100 %, наступает при более высоких температурах. Такое эффективное смещение температур в более низкую область можно объяснить участием в процессе конверсии активной шпинели  $MnAl_2O_4$  (образец AlOОН-4Mn) и еще более активного  $Mn_3O_4$  [68], которые формируются в структуре катализатора AlOОН-5Mn при его прокаливании на воздухе. Образец AlOОН-4Mn также проявляет высокую активность, но в его составе, по данным РФА, из соединений марганца преобладает  $MnAl_2O_4$ , которое менее активно, чем  $Mn_3O_4$ , а также находится оксид алюминия в метастабильной форме ( $\delta-Al_2O_3$ ), что может привести к фазовым переходам при дальнейшем использовании этого катализатора и, как следствие, к резкому снижению его активности за малый период времени, что

делает катализатор малоэффективным. Образец  $\text{AlOOH-5Mn}$  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 при проведении высокотемпературного процесса и каталитического сжигания углеводородов.

Таким образом, из проведенных экспериментов следует, что модифицирование оксигидроксида алюминия ионами марганца в процессе их синтеза приводит к формированию нового материала, обладающего развитой поверхностью и каталитическими свойствами, присущими катализаторам на основе оксидов марганца. Полученные результаты показали, что модифицирование оксигидроксида алюминия возможно на стадии его получения при формировании его структуры. Именно на этом этапе ионы марганца могут встраиваться в его структуру по механизму соосаждения, а при термической обработке формировать совместную оксидную структуру алюминия и марганца.

Полученные результаты позволяют сформулировать **рекомендации по применению модифицированных образцов оксигидроксида алюминия:**

- Образец  $\text{AlOOH-1Mn}$  может быть применим в реакции окисления и адсорбции железа (II), также из литературы известно, что соединения марганца могут катализировать реакции окисления марганца в воде и окисления токсичных соединений мышьяка (III) до менее токсичных соединений мышьяка (V).
- Образец  $\text{AlOOH-4Mn}$  может быть использован в качестве катализатора реакции разложения пероксида водорода и для окисления метана.
- Образец  $\text{AlOOH-5Mn}$  применим в качестве катализатора реакции окисления метана. Сравнительные испытания образца  $\text{AlOOH-5Mn}$  с промышленным катализатором ИКТ-12-40 (г. Новосибирск) показали, что полная конверсия метана на образце  $\text{AlOOH-5Mn}$  наступает на  $100\text{ }^\circ\text{C}$  раньше, чем на ИКТ-12-40.

### 4.3. Аппаратурно-технологическая схема получения катализатора для реакции окисления метана

Получение модифицированного оксигидроксида алюминия можно описать последовательностью технологических операций, которые представлены в виде схемы на рисунке 4.7

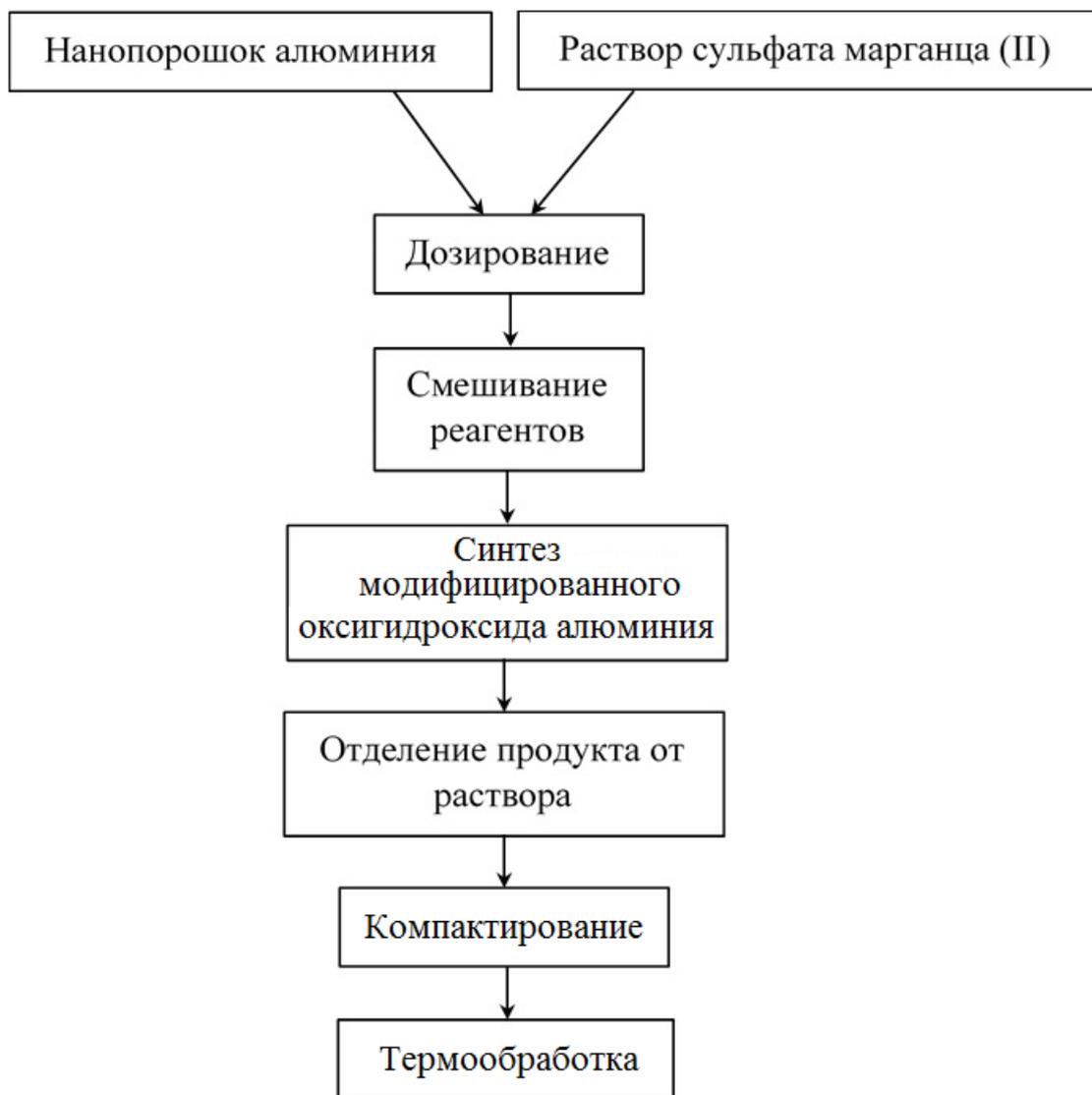


Рисунок 4.7 – Блок-схема получения модифицированного оксигидроксида алюминия

Центральным местом в предложенной блок-схеме (рисунок 4.7) является операция синтеза оксигидроксида алюминия с одновременным модифицированием полученного продукта ионами марганца (II). Разработанный и предложенный способ позволяет сократить число

технологических операций и повысить эффективность процесса, по сравнению с традиционными методами: смешения и пропитки носителя.

Приведенная блок-схема представляет собой последовательность операций приготовления модифицированного оксигидроксида алюминия. В зависимости от производственных задач (номенклатура продуктов, их физико-механические и эксплуатационные характеристики, размер зерна и другие) стадия компактирования может включать такие процессы, как гранулирование на тарельчатом или в барабанном грануляторе, экструзия, прессование. Стадия термообработки может завершаться только процессом сушки материала или прокаливанием до заданной температуры.

На основе блок-схемы была разработана аппаратурно-технологическая схема получения материала, предназначенного для использования в качестве катализатора. Аппаратурно-технологическая схема производства катализатора на основе модифицированного оксигидроксида алюминия приведена на рисунке 4.8.

