

УДК 54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОВОЛОКОН ОКСОГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

Грязнова Е.Н., Шиян Л.Н., Коробочкин В.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: t_elen@mail2000.ru

Работа посвящена исследованию физико-химических свойств нановолокон оксигидроксида алюминия, модифицированных ионами Mn^{2+} . В работе предложен оригинальный способ модифицирования, совмещенный с процессом роста нановолокон, который реализуется при взаимодействии электровзрывного нанопорошка алюминия с водными растворами соли марганца. Показано, что в процессе модифицирования существенно изменяются физико-химические свойства нановолокон, такие как площадь удельной поверхности, фазовый и химический состав. Функциональные свойства модифицированных нановолокон исследованы в реакциях разложения пероксида водорода и окисления ионов Fe^{2+} . Показано, что модифицирование нановолокон оксигидроксида алюминия приводит к изменению химического и фазового состава полученного материала. Предложен механизм, отражающий влияние концентрации ионов Mn^{2+} на формирование структуры модифицированных образцов. Исследованы каталитические свойства модифицированных образцов в реакциях разложения пероксида водорода и окисления ионов железа (II). Установлено, что каталитические свойства возрастают с увеличением содержания ионов марганца в модифицированных образцах, что связано с изменением их состава в процессе модифицирования.

Ключевые слова: оксигидроксид алюминия, модифицирование, ионы марганца (II), площадь удельной поверхности, пероксид водорода, ионы железа (II)

STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NANOFIBERS OXOHYDROXIDE ALUMINA MODIFIED OF MANGANESE IONS

Gryaznova E.N., Shiyan L.N., Korobochkin V.V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: t_elen@mail2000.ru

The work was devoted to the study of physical and chemical properties of aluminum nanowires oxohydroxide modified ions Mn^{2+} . It was propose the original method of modification which combined with the process of the growth of nanowires, which was implemented in the interaction electroexplosive aluminum nanopowder with water solutions of salts of manganese. It was shown that in the process modification significantly change the physicochemical properties of nanofibres, such as specific surface area, phase and chemical composition. Functional properties of the modified nanofibers were investigated in decomposition reactions of hydrogen peroxide ions and oxidizing Fe^{2+} . It is shown that the modification of nanofiber aluminum oxohydroxide alters the chemical and phase composition of the obtained material. The mechanism reflects the effect of the concentration of Mn^{2+} ions on the structure of modified samples. The catalytic properties of the modified samples in decomposition reactions of hydrogen peroxide and the oxidation of iron (II). Found that the catalytic properties increase with the content of manganese ions in the modified samples, which is associated with changes in their composition during inoculation.

Keywords: the oxohydroxidealuminium, modification, ions of manganese (II), specific surface area, hydrogen peroxide, iron (II)

В настоящее время наибольший интерес представляют многокомпонентные наноразмерные материалы, обладающие широким спектром функциональных свойств [5, 6, 9]. Известно [10] использование нановолокнистого оксигидроксида алюминия ($AlOOH$) в качестве сорбента для очистки воды от вирусов и бактерий. Несмотря на высокую удельную поверхность этого материала, достигающую значений $300 \text{ м}^2/\text{г}$, широкого практического применения он не нашел. Для расширения функциональных свойств оксигидроксида алюминия необходим поиск путей придания ему новых свойств, что можно осуществить путем модифицирования. Для наноматериалов с высокой площадью удельной поверхностью обычно применяется поверхностное модифицирование [4].

Целью настоящей работы является исследование физико-химических и функцио-

нальных свойств модифицированных нановолокон оксигидроксида алюминия.

Выбор ионов марганца (II) обусловлен его каталитическим действием в процессе разложения пероксида водорода, окисления двухвалентного железа и синтеза органических соединений [1, 6, 7].

Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала для получения нановолокон $AlOOH$ использовали нанопорошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводника в среде аргона с добавлением кислорода из расчета $0,05 \text{ г}$ на 1 г алюминиевой проволоки. Такие условия позволили получить пассивированные порошки с содержанием активного алюминия не менее 85 мас. \% .

