

На правах рукописи

ПОРТНЯГИН АРСЕНИЙ Сергеевич

**МЕТОД АНАЛИЗА КИНЕТИКИ МНОГОСТАДИЙНЫХ
ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕГО
ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ОКСИДОВ
ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) совместно с Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования Дальневосточный федеральный университет (ФГАОУ ВО ДВФУ)

Научный Кандидат химических наук

руководитель: **Папынов Евгений Константинович**

заведующий лабораторией композиционных и керамических функциональных материалов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Официальные **Тищенко Павел Яковлевич**

оппоненты:

доктор химических наук, заведующий лабораторией гидрохимии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

Лысиков Антон Игоревич,

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник группы темплатного синтеза отдела нетрадиционных каталитических процессов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая

организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Защита диссертации состоится 3 октября 2019 года в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: 690022, г. Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН и на сайте ИХ ДВО РАН <http://www.ich.dvo.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2019 года.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «__» _____ 2019 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук

Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень разработанности выбранной темы. Температурно-программируемые методы широко применяются при исследованиях структурных и морфологических особенностей материалов. Контролируемое изменение температуры образца с одновременной фиксацией какого-либо параметра (масса образца, концентрация реагирующего газа или продукта) позволяет выявить временную и температурную изменчивость изучаемого процесса. В этом отношении наиболее примечателен метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ), в основе которого лежит определение зависимости изменения парциального давления газа-восстановителя на выходе из реактора от температуры, что в свою очередь позволяет установить кривую температурной зависимости скорости восстановления образца. Форма и характер кривой ТПВ весьма чувствительны к составу, структуре и морфологии исследуемого материала, что сделало метод ТПВ незаменимым при изучении катализаторов, сорбентов и других функциональных материалов, для которых упомянутые характеристики являются ключевыми. Максимумы на кривой ТПВ соответствуют восстановлению определенной оксидной формы, а площадь под кривой определяется количеством восстанавливаемых оксидных форм в исследуемом образце, таким образом, результаты данного метода предоставляют информацию также о механизме восстановления (сменяемость лимитирующих стадий, число и содержание оксидных форм и т.д.). В то же время, интерпретация данных ТПВ метода сводится обычно к качественной оценке формы кривой и положений максимумов в ней, что серьезно ограничивает возможности данного метода.

Расширить возможности метода ТПВ, а также получить достоверную информацию на основе его результатов позволяет анализ кинетики ТПВ. Определяемые кинетические параметры восстановления (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, функция конверсии) количественно характеризуют различия между исследуемыми материалами. Однако существующие методы кинетического анализа гетерогенных химических

реакций, протекающих в неизотермическом режиме, ограничены довольно простыми системами. Расчет кинетических параметров ТПВ удовлетворительно производится лишь в случае одностадийного восстановления, например, оксидов меди и никеля. Разработка методов кинетического анализа многостадийного восстановления является сложной и актуальной задачей, так как кривые ТПВ большинства оксидов переходных металлов содержат более одного максимума, что свидетельствует о протекании восстановления через несколько стадий. Основная проблема существующих методов кинетического анализа ТПВ заключается в использовании одного дифференциального кинетического уравнения, которое не позволяет учесть вклад параллельно протекающих химических реакций и, следовательно, вызывает ошибку в определении кинетических параметров восстановления. Также гетерогенный механизм восстановления может отличаться для каждой из стадий, что также нельзя учесть, используя одно кинетическое уравнение. Отдельно стоит выделить проблему выбора функции конверсии, известных видов которой в литературе приводится более 10, так как несколько комбинаций разных функций конверсии и пар значений «предэкспоненциальный множитель-энергия активации» позволяют с одинаковой точностью описать кривую ТПВ, что вызывает большой разброс в определении кинетических параметров для одного многостадийного процесса восстановления. Универсальный метод анализа неизотермической кинетики гетерогенных химических реакций позволит производить более глубокую оценку структуры материалов методами температурно-программируемых реакций.

Таким образом, разработка универсального метода анализа кинетики ТПВ, не основанного на модельных допущениях об определенном виде функции конверсии и учитывающего вклад каждой химической реакции в процесс восстановления, является актуальной задачей.

Цель работы – разработка универсального метода анализа кинетики температурно-программируемого восстановления на примере оксидов железа и марганца и его применение для изучения взаимосвязи структурных и морфологических характеристик оксидных материалов и кинетических параметров восстановления.

Для достижения цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. разработать математическую модель, учитывающую физико-химические особенности восстановления произвольного оксида металла при изменяющейся температуре;
2. оценить влияние различной морфологии исследуемых образцов на устойчивость результатов метода обработки экспериментальных данных ТПВ на примере модельных систем оксидов железа;
3. провести физико-химические исследования пористой керамики на основе оксида железа (III) с применением метода ТПВ;
4. исследовать влияние морфологии оксидов марганца на основе бирнессита на кинетические параметры ТПВ в зависимости от типа восстановительной обработки.

Научная новизна: предложен новый подход к анализу кинетики ТПВ, основанный на определении набора кинетических параметров (энергии активации, предэкспоненциального множителя, функции относительной удельной поверхности) для каждой стадии восстановления материала без использования каких-либо модельных допущений о топохимическом механизме процесса. Впервые продемонстрирована взаимосвязь между кинетическими параметрами восстановления (предэкспоненциальный множитель, функции поверхности) и морфологическими характеристиками (удельная площадь поверхности, распределение частиц по размерам). Обоснована перспективность оценки структурных характеристик гематитовой керамики, консолидированной методом искрового плазменного спекания, с применением кинетического анализа результатов метода ТПВ в рамках комплекса физико-химических методов. Исследовано влияние восстановительной обработки и циклических сорбционных экспериментов на морфологические и сорбционные характеристики материалов на основе бирнессита с помощью предложенного метода анализа кинетики ТПВ.

Научная и практическая значимость работы. В работе предложен новый подход к анализу кинетики многостадийного восстановления оксидов переходных металлов по данным ТПВ. Введенные в модель функции относительной удельной поверхности позволяют провести детальную оценку

протекания восстановления, а также предоставляют информацию об изменениях морфологии исследуемого материала в ходе процесса ТПВ. Исследование взаимосвязей между морфологическими характеристиками материалов (удельная площадь поверхности, распределение частиц по размерам) и кинетическими параметрами восстановления (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, функции относительной удельной поверхности) подчёркивает фундаментальность основных положений данной работы.

Разработанный метод кинетического анализа расширяет возможности применения метода ТПВ, позволяя получать детальную информацию о механизме восстановления оксидных материалов, изменении их морфологических характеристик в процессе восстановления. Установленные взаимосвязи между результатами кинетического анализа и структурными характеристиками материалов позволяют использовать результаты метода ТПВ для направленного синтеза материалов путем термовосстановительной обработки.

Методология и методы диссертационного исследования. В диссертационной работе использовались как традиционные, так и новейшие методы исследования материалов, такие как: температурно-программируемое восстановление, низкотемпературная сорбция азота, ртутная порометрия, растровая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, атомно-абсорбционная спектрометрия, лазерная дифрактометрия, гравиметрия. При оптимизации целевой функции в рамках поиска оптимальных значений кинетических параметров, были использованы метод адаптации ковариационной матрицы с эволюционной стратегией и Симплекс метод. В работе представлен метод кинетического анализа данных экспериментов по ТПВ, а также метод синтеза бирнесситов и консолидации оксидов железа при воздействии искровой плазмы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод анализа кинетики ТПВ оксидов, основанный на нелинейной оптимизации функции кинетических параметров (энергии активации, предэкспоненциального множителя и функции относительной удельной

поверхности).