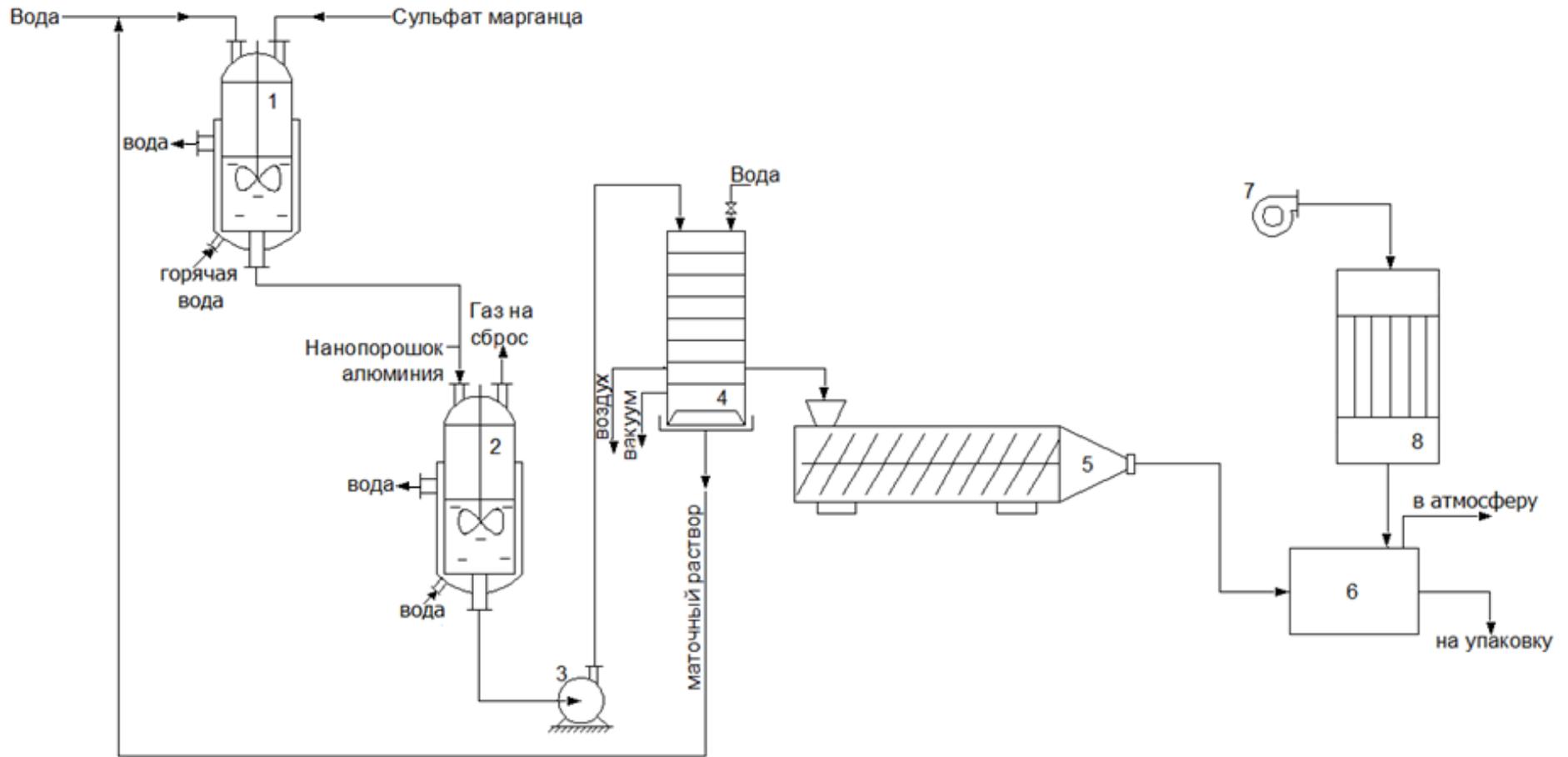


Рисунок 4.8 – Аппаратурно-технологическая схема получения катализатора для окисления метана: 1 – растворитель; 2 – реактор; 3 – насос; 4 – фильтр-пресс; 5 – экструдер; 6 – сушильно-прокалочная печь; 7 – вентилятор; 8 – воздухонагреватель

### ***Описание технологической схемы***

*Приготовление модифицирующего раствора сульфата марганца (II).* Растворение сульфата марганца в дистиллированной воде (маточном растворе) до нужной концентрации производится в реакторе-растворителе **1** при температуре 20–25 °С и постоянном перемешивании.

*Смешение модифицирующего раствора с нанопорошком алюминия и синтез модифицированного оксигидроксида алюминия.* Из реактора-растворителя **1** раствор сульфата марганца (II) подается в реактор **2**, снабженный водяной рубашкой для охлаждения системы. В этот же реактор порциями дозируется порошок алюминия, полученный методом электровзрыва металла (ЭВП). Порционное введение ЭВП обусловлено большим экзотермическим эффектом взаимодействия его с раствором. В реакторе **2** происходит интенсивное перемешивание реагентов при температуре  $60,0 \pm 0,5$  °С. Температура в реакторе поддерживается изменением расхода охлаждающей воды в рубашку аппарата.

В течение 6 часов протекает синтез модифицированного оксигидроксида алюминия, в результате которого образуется суспензия оксигидроксида алюминия в растворе сульфата марганца.

*Разделение суспензии и формование продукта.* Насосом **3** суспензия, состоящая из модифицированного оксигидроксида алюминия и маточного раствора, перекачивается на фильтр-пресс **4**. После отделения маточного раствора паста с влажностью 20–25 % через питатель поступает на формование в экструдер **5**. Влажный оксигидроксид алюминия обладает пластичностью, достаточной для процесса формования экструдатов. Маточный раствор после фильтр-пресса **4** возвращается на приготовление модифицирующего раствора в реактор-растворитель **1**.

*Сушка и прокаливание материала.* Сформованные экструдаты укладываются на противни, которые загружают в сушильно-прокалочную печь **6**, где последовательно проводят 2 операции: удаление влаги из материала (собственно сушка) и прокаливание при температуре 850 °С со скоростью подъема температуры 10 град/мин. Процесс сушки осуществляют в течение 5–6

часов, прокаливание – в течение 4–5 часов. Сушка проводится в конвективном режиме воздухом, подаваемым вентилятором 7 через воздухонагреватель 8. Температура теплоносителя составляет 120–130 °С. Режим прокаливания обеспечивается с помощью электронагрева материала через стенку аппарата.

Пары воды и газы, образующиеся в результате процесса прокаливания, и разбавленные воздухом, выбрасываются в атмосферу. Единственными газами, представляющими экологическую опасность и образующимися в процессе прокаливания, являются  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ . Вместе с тем их концентрация в отходящих газах за счет разбавления воздухом невелика и не превышает ПДК.

Упаковка. После охлаждения катализатора до температуры 50 °С его упаковывают в герметичную тару.

#### Выводы по главе 4

1. Модифицированный оксигидроксид алюминия с содержанием ионов марганца (II) 0,4 мас. % увеличивает скорость окисления железа (II) до железа (III) в растворах в 2 раза. Эффективность процесса окисления возрастает с 81,1 до 93,2 %.
2. Модифицированный оксигидроксид алюминия с содержанием ионов марганца (II) 10,4 % мас. обладает наибольшей каталитической активностью в реакции разложения пероксида водорода.
3. Максимальную каталитическую активность в реакции окисления метана (100 % конверсии при температуре 600 °С) показывает термически обработанный (при температуре 850 °С на воздухе) модифицированный оксигидроксид алюминия с содержанием ионов марганца (II) 10,4 мас. %, имеющий в своем составе каталитически активные фазы  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ .
4. На основе разработанного способа модифицирования оксигидроксида алюминия ионами марганца (II) предложена аппаратурно-технологическая схема получения катализатора для окисления метана.

## ВЫВОДЫ

1. Реакции нанопорошка алюминия с водой с образованием бемита и байерита протекают самопроизвольно в интервале температур 333–373 К, при этом значения энергии Гиббса варьируют от –890 до –896 кДж/моль. Реакции окисления сопровождаются повышением рН среды с 5,24 до 8,01, уменьшением окислительно-восстановительного потенциала с +270 до –660 мВ.
2. Процесс синтеза оксигидроксида алюминия из нанопорошка алюминия характеризуется следующими основными стадиями:
  - *индукционный период* (взаимная диффузия ионов воды и ионов алюминия, частичное растворение оксидной пленки на поверхности частиц алюминия);
  - *взаимодействие алюминия с водой* (резкое снижение ОВП до –600 мВ, интенсивное выделение водорода, повышение рН среды до 8,01);
  - *формирование волокнистого продукта* (установление постоянных значений ОВП, рН среды и прекращение выделения водорода).
3. Энергия активации процесса синтеза модифицированного оксигидроксида алюминия возрастает с 60,8 до 93,2 кДж/моль с увеличением содержания ионов марганца (II) от 1,0 до 570,0 мг/л, что свидетельствует о протекании его в кинетической области.
4. Увеличение содержания ионов марганца (II) в модифицированных образцах приводит к уменьшению содержания бемитной и байеритной фаз и, как следствие, к уменьшению значений удельной поверхности с 219 до 11 м<sup>2</sup>/г. Волокнистая структура модифицированного оксигидроксида алюминия формируется при синтезе до содержания ионов марганца (II) в растворе 60 мг/л.
5. Наличие функциональных групп соединений марганца фиксируется с помощью ИК-спектроскопии для высушенных образцов только с содержанием ионов марганца (II) 4,7 и 10,4 мас. %. Оксидные фазы Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обнаруживаются РФА после прокаливания при температуре 850 °С в

модифицированных образцах оксигидроксида алюминия с содержанием ионов марганца (II) в образцах выше 2,7 мас. %.