Метод получения нановолокнистого оксигидроксида алюминия основан на реакции окисления нанопорошка алюминия водой [2]. Окисление проводили в дистиллированной воде и в водном растворе соли

сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$). Методика модифицирования изложена в работе [3] и заключалась в совместном протекании процессов роста нановолокон $AlOOH$ и модифицирования. Концентрация нанопорошка алюминия сохранялась постоянной и составляла $13,9 \cdot 10^{-3}$ М, а содержание ионов Mn^{2+} в растворе изменяли в диапазоне от $0,02 \cdot 10^{-3}$ до $19,3 \cdot 10^{-3}$ М.

Количественное содержание ионов Mn^{2+} в модифицированных нановолокнах определяли методом химического анализа в соответствии с ГОСТ 4974-72. Синтезированные образцы отмывали дистиллированной водой, растворяли в 5 мл концентрированной азотной кислоты и проводили количественный химический анализ на содержание ионов Mn^{2+} в образцах.

Площадь удельной поверхности измеряли с помощью анализатора «Сорбтометр-М» методом БЭТ, а фазовый состав контролировали методом рентгеновского анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Диапазон углов сканирования 2θ составлял от 10 до 70 град., а скорость сканирования поддерживалась 1 град./мин.

Функциональные свойства модифицированных образцов с различным содержанием марганца исследовали в статических условиях в реакциях разложения пероксида водорода и окислении двухвалентного железа. Эффективность разложения пероксида водорода в присутствии модифицированных образцов с разным содержанием ионов марганца исследовали волюмометрическим методом с использованием уравнения Менделеева–Клайперона. Концентрация пероксида водорода в растворе была постоянной

и составляла 0,54 мас.%. Для оценки эффективности окисления железа (II) в присутствии модифицированных образцов контролировали концентрацию железа (II) в растворе колориметрическим методом с о-фенантролином [8]. Исходная концентрация железа (II) составляла $12,0 \pm 1,2$ мг/л.

Результаты исследования и их обсуждение

Взаимодействие электровзрывного нанопорошка алюминия с водой протекало по реакции:



Продуктами реакции являлись гидроксид алюминия – $Al(OH)_3$, оксигидроксид алюминия – $AlOOH$ и небольшое количество металлического алюминия, не вступившего в реакцию. При взаимодействии нанопорошка алюминия с водным раствором соли марганца изменялся химический и фазовый состав продуктов реакции, что свидетельствовало об участии ионов Mn^{2+} в формировании нановолокон. Влияние концентрации ионов марганца в растворе на площадь удельной поверхности и содержание активного алюминия в образующихся нановолокнах представлено в таблице.

Зависимость значения удельной поверхности и активного алюминия модифицированных образцов от концентрации прореагировавшего марганца

| Номер образца | Исходная концентрация марганца в растворе, 10^{-3} М | Концентрация прореагировавшего марганца, 10^{-3} М | Доля прореагировавшего марганца, % | Значение площади удельной поверхности, м ² /г | Концентрация активного алюминия, мас. % |
|---------------|--|--|------------------------------------|--|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 215 | 0,4 |
| 1 | 0,02 | 0,019 | 98,0 | 268 | 0,5 |
| 2 | 1,13 | 0,41 | 36,3 | 236 | 0,8 |
| 3 | 11,66 | 2,71 | 23,3 | 136 | 2,7 |
| 4 | 19,3 | 4,01 | 20,78 | 106 | 3,6 |

Из таблицы видно, что при увеличении концентрации ионов марганца в растворе увеличивалась концентрация марганца, участвующего в процессе модифицирования, в то время как его доля по отношению к исходной концентрации снижалась. Это связано с уменьшением интенсивности образования волокнистой структуры при увеличении концентрации ионов Mn^{2+} в растворе, что показано результатами по измерению площади удельной поверхности и остаточной концентрации активного алюминия в модифицированных образцах. Результаты, представленные в таблице, согласуются с результатами рентгенофазового анализа, приведенными на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что основными фазами в исходном образце (0) являлись псевдобемит $AlOOH$, байерит $Al(OH)_3$ и небольшое количество металлического алюминия

(менее 0,5 мас.%, полученный волюмометрическим методом). С увеличением концентрации марганца в модифицированных образцах (1, 2, 3, 4) интенсивность пиков, характеризующих фазы псевдобемита и байерита, снижается, а доля металлического алюминия увеличивается, что наиболее ярко проявляется в образце 4 с содержанием марганца, равным $8,47 \cdot 10^{-3}$ мг/мг (получено аналитическим методом).