2. Взаимосвязь морфологических характеристик материала и кинетических параметров ТПВ, установленных в результате оптимизации по кривым ТПВ, для количественной оценки морфологии;

3. Подход к оценке пористости керамики, характеризующейся наличием пор различных типов и размеров.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов работы определяется использованием аттестованных измерительных приборов и апробированных методик, применением независимых методов исследования, воспроизводимостью результатов и применением новейших методов оптимизации для поиска оптимальных значений кинетических параметров.

Личный вклад автора. Автор принимал участие в определении цели и формулировании задач по теме исследования, провел литературный поиск, осуществил основную часть экспериментов, обработал и проанализировал экспериментальные данные, принимал участие в обсуждении полученных результатов и написании научных статей, материалов конференций, оформлении свидетельства, выступал с устными докладами на конференциях. Часть работы по написанию программы для расчета кинетических параметров выполнена к.х.н., Голиковым Алексеем Петровичем. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН.

Апробация результатов. Основные экспериментальные результаты диссертации, научные подходы, обобщения и выводы были представлены в устных докладах на следующих научных и научно-технических конференциях: IX научная сессия Молодых ученых Института химии ДВО РАН, посвященная 100-летию чл.-корр. АН СССР Ю.В. Гагаринского (г. Владивосток, Россия, 15-17 апреля, 2015 г.), межрегиональная научно-практическая конференция молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (г. Апатиты, 15-17 апреля, 2015 г.), 2015 г. 6th German-Russian Travelling Seminar of Physics and Chemistry of Nanomaterials "TS 2015 - PCnano", 30.09 – 11.10.2015 (Berlin - Hamburg - Cologne – Lund), XVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в

XXI веке», 17-20.05.2016 (г. Томск, Россия), International Conference “Advances in Functional Materials”, 8-11.08.2016 (Остров Чечжу, Южная Корея), International Conference “Advances in Functional Materials”, 27-30.08.2018 (Нанкин, КНР).

Публикации. Автор имеет 36 публикаций, из которых по теме диссертационного исследования опубликовано 8 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 2 публикации в сборниках трудов конференций.

Соответствие паспорту специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 5 («Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений»), 7 («Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»), 10 («Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 136 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц, 25 рисунков. Список литературы включает 122 наименования.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. Папынову Е.К. и член-корреспонденту РАН, д.х.н. Авраменко Валентину Александровичу за руководство исследованиями и мудрые наставления; к.х.н. Голикову А.П. за помощь в получении и интерпретации результатов моделирования ТПВ, определении вектора развития теоретических концепций исследования и за помощь в разработке программного комплекса. Отдельную благодарность выражаю член-корреспонденту РАН, доктору химических наук, Братской Светлане Юрьевне, за создание условий для проведения исследований, ценные советы при обсуждении результатов.

ОБЩЕЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведено обоснование актуальности работы,

формулирование цели и задач диссертационной работы, а также проанализирована степень проработанности исследования.

В **Главе 1** «Литературный обзор» отражены современные представления о теоретических аспектах и экспериментальных особенностях метода температурно-программируемого восстановления (ТПВ), приведены основные сферы использования данного метода в исследовательской практике и прослежена эволюция подхода к применению данного метода. Особое внимание уделено влиянию основных экспериментальных параметров (скорость газового потока, концентрация газа-восстановителя, масса навески) на результаты ТПВ. Также рассмотрены основные методы анализа кинетики неизотермических процессов, проведён сравнительный анализ «изоконверсионных» методов кинетического анализа и методов нелинейной оптимизации, показаны их основные достоинства и недостатки. Приведены и проанализированы последние результаты исследований механизмов восстановления рассматриваемых в работе оксидов железа и марганца, дана критическая оценка применения метода ТПВ для анализа структуры и морфологии данных оксидов.

В **Главе 2** «Материалы и Методы» описываются подробно экспериментальные методы исследования структуры и морфологии материалов, применённые в работе, представлен перечень использованного оборудования. Для оценки поверхности и пористости порошков бирнессита, оксида железа и керамик на его основе были использованы следующие методы: низкотемпературная сорбция азота, ртутная порометрия, растровая электронная микроскопия с фокусированным ионным пучком (РЭМ/ФИП томография). Для проведения кинетического анализа использовались результаты температурно-программируемого восстановления исследованных в работе оксидов. Фазовый состав образцов оксидов марганца, относящихся к кристаллической модификации бирнессита, определялся с помощью рентгенофазового анализа. Метод термогравиметрии был использован для определения количества примесной воды в образцах бирнессита. Гистограммы распределения частиц по размерам были получены с помощью метода динамического рассеяния света.

В **Главе 3** «Описание метода кинетического анализа ТПВ» изложены

основные положения предлагаемого метода кинетического анализа и продемонстрирована его апробация на примере ТПВ оксида железа (III) различного гранулометрического состава и морфологии.

В общем виде процесс n -стадийного восстановления некоторого оксида (Ox_0) водородом до металла (Me) в процессе ТПВ может быть представлен следующей последовательностью реакций:



$$k_i = A_i^* \exp(-E_i/RT) \quad (3.2)$$

$$A_i^* = A_i \cdot S_{0,i}$$

где k_i – константа скорости i -ой стадии восстановления; A_i^* – предэкспоненциальный множитель (произведение предэкспоненциального множителя на удельную молярную площадь поверхности оксида при нулевой степени конверсии); E_i – энергия активации; \bar{S}_i^0 – удельная поверхность оксида i при нулевой конверсии. С учетом (3.2), запишем уравнение скорости восстановления i -ого оксида следующим образом:

$$\frac{dn_i(\tau)}{d\tau} = -A_i^* \exp(-E_i/RT(\tau)) \cdot \frac{\bar{S}_i(\tau)}{\bar{S}_i^0} \cdot n_i(\tau) \cdot P_g(\tau) = -A_i^* \exp(-E_i/RT(\tau)) \cdot s_i(\tau) \cdot n_i(\tau) \cdot P_g(\tau) \quad (3.3)$$

$$s_i(\tau) = \frac{\bar{S}_i(\tau)}{\bar{S}_i^0}$$

где $n(i)$ – количество вещества оксида; $\bar{S}_i(\tau), \bar{S}_i^0$ – удельная молярная площадь поверхности раздела фаз в момент времени τ и в начале процесса; $P_g(\tau)$ – концентрация газа восстановителя; $s_i(\tau)$ – относительная удельная поверхность оксида (отношение текущей удельной поверхности к удельной поверхности при нулевой степени конверсии).