6. Модифицированный оксигидроксид алюминия с содержанием ионов марганца (II) 0,4 % мас. увеличивает скорость окисления железа (II) до железа (III) в растворах в 2 раза. Эффективность процесса окисления возрастает с 81,1 до 93,2 %. Модифицированный оксигидроксид алюминия с содержанием ионов марганца (II) 10,4 мас. % обладает наибольшей каталитической активностью в реакции разложения пероксида водорода, и проявляет максимальную каталитическую активность в реакции окисления метана (100 %-я конверсия при температуре 600 °С) за счет наличия в своем составе каталитически активных фаз  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$  и  $MnAl_2O_4$  при термообработке при 850 °С.
7. Предложена аппаратурно-технологическая схема на основе разработанного способа модифицирования оксигидроксида алюминия ионами марганца (II), которая обеспечивает получение модифицированного оксигидроксида алюминия с целевым назначением в процессе окисления железа (II), разложения пероксида водорода и окисления метана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савельев, Г.Г. Адсорбционная способность наноразмерного волокнистого оксида алюминия / Г. Г. Савельев, Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов, С.В. Сизов, Н.Б. Даниленко, М.И. Лернер, Ф. Теппер, Л. Каледин // Изв. Томского политех. ун-та. – 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 102–107.
2. Ложкомоев, А.С. Роль дзета-потенциала оксигидроксида алюминия при адсорбции бактериофага MS2 / А.С. Ложкомоев // Перспективные материалы. – 2009. – № 1. – С. 39–42.
3. Ложкомоев, А.С. Адсорбция отрицательных ионов эозина, молекул танина и латексных сфер на нановолокнах оксигидроксида алюминия / А.С. Ложкомоев, Г.Г. Савельев, Н.В. Сваровская, М.И. Лернер // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – Вып. 4. – С. 588–593.
4. Ложкомоев, А.С. Определение  $\xi$ -потенциала фильтровальных материалов на основе нановолокон оксигидроксида алюминия / А.С. Ложкомоев, М.И. Лернер, Г.Г. Савельев, Н.В. Сваровская // Тез. докл. II Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО–2007 совместно с IV Международным семинаром «Наноструктурные материалы 2007: Беларусь - Россия». Новосибирск, 13 - 16 марта 2007. С. 121.
5. Пат. 2242276 Российской Федерации МПК В01J 20/06. Сорбент и способ его получения / Лисецкий В.Н., Лисецкая Т.А., Репин В.Е., Пугачев В.Г. № 2003134548, заявл. 27.11.2003, опубл. 20.12.2004.
6. Пат. 58050 Российской Федерации МПК С02 F 1/18 . Патронный фильтр для очистки воды / Лернер М.И., Цыганков В.М., Родкевич Н.Г., Ложкомоев А.С., Псахье С.Г., Руденский Г.Е.. № 2005138218, заявл. 08.12.2005, опубл. 10.11.2006.
7. Митькина, В.А. Исследование механизма адсорбции противоопухолевых лекарств на железокарбидных наночастицах / В.А. Митькина, Г.Г. Савельев,

- Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов, Н.А. Яворовский // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 29–33.
8. Zhang, Jun. Nanoparticles assembly of boehmite nanofibers without a surfactant / Jun Zhang, Fengjun Shi, Jing Lin, Si Yi Weia, Dongfeng Chen, Jian Min Gao, Zhixin Huang, Xiao Xia Ding, Chengcun Tang // Materials Research Bulletin. – 2008. – Vol. 43. – P. 1709–1715.
  9. Mousavand, T. Hydrothermal synthesis and in situ surface modification of boehmite nanoparticles in supercritical water / Mousavand T., Ohara S., Umetsu M., Zhang J., Takami S., Naka T., Adschiri T. // Journal of Supercritical Fluids. – 2007. – Vol. 40. – P. 397–401.
  10. Yoldas, B. Hydrolysis of Aluminium Alkoxides and Bayerite Conversion / B. Yoldas // J. appl. Chem. Biotechnol. – 1973. – Vol. 23. – P. 803–809.
  11. Mahmoodi, K. Fast and facile synthesis of boehmite nanofibers / K. Mahmoodi, B. Alinejad // Powder Technology. – 2010. – Vol. 199. – P. 289–292.
  12. Байрамов, Р.К. Особенности электроискрового диспергирования некоторых металлов / Р.К. Байрамов // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – № 5. – С. 771 – 773.
  13. Даниленко, Н.Б. Реакции в разбавленных растворах солей, протекающие при диспергировании металлов импульсными электрическими разрядами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Даниленко Нина Борисовна. – Томск, 2007. – 172 с.
  14. Даниленко, Н.Б. Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды / Н.Б. Даниленко, А.И. Галанов, Я.И. Корнев, П.В. Балухтин, Л.Н. Шиян, Т.А. Юрмазова, Н.А. Яворовский, Г.Г. Савельев // Нанотехника. – 2006 – №4 (8). – С. 81–91.
  15. Байрамов, Р.К. Электроискровое диспергирование алюминия и его последующая гидратация / Р.К. Байрамов, Н.Р. Ведерникова, А.И. Ермаков // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – №. 10. – С. 1703–1705.

16. Chen, Q. The effect of AlOOH boehmite nanorods on mechanical property of hybrid composite coatings/ Q. Chen, C. Udomsangpetch, S.C. Shen, Y.C. Liu, Z. Chen, X.T. Zeng // *Thin Solid Films* – 2009 – Vol. 517 – P. 4871–4874.
17. Ksapabutra, B. Sol–gel transition study and pyrolysis of alumina-based gels prepared from alumatrane precursor / B. Ksapabutra, E. Gularib, S. Wongkasemjita // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* – 2004 – Vol. 233. – P. 145–153.
18. Chen, M. Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  crystallinities on the morphology of AlOOH whiskers / M. Chen, L. Xiang // *Nano Biomed Eng* – 2010 – Vol. 2. – №2. – P. 121-125.
19. Zhang, L. Hydrothermal synthesis and characterization of core/shell AlOOH microspheres / L. Zhang, W. Lu, L. Yan, Y. Feng, X. Bao, J. Ni, X. Shang, Y. Lv // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2009 – Vol. 119. – P. 208-216.
20. Zhang, M. From sheets to fibers: A novel approach to  $\gamma$ -AlOOH and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  1D nanostructures / M. Zhang, R. Zhang, G. Xi, Y. Liu, Y. Qian // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* – 2006 – Vol.6. – № 5 – P. 1437-1440.
21. Jarayaman, V. Low-temperature synthesis of  $\beta$ -aluminas by a sol-gel technique / V. Jarayaman , T. Guanasekaran, G. Periaswami // *Materials Letters* – 1997 – Vol.30. – №.2. P. 157–162.
22. Yoldas, B.E. Thermochemically induced photoluminescence in sol-gel-derived oxide networks / B.E. Yoldas // *Journal of Non-Crystalline Solids* – 1992 – Vol. 147. – P. 614–620.
23. Сорокин, И.И. Влияние условий осаждения на свойства гидроксида и оксида алюминия / И.И. Сорокин, Б.В. Красий, В.И. Кучук, И.Е. Мухина // *Журнал прикладной химии* – 1989. – Т. 62. – № 5. – С. 953–957.
24. Шефер, К.И. Структурные особенности высокодисперсного псевдобемита, полученного золь-гель методом / К.И. Шефер, Д.А. Яценко, С.В. Цыбуля, Э.М. Мороз, Е.Ю. Герасимов // *Журнал структурной химии* – 2010 – Т. 51. – № 2 – С. 337–341.