Известно, что окисление нанопорошка алюминия, полученного методом электрического взрыва проводника в среде аргона, протекает в три стадии. Первой стадией является индукционный период, где происходит адсорбция молекул воды на пассивирующем слое наночастиц порошка алюминия с последующей гидратацией. Вторая стадия заключается в диффузии молекул воды к поверхности активной частицы алюминия

и протекании реакции окисления, сопровождающейся выделением водорода по реакции (1). Количество выделяющегося водорода эквивалентно количеству алюминия, вступившего в реакцию с водой. На третьей стадии идет процесс формирования пролиающегося для воды псевдобемита, имеющего волокнистую структуру, и гидроксида алюминия. Однако в растворах солей данный механизм меняется. Была определена некоторая пороговая концентрация ионов

Mn^{2+} в растворе, равная $12 \cdot 10^{-3} M$, значение которой определяет механизм взаимодействия нанопорошка алюминия с раствором соли марганца. При концентрации ионов Mn^{2+} в растворе менее указанного значения, на второй стадии преимущественно протекает реакция окисления металлического алюминия водой и выделение водорода:

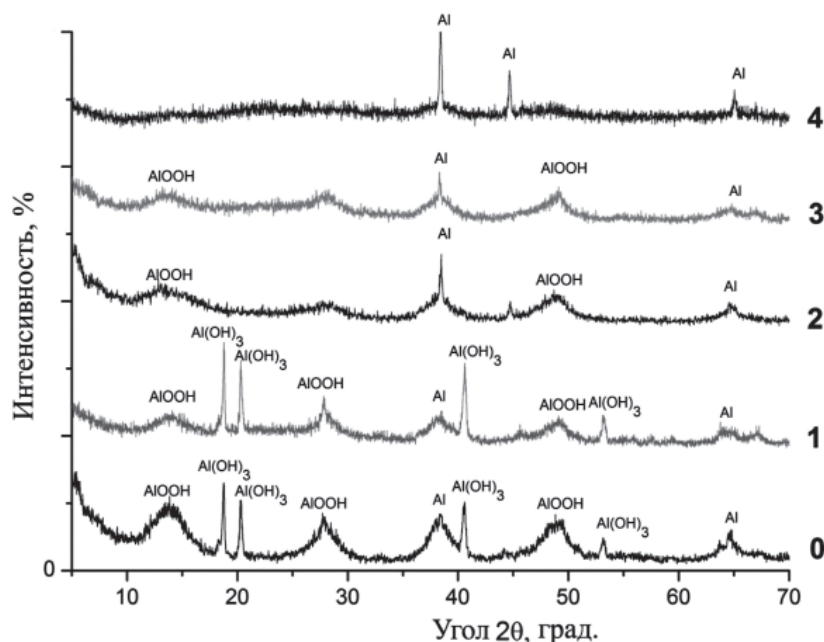
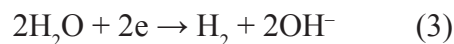
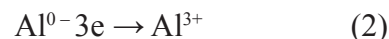


Рис. 1. Рентгенограммы исходного – 0 и модифицированных – 1, 2, 3, 4, образцов оксигидроксида алюминия

При накоплении ионов Al^{3+} и OH^- до значений произведения растворимости формируются новые фазы в виде нановолокон состава $AlOOH$ и $Al(OH)_3$, содержащие марганец в своей структуре, что связано с соосаждением в процессе роста нановолокон. При концентрациях ионов Mn^{2+} выше порогового значения механизм взаимодействия нанопорошка алюминия с раствором соли марганца меняется ввиду участия ионов марганца в процессе модифицирования по реакции:



которая является конкурирующей по отношению к реакции 3 на второй стадии, что приводит к снижению интенсивности образования нановолокон и увеличению содержания остаточного активного алюминия в образцах. Это связано с эффектом частичной пассивации поверхности наночастиц алюминия продуктом реакции 4. Благодаря высокой активности алюминия и марганца

в водном растворе возможно их взаимодействие с образованием нестехиометрических соединений со структурой шпинелиевого типа – $MnO_x \cdot Al_2O_3$. Из литературы известно, что соединения такого типа могут обладать каталитическими свойствами, что было исследовано в реакции окисления ионов $Fe(II)$. Для каждого модифицированного образца были получены зависимости изменения концентрации ионов $Fe(II)$ от времени окисления, что показано на рис. 2 и 3.

Из рис. 2 и 3 видно, что процесс окисления железа (II) протекал более интенсивно в присутствии модифицированных нановолокон $AlOOH$ в сравнении с немодифицированными образцами. Снижение концентрации ионов Fe^{2+} в растворе в присутствии немодифицированных образцов объясняется самопроизвольным его окислением в воздухе. Наибольшую эффективность процесса окисления железа (II) – 93,2% показал образец 1, обладающий наибольшей площа-

дью удельной поверхности, которая является определяющей в протекании гетерогенной реакции образования нерастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Полученные экспериментальные результаты по изменению концентрации ионов Fe^{2+} в присутствии модифицированных образцов позволили рассчитать константы

скорости процессов для различной концентрации ионов марганца в модифицированных образцах: $k = 34 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $k_0 = 35 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $k_1 = 61 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 54 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $k_3 = 52 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $k_4 = 55 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, которые показали, что скорость окисления возрастает в 1,8 раз.

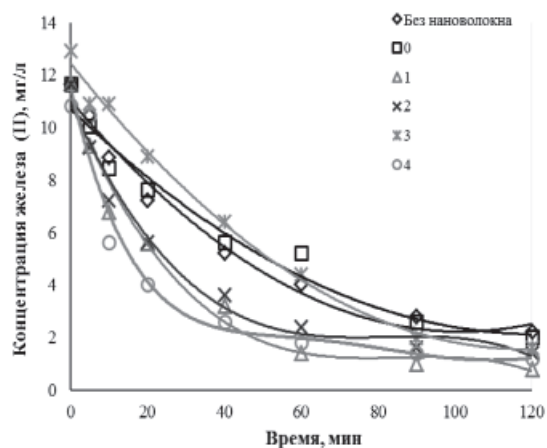


Рис. 2. Кинетика окисления железа (II) в присутствии модифицированных нановолокон AlOOH

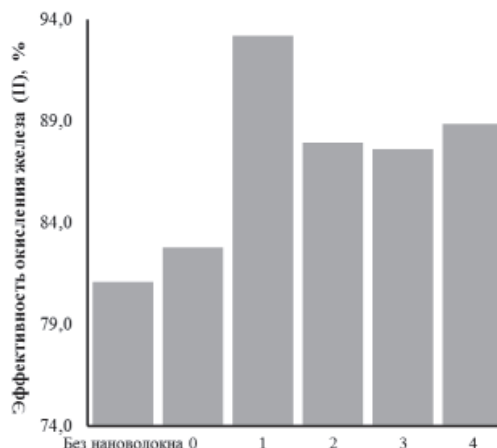


Рис. 3. Зависимость эффективности окисления железа (II) от содержания марганца в модифицированных нановолокнах AlOOH

Каталитические свойства модифицированных нановолокон AlOOH оценивались также в реакции разложения пероксида водорода. Эксперименты проводили при температуре 20–26 °С и атмосферном дав-

лении, которые учитывались в уравнении Менделеева–Клайперона при расчете количества разложившегося пероксида водорода. Полученные результаты представлены на рис. 4.

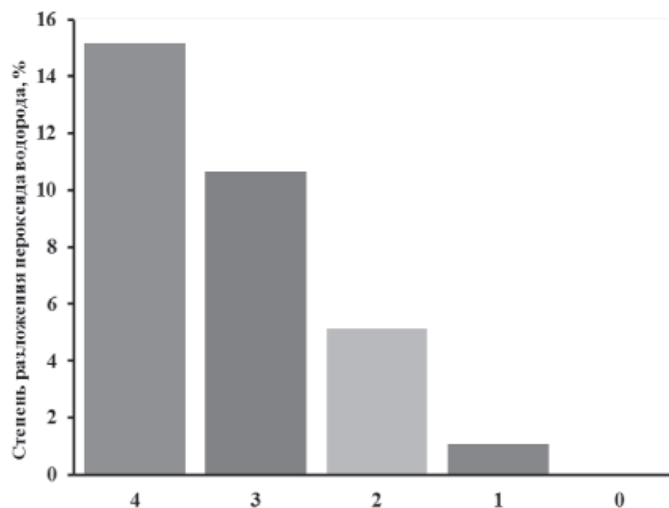


Рис. 4. Зависимость степени разложения пероксида водорода от содержания марганца в модифицированных нановолокнах AlOOH

Из рис. 4 видно, что на процесс разложения пероксида водорода исходный оксигидроксид алюминия не оказывает каталитического действия. Модифицированные образцы катализируют процесс разложения пероксида водорода, причем степень разло-

жения увеличивается с ростом содержания марганца в образцах.