На малом временном интервале, соответствующем времени заполнения объема реактора, содержащего оксид, газовой смесью, когда изменением температуры и конвективным переносом можно пренебречь, процесс (3.1)

описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_0}{d\tau} = -a_0 k_0 s_0(\alpha_0) n_0 P_{H_2} \\ \frac{dn_1}{d\tau} = b_0 k_0 s_0(\alpha_0) n_0 P_{H_2} - a_1 k_1 s_1(\alpha_1) n_1 P_{H_2} \\ \dots \\ \frac{dn_{Me}}{d\tau} = b_{n-1} k_{n-1} s_{n-1}(\alpha_{n-1}) n_{n-1} P_{H_2} \\ \frac{V}{RT} \frac{dP_{H_2}}{d\tau} = -\sum_{i=0}^{n-1} k_i s_i(\alpha_i) n_i P_{H_2} \\ \alpha_i = \alpha_i(\tau) \end{array} \right. \quad (3.4)$$

где α_i – степень конверсии i -го оксида; $s_i(\alpha_i)$ – функция зависимости относительной удельной поверхности i -го оксида от степени его конверсии; V – объем реактора, содержащего восстанавливаемый оксид. Для решения данной системы уравнений на обозначенном временном промежутке необходимо знать n значений A_i^*, E_i и n функций $s_i(\alpha_i)$, поиск которых осуществляется посредством итерационной процедуры оптимизации, описанной далее. Функции $s_i(\alpha_i)$, ввиду отсутствия аналитического выражения, принимаются относящимися одному классу и различающимися лишь некоторым вектором параметров $\lambda_i(y_{i,0}, \dots, y_{i,m-1})$ длиной m .

Кривая ТПВ разбивается на временные интервалы $\Delta\tau$, равные времени, за которое газовая смесь заполняет отрезок объема реактора с оксидом, и задаваемые выражением:

$$\Delta\tau = \frac{1}{\omega_V} \left(\pi L_{Me} R_p^2 - \frac{m_{MeO}}{\rho_{MeO}} \right) \quad (3.5)$$

где ω_V – расход газа, L_{Me} – длина отрезка трубки с оксидом, R_p – радиус трубки, m_{MeO} и ρ_{MeO} – масса и плотность оксида, соответственно. На каждом i -ом шаге моделирования температура принимается постоянной внутри временного отрезка $\Delta\tau$ и равной:

$$\begin{array}{l} T_i = T(\tau_i) \\ \tau_i = i \cdot \Delta\tau_i \end{array} \quad (3.6)$$

По истечении времени $\Delta\tau$ происходит скачкообразное изменение температуры до значения $T_{i+1} = T(\tau_{i+1}) = T(\tau_i + \Delta\tau)$. На каждом временном отрезке решается система дифференциальных уравнений (3.4), вычисляется изменение парциального давления водорода и состава реакционной смеси. На следующем временном шаге реакционная зона заполняется новой порцией газовой смеси и процесс моделирования повторяется. В связи с малостью $\Delta\tau$ такая схема позволяет избежать численного решения дифференциального уравнения конвективного переноса и, в то же время, обеспечивает достаточную точность моделирования (исходя из предварительных численных экспериментов). В результате строится модельная кривая ТПВ:

$$P_{H_2}^{\text{mod}}(\tau) = P_{H_2}^{\text{mod}}(\tau, \omega_V, \mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda_0, \dots, \lambda_{n-1}) \quad (3.7)$$

Поскольку шаг по времени мал, можно считать полученную модельную кривую непрерывной. Для решения обратной задачи, т.е. определения такого набора параметров $\mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda_0, \dots, \lambda_{n-1}$, для которого набор модельных кривых наилучшим образом соответствует некоторому набору экспериментальных кривых (с различными значениями скорости нагрева β), минимизируется следующая целевая функция:

$$\Psi(\mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda_0, \dots, \lambda_{n-1}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \left(P_{H_2,ij}^{\text{exp}} - P_{H_2}^{\text{mod}}(\tau_j, \omega_V, \beta_i, \mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda_0, \dots, \lambda_{n-1}) \right)^2 \quad (3.8)$$

где $P_{H_2,ij}^{\text{exp}}$ – парциальное давление водорода в j -точке экспериментальной кривой с i -ой скоростью нагрева. Для решения этой задачи необходимо знать конкретный вид функции $s(\alpha, \lambda)$. В настоящей работе предлагается искать ее в классе кубических сплайнов.

В настоящее время кубические сплайны успешно используются для интерполяции и аппроксимации самых разнообразных функций и экспериментальных зависимостей. Кубический сплайн с m узлами однозначно определяется набором $m+2$ параметров: m значений в узлах сплайна и 2 параметра, определяющих тип кубического сплайна. Обычно эти два дополнительных параметра – значения второй производной сплайна в первом и последнем узле (если принять эти значения равными 0, получается так называемый естественный кубический сплайн). Окончательно в данной работе

для описания $s(\alpha, \lambda)$ используются кубические сплайны. При этом вектор оптимизируемых параметров сплайна $\lambda = (y_1, \dots, y_{m-1})$ соответствует сплайну с m узлами, т.е. состоит из $m-1$ значений в узлах сплайна (y_i), так как значение в первом узле всегда тождественно равно 1.

После ряда численных экспериментов для минимизации (3.8) были применены методы адаптации ковариационной матрицы с эволюционной стратегией и симплекс метод. Данные методы являются методами нулевого порядка, обладают хорошей сходимостью и весьма нетребовательны к выбору начального приближения.

Предварительные расчеты показали, что использование для минимизации целевой функции в том виде, как представлено выше не позволяет получать устойчивых решений. Такое поведение характерно для задач, относящихся к классу некорректно поставленных, для решения которых обычно используют методы регуляризации. В качестве стабилизатора обычно используется норма решения. Как выше уже говорилось, форма сплайнов, описывающих изменение относительной удельной поверхности нам неизвестна, однако если существует ряд различных сплайнов изменения относительной удельной поверхности, равноточно описывающих процесс ТПВ, возникает задача выбора «правильного» сплайна. В настоящей работе «правильным» предполагается сплайн, для которого наблюдается: 1) минимальное изменение относительной удельной поверхности; 2) минимальные осцилляции относительной удельной поверхности. Исходя из этого, для получения устойчивых решений было использовано два стабилизатора: 1) сумма норм сплайнов; 2) сумма норм вторых производных сплайнов. Параметры регуляризации для этих стабилизаторов подбирались по результатам численных экспериментов.

С учетом вышесказанного целевая функция преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda_0, \dots, \lambda_{n-1}) = & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \left(P_{H_2, ij}^{\text{exp}} - P_{H_2}^{\text{mod}}(\tau_j, \omega_V, \beta_i, \mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda_0, \dots, \lambda_{n-1}) \right)^2 + \\ & + q_1 \cdot \sum_{i=1}^N \|s_i(\alpha, \lambda_i)\| + q_2 \cdot \sum_{i=1}^N \|s_i''(\alpha, \lambda_i)\| \end{aligned} \quad (3.9)$$

где q_1 и q_2 – параметры регуляризации.

Для оценки зависимости результатов анализа кинетики ТПВ от

морфологии материала были получены образцы гематита различной агрегатной структуры порошка путем прокаливания на воздухе при температуре 600, 700 и 800 °С на протяжении 3 часов. Затем образцы каждого из оксидов восстанавливали при различных скоростях нагрева (3, 6, 9 и 12 °С/мин).

Предложенный метод кинетического анализа, основанный на одновременной оптимизации энергии активации, предэкспоненциального множителя и функции относительной удельной поверхности, аппроксимируемой кубическими сплайнами, позволяет описывать данные неизотермических экспериментов с высокой точностью в зависимости от числа узлов сплайна (рис. 1а).