25. Яворовский, Н.А. Получение нановолокон оксогидроксида алюминия из порошков металлического алюминия / Н.А. Яворовский, Г.Г. Савельев, А.И. Галанов, Л.Н. Шиян, Т.А. Юрмазова, Г.Л. Лобанова // Перспективные материалы – 2008. – № 4. – С. 74–80.
26. Кривошапкин, П.В. Синтез нанокомпозита и микроволокон гибридного состава в системе «Хлорид алюминия – гидроксид алюминия – формалин» по золь-гель-способу: дис. ... канд. хим. наук: / Кривошапкин Павел Васильевич – Сыктывкар, 2007. – 122 с.
27. Бердоносков, С.С. Новая изящно текстурованная форма аморфного оксида алюминия в виде полых макротрубок / С.С. Бердоносков, С.Б. Баранов, Ю.В. Кузьмичева, Д.Г. Бердоносова, И.В. Мелихов // Вестн. Моск. ун-та. – 2002 – №1 (2). – С. 64-67.
28. Даниленко, Н.Б. Изучение состава и кинетики образование продуктов эрозии металлической загрузки электроразрядного реактора / Н.Б. Даниленко, Г.Г. Савельев, Н.А. Яворовский, Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов, П.В. Балухтин // Журнал прикладной химии. – 2005 –Т.75 – №9. – С. 1463-1468.
29. Байрамов, Р.К. Образование металлического порошка при электроискровом диспергировании алюминия / Р.К. Байрамов, Н.Р. Ведерникова, А.И. Ермаков // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – №. 10. – С. 1706 – 1708.
30. Байрамов, Р.К. Влияние некоторых органических соединений на состав продуктов электроискрового диспергирования алюминия / Р.К. Байрамов, Н.Р. Ведерникова, А.И. Ермаков // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – №. 10. –С. 1708 – 1710.
31. Ляшко, А.П. Особенности взаимодействия субмикронных порошков алюминия с жидкой водой: макрокинетика, продукты, проявление саморазогрева / А.П. Ляшко, А.А. Медвинский, Г.Г. Савельев, А.П. Ильин, Н.А. Яворовский // Кинетика и катализ. – 1990. – Т. 31. – № 4. – С. 967-972.

32. Яворовский, Н.А. Электрический взрыв проводников – метод получения ультрадисперсных порошков: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1982. – 24 с.
33. Котов, Ю.А. Исследования частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников / Ю.А. Котов, Н.А. Яворовский // Физ. и хим. обработ. матер – 1978 – № 4 – С. 24–29.
34. А. с. 1150844 СССР. Способ получения порошковой композиции / Лернер М.И., Яворовский Н.А., Ильин А.П. – № 3681933/22-02; заявлено 30.12.1983; опубл. 1984. 111.
35. Лернер, М.И. Образование наноразмерной фазы при электрическом взрыве проводников // Изв. ВУЗов. Физика. – 2006. – Т. 49. – № 6. – С. 91
36. Яворовский, Н.А. Получение ультрадисперстных порошков методом электрического взрыва // Изв. ВУЗов. Физика. – 1996. – Т. 39. – № 4. – С. 114–135.
37. Лернер, М.И. Гидролиз нанопорошка алюминия, полученного электрическим взрывом проволоки в атмосфере азота / М.И. Лернер, В.И. Давыдович, С.П. Журавков, Н.Г. Родкевич, Н.В. Сваровская // 9 Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах» и Школа молодых ученых, проводившаяся в рамках конференции – Кемерово: Кузбассвуиздат. – 2004. – Т. 2 – С. 159
38. Пат. № 2328447 Российская Федерация, МПК С01F 7/42. Способ получения нановолокон оксидно-гидроксидных фаз алюминия / Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В., Глазкова Е.А. № 2006136432, заявл. 16.04.2006, опубл. 10.07.2008.
39. Глазкова, Е.А. Гидролиз нанопорошков алюмонитридной композиции / Е.А. Глазкова, О.В. Бакина, В.В. Домашенко, А.С. Ложкомоев, Н.Б. Сваровская, М.И. Лернер // Нанотехника – 2010. – Т. 8. – № 4. – С. 51–55.
40. Сваровская, Н. Б. Образование наночастиц осоегидроксидов алюминия из электровзрывных нанопорошков / Н. Б. Сваровская, О. В Бакина,

- Е. А. Глазкова, М. И. Лернер, С. Г. Псахье // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 9. – С. 1–4.
41. Бакина, О.В. Взаимодействие нанопорошка алюмонитридной композиции с водой в изотермических условиях / О.В. Бакина, Е.А. Глазкова, А.С. Ложкомоев, Н.Б. Сваровская, М.И. Лернер // Нанотехника. – 2011. – Т. 9. – № 1. – С. 55–58.
42. Ложкомоев, А.С. Адсорбционная способность наноструктурного оксигидроксида алюминия, иммобилизованного на ацетилцеллюзных микрофибрах: Автореф. дис. ... канд.хим.наук. – Томск, 2009.–20 с.
43. Бакина, О.В. Закономерности превращения нанопорошка алюмонитридной композиции в водных средах: Автореф. дис. ... канд.хим.наук. – Томск, 2012.–22 с.
44. Годымчук, А.Ю. Формирование пористых структур оксида-гидроксида алюминия при взаимодействии нанопорошков алюминия с водой / А.Ю. Годымчук, В.В. Ан, А.П. Ильин // Физ. и химия обраб. матер. – 2005. – № 5. – С. 69–73.
45. Астанкова, А.П. О кинетике саморазогрева в реакции нанопорошка алюминия с жидкой водой / А.П. Астанкова, А.Ю. Годымчук, А.А. Громов, А.П. Ильин // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 11. – С. 2126–2134.
46. Яворовский, Н.А. Модификация полимерных мембран нановолокнами оксигидроксида алюминия / Н.А. Яворовский, Л.Н. Шиян, Г.Г. Савельев, А.И. Галанов // Нанотехника. – 2008. – Т.15. – № 3. – С. 40–45.
47. Пат. 2342972 Российской Федерации МПК В01D 39/00, В82В 3/00. Способ получения фильтрующего материала /Яворовский Н.А., Власов В.А., Шиян Л.Н., Чен Бен-Нам. № 2007138281, заявл. 15.10.2007, опубл. 10.01.2009.
48. Волкова, Г.И. Структурные и фазовые превращения продуктов окисления и старения нанодисперсного алюминия при взаимодействии с водой / Г.И. Волкова, В.Г. Иванов, О.А. Кухаренко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т.14. – С. 349–355.

49. Pat. 6838005 US B2 Nanosize electropositive fibrous adsorbent / Tepper F., Kaledin L. № 10/177, заявл. 21.06.2002, опубл. 4.01.2005.
50. Шефер, К.И. Анализ дефектов в структуре гидроксидов и оксидов алюминия на основе рентгенографических данных: Автореф.дис. ... канд.хим.наук. – Новосибирск, 2008.–19 с
51. Чукин, Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. – М.: Химия, 2010. – 288 с.
52. Лернер, М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения: дис. ... док. тех. наук: 01.04.07 / Лернер Марат Израильевич. – Томск, 2007. – 312 с.
53. Wooa, S. Effect of thermal treatment on the aluminum hydroxide nanofibers synthesized by electrolysis of Al plates / S. Wooa, J.-H. Park, C. K. Rhee, J. Lee, H. Kima // Microelectronic Engineering. – 2012 – Vol. 89 – P. 89–91.
54. Пат. 2353583 Российская Федерация МПК C01F 7/02. Способ получения мелкокристаллического бемита и его применение в качестве антипирена в пластмассах / Реймер А., Ауервайн Р., Зоргалла М., Эденхартер Л. № 2007109298, заявл. 20.09.2008, опубл. 27.04.2009.
55. Пат. 2097186 Российская Федерация МПК C08F 2/44. Способ получения высоконаполненных плит на основе полиметилметакрилата / Гюнтер И., Манфред К. № 94044346, заявл. 22.12.1994, опубл. 27.11.1997.
56. Пат. 2472848 Российская Федерация МПК C10M 125/10. Композиция присадки к приработочному маслу для обкатки двигателя внутреннего сгорания и приработочное масло / Черионванов В.И., Сергеев Н.Н., Дунаев А.В., Федотов А.В. № 2011137828, заявл. 14.09.2011, опубл. 20.01.2013.
57. Pat. 2620563US B1 High strength joining system for fiber reinforced composites. заявл. 31.08.2005, опубл. 9.03.2006.
58. Пат 2340394 США МПК C07C 27/00. Способ получения носителя для катализатора а повышенной гидротермальной стабильностью (варианты),

