

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОДИФИКАТОРА НА СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОВОЛОКОН ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯС.О. Магомадова, Е.Н. Грязнова

Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. Л.Н. Шиян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: t_elena@mail2000.ru**THE INFLUENCE OF CONCENTRATION MODIFIER ON THE STRUCTURE AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF MODIFIED NANOFIBERS ALUMINUM OXYHYDROXIDE**S.O. Magomadova, E.N. Gryaznova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.N. Shiyan

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: t_elena@mail2000.ru

It was shown that the concentration of the modifier (manganese ions (II)) significantly affects the structural properties of the modified aluminum oxyhydroxide. In the phase composition of the samples modified and reduced content hydroxid and oxyhydroxide aluminum phases, which leads to a drop of the specific surface area from 196,16 to 10,78 m²/g. In the modified heating samples in air joint formed of aluminum oxide and manganese phase - MnAl₂O₄, and in the sample with the highest content of manganese oxides, manganese own found - Mn₃O₄, Mn₂O₃. The presence of manganese oxide phases making a modified aluminum oxyhydroxide promising as a catalyst for the oxidation of organic and inorganic compounds.

Наноразмерные частицы все шире используются в медицине, электронике, триботехнике, катализе [1]. Например, многокомпонентные наночастицы служат основой при создании лекарственных препаратов нового поколения, построенных на новых принципах, выполняющих роль не только носителя лекарств, но и функциональной части лекарственного препарата. Нановолокна оксигидроксида алюминия (AlOOH) используют для изготовления перевязочных материалов, обладающих высокой эффективностью при лечении ран и ожогов. На основе этих волокон разработаны сорбенты для очистки воды от микроорганизмов и вирусов [2]. Известно, что область применения наночастиц определяется их свойствами, поэтому получение наночастиц с новыми свойствами является актуальным направлением науки и техники. Придание новых свойств оксигидроксида алюминию можно за счет его модифицирования. Ввиду очень малых размеров данного материала поверхностное модифицирование не может быть осуществлено, однако объемное модифицирование в процессе непосредственного синтеза данного материала можно осуществить. В работе [3] подробно описана методика модифицирования оксигидроксида алюминия ионами марганца (II). В качестве модификатора был выбран марганец так как этот металл является активным компонентом в катализаторах окисления органических и неорганических веществ [4,5], что позволит передать оксигидроксида алюминия каталитические свойства.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Целью настоящей работы является установление зависимости изменения структурных и функциональных свойств модифицированного оксигидроксида алюминия от концентрации модификатора в его составе.

Таблица

Фазовый состав марганецсодержащих катализаторов

№ образца	Содержание Mn в образце, %	Режим обработки	Фазовый состав	Площадь удельной поверхности, м ² /г
0	-	Просушенный в токе воздуха при 105 °С	Al(OH) ₃ , γ-AlOOH, Al	196,16
1	3,2		γ-AlOOH, Al	110,1
2	5,7		Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O, Al	25,29
3	10,5		Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O, Al	10,78
0a	-	Обработан в токе воздуха при 850 °С	Al ₂ O ₃ (корунд)	170,0
1a	3,2		Al ₂ O ₃ (ромбоэдр), Al ₂ O ₃ (корунд), MnAl ₂ O ₄	128,0
2a	5,7		MnAl ₂ O ₄ , σ-Al ₂ O ₃	28,0
3a	10,5		Al ₂ O ₃ (корунд), Mn ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃	15,0

Метод получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия основан на реакции окисления нанопорошка алюминия водой [3]. В качестве исходного материала использовали нанопорошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводника в среде аргона с добавлением кислорода из расчета 0,05 г на 1 г алюминиевой проволоки. Такие условия позволяют получить пассивированные порошки с содержанием активного алюминия не менее 85 мас. %. Синтез и модифицирование нановолокон AlOOH проводили в водном растворе соли сульфата марганца, с различной концентрацией ионов марганца в растворе. Подробная методика получения модифицированных образцов оксигидроксида алюминия изложена в работах [3]. Для получения нановолокон AlOOH с различным содержанием ионов марганца, концентрацию нанопорошка алюминия, используемого для синтеза, сохраняли постоянной (0,375 мг/л), а содержание ионов Mn (II) в растворе изменяли в диапазоне от 1,0 до 1000 мг/л. Количественное содержание ионов марганца в модифицированных нановолокнах определяли методом химического анализа, согласно ГОСТ 4974-72. Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра MiniFlex 600 (Япония, Rigaku) с использованием CuK_α-излучения (λ=1,5418 Å). Условия съемки: скорость сканирования 2 град/мин, диапазон углов сканирования 2Θ: от 10 до 100 град. Интерпретацию фазового состава проводили с использованием баз данных PDF-2, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

По методике, приведенной в работе [3], были приготовлены образцы оксигидроксида алюминия с различной концентрацией ионов марганца (II). В таблице приведены результаты рентгенофазового анализа и значение величины площади удельной поверхности полученных образцов в зависимости от режимов термической обработки.

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

Из таблицы видно, что в синтезированных образцах, просушенных при 105 °С (образцы 0–3), присутствует фаза непрореагировавшего алюминия и фазы оксигидроксида алюминия с различным содержанием воды. Соединения марганца в данных образцах не обнаружены. Величина площади удельной поверхности снижается с увеличением концентрации модификатора с 196,16 до 10,78 м²/г. Такое снижение величины площади удельной поверхности связано с введением ионов марганца (II) в структуру оксигидроксида алюминия, что ведет к изменению фазового состава. С увеличением концентрации марганца в образцах снижается вероятность образования фаз обладающих большей площадью удельной поверхностью такие как AlOOH и Al(OH)₃, что видно по фазовому составу модифицированных образцов.

Согласно литературным данным, приведенным в работе [6], для получения смешанных оксидных структур алюминия и марганца (MnO_x/Al₂O₃) термоактивацию поводят путем прогрева при 850 °С в атмосфере воздуха. Результаты рентгенофазового анализа образцов прокаленных на воздухе, показали, что в зависимости от концентрации ионов марганца (II) в образце и начального фазового состава формируются различные структуры оксидов алюминия. Для образца 1а с содержанием марганца 3,2 мас. % формируется смесь оксидов – ромбоэдрического Al₂O₃ и Al₂O₃ (корунд). Для образца 2а с содержанием марганца 5,7 мас. % формируется нестехиометрическая по кислороду σ-Al₂O₃. Для образца 3а с содержанием марганца 10,5 мас. % формируется α-Al₂O₃. Методом РФА показано, что в присутствии соединений марганца образование α-Al₂O₃ происходит при температуре 850 °С, что на 200–250 °С ниже обычных температур его образования. Следует отметить, что для образцов 4 и 5 после прокаливания на воздухе обнаружена структура шпинели MnAl₂O₄, а для системы, содержащей 10,5 мас. % ионов марганца (II) только оксиды марганца.

Работа выполнена в рамках ГЗ «Наука» 7.1326.2014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. – М.: МИСиС, 2003. – 182 с.
2. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Сизов С.В., Даниленко Н.Б., Лернер М.И., Теппер Ф., Каледин Л. Адсорбционная способность наноразмерного волокнистого оксида алюминия // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 102–107.
3. Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Лобанова Г.Л., Яворовский Н.А. Взаимодействие нанопорошка алюминия с водным раствором соли марганца (II) // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 211–215.
4. Окислительная димеризация метана в этилен на оксидных марганецсодержащих системах / С.И. Галанов, А.И. Галанов, М.Ю. Смирнов, О.И. Сидорова, Л.Н. Курина // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 126–130.
5. Марганецсодержащие катализаторы переработки попутных нефтяных газов в олефины / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.А. Литвак, К.А. Косырева // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 124–128.
6. Цырульников П.Г. Эффект термоактивации в каталитических системах MnO_x/Al₂O₃ для процессов глубокого окисления углеводородов // Российский химический журнал. – 2007. – Т. 51. – № 4. – С. 133–139.