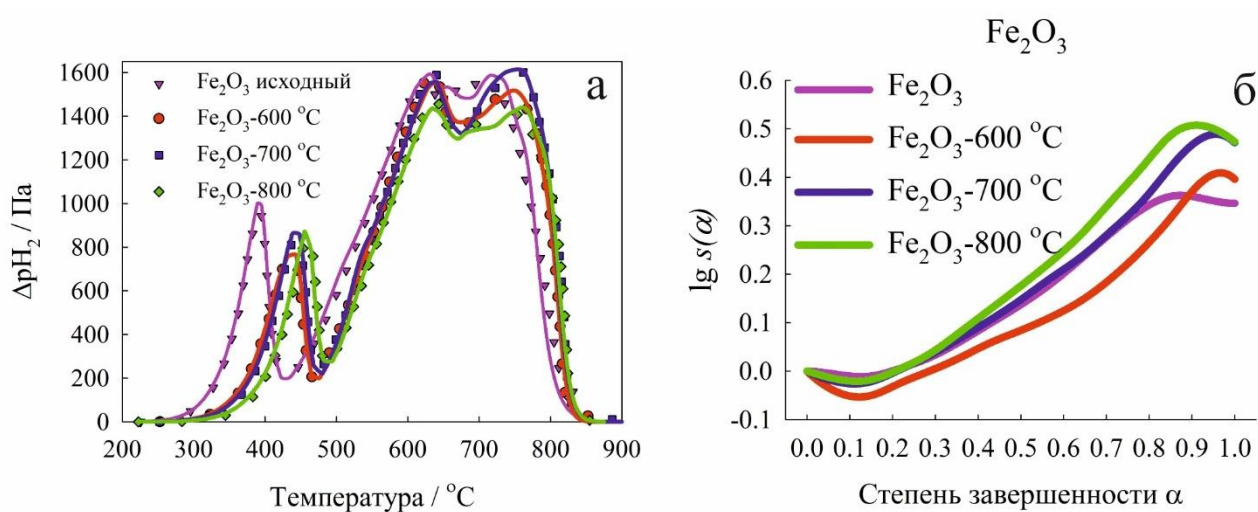


Рисунок 1 – ТПВ кривые исходного и прокаленного оксидов железа (а) и функции относительной удельной поверхности, полученные в результате оптимизации (б).

Обработка результатов кинетического анализа позволяет количественно учитывать различия в морфологии исследуемых материалов. Так, с учетом одинакового химического состава, полученные равные значения энергий активации демонстрируют надежность метода и возможность сравнивать результаты, выполненные различными исследователями для химически сходных материалов. Корреляция значений предэкспоненциальных множителей и удельных площадей поверхности исследованных оксидов железа демонстрирует применимость предложенной методологии для оценки морфологических характеристик материалов ($A^* (\text{c}^{-1})$) –

786.6<203.6<153.33<95.35; $S_{\text{БЭТ}}(\text{м}^2/\text{г})$: 25<4.9<4.4<3.0) (Таблица 1). Физическая значимость полученных зависимостей относительной удельной поверхности (рис. 1б) была доказана определенными на их основе распределениями частиц по размерам, которые обнаруживают достаточно высокое сходство с экспериментально найденными распределениями (рис. 2). Отклонения рассчитанных от эмпирических распределений по размерам обусловлены зависимостью результатов от начального приближения.

Таблица 1. Оптимальные значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей восстановления оксида железа и значения удельных поверхностей оксидов по БЭТ

Образец	$E_a(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4)/$ кДж моль ⁻¹	$E_a(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO})/$ кДж моль ⁻¹	$E_a(\text{FeO-Fe})/$ кДж моль ⁻¹	$A^*(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4) /$ с ⁻¹	$S_{\text{уд.}} / \text{м}^2 \text{г}^{-1}$
Fe ₂ O ₃ исходный порошок	118.7±1.1	86.0±1.6	20.9±2.4	786.6	25.0
Fe ₂ O ₃ 600 °С	118.7±1.1	86.0±1.6	20.9±2.4	203.6	4.9
Fe ₂ O ₃ 700 °С	118.7±1.1	86.0±1.6	20.9±2.4	153.3	4.4
Fe ₂ O ₃ 800 °С	118.7±1.1	86.0±1.6	20.9±2.4	95.3	3.0

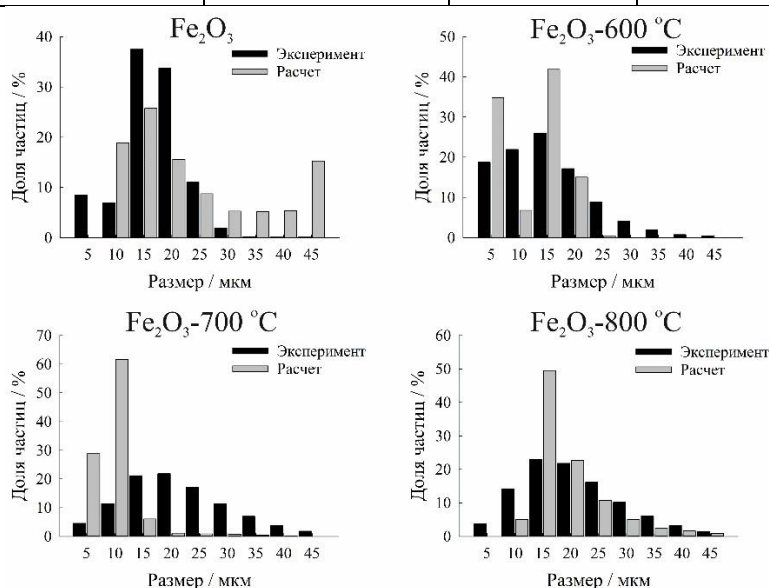


Рисунок 2 – Распределения частиц по размерам исследуемых оксидов железа по данным лазерной дифрактометрии и вычисленные с помощью обработки кривых изменения поверхности исходного оксида.

В Главе 4 «Анализ структурной неоднородности керамики на основе оксида железа(III), полученной методом искрового плазменного спекания», демонстрируются возможности метода ТПВ оценивать пористость керамик в сочетании с другими физико-химическими методами.

Цель работы заключалась в применении комплекса методов, включая ТПВ, для детального изучения параметров пористости структурированной керамики на основе гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -ИПС), полученной из наноструктурированного порошка гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и имеющей открытый и закрытый типы пористости, которые сформированы естественной пористостью исходного порошка, пористым пространством между частицами за счет их упаковки, внутренней пористостью компакта за счет изолированных газов, а также дефектами, вызванными механическим и термическим воздействием искрового плазменного спекания (ИПС). Верификация полученных результатов низкотемпературной сорбции азота, анализа кинетики ТПВ, ртутной порометрии и РЭМ/ФИП томографии производилась по величине объемной пористости структурированной керамики, рассчитанной по результатам гидростатического взвешивания образца.

Таблица 2. Кинетические параметры восстановления исходного порошка гематита и консолидированного производного, а также значение удельной площади поверхности по БЭТ.