- катализатор для синтеза углеводородов и способ синтеза углеводородов из синтез-газа / Джотхимуругесан К., Ортего Б., Ортего Д., Кой Д.Д., Эспиноза Р.Л. № 2005115060, заявл. 10.10.2005, опубл. 10.12.2008.
59. Пат. 2455066 Российская Федерация МПК C07C 1/04. Катализатор синтеза Фишера Тропша и способ его получения / Логинова А.Н., Михайлова Я.В., Потапова С.Н., Свидерский С.А. № 2011109812, заявл. 16.03.2011, опубл. 10.07.2012.
60. Fernando, J.A. Pore structure and permeability of alumina fiber filter membrane for hot gas filtration / J.A. Fernando, D.L. Chung *J. Por. Mater* – 2002 – № 9. – P. 211–219.
61. Blain, P. Frost Surface modification of alumina nanofibres for the selective adsorption of alachlor and imazaquin herbicides / P. Blain, N. M. Wayde, L. Ray // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 360. – P. 132–138.
62. Бакина, О.В. Модифицирование наноструктурного оксигидроксида алюминия частицами коллоидного серебра / О.В. Бакина, Е.А. Глазкова, А.С. Ложкомоев, Н.В. Сваровская, А.Н. Серова, М.И. Лернер // *Перспективные материалы*. – 2011. – №6. – С. 47–52.
63. Шутилов, А.А. Влияние добавок оксида кремния на стабильность наноструктуры и текстуры высокодисперсных модификаций оксида алюминия / А.А. Шутилов, Г.А. Зенковец, С.В. Цыбуля, В.Ю. Гаврилов // *Кинетика и катализ*. – 2012. – Т. 53. – №1. – С. 128–140.
64. Lojkowski, W. Solvothermal synthesis of nanocrystalline zinc oxide doped with  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  ions / W. Lojkowski, A. Gedanken, E. Grzanka, A. Opalinska, T. Strachowski, R. Pielaszek, A. Tomaszewska-Grzeda, S. Yatsunencko, M. Godlewski, H. Matysiak, K. Kurzydłowski // *J. Nanopart Res.* – 2009 – Vol. 11. – P. 1991–2002.
65. Yang, J. Surface analysis, TEM, dynamic and controlled rate thermal analysis, and infrared emission spectroscopy of gallium doped boehmite nanofibres and nanosheets / J. Yang, Ya. Zhao, R. L. Frost. // *Applied Surface Science* – 2009. – Vol. 255. – № 18. – P. 7925–7936.

66. Сычев, А. Я. Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов / А. Я. Сычев – Кишинев: Штиинца, 1976. – 103 с.
67. Пат. 2185238 Российская Федерация № 2001104753/04. Катализатор высокотемпературного сжигания углеводородного топлива (варианты) / Цикоза Л. Т., Яшник С. А., Исмагилов З. Р., Шкрабина Р. А., Корябкина Н. А., Кузнецов В. В. заявл. 19.02.01; опубл. 20.07.02, Бюл. № 15. – 21 с.
68. Цырульников, П. Г. Эффект термоактивации в каталитических системах  $MnO_x/Al_2O_3$  для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С.133–139.
69. Астанкова, А.П. О кинетике саморазогрева в реакции нанопорошка алюминия с жидкой водой / А.П. Астанкова, А.Ю. Годымчук, А.А. Громов, А.П. Ильин // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 11. – С. 2126–2134.
70. ГОСТ 4974–72. Вода питьевая. Методы определения содержания марганца.
71. Унифицированные методы анализа вод. / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, – 1973. – 376 с.
72. ПНД Ф 14.1;2.5–96. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации общего железа в природных и сточных водах.
73. ГОСТ 5494–95 Пудра алюминиевая. Технические условия.
74. ГОСТ 23401–90 Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. 12 с.
75. Болдырев, А. И. Инфракрасные спектры минералов / А. И. Болдырев. – М.: Недра, – 1976. – 199 с
76. Плюснин, И. И. Инфракрасные спектры минералов / И. И. Плюснин. – М.: Изд-во Моск. ун-та, – 1976. – 175 с
77. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, – 1991. – 535 с.
78. Galanov, S.I. Effect of a precursor on the phase composition and particle size of the active component of Ni-ZrO<sub>2</sub> catalytic systems for the oxidation of methane

- into syngas / S.I. Galanov, O.I. Sidorova // Russian journal of physical chemistry A. – 2014. – Vol. 88. – № 10. – P. 1629–1636.
79. Сеттерфилд, Ч. Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Сеттерфилд – М.: Мир, – 1984. – 520 с.
80. Безденежных, А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант / А. А. Безденежных – М.: Химия, – 1973. – 263 с.
81. Shiyan, L. N. Investigation of Product Aluminum - Water Reaction / L. N. Shiyan, N. A. Yavorovskii, A. V. Pustovalov, E. N. Gryaznova // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 59–64.
82. Коршунов А. В. Размерные и структурные эффекты в процессах окисления металлов: Автореф. дис. ... доктора .хим. наук. – Кемерово, 2013.–41 с
83. Иванов, В. Г. Макрокинетика окисления ультрадисперсного алюминия алюминия водой в жидкой фазе / В. Г. Иванов, М. Н. Сафронов, О. В. Гаврилюк // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – №2. – С.57–61.
84. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко – М.: Высш. шк., – 1988. – 496 с.
85. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Том 2. 3-е М.: Химия, – 1971 г. – 1168 с.
86. Razavi-Tousi, S. S. Mechanism of corrosion of activated aluminum particles by hot water / S. S. Razavi-Tousi, J. A. Szpunar // J. Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 127. – P. 95–105.
87. Грязнова, Е.Н. Влияние процесса модифицирования на свойства нановолокон оксигидроксида алюминия / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Н.А. Яворовский, В.В. Коробочкин // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 3. – С. 389–395.
88. Косинцев, В. И. Физико-химические основы химических процессов получения неорганических солей / В. И. Косинцев, М. В. Куликова, А. И. Сечин, С. В. Бордунов, И. А. Прокудин – Томск: Издательство Томского политехнического университета, – 2008. – 56 с.

89. Коршунов, А. В. Макрокинетика взаимодействия электровзрывных нанопорошков алюминия с водой и водными растворами / А. В. Коршунов, Е. Б. Голушкова, Д. О. Перевезенцева, А. П. Ильин // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312. – №3. – С.5–10.
90. Ляшко, А. П. Особенности взаимодействия субмикронных порошков алюминия с жидкой водой: макрокинетика, продукты, проявление саморазогрева / А. П. Ляшко, А. А. Медвинский, Г. Г. Савельев, А. П. Ильин, Н. А. Яворовский // Кинетика и катализ. – 1990. – Т.31. – №4. – С. 967–972.
91. Грязнова, Е.Н. Взаимодействие нанопорошка алюминия с водным раствором соли марганца (II) / Е.Н. Грязнова, Шиян Л.Н., Лобанова Г.Л., Яворовский Н.А. // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 211–215.
92. Грязнова, Е.Н. Нановолокнистые оксигидроксиды алюминия, модифицированные ионами марганца (II) – прекурсоры марганецсодержащих катализаторов глубокого окисления метана. / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, С.И. Галанов, О.И. Сидорова // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Т.324. – №3. – С. 88–91.
93. Радишевская, Н. И. Состав и структура защитной оксидно-гидроксидной оболочки на частицах нанопорошка алюминия / Н. И. Радишевская, А. Ю. Чапская, О. В. Львов, В. И. Верещагин, А. В. Коршунов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – №3. – С.19–23.
94. Dresvyannikov, A. F. Physical and chemical properties of nano-sized aluminum hydroxide and oxide particles obtained by the electrochemical method / A. F. Dresvyannikov, E. V. Petrova, M. A. Tsyganova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – V. 84. – № 4. – P. 642–647.
95. Чукин, Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г.Д. Чукин – М.: Паладин, ООО «Принта», – 2010. – 288 с.

96. Зотов, Р. А. Влияние температуры прокаливания гранул байеритсодержащего гидроксида алюминия на емкость по парам воды и кислотно-основные свойства оксида алюминия / Р. А. Зотов, А. А. Глазырин, В. В. Данилевич // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 5. – С.600–607.
97. Ребиндер, А.П. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды / А.П. Ребиндер – М. Наука, – 1979. – 384 с.
98. Грязнова, Е.Н. Влияние содержания  $Mn^{2+}$  на фазовый состав прекурсора катализатора  $MnO_x-Al_2O_3$  и каталитическую активность в реакции окисления метана / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, С.И. Галанов, О.И. Сидорова // Журнал физическая химия – 2015. – Т.89. – №6. – С.944 –951.
99. Дзисько, В.А. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова – Новосибирск: «Наука», – 1978. – 384 с.
100. Зотов, Р.А. Влияние температуры прокаливания гранул байеритсодержащего гидроксида алюминия на емкость по парам воды и кислотно-основные свойства оксида алюминия / Р.А. Зотов, А.А. Глазырин, В.В. Данилевич // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 5. – С.600–607.
101. Petrova, E.V. Morphology and Physicochemical Properties of Nanosized Particles of Electrochemically Obtained Manganese Oxide / E.V. Petrova, A.F. Dresvyannikov, A.V. Vinokurov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 87. – № 3. – 479–484.
102. Коршунов, А.В. Параметры плавления порошков алюминия с различной дисперсностью / А.В. Коршунов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 96–103.
103. Грязнова Е.Н. Влияние содержания марганца в оксогидроксида алюминия-прекурсором  $MnO_x-Al_2O_3$  катализаторов на каталитическую активность в реакции окисления  $C_1-C_3$  углеводородов / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, С.И.