Выполненные в работе эксперименты показали, что процесс модифицирования оксигидроксида алюминия ионами Mn^{2+} приводит к получению материала с новыми

функциональными свойствами, проявляющимися в каталитических реакциях, что открывает новые области применения этого материала.

Выводы

1. Показано, что модифицирование нановолокон оксигидроксида алюминия приводит к изменению химического и фазового состава полученного материала.

2. Предложен механизм, отражающий влияние концентрации ионов Mn^{2+} на формирование структуры модифицированных образцов.

3. Исследованы каталитические свойства модифицированных образцов в реакциях разложения пероксида водорода и окисления ионов железа (II). Установлено, что каталитические свойства возрастают с увеличением содержания ионов марганца в модифицированных образцах, что связано с изменением их состава в процессе модифицирования.

В работе использованы результаты, полученные на оборудовании центра коллективного пользования «Нано-центр ТПУ».

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. 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.
2. Катализаторы сжигания природного газа / С.И. Галанов, А.Ю. Водянкин, В.Н. Попов, И.Н. Мутас, Л.Н. Курина // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 109–112.
3. Влияние процесса модифицирования на свойства нановолоконоксоксида алюминия / Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Н.А. Яворовский, В.В. Коробочкин // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86. – № 3. – С. 389–395.
4. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: «Химия», 1973. – 376 с.
5. Патент РФ № 2007138281/15, 10.01.2009.
6. Патент РФ № 2001104753/04, 20.07.2002.
7. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. – М.: МИСиС, 2003. – 182 с.

8. Сычев А.Я. Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов. – Кишинев: Штиинца, 1976. – 103 с.

9. Магнитный носитель для доксорубина и его химическая трансформация в модельных биологических жидкостях / Т.А. Юрмазова, А.И. Галанов, Г.Г. Савельев, Н.А. Яворовский, Г.Л. Лобанова, В.А. Митькина // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 50–54.

10. Получение нановолоконоксоксида 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.

References

1. Bakina O.V., Glazkova E.A., Lozhkomoev A.S., Svarovskaya N.V., Serov A.N., Lerner M.I. *Perspectivnye Materialy*, 2011, no. 6, pp. 47–52.
2. Galanov S.I., Vodyankina A.YU., Popov V.N., Mutas I.N., Kurina L.N., *Bulletin of the Tomsk polytechnic university*, 2005, Vol. 308, no. 4, pp. 109–112.
3. Gryaznova E.N., Shiyan L.N., Yavorovskiy N.A., Korobochkin V.V. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, Vol. 86, no. 3, pp. 389–395.
4. Lure YU.YU. *Unifitsirovannye metody analiza vod* [Uniform methods of water analysis]. Moscow, Khimiya, 1973. 376 p.
5. Patent RF № 2007138281/15, 10.01.2009.
6. Patent RF № 2001104753/04, 20.07.2002.
7. Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidzigurin A.L. *Ultradispersnye sistemy: polycheniya, svoystva primeneniya* [Ultra-fine system: Preparation, Properties, Applications]. Moscow, MISandS, 2003. 182 p.
8. Sychev A.YA. *Okislitelno-vosstanovitelnyy kataliz kompleksnykh metallov* [Redox Catalysis metal complexes]. Kishenev, Shtiintsa, 1976. 103 p.
9. Yurmazova T.A., Galanov A.I., Savelev G.G., Yavorovskiy N.A., Lobanova G.L., Mitkina V.A. *Bulletin of the Tomsk polytechnic university*, 2009, Vol. 314, no. 3, pp. 50–54.
10. Yavorovskiy N.A., Savelev G.G., Galanov A.I., Shiyan L.N., Yurmazova T.A., Lobanova G.L., *Perspectivnye Materialy*, 2008, no. 4, pp. 74–80.

Рецензенты:

Асламова В.С., д.т.н., профессор кафедры безопасности жизнедеятельности и экологии, ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет путей сообщения», г. Иркутск;

Ивашкина Е.Н., д.х.н., доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.