Образец	$E_a^*(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4)$, кДж/моль	$E_a(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO})$, кДж/моль	$E_a(\text{FeO-Fe})$, кДж/моль	$A(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, с^{-1}	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	119.7±	85.5±	21.3±	11.9	1.8
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ИПС}$	119.7±	85.5±	21.3±	2.5	0.3

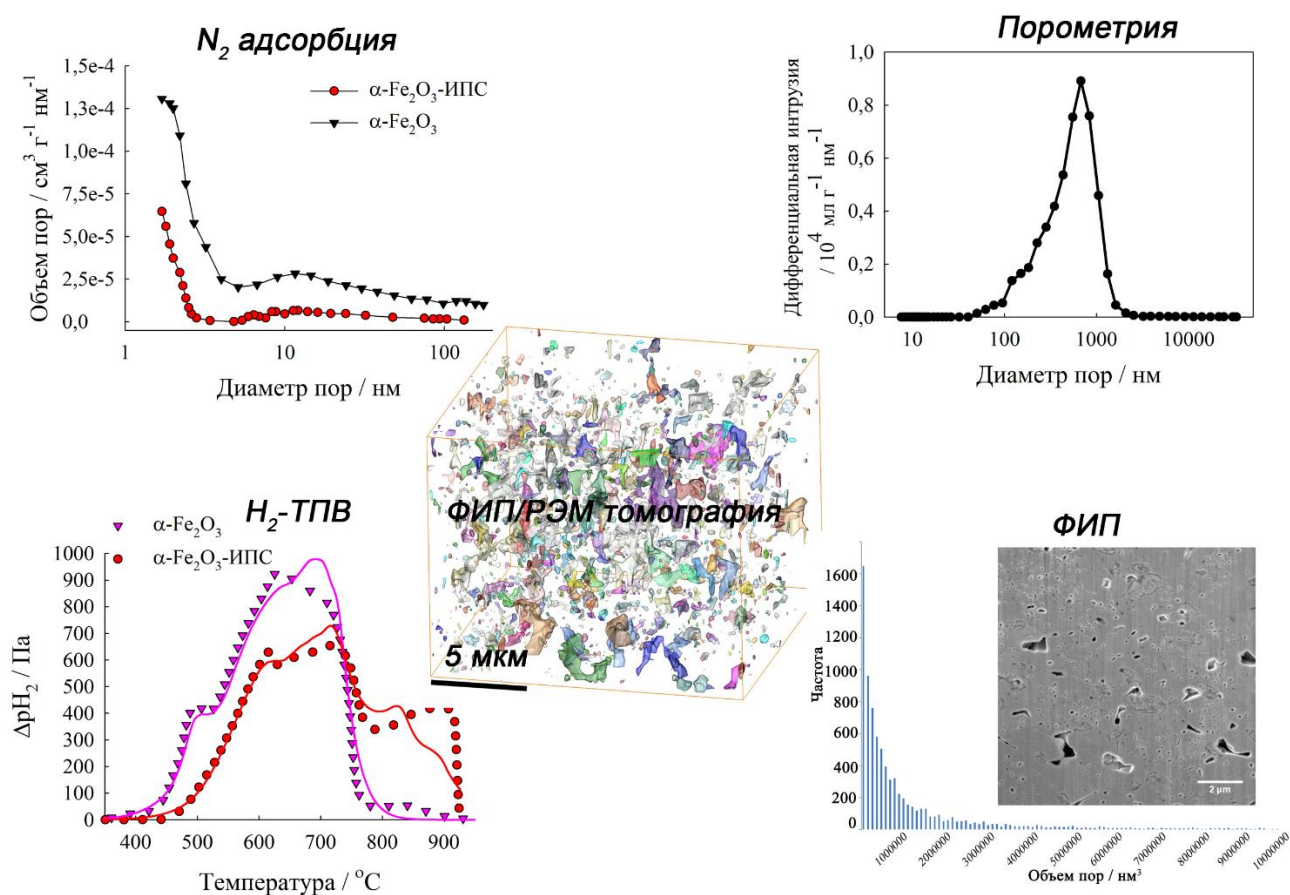


Рисунок 3. Комплексный анализ пористости по результатам методов низкотемпературной сорбции азота, ртутной порометрии, ТПВ и РЭМ/ФИП томографии.

Результатом работы является комплексный подход для определения структурной пористости структурированной керамики, полученной ИПС консолидацией наноструктурированного порошка гематита, основанный на применении набора газовых, интрузионных и микроскопических методов структурного анализа (рис. 3). Комплекс примененных методов показал, что в условиях ИПС консолидации происходит сокращение доступной поверхности (открытой пористости), образованной микро-, мезо- и макропорами. В частности, по результатам низкотемпературной физадсорбции газа и кинетики ТПВ исходного и консолидированного образцов керамики, отмечено снижение величины удельной площади поверхности материала ($S_1/S_2=1.8/0.3=6.0$, Таблица 2), рассчитанной по БЭТ. Также, исходя из изотермы адсорбции азота, были определены объемы, занимаемые микропорами (диаметр 0.7-2 нм) $1.2 \cdot 10^{-5}$ см³/г, а также мезопорами (2-50 нм) $4.5 \cdot 10^{-4}$ см³/г. Кроме этого, анализ

кинетики ТПВ позволил установить несколько завышенное значение предэкспоненциального множителя начальной стадии восстановления исследуемых образцов ($A_1/A_2=11.9/2.5=4.8$, Таблица 2), что указывает на частичное сохранение наноструктурированности в объеме структурированной керамики после ее ИПС консолидации.

Таблица 3. Доля объема пор в зависимости от их типа, полученных различными методами

Тип/вид пор (диапазон ограничений)	Газовая адсорбция		Ртутная порометрия	РЭМ/ФИП- томография	Комплекс методов
	Микропоры «открытые» (до 2 нм)	Мезопоры «открытые» (2-50 нм)	Макропоры «открытые» (50 нм и более)	Микро- и мезопоры «закрытые»	Все типы и виды пор
Метод расчета	t-plot	ВЛН	Уравнение Уошборна	Обработка РЭМ изображений	Σ
$V(\text{пор}), \text{см}^3/\text{г}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-2}$
$\omega(\text{пор идефектов}), \%$	0.004	0.17	26.0	3.0	≈ 29.2

Методом ртутной порометрии была определена величина объема макропор в образце керамики $6.9 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ (Таблица 3), образованных преимущественно упаковкой частиц, средний диаметр пор составил 680-700 нм. РЭМ методом изучена микроструктура поверхности структурированной керамики, выявлен тип, геометрия и средний размер макропор, коррелирующий с результатами порометрии (680-700 нм), а также определены дефекты, вызванные локальными перегревами и внутренними напряжениями, из-за механического и термического воздействия ИПС (рис. 4). Методом РЭМ/ФИП томографии была произведена оценка доли объема закрытых пор, образованных по причине аккумуляции остаточных газов в объеме полученной структурированной керамики, а также вышеупомянутых дефектов, которые недоступны для анализа другими физическими методами. Проведена статистическая обработка 3D данных программным комплексом FEI Avizo 9.1, определено, что доля объема микропористых образований, выявленных РЭМ/ФИП томографией

составляет 2.5-3% (Рисунок 3).