Галанов, О.И. Сидорова // Томского политехнического университета – 2014.  
– Т.325. – №3. – С.150 –155.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1 – Результаты кинетических экспериментов при синтезе образца AlOOH-0

Давление, мм.рт.ст.		768,0		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		323		масса навески Al, г.		0,0244			
Время (τ),сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0	0	0	0	-	-		
600	1,1	0,04	0,014	0,0002	0,0002	-1,73	2,78		
1200	1,5	0,06	0,020	0,0004	0,0004	-1,59	3,08		
1800	2,8	0,11	0,037	0,0014	0,0014	-1,30	3,26		
2400	11,4	0,44	0,175	0,0307	0,0271	-0,60	3,38		
3000	20,3	0,78	0,398	0,1584	0,1165	-0,18	3,48		
3600	21,8	0,84	0,457	0,2087	0,1452	-0,10	3,56		
4200	22	0,85	0,466	0,2168	0,1496	-0,09	3,62		
4800	23,5	0,91	0,544	0,2961	0,1887	0,01	3,68		
5400	24	0,93	0,577	0,3335	0,2051	0,05	3,73		
6000	24,7	0,95	0,636	0,4040	0,2328	0,12	3,78		
Давление, мм.рт.ст.		767,3		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		333		масса навески Al, г.		0,0238			
Время (τ),сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0	0	0	0	-	-		
600	2,3	0,09	0,0302	0,0009	0,0009	-1,40	2,78		
1200	5,6	0,21	0,0770	0,0059	0,0056	-0,98	3,08		
1800	10,2	0,39	0,1516	0,0230	0,0207	-0,67	3,26		
2400	14,1	0,54	0,2271	0,0516	0,0438	-0,47	3,38		
3000	22,2	0,85	0,4660	0,2172	0,1498	-0,09	3,48		
3600	24,1	0,92	0,5699	0,3247	0,2014	0,04	3,56		
4200	24,5	0,94	0,5994	0,3593	0,2157	0,08	3,62		
4800	24,6	0,94	0,6075	0,3691	0,2196	0,09	3,68		
5400	25	0,95	0,6439	0,4146	0,2366	0,13	3,73		
Давление, мм.рт.ст.				Объём раствора, мл.				ω (Al), %	73
Температура, К		338		масса навески Al, г.					
Время (τ),сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0	0	0	0	-	-		
600	5,8	0,21	0,0764	0,0058	0,0056	-0,98	2,78		
1200	12,5	0,46	0,1844	0,0340	0,0298	-0,57	3,08		
1800	18,3	0,67	0,3088	0,0953	0,0758	-0,32	3,26		
2400	24,5	0,60	0,5311	0,2820	0,1822	-0,005	3,38		
3000	26	0,95	0,6363	0,4049	0,2331	0,12	3,48		
Давление, мм.рт.ст.		768,0		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		343		масса навески Al, г.		0,0240			
Время (τ),сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0	0	0	0	-	-		
300	2,4	0,09	0,0304	0,0009	0,0009	-1,3949	2,48		
600	10,8	0,40	0,1558	0,0243	0,0218	-0,6559	2,78		
900	16,2	0,60	0,2617	0,0685	0,0566	-0,4027	2,95		
1200	18,5	0,68	0,3177	0,1010	0,0796	-0,3022	3,08		
1500	22,8	0,84	0,4585	0,2102	0,1460	-0,0969	3,18		
1800	24,5	0,90	0,5421	0,2939	0,1877	0,0081	3,25		
2100	26	0,96	0,6565	0,4310	0,2423	0,1441	3,32		

Таблица 2 – Результаты кинетических экспериментов при синтезе образца AlOON-1Mn

Давление, мм.рт.ст.		759,8		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		323		масса навески Al, г.		0,0239			
Время (τ),сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg-(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0	0	0	0	-	-		
600	1,1	0,04	0,0145	0,0002	0,0002	-1,7203	2,78		
1200	1,7	0,07	0,0226	0,0005	0,0005	-1,5259	3,08		
1800	1,9	0,07	0,0253	0,0006	0,0006	-1,4758	3,26		
2400	2,2	0,09	0,0294	0,0009	0,0009	-1,4094	3,38		
3000	2,4	0,09	0,0322	0,0010	0,0010	-1,3698	3,48		
3600	2,7	0,11	0,0364	0,0013	0,0013	-1,3159	3,56		
4200	5,8	0,23	0,0818	0,0067	0,0063	-0,9533	3,62		
4800	14,8	0,58	0,2492	0,0621	0,0518	-0,4273	3,68		
5400	21	0,82	0,4340	0,1883	0,1339	-0,1295	3,73		
6000	22,2	0,87	0,4876	0,2378	0,1605	-0,0595	3,78		
Давление, мм.рт.ст.		766,5		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		333		масса навески Al, г.		0,0244			
Время (τ),сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg-(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0	0	0	0	-	-		
600	2	0,07	0,0255	0,0006	0,0006	-1,4727	2,78		
1200	2,9	0,11	0,0374	0,0014	0,0014	-1,3035	3,08		
1800	15,3	0,57	0,2454	0,0602	0,0504	-0,4350	3,26		
2400	23,5	0,88	0,5018	0,2518	0,1676	-0,0416	3,38		
3000	24,5	0,91	0,5581	0,3115	0,1956	0,0274	3,48		
3600	24,8	0,93	0,5781	0,3342	0,2054	0,0513	3,56		
Давление, мм.рт.ст.		760,5		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		338		масса навески Al, г.		0,0240			
Время (τ),сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg-(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0	0	0	0	-	-		
600	2,5	0,09	0,0319	0,0010	0,0010	-1,3741	2,78		
900	12,3	0,46	0,1836	0,0337	0,0296	-0,5775	2,95		
1200	18,9	0,70	0,3310	0,1096	0,0855	-0,2804	3,08		
1800	25,6	0,95	0,6299	0,3968	0,2301	0,1127	3,26		
Давление, мм.рт.ст.		760,5		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		343		масса навески Al, г.		0,0242			
Время (τ),сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg-(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0	0	0	0	-	-		
120	2,5	0,09	0,0310	0,0010	0,0009	-1,3860	2,08		
600	8,4	0,30	0,1135	0,0129	0,0119	-0,8038	2,78		
1200	23,6	0,85	0,4716	0,2224	0,1526	-0,0799	3,08		
1500	26	0,94	0,6070	0,3685	0,2194	0,0857	3,18		
1800	24,6	0,89	0,5189	0,2693	0,1762	-0,0203	3,26		
2400	25,1	0,91	0,5465	0,2987	0,1899	0,0134	3,38		

Таблица 3 – Результаты кинетических экспериментов при синтезе образца AlOOH-3Mn

Давление, мм.рт.ст.		742,5		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		323		масса навески Al, г.		0,0239			
Время (τ),сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg-(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0	0	0	0	-	-		
600	1,1	0,04	0,0141	0,0002	0,0002	-1,7317	2,78		
1200	1,7	0,06	0,0220	0,0005	0,0005	-1,5375	3,08		
1800	2,0	0,08	0,0260	0,0007	0,0007	-1,4643	3,26		
3000	2,3	0,09	0,0300	0,0009	0,0009	-1,4009	3,48		
3600	2,5	0,10	0,0327	0,0011	0,0010	-1,3629	3,56		
8400	2,9	0,11	0,0381	0,0015	0,0014	-1,2948	3,92		
9000	3,5	0,13	0,0464	0,0022	0,0021	-1,2077	3,95		
9600	4,4	0,17	0,0591	0,0035	0,0034	-1,0998	3,98		
10800	7,7	0,29	0,1089	0,0119	0,0110	-0,8228	4,03		
11400	9,0	0,34	0,1301	0,0169	0,0155	-0,7404	4,06		
Давление, мм.рт.ст.		742,5		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		323		масса навески Al, г.		0,0239			
Время (τ),сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg-(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
12000	10,8	0,41	0,1614	0,0260	0,0233	-0,6392	4,08		
12600	12,5	0,48	0,1932	0,0373	0,0325	-0,5530	4,10		
13200	14,2	0,54	0,2277	0,0518	0,0440	-0,4724	4,12		
13800	15,5	0,59	0,2563	0,0657	0,0545	-0,4131	4,14		
14400	16,3	0,62	0,2751	0,0757	0,0619	-0,3771	4,16		
Давление, мм.рт.ст.		756,8		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		333		масса навески Al, г.		0,0242			
Время (τ),сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg-(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0	0	0	0	-	-		
600	3	0,11	0,0385	0,0015	0,0014	-1,2902	2,78		
1200	3,4	0,13	0,0439	0,0019	0,0019	-1,2323	3,08		
1800	3,9	0,14	0,0507	0,0026	0,0025	-1,1682	3,26		
2400	4,8	0,18	0,0632	0,0040	0,0038	-1,0696	3,38		
3000	15,3	0,57	0,2437	0,0594	0,0498	-0,4385	3,48		
3600	18,7	0,69	0,3258	0,1062	0,0832	-0,2889	3,56		
4200	20,1	0,75	0,3663	0,1342	0,1015	-0,2255	3,62		
4800	20,8	0,77	0,3887	0,1511	0,1120	-0,1926	3,68		
5400	21,2	0,79	0,4022	0,1618	0,1185	-0,1732	3,73		
6000	21,5	0,80	0,4128	0,1704	0,1236	-0,1584	3,78		

Продолжение Таблицы 3

Давление, мм.рт.ст.		756,8		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		338		масса навески Al, г.		0,0243			
Время (τ), сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.		$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$	
0	0	0,00		0,0000	0,0000	0,0000	-	-	
600	2,5	0,09		0,0313	0,0010	0,0010	-1,3825	2,78	
1200	3,1	0,11		0,0391	0,0015	0,0015	-1,2839	3,08	
1800	4,6	0,17		0,0592	0,0035	0,0034	-1,0990	3,26	
2400	10,9	0,40		0,1550	0,0240	0,0216	-0,6584	3,38	
3000	17,4	0,63		0,2842	0,0807	0,0655	-0,3605	3,48	
3600	19,8	0,72		0,3462	0,1199	0,0923	-0,2563	3,56	
4200	20,6	0,75		0,3698	0,1367	0,1031	-0,2203	3,62	
4800	21,1	0,77		0,3855	0,1486	0,1105	-0,1972	3,68	
5400	21,4	0,78		0,3953	0,1562	0,1151	-0,1831	3,73	
6000	21,6	0,79		0,4020	0,1616	0,1184	-0,1736	3,78	
Давление, мм.рт.ст.		756,8		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		343		масса навески Al, г.		0,0242			
Время (τ), сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.		$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$	
0	0	0,00		0,0000	0,0000	0,0000	-	-	
600	2,8	0,10		0,0348	0,0012	0,0012	-1,3355	2,78	
1200	7,4	0,27		0,0981	0,0096	0,0090	-0,8708	3,08	
1800	16,5	0,59		0,2596	0,0674	0,0558	-0,4068	3,26	
2400	19,6	0,71		0,3349	0,1122	0,0872	-0,2742	3,38	
3000	20,7	0,75		0,3662	0,1341	0,1014	-0,2256	3,48	
3600	21,4	0,77		0,3879	0,1505	0,1116	-0,1937	3,56	
4200	21,8	0,79		0,4010	0,1608	0,1179	-0,1750	3,62	
6000	22,2	0,80		0,4182	0,1749	0,1262	-0,1558	3,73	
6600	22,4	0,81		0,4218	0,1779	0,1280	-0,1509	3,78	

Таблица 4 – Результаты кинетических экспериментов при синтезе образца AlOON-4Mn

Давление, мм.рт.ст.		755,0		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		323		масса навески Al, г.		0,0246			
Время (τ), сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.		$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$	
0	0	0,00		0,0000	0,0000	0,0000	-	-	
600	1,1	0,04		0,0139	0,0002	0,0002	-1,7371	2,78	
1200	1,4	0,05		0,0178	0,0003	0,0003	-1,6298	3,08	
1800	1,7	0,06		0,0217	0,0005	0,0005	-1,5429	3,26	
2400	1,9	0,07		0,0243	0,0006	0,0006	-1,4929	3,38	
3000	2	0,08		0,0257	0,0007	0,0006	-1,4698	3,48	
4200	2,5	0,09		0,0296	0,0009	0,0009	-1,4064	3,62	
6600	3,4	0,13		0,0445	0,0020	0,0019	-1,2268	3,82	
7200	4,1	0,15		0,0541	0,0029	0,0028	-1,1391	3,86	
7800	5,7	0,21		0,0771	0,0059	0,0056	-0,9805	3,89	
8400	7,1	0,27		0,0981	0,0096	0,0090	-0,8708	3,92	

Продолжение таблицы 4

Давление, мм.рт.ст.		755,0		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		323		масса навески Al, г.		0,0246			
Время (τ), сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
9000	8,6	0,32	0,1218	0,0148	0,0136	-0,7712	3,95		
9600	10	0,38	0,1451	0,0211	0,0190	-0,6894	3,98		
10200	11,4	0,43	0,1698	0,0288	0,0256	-0,6151	4,01		
10800	12,7	0,48	0,1941	0,0377	0,0328	-0,5507	4,03		
11400	13,9	0,52	0,2179	0,0475	0,0406	-0,4942	4,06		
12000	14,9	0,56	0,2389	0,0571	0,0480	-0,4485	4,08		
12600	15,6	0,59	0,2543	0,0647	0,0538	-0,4171	4,10		
13200	16,4	0,62	0,2728	0,0744	0,0609	-0,3815	4,12		
13800	16,9	0,63	0,2848	0,0811	0,0658	-0,3594	4,14		
14400	17,2	0,65	0,2922	0,0854	0,0688	-0,3461	4,16		
15000	17,5	0,66	0,2998	0,0899	0,0720	-0,3327	4,18		
16200	18,0	0,68	0,3128	0,0978	0,0775	-0,3105	4,21		
Давление, мм.рт.ст.		756,0		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		333		масса навески Al, г.		0,0242			
Время (τ), сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	-	-		
300	3	0,11	0,0385	0,0015	0,0014	-1,2907	2,48		
600	3,4	0,13	0,0439	0,0019	0,0019	-1,2328	2,78		
960	3,9	0,14	0,0507	0,0026	0,0025	-1,1687	2,98		
1500	4,8	0,18	0,0632	0,0040	0,0038	-1,0701	3,18		
2100	15,3	0,57	0,2434	0,0592	0,0497	-0,4393	3,32		
3000	18,7	0,69	0,3253	0,1058	0,0829	-0,2897	3,48		
4560	20,1	0,75	0,3657	0,1337	0,1012	-0,2265	3,66		
5700	20,8	0,77	0,3880	0,1505	0,1117	-0,1936	3,76		
6420	21,2	0,79	0,4014	0,1612	0,1181	-0,1743	3,81		
7020	21,5	0,80	0,4120	0,1697	0,1232	-0,1596	3,85		
8400	21,8	0,81	0,4229	0,1789	0,1285	-0,1445	3,92		
Давление, мм.рт.ст.		761,3		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		343		масса навески Al, г.		0,0250			
Время (τ), сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
0	0	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	-	-		
600	2,2	0,08	0,0264	0,0007	0,0007	-1,4574	2,78		
1200	3	0,11	0,0364	0,0013	0,0013	-1,3161	3,08		
1800	6,9	0,24	0,0882	0,0078	0,0073	-0,9195	3,26		
2400	12,5	0,44	0,1749	0,0306	0,0270	-0,6009	3,38		
3000	16,7	0,59	0,2544	0,0647	0,0538	-0,4170	3,48		
Давление, мм.рт.ст.		761,3		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		343		масса навески Al, г.		0,0250			
Время (τ), сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$		
3600	18,3	0,64	0,2897	0,0839	0,0678	-0,3505	3,56		
4200	19,1	0,67	0,3088	0,0953	0,0758	-0,3173	3,62		
4800	19,4	0,68	0,3162	0,1000	0,0790	-0,3048	3,68		
5400	19,6	0,69	0,3212	0,1032	0,0811	-0,2964	3,73		

Таблица 5 – Результаты кинетических экспериментов при синтезе образца AlOON-5Mn

Давление, мм.рт.ст.		755,0		Объём раствора, мл.		64,0		ω (Al), %	73
Температура, К		323		масса навески Al, г.		0,0246			
Время (τ), сек.	Объём водорода, мл.	Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$		

0	0	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	-	-
600	1,3	0,05	0,0165	0,0003	0,0003	-1,6629	2,78
1200	1,5	0,06	0,0191	0,0004	0,0004	-1,5990	3,08
2400	1,5	0,06	0,0191	0,0004	0,0004	-1,5990	3,38
3000	1,5	0,06	0,0191	0,0004	0,0004	-1,5990	3,48
3600	1,6	0,06	0,0204	0,0004	0,0004	-1,5701	3,56
4200	1,6	0,06	0,0204	0,0004	0,0004	-1,5701	3,62
4800	1,6	0,06	0,0204	0,0004	0,0004	-1,5701	3,68
5400	1,6	0,06	0,0204	0,0004	0,0004	-1,5701	3,73
6000	1,6	0,06	0,0204	0,0004	0,0004	-1,5701	3,78
<b>Давление, мм.рт.ст.</b>		<b>756,0</b>		<b>Объём раствора, мл.</b>		<b>64,0</b>	
<b>Температура, К</b>		<b>333</b>		<b>масса навески Al, г.</b>		<b>0,0245</b>	
<b>Время (τ),сек.</b>	<b>Объём водорода, мл.</b>	<b>Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.</b>	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$
0	0	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	-	-
360	0,1	0,00	0,0012	0,0000	0,0000	-2,7977	2,56
660	0,2	0,01	0,0024	0,0000	0,0000	-2,4959	2,82
1080	0,4	0,01	0,0049	0,0000	0,0000	-2,1933	3,03
1500	0,7	0,03	0,0086	0,0001	0,0001	-1,9478	3,18
1920	0,9	0,03	0,0111	0,0001	0,0001	-1,8370	3,28
2760	1	0,04	0,0123	0,0002	0,0002	-1,7905	3,44
3120	1,4	0,05	0,0174	0,0003	0,0003	-1,6410	3,49
3720	1,8	0,07	0,0224	0,0005	0,0005	-1,5285	3,57
4320	1,9	0,07	0,0237	0,0006	0,0006	-1,5042	3,64
4920	2,4	0,09	0,0302	0,0009	0,0009	-1,3985	3,69
5580	3	0,11	0,0380	0,0014	0,0014	-1,2964	3,75
6180	3,5	0,13	0,0446	0,0020	0,0019	-1,2250	3,79
6780	4	0,15	0,0514	0,0026	0,0026	-1,1625	3,83
7200	4,5	0,16	0,0582	0,0034	0,0033	-1,1068	3,86
<b>Давление, мм.рт.ст.</b>		<b>761,3</b>		<b>Объём раствора, мл.</b>		<b>64,0</b>	
<b>Температура, К</b>		<b>343</b>		<b>масса навески Al, г.</b>		<b>0,0239</b>	
<b>Время (τ),сек.</b>	<b>Объём водорода, мл.</b>	<b>Степень превращения (α) алюминия, отн. ед.</b>	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	$\lg(-\lg(1-\alpha))$	$\lg\tau$
0	0	0,00	0,0000	0,0000	0,0000	-	-
600	2,2	0,08	0,0276	0,0008	0,0008	-1,4370	2,78
1200	3,7	0,14	0,0474	0,0022	0,0022	-1,1981	3,08
2400	5	0,18	0,0653	0,0043	0,0041	-1,0553	3,38
3000	6,5	0,24	0,0867	0,0075	0,0071	-0,9268	3,48
3600	9	0,33	0,1250	0,0156	0,0143	-0,7592	3,56
4200	12	0,44	0,1758	0,0309	0,0273	-0,5984	3,62
4800	14,8	0,54	0,2296	0,0527	0,0447	-0,4683	3,68
5400	16,9	0,62	0,2756	0,0759	0,0620	-0,3763	3,73
6000	18,2	0,67	0,3072	0,0944	0,0751	-0,3199	3,78
6600	19	0,70	0,3283	0,1078	0,0842	-0,2849	3,82
7200	19,6	0,72	0,3449	0,1190	0,0917	-0,2583	3,86
7800	19,9	0,73	0,3536	0,1250	0,0956	-0,2448	3,89
8400	20,3	0,74	0,3655	0,1336	0,1011	-0,2267	3,92
9000	20,5	0,75	0,3717	0,1381	0,1040	-0,2175	3,95

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «Томские нанопорошки»

Журавков С. П.



Дата: \_\_\_\_\_ » мая 2015 г.

### АКТ

об использовании результатов  
кандидатской диссертационной работы

Грязновой Елены Николаевны

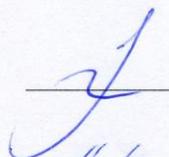
Комиссия в составе:

председатель Ан В.В.

члены комиссии: Мартемьянов Д.В., Лемачко Н.Я.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Грязновой Е.Н., представленной на соискание ученой степени кандидата, использованы при отработке способа получения партии опытных образцов – наночастиц оксигидроксида алюминия модифицированных марганцем с содержанием марганца от 0,4 до 10,4 мас.% для дальнейшего использования в процессах водоподготовки и каталитическом окислении метана.

Председатель комиссии:

 \_\_\_\_\_ Ан В.В.

Члены комиссии:

 \_\_\_\_\_ Мартемьянов Д.В.

 \_\_\_\_\_ Лемачко Н.Я.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

«УТВЕРЖДАЮ»

Декан ХФ ФГАОУ ВО НИ ТГУ



Ю.Г. Слизов

«04» февраля 2014 г.

### Протокол испытаний № 03 от «04» февраля 2014 г.

**Наименование объекта** – катализатор окисления метана на основе модифицированного оксигидроксида алюминия.

**Образцы предоставлены** аспирантом кафедры ОХТ ФГАОУ ВО НИ ТПУ Е.Н. Грязновой.

**Исполнители:**

к.х.н., с.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ НИ ТГУ С.И. Галанов;

к.х.н., с.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ НИ ТГУ О.И. Сидорова

**Дата проведения испытаний:** с 15.01.2014 г по 30.01.2014 г.

**Наименование образцов:**

№ 1 – оксигидроксид алюминия с содержанием марганца 0,4 мас. %

№ 2 – оксигидроксид алюминия с содержанием марганца 1,4 мас. %

№ 3 – оксигидроксид алюминия с содержанием марганца 2,7 мас. %

№ 4 – оксигидроксид алюминия с содержанием марганца 4,8 мас. %

№ 5 – оксигидроксид алюминия с содержанием марганца 10,4 мас. %

№ 6 – оксигидроксид алюминия с содержанием марганца 0 мас. %

**Цель испытаний:** Измерение каталитической активности образцов в процессе окисления метана.

**Условия испытания:** размер фракции катализатора –  $(0.315-0.4) \cdot 10^{-3}$  м.

### ПРОДОЛЖЕНИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ 3

Реактор U-образный внутренний диаметр  $4 \cdot 10^{-3}$  м, материал – кварц.

Испытания образцов в проточном режиме с неподвижным слоем катализатора.

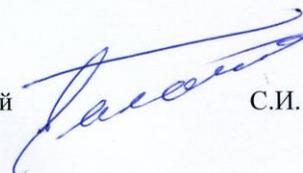
Реагенты: метан (99.9 об. %), воздух марка А (ТУ 6-21-5-82), азот (ГОСТ 9293-74), состав реакционной смеси ( $\text{CH}_4$  – 0.5 об. %,  $\text{O}_2$  – 12.7 об. %, остальное –  $\text{N}_2$ ), время контакта 0.17 с, температурный интервал испытаний 300–800 °С.

Анализ исходных газов и продуктов реакции – хроматографический, хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.1». Заводской № 751243. Дата поверки 16.11.2013 г.

#### Результаты испытаний

№ образца	$S_{\text{уд.}}$ , м <sup>2</sup> /г	Температура начала конверсии метана, °С	Максимальное значение конверсии метана, %	Скорость окисления метана при 650°С, $10^{-6}$ моль/см <sup>3</sup> ·с	Продукт реакции
1	189	450	100	0,63	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_4$
2	177	400	100	1,35	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_4$
3	128	400	100	5,40	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_4$
4	28	350	100	6,24	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_4$
5	15	350	100	6,36	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_4$
6	170	450	100	0,36	$\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CH}_4$

к.х.н., с.н.с. лаборатории каталитических исследований  
ХФ НИ ТГУ



С.И. Галанов

к.х.н., с.н.с. лаборатории каталитических исследований  
ХФ НИ ТГУ



О.И. Сидорова