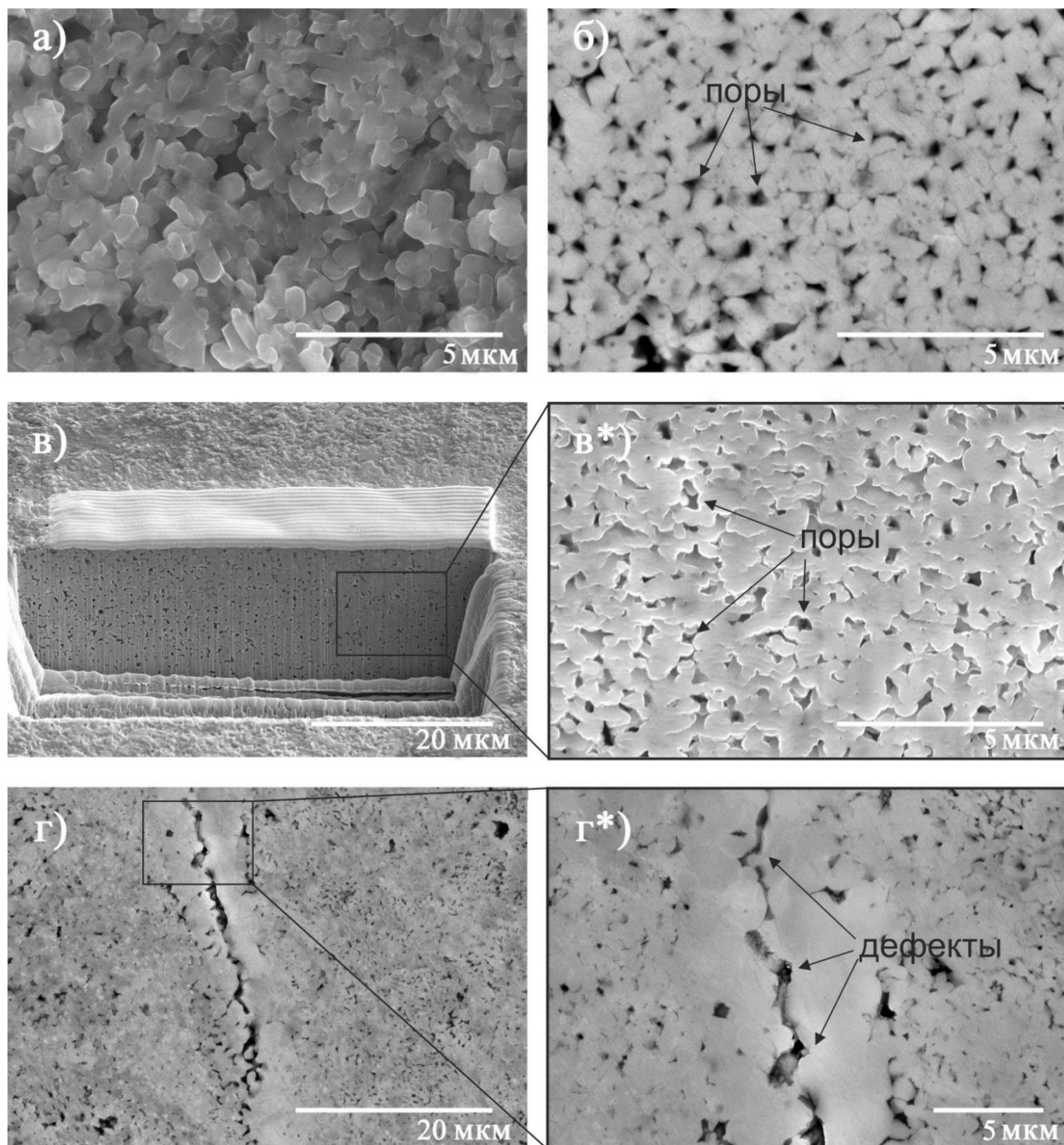


Рисунок 4. РЭМ изображения образца нанокерамики гематита, полученного методом ИПС (образец, α - Fe_2O_3 -ИПС), микроструктура: (а) – поверхности; (б) – поперечного сечения; (в, в*) – область с дефектами, выявленная на поперечном сечении; (г, г*) – ФИП среза.

Проведена верификация экспериментальных значений удельного веса и доли пористого объема (3.39 г/см^3 и 29.2%), полученных с применением комплекса представленных методов, с расчетными значениями аналогичных

величин для исследованного образца (3.4 г/см^3 и 35.4% , соответственно), выявлена суммарная погрешность экспериментальных данных 6.2% , что лежит в пределах допустимой ошибки комплекса применённых методов (Таблица 3). Результаты исследования демонстрируют важность использования предлагаемого комплексного подхода структурных исследований для оценки микроструктуры твердых тел. Это связано с возможностью точного определения доли пористого объема керамики, с учетом всех типов пор и дефектов, с достижением расчетных значений в пределах допустимой ошибки, что не реализуется индивидуальными методами анализа, возможности которых ограничены. Предлагаемый способ позволяет реализовывать более детальную характеристику структурированной керамики, что способствует повышению их качественных и функциональных характеристик.

В **Главе 5** «Структура и восстановительные свойства сорбентов на основе бирнессита» рассматривается применение кинетического анализа результатов ТПВ для исследования влияния условий эксплуатации и восстановительной обработки на морфологические, структурные, окислительно-восстановительные и сорбционные характеристики сорбентов на основе бирнессита. Особое внимание уделено выявлению зависимостей изменения структуры и морфологии поверхности от типа обработки. Показано изменение окислительно-восстановительных свойств и морфологии бирнессита в результате обработки различными восстановительными агентами, а также их взаимосвязь с кинетическими параметрами ТПВ и сорбционными характеристиками благодаря сочетанию методов РЭМ и ТПВ.

Таблица 4. Оптимальные значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей восстановления бирнессита и его производных, значения удельных поверхностей оксидов по БЭТ и эмпирические формулы оксидов, найденные по балансу кислорода в ТПВ.

Образец	$\delta\text{-MnO}_2$	$\delta\text{-MnO}_2\text{-Sr}$	$\delta\text{-MnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$	$\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-0.5ч}$	$\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-2.5ч}$
$E_a(\text{MnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3) / \text{кДж моль}^{-1}$	77.0 ± 1.1	77.0 ± 1.1	77.0 ± 1.1	77.0 ± 1.1	77.0 ± 1.1
$E_a(\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4) / \text{кДж моль}^{-1}$	86.3 ± 2.3	86.3 ± 2.3	86.3 ± 2.3	86.3 ± 2.3	86.3 ± 2.3
$E_a(\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnO}) / \text{кДж моль}^{-1}$	113.6 ± 1.5	113.6 ± 1.5	113.6 ± 1.5	113.6 ± 1.5	113.6 ± 1.5
$A^*(\text{MnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3) / \text{с}^{-1}$	2.0	3.2	3.8	0.32	0.28
$A^*(\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4) / \text{с}^{-1}$	2.3	2.3	4.5	68.5	15.6
$S_{\text{уд.}} / \text{м}^2 \text{г}^{-1}$	12.4	19.8	32.0	11.2	14.2

В работе были исследованы структурные и окислительно-восстановительные свойства бирнесситовых материалов, подверженных различной восстановительной обработке. Показано увеличение поверхности бирнессита в результате его эксплуатации в режиме сорбция-регенерация и после обработки гидразином в растворе по смещению ТПВ кривой в низкотемпературную область (рис. 5а) и по измерениям поверхности по БЭТ (Таблица 4). Термовосстановительная обработка бирнессита в атмосфере водорода, несмотря на получение мезопористого продукта, приводит к монолитизации поверхности образцов (рис. 4А-Е).

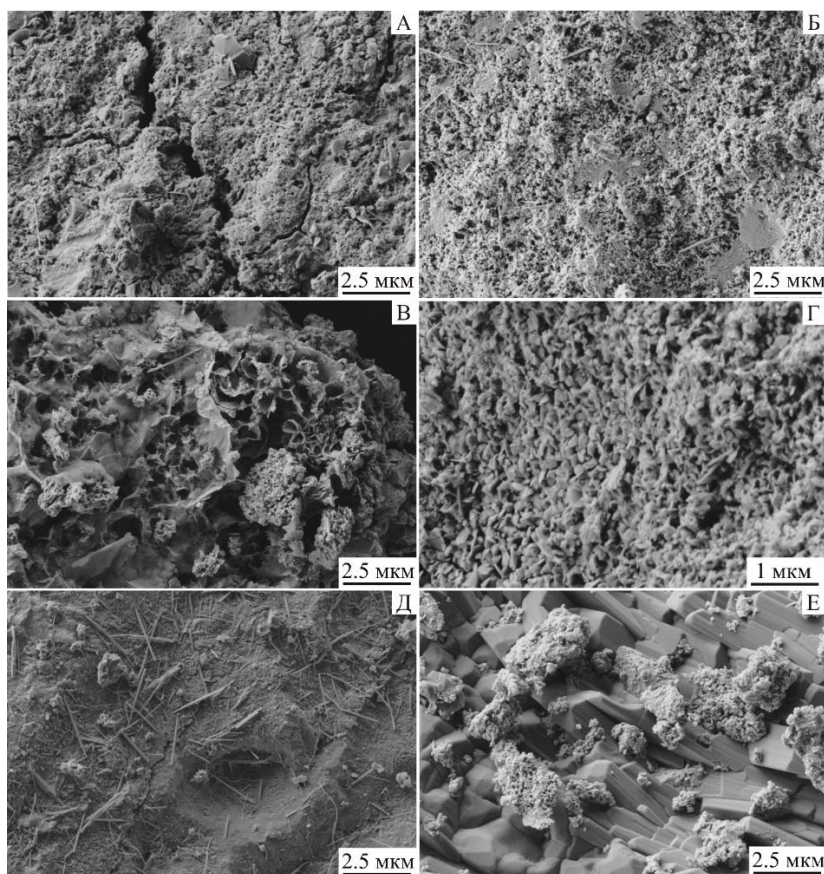


Рисунок 5 – РЭМ изображения образцов бирнессита. А – $\delta\text{-MnO}_2$; Б – $\delta\text{-MnO}_2\text{-Sr}$; Б', Г – $\delta\text{-MnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$; Д – $\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-0.5ч}$; Е – $\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-2.5ч}$.

Были определены энергии активации восстановления исследуемых оксидов марганца для всех оксидных форм (77.0, 86.3 и 113.6 кДж/моль для MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , соответственно, Таблица 4), тренд изменения которых при переходе от одной оксидной формы к другой совпадает с рассчитанными энергиями активации по Фридмену (рис. 5б).

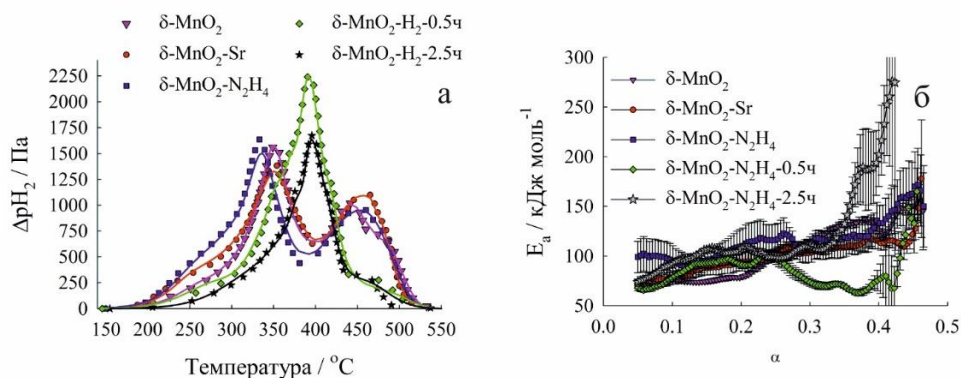


Рисунок 6 – Кривые ТПВ исследованных бирнесситов (а) и рассчитанные по методу Фридмена зависимости энергий активации от степени завершенности (б).

С помощью рассчитанных кривых изменения относительной удельной поверхности (рис. ба) показано, что на начальном этапе ТПВ бирнессита происходит восстановление наиболее дисперсной фракции оксида. Отмечено, что в результате эксплуатации бирнессита происходит увеличение фракции частиц размером < 1 мкм и в результате восстановления также увеличивается доля субнанометровых частиц. Наблюдения подтверждаются распределениями по размерам частиц, полученных методом оптической микроскопии (рис. бб).

По изменению предэкспоненциальных множителей первой стадии восстановления показано, что восстановительная активность образцов возрастает в процессе сорбции-регенерации и восстановления гидразином по сравнению с исходным образцом (3.2, 3.8 и 2.0 с^{-1} , соответственно, Таблица 4) за счет диспергирования образцов и увеличения их удельной поверхности. В то же время, образцы, восстановленные водородом 0.5 и 2.5 часа при 250 °С, претерпевают разрушение структуры бирнессита, и как следствие характеризуются резко уменьшенными предэкспоненциальными множителями (0.32 и 0.28 с^{-1} , соответственно, Таблица 4).

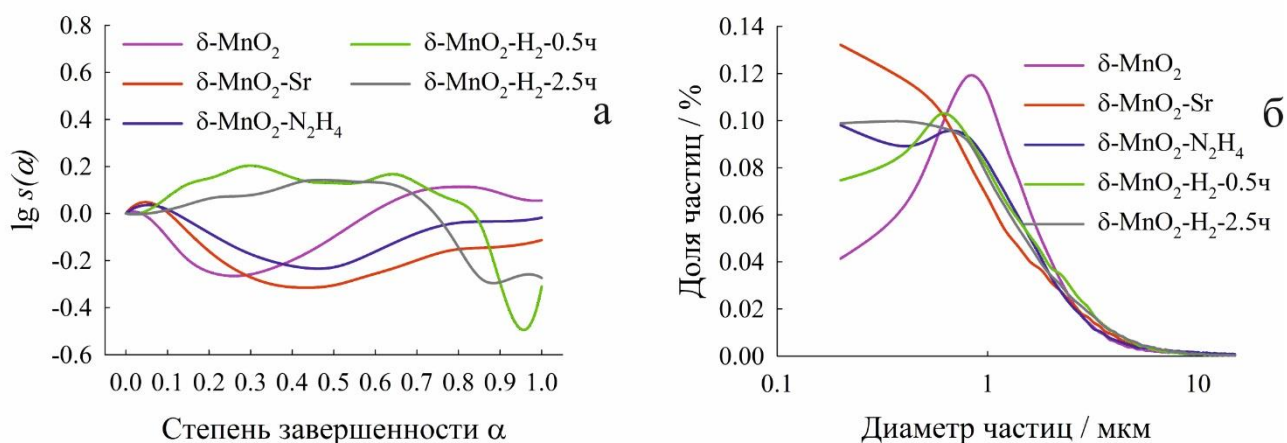


Рисунок 7 – Кривые изменения относительной удельной поверхности (а) и распределения частиц по размерам по данным оптической микроскопии (б).

Отмеченные изменения в морфологии были подтверждены результатами РЭМ (рис. 4) и физадсорбции азота (Таблица 4). Следует отметить, что применение кинетического анализа результатов метода ТПВ позволяет всесторонне оценить характеристики образцов бирнессита и в сочетании с вышеупомянутыми физико-химическими методами предоставляет детальную

характеристику строения материала. Эксперименты по извлечению Sr-90 из искусственной морской воды показали, что образцы бирнессита, модифицированные в растворе, характеризуются повышенными коэффициентами распределения стронция по сравнению с исходным. Термовосстановительная обработка бирнессита водородом приводит к падению сорбционной активности.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод кинетического анализа экспериментальных данных ТПВ. В рамках метода реализована математическая модель системы, учитывающая вклад каждой химической реакции в дифференциальную кинетическую кривую. Введен новый параметр – функция относительной удельной поверхности $s(\alpha)$, позволяющая описать гетерогенный механизм реакции.

2. Проведена успешная апробация предложенного метода обработки экспериментальных данных ТПВ на примере анализа восстановления оксидов железа (III) и марганца (IV), отличающихся морфологией. Показана устойчивость рассчитанных энергий активации восстановления к изменению морфологических характеристик исследуемых материалов. Впервые выявлена взаимосвязь определяемых кинетических параметров восстановления (предэкспоненциальных множителей, функций относительной поверхности) с измеряемыми экспериментально величинами (удельная площадь поверхности, распределение частиц по размерам).

3. Экспериментально оценена перспективность применения кинетического анализа данных ТПВ в рамках комплекса физико-химических методов для определения структурных характеристик оксидной керамики, обладающей различными типами пористости. По отношению предэкспоненциальных множителей первой стадии восстановления исходного порошка гематита и керамики на его основе выявлено повышенная пористость керамического продукта ($A_1/A_2=11.9/2.5=4.8$) по сравнению с данными по БЭТ ($S_1/S_2=1.8/0.3=6.0$). Методами низкотемпературной сорбции азота, ртутной порометрии и РЭМ/ФИП-томографии была определена относительная

пористость гематитовой керамики (3.76 г/см^3 , 29.2%), согласующаяся с измерениями насыпной плотности (3.40 г/см^3 , 35.2%).

4. Методами ТПВ, низкотемпературной сорбции азота и РЭМ исследована динамика изменений морфологических характеристик материалов на основе бирнессита. Показано увеличение удельной площади поверхности бирнессита после 3 циклов сорбция-регенерация и в результате обработки гидразином. Для образцов исходного бирнессита до ($\delta\text{-MnO}_2$) и после сорбции Sr^{2+} ($\delta\text{-MnO}_2\text{-Sr}$) и бирнессита, обработанного гидразином ($\delta\text{-MnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$), установлена корреляция между предэкспоненциальными множителями первой стадии восстановления ($2.0, 3.2, 3.8 \text{ с}^{-1}$) и удельной площадью поверхности по БЭТ ($12.4, 19.8, 32.0 \text{ м}^2/\text{г}$), а также между предэкспоненциальными множителями второй стадии восстановления ($2.3, 2.3, 4.5 \text{ с}^{-1}$) и сорбционными свойствами по отношению к Sr^{2+} ($\delta\text{-MnO}_2 \approx \delta\text{-MnO}_2\text{-Sr} < \delta\text{-MnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$). Установлено, что низкие значения предэкспоненциальных множителей первой стадии восстановления бирнессита после обработки водородом ($0.5 \text{ ч} - 0.32 \text{ с}^{-1}$, $2.5 \text{ ч} - 0.28 \text{ с}^{-1}$) связаны со снижением активности поверхности в результате термовосстановительной обработки, несмотря на сохранение пористой структуры.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Папынов, Е.К. Темплатный синтез пористых оксидов железа с магнитными и каталитическими свойствами / Е.К. Папынов, И.А. Ткаченко, В.Ю. Майоров, А.А. Квач, А.С. Кучма, А.С. Портнягин, А.Н. Драньков, О.О. Шичалин, Т.А. Кайдалова, Т.А. Сокольницкая, В.А. Авраменко // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – №. 11-4. – С. 816-821.

2. Папынов, Е.К. Сорбция урана на восстановленных пористых оксидах железа / Е.К. Папынов, А.С. Портнягин, А.И. Чередниченко, И.А. Ткаченко, Е.Б. Модин, В.Ю. Майоров, А.Н. Драньков, Т.А. Сокольницкая, К.А. Кыдралиева, Ш.Ж. Жоробекова, В.А. Авраменко // *Доклады Академии наук*. – 2016. – Т. 468. № 1. – С. 52-56.

3. Portnyagin, A.S. An alternative approach to kinetic analysis of temperature-

programmed reaction data / A.S. Portnyagin, A.P. Golikov, V.A. Drozd, V.A. Avramenko // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8. – P. 3286-3295.

4. Papynov, E.K. A complex approach to assessing porous structure of structured ceramics obtained by SPS technique / E.K. Papynov, A.S. Portnyagin, E.B. Modin, V.Y. Mayorov, O.O. Shichalin, A.P. Golikov, V.S. Pechnikov, E.A. Gridasova, I.G. Tananaev, V.A. Avramenko // Materials Characterization. – 2018. – Vol. 145. – P.

5. Portnyagin, A. Morphological Features and Sorption Performance of Materials Based on Birnessite Exposed to Various Reductive Conditions / A. Portnyagin, A. Egorin, A. Golikov, E. Tokar, V. Mayorov, N. Didenko, D. Mashtalyar, T. Sokol'nitskaya, V. Avramenko // Colloids and Interfaces. – 2018. – Vol. 2(4). – P. 70.

6. Portnyagin, A.S. Structure and redox properties of birnessite-type manganese oxides as high-performance layered sorbents for Sr-90 removal/ A.S. Portnyagin, A.M. Egorin, A.P. Golikov, E.A. Tokar, V.Yu. Mayorov, N.A. Didenko, D.V. Mashtalyar, T.A. Sokol'nitskaya, E.K. Papynov, V.A. Avramenko // Thermochemica Acta. – 2019. – Vol. 675. – P. 92-99.

Материалы конференций

1. Портнягин, А. С. Анализ кинетики температурно-программируемых реакций методом условных констант скорости на примере восстановления оксидов меди и железа / А.С. Портнягин, А.П. Голиков, Е.К. Папынов, В.А. Авраменко // научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов. – Апатиты, 2015. – С. 108-112.

2. **Портнягин А.С.** Анализ неизотермальной кинетики методом условных констант скорости / А.С. Портнягин // Химия и Химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных имени профессора Л.П. Кулёва, посвящённой 120-летию Томского политехнического университета. – Томск, 2016. – С. 254-255.

Портнягин Арсений Сергеевич

**МЕТОД АНАЛИЗА КИНЕТИКИ МНОГОСТАДИЙНЫХ
ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕГО
ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ОКСИДОВ
ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук