

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ  
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук,  
Папынов Е.К.

Владивосток – 2019

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	13
1.1 Характеристика метода температурно-программируемого восстановления .....	13
1.1.1 Термодинамика температурно-программируемого восстановления .....	15
1.1.2 Влияние условий эксперимента на спектр ТПВ .....	16
1.1.3 Оптимизация параметров эксперимента .....	18
1.1.4 Кинетика и механизмы восстановления .....	20
1.1.5 Модель нуклеации (образования зародышей) .....	21
1.1.6 Модель сокращающейся сферы .....	23
1.2 Основные методы анализа неизотермической кинетики .....	24
1.2.1 Метод Киссинджера .....	29
1.2.2 Метод Фридмана .....	31
1.2.3 Метод Озавы-Флинна-Уолла .....	32
1.2.2 Методы нелинейной минимизации .....	33
1.2.3 Компенсационный эффект .....	35
1.2.4 Сплайн-интерполяция функции конверсии .....	36
1.3 Особенности процесса восстановления оксидов железа .....	37
1.4 Особенности восстановления оксидов марганца .....	44
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ .....	47
2.1 Характеристика и подготовка материалов .....	47
2.2 Методы исследования физико-химических характеристик материалов .....	49
2.2.1 Метод температурно-программируемого восстановления ...	49
2.2.2 Метод низкотемпературной сорбции азота .....	52
2.2.3 Метод ртутной порометрии .....	52
2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия и ФИП-нанотомография .....	53

2.2.5 Рентгенофазовый анализ .....	54
2.2.6 Метод термогравиметрии .....	55
2.2.7 Метод лазерной дифрактометрии.....	55
2.2.8 Метод Нелдера-Мида («симплекс» метод) для оптимизации функции нескольких переменных .....	55
2.3 Сорбционные исследования образцов бирнесситов .....	57
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	59
ГЛАВА 3 ОПИСАНИЕ МЕТОДА КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТПВ ...	59
3.1 Математическая модель .....	59
3.2 Алгоритм расчета .....	60
3.3 Расчет распределения частиц по размерам с использованием кривой изменения относительной удельной поверхности .....	65
3.4 Анализ кинетики ТПВ оксида железа (III).....	74
ГЛАВА 4 Анализ структурной неоднородности керамики на основе оксида железа(III) с применением метода ТПВ.....	87
4.1 ТПВ исследования и анализ кинетики .....	89
4.2 Исследования пористости методом низкотемпературной сорбции азота .....	93
4.3 Оценка содержания макропор в керамике методом ртутной порометрии .....	94
4.4 Дефектность и связность пор в структуре керамики по данным РЭМ и ФИП/РЭМ-томографии.....	95
ГЛАВА 5 ТПВ исследования морфологии оксидов марганца на основе бирнессита .....	102
5.1 ТПВ исследования образцов бирнессита .....	104
5.2 Фазовый состав и содержание примесей в образцах бирнесситов ..	109
5.3 Анализ кинетики ТПВ бирнессита .....	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	119
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	121

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122
------------------------	-----

## ВВЕДЕНИЕ

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 довольно 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 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 равнозначно описать кривую ТПВ, что вызывает большой разброс в определении кинетических параметров для одного многостадийного процесса восстановления.

Таким образом, универсальный метод анализа кинетики ТПВ, не основанный на модельных допущениях об определенном виде функции конверсии и учитывающий вклад каждой химической реакции в процесс восстановления, позволит производить более глубокую оценку морфологии оксидных материалов с помощью температурно-программируемых экспериментов.

Актуальность темы исследования. Работа посвящена разработке и апробации универсального метода кинетического анализа ТПВ, который позволит количественно описывать многостадийные процессы восстановления в

неизотермическом режиме и, на основе получаемых значений кинетических параметров, проводить оценку морфологических характеристик оксидных материалов. Выбор темы диссертационного исследования обусловлен отсутствием методов кинетического анализа ТПВ, позволяющих получать устойчивые значения кинетических параметров многостадийных процессов восстановления. Предлагаемый в работе метод анализа кинетики позволяет количественно оценить изменения в структуре поверхности и морфологии оксидов переходных металлов по результатам ТПВ измерений. Это имеет особое значение при создании на основе оксидных материалов эффективных катализаторов и сорбентов, имеющих большое практическое значение в различных областях промышленности.

Степень разработанности темы исследования. Анализ отечественных и мировых исследований показал, что на настоящий момент количество работ, посвященных изучению кинетики температурно-программируемых химических реакций, чрезвычайно мало. Данные исследования являются исключительно перспективными, так как методы температурно-программируемой реакции, в частности метод ТПВ, позволяют отследить тонкие различия в морфологии и структуре поверхности оксидных материалов, а количественная оценка данных характеристик осуществляется с помощью анализа кинетики восстановления.

Кинетические параметры восстановления (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, функции относительной удельной поверхности) количественно описывают кривую ТПВ. Однако в мировой практике практически отсутствуют исследования, посвященные взаимосвязи кинетических параметров и морфологических характеристик оксидов. Это по большей части вызвано тем, что существующие методы анализа кинетики неприменимы к многостадийным процессам и не позволяют получать устойчивые значения кинетических параметров восстановления для материалов различной морфологии. Данное обстоятельство подтверждается широким диапазоном варьирования энергии активации восстановления для близких по химическому составу систем. В данной диссертации разработанный метод кинетического анализа апробирован на системах различной морфологии и химического состава.

Была продемонстрирована взаимосвязь между морфологическими характеристиками оксидов железа (III) и марганца (IV) и кинетическими параметрами процесса (предэкспоненциальным множителем, функцией относительной удельной поверхности).

Целью диссертации является 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:

– разработать математическую модель, учитывающую физико-химические особенности восстановления произвольного оксида металла при изменяющейся температуре;

– оценить влияние морфологии исследуемых образцов на устойчивость результатов метода обработки экспериментальных данных ТПВ на примере модельных систем оксидов железа;

– провести физико-химические исследования пористой керамики на основе оксида железа (III) с применением метода ТПВ;

– 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 значимость

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.

#### Практическая значимость:

– 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 исследования. В диссертационной работе использовались как традиционные, так и новейшие методы исследования материалов, включая: 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

– метод анализа кинетики ТПВ оксидов, основанный на нелинейной оптимизации функции кинетических параметров (энергии активации, предэкспоненциального множителя и функции относительной удельной поверхности);

– взаимосвязь морфологических характеристик материала и кинетических параметров ТПВ, установленных в результате оптимизации по кривым ТПВ, для количественной оценки морфологии;

– подход к оценке пористости керамики, характеризующейся наличием пор различных типов и размеров.

Степень достоверности и апробация 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.

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, посвященной 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-практической 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. Автором 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.

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.

Соответствие паспорту научной 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.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### *1.1 Характеристика метода температурно-программируемого восстановления*

В последние годы метод ТПВ стал широко использоваться при исследовании катализаторов, сорбентов и других функциональных материалов. Это обусловлено во многом благодаря высокой чувствительности данного метода к малейшим изменениям в морфологии материала. Принципиальная схема эксперимента выглядит следующим образом: через порошок непрерывно пропускается газовая смесь, состоящая из газа-восстановителя (обычно используется водород) и инертного газа (аргона или азота) при одновременном повышении температуры с заданной скоростью. Обычно концентрация газа-восстановителя устанавливается на уровне 5-10 об.% для увеличения чувствительности, так как любое падение концентрации в данном случае будет более существенным, чем в случае использования чистого газа. При достижении необходимой температуры порошок начинает реагировать с газом-восстановителем и уменьшение его концентрации в смеси фиксируется детектором на выходе из реактора. Полученная дифференциальная кривая зависимости изменения концентрации восстановителя от температуры и является ТПВ спектром. Максимумы в спектре свидетельствуют о восстановлении определенной окисленной формы, что позволяет исследовать и многокомпонентные системы, в то время как положения и форма пиков в спектре позволяют судить об изменениях в морфологии поверхности исследуемого материала или степени дисперсности активного компонента в инертной матрице. Так, в статье Robertson et. al. [1], где впервые метод ТПВ был применен для исследования никелевых и медно-никелевых катализаторов, были продемонстрированы возможности метода для оценки влияния инертной матрицы (в данном случае, кремнезема) на распределение оксидов металлов в образце катализатора. Смещение восстановления в низкотемпературную область авторами

было проинтерпретировано как диспергирующее действие матрицы, в то время как увеличение температуры максимума восстановления было отнесено к влиянию взаимодействия активного компонента с инертным носителем. Также в работе была показана эволюция взаимного расположения оксидных компонентов в образце, в конечном итоге приводящая к образованию сплава никеля и меди после серии операций восстановительной и окислительной обработки. Впоследствии метод ТПВ приобрел особую репутацию как экспериментального метода для выявления степени взаимодействия инертного носителя с активными компонентами в нанесенных катализаторах [2–4]. Смещение положения максимума профиля ТПВ образца, полученного из различных прекурсоров, предоставляет информацию о влиянии условий синтеза на распределение активных центров катализатора [5]. Также методом ТПВ можно установить влияние различных добавок на каталитическую активность материалов [6].

В дополнение к анализу формы кривой ТПВ и положений максимумов поглощения водорода в ней, одним из важнейших показателей кривой ТПВ является общее количество прореагировавшего водорода в процессе эксперимента. Предварительно определив соотношение «сигнал-число молей водорода» по восстановлению известного количества чистого оксида, возможным становится вычисление средней степени окисления элемента по кривой восстановления ТПВ. Если максимумы поглощения в спектре ТПВ хорошо разделены, то площадь под максимумом соответствует количеству определенного оксида в образце.

Однако приведенные способы интерпретации результатов экспериментов по ТПВ, применяемые на практике, являются лишь качественными оценками, а сколько-нибудь количественное описание результатов не производится, за исключением сравнения количества прореагировавшего водорода. Данное затруднение вызвано в первую очередь тем, что одновременное изменение состава образца и температуры процесса не позволяет применять методы изотермической кинетики для анализа результатов. Существующие методы

неизотермической кинетики не позволяют провести количественное описание кинетики гетерогенных реакций. Это обусловлено в первую очередь сильной зависимостью спектра ТПВ от условий эксперимента (скорость газового потока, масса навески, концентрация реагирующего газа, скорость нагрева), не учитываемых в общепотребительных методах анализа кинетики. Также существующая теория гетерогенных химических реакций не предоставляет аналитический вид функции зависимости скорости реакции от межфазной поверхности, что связано с многообразием систем, реагирующих по тому или иному топохимическому пути. Данное обстоятельство не позволяет учитывать важнейшие структурные свойства материала (удельная площадь поверхности, размер частиц, пористость), влияющие на спектр ТПВ, что дополнительно является поводом для разработки новой концепции моделирования кривой ТПВ.

### ***1.1.1 Термодинамика температурно-программируемого восстановления***

Для оценки протекания восстановления следует рассмотреть термодинамику данного процесса. С помощью метода ТПВ традиционно исследуются оксидные системы, поэтому для примера рассмотрим реакцию восстановления оксида двухвалентного металла водородом, представленную схемой:



Значения изменения стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) для большинства реакций восстановления оксидов отрицательны [7]. Однако восстановление может протекать даже при положительных значениях  $\Delta G^0$  согласно уравнению (1.2):

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (1.2)$$

Образующаяся в течение эксперимента ТПВ в результате восстановления вода постоянно уносится потоком газа. Таким образом, парциальное давление незначительно при повышенных температурах, что делает член  $RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$

отрицательным и достаточным для того, чтобы компенсировать положительное значение  $\Delta G^0$ . Данное обстоятельство делает возможным применение метода ТПВ для исследования оксидов ванадия, олова и хрома, восстановление которых характеризуется положительными значениями стандартного изменения энергии Гиббса: 45, 50 и 100 кДж/моль, соответственно [7]. Все это предопределило широкое применение метода ТПВ в исследовательской практике.

### ***1.1.2 Влияние условий эксперимента на спектр ТПВ***

Выбор условий проведения ТПВ, в частности, отношение объем реактора/масса навески, скорость нагрева, концентрация газа и скорость его подачи, является фундаментально важным для получения значимых результатов.

Отсутствие зависимости температуры максимума поглощения водорода ( $T_{\max}$ ) от массы образца является теоретически доказанным [8, 9]. Лишь минимальные изменения  $T_{\max}$  наблюдались авторами в приведенных обзорах. Во избежание проблем, связанных с сопротивлением потоку газа, градиента температуры и концентрации газа по длине реактора, следует сохранять минимальным объем (массу) образца. Чем меньше используется образца в рамках эксперимента, тем проще становится проведение анализа, а именно, удастся избежать проблем с отводом воды, образующейся в результате восстановления. Снижение массы навески особенно важно при раздельном наблюдении двух последовательно протекающих реакций восстановления (например, в случае восстановления оксида железа), так как становится заметным температурный градиент, и затяжное во времени протекание первого процесса перекрывается со вторым. Таким образом, необходимо аккуратно проводить сравнение результатов экспериментов с различными массами навесок. Ярким примером тому является восстановление оксида меди (II) до металлической меди, в котором можно наблюдать восстановление промежуточного оксида меди (I), если использовать малую навеску и низкую концентрацию водорода в смеси [9, 10].



Размер частиц образца также требуется контролировать. Слишком малый размер может создать сопротивление потоку, что приведет к проблеме обеспечения постоянного потока через образец, в то время как слишком большой размер частиц может стать причиной торможения процесса вследствие затрудненной диффузии газа внутрь частицы, что приведёт к искажённой кривой ТПВ. Процессы массопереноса характеризуются низкими энергиями активации и, как следствие, могут влиять на форму профиля восстановления. Также ограничения теплопереноса могут влиять на исследование реакций восстановления. Для исключения указанных проблем, в образец могут добавлять инертный материал (например, кварц), что не влияет на кривую ТПВ.

При выборе скорости нагрева стоит отметить, что чем она выше, тем более выраженные максимумы наблюдаются на кривой. Несмотря на то, что изменение скорости нагрева влияет на  $T_{\max}$ , этот эффект используется для вычисления энергии активации восстановления (см. метод Киссинджера). Когда изменение  $T_{\max}$  обусловлено чисто кинетическими причинами, т.е. при фиксировании практически всех экспериментальных параметров, влияние скорости нагрева на  $T_{\max}$  позволяет количественно оценить кинетику процесса. Например, систематические исследования восстановления NiO водородом [8] (одностадийное восстановление до металла, реакция первого порядка по водороду и NiO) показали, что увеличение скорости нагрева с 5 до 20 °C/мин приводит к сдвигу  $T_{\max}$  на 30 °C в сторону повышения температуры. Рассчитанное на основании данного смещения  $T_{\max}$  значение энергии активации восстановления оказалось равным 134 кДж/моль.

Концентрация водорода в смеси для экспериментов по ТПВ влияет на чувствительность детектора, а также на положение  $T_{\max}$ . Например, увеличение концентрации водорода с 3 об.% до 15 об.% привело к уменьшению  $T_{\max}$  с 330 до 290 °C в процессе восстановления NiO [8]. Данный факт указывает на то, что чувствительность обратно пропорциональна концентрации водорода в смеси.

Изменение скорости газового потока также влияет на результаты ТПВ. В случае восстановления цеолита, содержащего медь, увеличение скорости потока с 10 до 20 см<sup>3</sup>/мин (при концентрации водорода 4 об.%) значение  $T_{\max}$  уменьшилось на 15-20 °С [9]. Исходя из теории проточных реакторов, увеличение скорости потока вещества, расходуемого по реакции первого порядка, приводит к снижению степени конверсии и увеличению содержания реагирующего вещества в реакторе. Наблюдаемое увеличение концентрации водорода в реакторе и уменьшение  $T_{\max}$  восстановления в результате увеличения скорости потока находятся в согласии с теорией.

### ***1.1.3 Оптимизация параметров эксперимента***

Для получения воспроизводимых кривых ТПВ необходимо ограничиться определенным набором условий проведения экспериментов. В значительной степени это касается скорости газового потока, так как в случае ТПВ скорость подачи газа-восстановителя должна быть больше или равна максимальной скорости восстановления, иначе кривая ТПВ будет искаженной. Определенные сочетания скорости газового потока, концентрации газа восстановителя, массы (объема) образца и скорости нагрева являются допустимыми, в то время как другие нет.

Возможность проведения эксперимента по ТПВ с последующим количественным анализом результатов основана на допущении, что средняя концентрация газа между входом и выходом из реактора, т.е. средняя концентрация водорода в реакторе является движущей силой восстановления. Данное условие выполняется только в том случае, если процент реагирующего водорода не высок на протяжении всего эксперимента. С другой стороны, изменение концентрации водорода на входе и на выходе из реактора должно быть хорошо детектируемым, а именно, количество реагирующего водорода должно превышать статистический шум базовой линии детектора. Для удовлетворения приведённым требованиям необходимо соблюдение двух критериев: 1)

количество водорода, расходуемое в момент максимального его поглощения, не должно превышать 2/3 от общего количества водорода, подаваемого в реактор в единицу времени; 2) минимальная конверсия водорода при максимальном поглощении должна составлять не менее 10 % от его общего потока. Эти два критерия могут быть выражены через набор экспериментальных параметров. Характеристическое число  $K$  [8] было введено для облегчения выбора подходящих экспериментальных параметров:

$$K = \frac{S^0}{V^* C^0} \quad (1.3)$$

где  $V^*$  – скорость потока газовой смеси через реактор ( $\text{см}^3/\text{с}$ );  $S^0$  – начальное количество восстанавливаемого вещества (мкмоль);  $C^0$  – концентрация газа восстановителя в смеси (мкмоль/ $\text{см}^3$ ). Значения  $K$  должны находиться в пределах между 55 и 140 с за счет подбора экспериментальных параметров. Для значений  $K$  ниже 55 с, чувствительность анализа резко падает, в то время как при значениях выше 140 с не выполняется приближение линейного профиля концентрации. По физическому смыслу, критерий  $K$  есть характеристическое время реактора, при котором сохраняется постоянным градиент концентрации газа-восстановителя в потоке. Также критерий  $K$  наиболее близко отождествляется с чувствительностью. При оптимальном  $K$  возможно определение второго характеристического числа, обычно обозначаемого как  $P$  и выражаемое в  $^\circ\text{C}$ :

$$P = K \cdot \beta \quad (1.4)$$

где  $\beta$  – скорость нагрева ( $^\circ\text{C}/\text{с}$ ). Критерий  $P$  характеризует экспериментальное разрешение и его значение должно находиться между 20 и 50  $^\circ\text{C}$ . При правильно подобранных критериях  $K$  и  $P$ , результаты ТПВ метода характеризуются точностью, надежностью, а также могут быть использованы для сравнения с данными, полученными в аналогичных условиях. Чувствительность анализа становится ниже при переходе к малым скоростям нагрева и обратно пропорциональна концентрации водорода в газовой смеси. Указанные закономерности могут быть ярко проиллюстрированы на примере ТПВ оксида

меди (II): изменение газового потока и скорости нагрева приводит к двум различным профилям восстановления. В одном случае фиксируется две стадии восстановления, определяемые по двум максимумам в спектре,  $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ , в другом случае наблюдается только один пик, по площади которого можно судить о протекании сразу двух стадий. Положительной стороной во втором случае является возможность простого вычисления общего количества прореагировавшего газа. В целом, когда образец содержит только один компонент, рекомендуется проводить анализ при низких скоростях нагрева для наблюдения механизма процесса.

#### ***1.1.4 Кинетика и механизмы восстановления***

Основной целью анализа данных ТПВ является получение кинетических параметров процесса восстановления. Экспериментальные данные представляют обычно в виде зависимости степени конверсии  $\alpha$  (или в виде скорости изменения конверсии от температуры,  $da/dT$ , или времени,  $da/dt$ ) от времени для различных температур и давлений/концентраций газа-восстановителя. Восстановление материала протекает в объеме и степень его восстановления описывается в терминах механизма протекания данного процесса. Наиболее широко применяемыми моделями на практике являются модель нуклеации или модель сокращающейся сферы [7].

В общем случае, при постоянной температуре, скорость реакции -  $\text{MO}_x + \text{H}_2 \rightarrow$  «продукты восстановления» - выражается следующим образом:

$$-d[\text{MO}_x] / dt = k[\text{H}_2]^p [\text{MO}_x]^q \quad (1.5)$$

где  $p$  и  $q$  – порядки реакции по  $\text{MO}_x$  и водороду, соответственно.

Если выражение константы скорости задать через уравнение Аррениуса ( $k = A \exp(-E_a/RT)$ ), а также учитывая постоянную скорость нагрева ( $\beta = dT/dt = \text{const}$ ) в течение всего процесса, то уравнение (1.5) принимает вид:

$$-\beta d[\text{MO}_x] / dT = A \exp(-E_a / RT) [\text{H}_2]^p [\text{MO}_x]^q \quad (1.6)$$

Если изменение концентрации водорода невелико (в соответствии с критериями, приведенными в подглаве 1.1.2), изменением концентрации водорода можно пренебречь и выражение (1.6) преобразуется в:

$$-\beta d[MO_x] / dT = A \exp(-E_a / RT) [MO_x]^q \quad (1.7)$$

Вместо концентрации восстанавливаемого оксида введём выражение  $1-\alpha$  (где  $\alpha$  – степень конверсии) и, учитывая, что  $-\beta^* d(1-\alpha)/dT = \beta^* d(\alpha)/dT$ , мы можем переписать выражение (1.7) в виде:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp(-E_a / RT) (1-\alpha)^q \quad (1.8)$$

интегрирование (1.8) дает:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^q} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (1.9)$$

или

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^q} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{R(T_0 + \beta t)}\right) dt \quad (1.10)$$

где  $T_0$  – начальная температура процесса.

Основная проблема при решении уравнения (1.10) связана с подбором правильного выражения для зависимости  $\alpha$  от  $t$ .

Для определения кинетических параметров реакции обычно используют методы, позволяющие напрямую обрабатывать исходные экспериментальные данные ТПВ. Большая часть таких методов была изначально разработана для анализа результатов других температурно-программируемых экспериментов, таких как, например, термогравиметрия [11–16].

### ***1.1.5 Модель нуклеации (образования зародышей)***

Когда оксид приводится в контакт с водородом, наступает начало реакции и по прошествии некоторого времени  $t_l$  (времени индукции), образуются первые зародыши восстановленного продукта. В результате восстановления удаляются ионы кислорода из решетки оксида и, когда концентрация вакансий достигает

определенного критического значения, они исчезают в результате перестройки решетки с образованием зародыша металла. Увеличение реакционной поверхности происходит благодаря двум процессам: рост уже сформировавшихся зародышей и появление новых. В определенный момент восстановления, зародыши металла вырастают на поверхности оксида до такой степени, что они начинают перекрываться. Начиная с этого момента, наблюдается уменьшение реакционной поверхности из-за перекрывания площади зародышей при неизменном восстановлении зёрен оксида. Эти процессы продолжаются до полного восстановления образца, причем на последней стадии, когда реакционная поверхность сокращается с ростом слоя восстановленного оксида, протекание процесса эквивалентно модели сокращающейся сферы. В случае протекания восстановления по механизму нуклеации, кривая зависимости ( $\alpha$  от  $t$ ) принимает S-образную форму, а на кривой зависимости ( $d\alpha/dt$  от  $\alpha$ ) появляется максимум, соответствующий стадии быстрого роста зародышей (рисунок 1). Схожие зависимости наблюдаются для автокаталитического восстановления; например, водород может диссоциировать или быть активированным восстанавливаемым оксидом, как происходит в случае допированных металлами оксидов меди и никеля [17–19].

Конечное выражение скорости реакции, описывающее возрастающую часть кривой  $f=\alpha(t)$  до точки перегиба, показывает, что скорость нуклеации пропорциональна времени в степени  $q$ :

$$\alpha = \frac{C_1 C_2}{V_{final}^{p+q+1}} (t - t_1)^{q+p+1} \quad (1.11)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – константы;  $p$  – число степеней свободы (2 или 3, в зависимости от того, протекает ли процесс в объеме или в приповерхностном слое);  $V$  – конечный объем зародышей;  $q$  – порядок реакции.

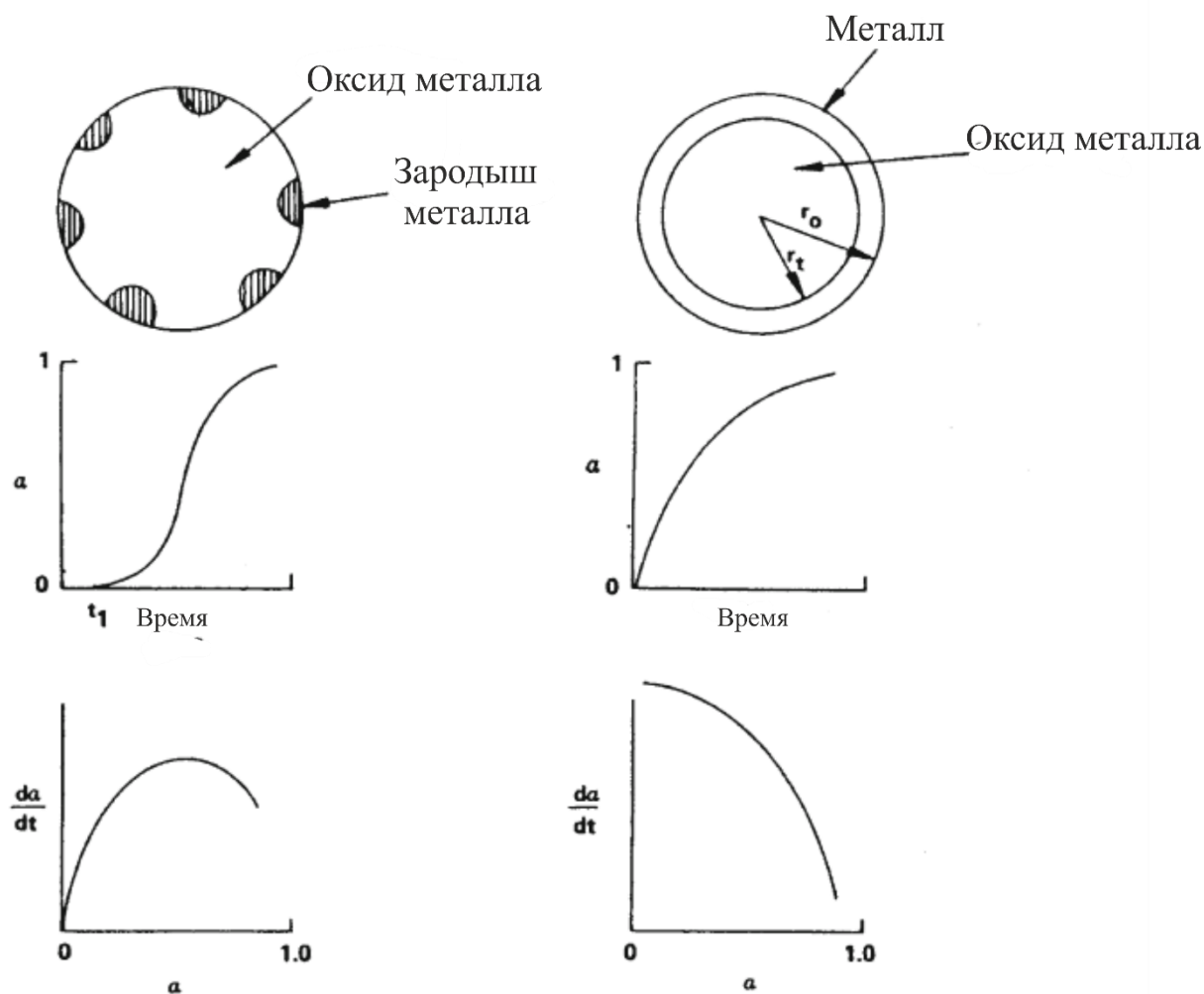


Рисунок 1 – Кинетика процесса восстановления в рамках модели нуклеации (слева) и сокращающейся сферы (справа). [20]

### 1.1.6 Модель сокращающейся сферы

В большинстве случаев реакционная поверхность между окисленной и восстановленной частью образца уменьшается непрерывно с начала реакции, когда площадь поверхности раздела максимальна. Это может быть интерпретировано с позиций быстрой нуклеации, в результате которой зерно покрывается тонким слоем восстановленного продукта в начале процесса. На рисунке 1 представлены функциональные зависимости для модели сокращающейся сферы, а именно, непрерывное уменьшение скорости ( $da/dt$  от  $a$ ) по причине сокращения межфазной поверхности.

Различия между моделями нуклеации и сокращающейся сферы в чём-то искусственны; фактически, модель сокращающейся сферы начинается с очень быстрой нуклеации, в то время как нуклеация заканчивается в рамках модели сокращающейся сферы. В действительности отличие лежит в изменении площади межфазной поверхности, которая увеличивается на ранних стадиях реакционного процесса (модель нуклеации) или убывает на протяжении всего восстановления (модель сокращающейся сферы).

Скорость реакции контролируется диффузией газа к частицам образца через слой только что восстановленного продукта и скоростью химической реакции на поверхности раздела [7]. Конечное интегральное уравнение скорости (1.12) описывает степень конверсии  $\alpha$  как функцию от времени. Значение константы скорости  $k_p$  может быть как выше, так и ниже значения константы скорости диффузии водорода  $k_d$  в случае прохождения реакции в кинетической и диффузионной области, соответственно.

$$\frac{k_p}{r_0 d_0} (c_0 - C_{eq}) t = [1 - (1 - \alpha)^{1/3}] + \frac{r_0 k_p}{k_d} \left[ \frac{1}{2} - \frac{\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3} \right] \quad (1.12)$$

где  $C_0$  и  $C_{eq}$  – концентрация водорода исходная и равновесная, соответственно;  $r_0$  – радиус сферического слоя восстановленного продукта;  $d_0$  – плотность образца.

## ***1.2 Основные методы анализа неизотермической кинетики***

Анализ кинетики неизотермических процессов позволяет получить фундаментальную информацию о механизме протекания химических реакций, например, последовательность и интенсивность прохождения отдельных стадий химического процесса, число лимитирующих стадий и т.д. В настоящее время, к широко применяемым методам кинетического анализа данных неизотермических экспериментов относится целая группа методов, которые в литературе называются «изоконверсионными». Название данной группы методов объясняется тем, что в их основе лежит обработка результатов эксперимента, соответствующих одинаковой степени конверсии, но полученных при различных



скоростях нагрева [21–24]. Особую популярность изоконверсионные методы приобрели по причине того, что они помогли устранить большую неточность в определении энергии активации реакций, протекающих в неизотермических условиях. Ошибки в определении энергии активации начали возникать при широком распространении установок, осуществляющих измерения в неизотермическом режиме, при котором температура изменяется по линейному закону. До этого, в большинстве случаев кинетические исследования проводились в изотермических условиях, и результаты таких экспериментов анализировались с применением уравнения (1.13):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) * f(\alpha) \quad (1.13)$$

где  $T$  – абсолютная температура (К),  $\alpha$  – степень конверсии исследуемого вещества,  $k(T)$  – константа скорости, выражаемая уравнением Аррениуса,  $f(\alpha)$  – функция конверсии, характеризующая преимущественный гетерогенный механизм, по которому протекает процесс и выражающаяся посредством множества математических форм, представленных в Таблице 1.

Таблица 1. Виды функции  $f(\alpha)$  и интеграла  $g(\alpha)$  в зависимости от механизма

Наименование модели	Условное обозначение	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Степенной закон	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Степенной закон	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Степенной закон	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Степенной закон	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
Одномерная диффузия	D1	$1/2\alpha^{-1}$	$\alpha^2$
Мампель (первый порядок)	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Трехмерная Авраими-Ерофеева	A4	$4(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{3/4}$	$(-\ln(1-\alpha))^{1/4}$
Дву- или трехмерная Авраими-Ерофеева	A3	$3(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{2/3}$	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$
Одно- или двумерная Авраими-Ерофеева	A2	$2(1-\alpha)(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$
Трехмерная диффузия, Яндер	D3	$3(1-\alpha)^{2/3} / (2(1-(1-\alpha)^{1/3}))$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
Сокращающейся сферы	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Сокращающейся сферы	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Двумерная диффузия	D2	$-\ln(1-\alpha)-1$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$

Уравнение (1.13) использовалось длительное время [25] исключительно для описания «гетерогенной» кинетики. Термин гетерогенный в данном случае употребляется для обозначения того, что реагенты и/или продукты составляют более чем одну фазу, например, разложение твердого вещества до газообразных продуктов. До 1960-х годов уравнение (1.13) применялось для исследования изотермической кинетики. В таких условиях, член  $k(T)$  в уравнении остается

постоянным и функция конверсии определяется механизмом протекания процесса. Так, если отложить экспериментально измеренную скорость реакции по оси ординат, а по оси абсцисс отложить степень конверсии, полученная кривая должна совпасть с одной из приведенных на рисунке 2. Повторение данной процедуры для нескольких температур дает несколько значений константы скорости, т.е., предоставляет информацию о температурной зависимости  $k(T)$ . В итоге, построение графика в Аррениусовских координатах позволяет определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции.

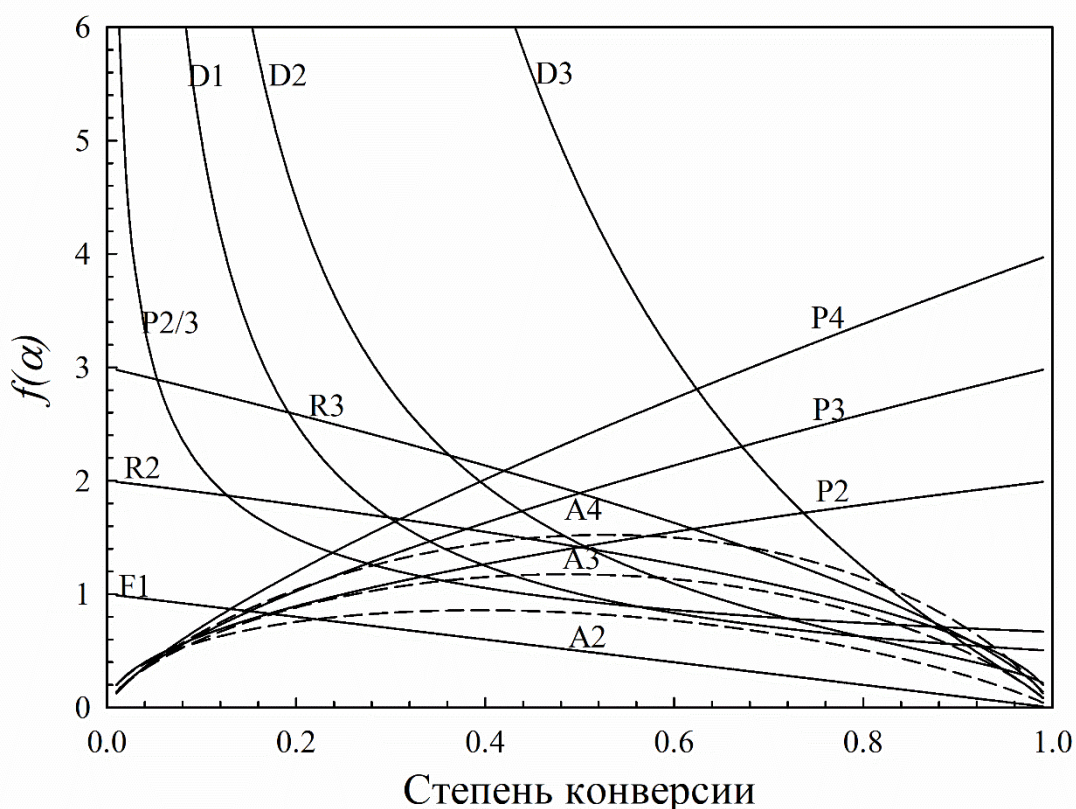


Рисунок 2 – Кривые зависимости функций  $f(\alpha)$  от степени конверсии для функций, приведенных в таблице 1.

В случае неизотермического эксперимента нагревание с постоянной скоростью позволяет сразу же получить набор точек, соответствующих разным температурам и степеням конверсии. Благодаря идее использования кривой, записанной при одной скорости нагрева, были разработаны многочисленные

методы для вычисления всего кинетического «триплета» (энергии активации, предэкспоненциального множителя, функции конверсии) [26]. Однако использование таких методов не позволяет получить устойчивые значения кинетических параметров по причине невозможности разделения зависимостей  $k(T)$  и  $f(\alpha)$  с достаточной достоверностью для одной кривой. Обычно проводится выбор функции, одной из приведенных в таблице 1, затем осуществляется поиск значений  $E_a$  и  $A$  таких, чтобы произведение  $k(T)*f(\alpha)$  давало наиболее близкие значения к экспериментально измеренной скорости. Поскольку в неизотермических условиях  $\alpha$  также зависит от  $T$ , члены  $k(T)$  и  $f(\alpha)$  не являются независимыми переменными. Таким образом, погрешность в выборе  $f(\alpha)$  компенсируется погрешностью в определении  $k(T)$ . Взаимная компенсация погрешностей, в свою очередь, определяет наличие целого набора различных пар  $k(T)$  и  $f(\alpha)$ , дающих одинаковое произведение и, как следствие, одно значение скорости:

$$\frac{d\alpha}{dt} \approx k_1(T) * f_1(\alpha) \approx k_2(T) * f_2(\alpha) \approx k_3(T) * f_3(\alpha) \approx k_4(T) * f_4(\alpha) \approx \dots \quad (1.14)$$

В результате становится очевидно, что ошибки в определении кинетических параметров процесса при использовании неизотермических методов намного превосходят (иногда на 100%) аналогичные для изотермических методов [27]. Однако сравнение различий между неизотермическими и изотермическими экспериментами дает хорошую подсказку о способе уменьшения погрешности. В случае изотермического анализа разделение  $f(\alpha)$  и  $k(T)$  достигалось за счет получения данных по изменению  $f(\alpha)$ , так как, учитывая уравнение (1.14), при постоянной температуре скорость реакции пропорциональна функции  $f(\alpha)$ . Аналогичный подход может быть применим и для неизотермических методов. А именно, определение  $k(T)$  возможно, если проводить анализ результатов, полученных при одной и той же степени конверсии. Это приводит к так называемому изоконверсионному принципу: в случае постоянного  $\alpha$ , скорость определяется значением константы скорости при данной температуре. Математически, данный принцип выражается следующим образом:

$$\left[ \frac{\partial \ln(d\alpha / dt)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[ \frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[ \frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_a}{R} \quad (1.15)$$

В приведенном выражении второе слагаемое равно нулю, потому что  $f(\alpha)$  принимается зависящей только от  $\alpha$ . В данном случае энергия активации может называться изоконверсионной.

Согласно результатам проекта ИСТАС-2000 [28], конгресса ИСТАС 13 [29] и последним рекомендациям комитета ИСТАС [30], посвященных проведению кинетических вычислений для экспериментов по термическому анализу, первой стадией является применение одного из изоконверсионных методов к данным, полученным при нескольких скоростях нагрева, для выявления зависимости энергии активации от степени конверсии. Общеупотребимыми в данном случае являются методы Фридмана [31], Озавы-Флинна-Уолла [32, 33] и Киссинджера [34, 35]. В основе приведенных методов лежит основное уравнение гетерогенной кинетики (1.16), являющееся обобщением уравнения (1.8):

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1.16)$$

### 1.2.1 Метод Киссинджера

Как уже отмечалось выше, скорость нагрева влияет на положение максимумов в спектре температурно-программируемого метода. Метод, предложенный Kissinger [34], основан на том, что производная уравнения (1.16) в точке максимума равна нулю:

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_{\max}} = \frac{d}{dT} \left( \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \right)_{T=T_{\max}} = 0 \quad (1.17)$$

$$\left( \frac{A}{\beta} \frac{E}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) + \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_{\max}} = 0 \quad (1.18)$$

$$\left( \frac{d\alpha}{dT} \left( \frac{E}{RT^2} + \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right) \right)_{T=T_{\max}} = 0 \quad (1.19)$$

$$\left( \frac{E}{RT^2} + \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right)_{T=T_{\max}} = 0 \quad (1.20)$$

$$\frac{E}{RT^2} = \left( \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \left( -\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right) \right)_{T=T_{\max}} \quad (1.21)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) + \ln\left(\frac{E}{RA}\right) = -\frac{E}{RT_{\max}} + \ln\left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right)_{T=T_{\max}} \quad (1.22)$$

Полученное Киссинджером уравнение (1.22) предполагает линейную зависимость между величинами  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  и  $1/T_{\max}$ . Тангенс угла наклона

полученной прямой равен  $-\frac{E}{R}$ , откуда легко найти энергию активации процесса.

Далее, подставляя в исходное уравнение (1.16) различные кинетические модели из Таблицы 1 и подобрав предэкспоненциальный множитель из условия минимума дисперсии экспериментальной кривой от теоретической, получается набор искомых кинетических параметров.

В основе метода Киссинджера предполагается, что слагаемое  $\ln\left(-\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\right)_{T=T_{\max}}$  в правой части уравнения (1.22) является константой. Данное условие может нарушаться в случае, если рассматриваемый процесс многостадийен и некоторые стадии могут протекать одновременно. Так как кинетика пересекающихся процессов различна, различен и сдвиг их друг относительно друга при переходе от одной температурной программы к другой, что создает ошибку в вычислении энергии активации. Таким образом, метод Киссинджера ограничен применением к процессам с одной, ярко выраженной лимитирующей стадией.

### 1.2.2 Метод Фридмана

Другой метод, использующийся как для определения энергии активации, так и для выявления ее изменений в течение всего процесса, предложен Фридманом [31] для анализа кривых ДТА деградации полимеров и основан на логарифмированной форме уравнения (1.16):

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(Af(\alpha)) - \frac{E}{RT} \quad (1.23)$$

Согласно уравнению (1.23) строится зависимость  $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)$  от  $\frac{1}{T}$  (фактически, в Аррениусовских координатах) для каждого значения  $\alpha$  (от 0 до 1) с произвольным шагом по данным, полученным при нескольких скоростях нагрева  $\beta$ . В результате получается набор прямых, каждая из которых соответствует определенному значению  $\alpha$ , тангенс угла наклона которых равен  $-\frac{E}{R}$  (так называемые графики Фридмана, приведенные на рисунке 3). В случае, если наклон меняется, можно говорить об изменяемой энергии активации и, как следствие, о неоднозначном механизме процесса. Данный метод можно использовать, чтобы получить зависимость  $E_a$  от  $\alpha$ .

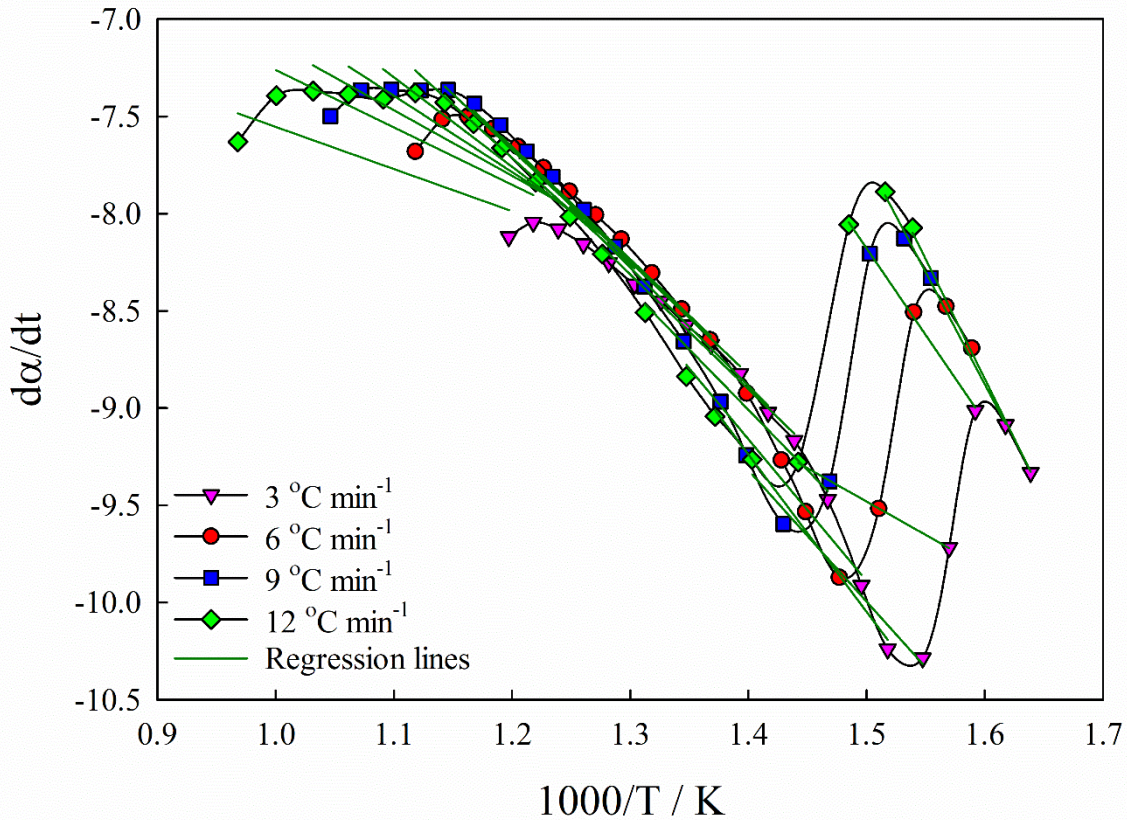


Рисунок 3 – Графики Фридмана для ТПВ оксида железа (III). Наклон каждой прямой соответствует  $-E_a/R$ .

### 1.2.3 Метод Озавы-Флинна-Уолла

В методе Озавы используется интегральная форма уравнения (1.16):

$$G(\alpha) = \int_0^1 \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt \quad (1.24)$$

Если  $T_0$  ниже температуры начала активной реакции, нижний предел интегрирования может быть заменен на 0, и, после интегрирования, уравнение преобразуется следующим образом:

$$\ln G(\alpha) = \ln\left(\frac{A^* E}{R}\right) - \ln \beta + \ln p(z) \quad (1.25)$$

$$p(z) = \frac{\exp(-z)}{z} - \int_{-\infty}^z \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad (1.26)$$



где  $z=E/RT$ .

Аналитическое решение интеграла (1.26) невозможно, поэтому используется приближение Doyle [32] ( $\ln p(z)=-5.3305+1.052z$ ), что в результате приводит к уравнению:

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{A^* E}{R}\right) - \ln G(\alpha) - 5.3305 + 1.052 \frac{E}{RT} \quad (1.27)$$

Из уравнения (1.27) следует, что для нескольких точек, соответствующих одной степени конверсии  $\alpha=\alpha_k$ , график зависимости  $\ln \beta_i$  от  $f(1/T_{ik})$  – прямая с наклоном  $m=-1.052E/R$ .  $T_{ik}$  – это температура, при которой достигается степень конверсии  $\alpha_k$  при скорости нагрева  $\beta_i$ . Если энергия активации не меняется при различных значениях  $\alpha_k$ , то можно с уверенностью заключить, что процесс одностадийен. Если энергия активации меняется с повышением степени конверсии, то, очевидно, процесс включает в себя несколько стадий. Недостатками данного метода являются невозможность определения кинетических параметров для многостадийного процесса.

### ***1.2.2 Методы нелинейной минимизации***

Более общий подход для кинетического анализа, чем вывод энергии активации по приведенным выше методам, реализуется посредством подбора модели и нелинейной минимизации. Кинетический анализ, основанный на минимизации дисперсии между экспериментальной кривой и теоретической посредством подбора кинетических параметров, также позволяет вычислять энергию активации, предэкспоненциальный множитель и функцию конверсии, но помимо этого с их помощью можно проверять возможные реакционные механизмы [36–39].

Так, уравнение (1.16), описывающее кинетику процессов при постоянном температурном градиенте, интегрируется численно по  $\alpha$  и кинетические параметры оптимизируются до совпадения модели с экспериментом.

В температурно-программируемых экспериментах степень конверсии твердого вещества не всегда легко измерима и обычно связана с изменением количества реагирующего газа и состава газообразных продуктов. Также число моделей, построенных на уравнении (1.16), весьма ограничено. Гораздо более продуктивный подход заключается в построении системы уравнений расхода и образования всех газообразных и твердых веществ, присутствующих в описываемой системе. Если реактор небольших размеров, что обычно наблюдается в установках для проведения температурно-программируемых реакций, в газовой фазе не происходит накопления продуктов. В этом случае конверсия твердого вещества принимается равной наблюдаемой скорости реакции.

Если конверсия газа-реагента не пренебрежимо мала, для него также необходимо уравнение баланса, связанное с уравнениями для твердых компонентов. Значительный расход газа индуцирует разность в скоростях реакции и непостоянство градиента концентрации газа-восстановителя по длине реактора. Источником градиента концентрации может также служить обратный процесс, скорость которого пропорциональна концентрации газового продукта. В случае использования экспериментальных параметров, удовлетворяющих описанным в подглаве 1.1.2 критериям, протеканием обратной реакции можно пренебречь.

Применение методов нелинейной минимизации для проблем кинетического анализа многостадийных процессов является перспективным, однако основным недостатком применения данной группы методов является линейная корреляция параметров уравнения Аррениуса, называемая компенсационным эффектом.

### 1.2.3 Компенсационный эффект

Компенсационный эффект – это явление корреляции параметров уравнения Аррениуса,  $\ln A$  и  $E_a$ , посчитанных для схожих процессов [40, 41] и выражается уравнением:

$$\ln A = aE_a + b \quad (1.28)$$

К основным причинам возникновения компенсационного эффекта относят: физико-химические свойства образца и процесса, влияние условий эксперимента и математические следствия кинетических вычислений.

Впервые физико-химическая интерпретация компенсационного эффекта была дана в 1935 году [42] при исследовании термического разложения  $\text{CaCO}_3$  при различных парциальных давлениях  $\text{CO}_2$ . Позже проводились попытки теоретически обосновать это явление, относящееся скорее к «корреляционному анализу», т.е. к математической обработке экспериментальных данных, которые впоследствии интерпретируются теоретически [43]. Хотя количественное описание влияния физико-химических свойств системы на кинетические параметры затруднено вследствие макроскопического характера данных эксперимента. Без количественного определения физико-химического параметра, выявление линейной зависимости между членами уравнения (1.28) не дает какой-либо значимой физико-химической интерпретации, а только лишь демонстрирует эмпирическую зависимость параметров уравнения Аррениуса.

Корреляция кинетических параметров также часто возникает при решении обратной задачи методом нелинейного регрессионного анализа. В сущности, описание кривой термического эксперимента может быть осуществлено не единственным способом, т.е. существует набор «пар» предэкспоненциальных множителей и энергий активации, адекватно описывающих кинетическую кривую [44]. В методах, реализуемых посредством подбора функции конверсии в уравнении (1), корреляция между определяемыми кинетическими параметрами возникает при использовании неподходящей модельной функции [44, 45]. Для

преодоления корреляции параметров необходимо аппроксимировать экспериментальную кривую уравнением, в котором энергия активации и предэкспоненциальный множитель не представлены явно, а определяются косвенно приведением данных расчета к тем или иным приближениям.

В представленном исследовании сделана попытка совместить преимущества изоконверсионных и регрессионных методов анализа. В рамках предлагаемого подхода не делается никаких предположений относительно вида функции  $f(\alpha)$  (что характерно для изоконверсионных методов), а вычисление параметров для каждой стадии восстановления (в случае многостадийного процесса) осуществляется методом нелинейной минимизации.

#### ***1.2.4 Сплайн-интерполяция функции конверсии***

В настоящем исследовании ставится цель – разработка универсального метода анализа кинетики неизотермических процессов без предварительных допущений относительно гетерогенного механизма реакции. Многообразие функций конверсии  $f(\alpha)$ , приведенных в Таблице 1, не позволяет вывести какую-либо «универсальную» функцию, что приводит к неопределённости в выборе вида функции при моделировании водородной кривой. Чтобы обеспечить как можно большую «гибкость» в описании широкого класса функций, сохранив при этом точность моделирования, в настоящей работе были применены сплайн-функции для интерполяции функции конверсии.

Сплайн — функция, область определения которой разбита на конечное число отрезков, на каждом из которых сплайн совпадает с некоторым алгебраическим многочленом. При этом должно выполняться условие совпадения значений и/или производных этих многочленов в точках сопряжения (на концах отрезков). Максимальная степень из использованных полиномов называется степенью сплайна. Разность между степенью сплайна и получившейся гладкостью называется дефектом сплайна. Например, непрерывная ломаная есть сплайн степени 1 и дефекта 1. На практике, чаще всего, для интерполяции или

аппроксимации функций используют естественные кубические сплайны (т.е. кубические сплайны, имеющие нулевую кривизну на концах области определения) [46]. Число отрезков, на которые разбита функция, определяется числом узлов сплайна  $n$ , и равно  $n-1$ .

На каждом отрезке сплайн задается полиномом третьей степени:

$$S_i(x) = a_i(x - x_i)^3 + b_i(x - x_i)^2 + c_i(x - x_i) + d_i \quad (1.29)$$

где  $S_i(x)$  – значение сплайна в точке  $x$ , принадлежащей  $i$ -ому интервалу между узлами  $x_i$  и  $x_{i+1}$ ;  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $d_i$  – коэффициенты сплайна. Помимо условий непрерывности первых и вторых производных, задается условие равенства нулю вторых производных в первом и последнем узлах сплайна. Формулы для вычисления коэффициентов естественного кубического сплайна выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} a_i &= S_i(x); \\ d_i &= \frac{c_i - c_{i-1}}{3h_i}; \text{ где } h_i = x_i - x_{i-1}; \\ b_i &= \frac{a_i - a_{i-1}}{h_i} - \frac{2c_i + c_{i-1}}{3} h_i; \end{aligned} \quad (1.30)$$

$$c_{i-1}h_i + 2c_i(h_i + h_{i+1}) + c_{i+1}h_{i+1} = 3 \left( \frac{a_{i+1} - a_i}{h_{i+1}} - \frac{a_i - a_{i-1}}{h_i} \right);$$

$$c_n = S''(x_n) = 0, c_1 - 3d_1h_1 = S''(x_0) = 0 \text{ (условия естественного сплайна)}$$

### ***1.3 Особенности процесса восстановления оксидов железа***

Оксиды железа, окси-гидроксиды и гидроксиды не только играют важную роль в целом ряде технологических отраслей, но также служат модельными системами для исследований процесса восстановления и каталитических реакций. Гематит, являясь основным и наиболее термодинамически стабильным среди 16 оксидных форм, довольно часто используется как сорбент, прекурсор для катализаторов и как активный компонент каталитических систем [47]. Вследствие широкого использования стали и железа в современных технологиях, процесс

восстановления оксида железа (III) достаточно глубоко изучен [39, 47–56]. Так, восстановление гематитовых руд с помощью CO в доменной печи до металлического железа протекает через серию промежуточных оксидов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ ). Восстановление объемных оксидов железа и их нанесенных и/или композитных производных водородом или монооксидом углерода было достаточно тщательно исследовано, потому как данный процесс играет важную роль во многих катализируемых реакциях: синтез аммиака, процесс Фишера-Тропша, гидрирование монооксида углерода, дегидрирование этилбензола до стирола, конверсия водяного газа и т.д. [57–59]. Особое внимание уделялось определенным особенностям превращений гематита в магнетит, но несмотря на значительные усилия исследователей, полный механизм восстановления гематита водородом еще остается не до конца изученным. Характер процесса зависит от физико-химических характеристик оксида железа и от условий его восстановления [60]. Литературные данные сильно разнятся между собой по причине существования различных оксидов и окси-гидроксидов железа ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\alpha\text{-FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), что приводит к разительным различиям в параметрах восстановления.

Одним из наиболее важных параметров восстановления гематита является энергия активации, значение которой определяет размеры реактора и его энергопотребление. Кинетическим исследованиям процесса восстановления оксидов железа посвящено множество работ [53–55]. Особенно часто авторы комбинировали чисто кинетические данные о конверсии оксидов с измерениями магнитной восприимчивости. В работе Chakraborty [53] исследовалось влияние фазового перехода магнетита около точки Кюри на энергию активации реакции восстановления магнетита. В указанной работе был сделан вывод об изменении энергии активации в результате фазового перехода. Однако измерения проводились в изотермическом режиме, что наводит на мысль об изменении топохимического механизма восстановления (изменение функции  $f(\alpha)$ ). Данные о фазовых переходах магнетита и карбида Хэгга помогли в работе Krylova et al. [54]

раскрыть механизм восстановления катализатора процесса Фишера-Тропша с использованием CO в качестве восстановителя. В работе Bahgat и Khedr [55] наблюдалось постепенное уменьшение намагниченности насыщения магнетита вследствие восстановления до определенного момента, когда образование металлического железа начало способствовать увеличению намагниченности. Также ими была исследована эволюция микроструктуры поверхности монокристалла магнетита в результате последовательного восстановления до металлического железа через образование вюстита (FeO). При низких значениях конверсии и вплоть до 80% наблюдалось формирование структур «ядро-оболочка». Затем восстановление части внешней поверхности вюстита приводило к формированию плотного слоя металлического железа, который приводил к практически полной остановке восстановления при температурах ниже 950 °С. Добиться полного восстановления оксидных фаз удавалось при увеличении температуры восстановления до 1000 и 1100 °С, причем разница температур в 100 °С обеспечивала увеличение намагниченности насыщения с 114.1 до 132.1 э.м.е./г. Рост намагниченности вызван увеличением среднего размера частиц металлического железа вследствие процессов спекания и пластического течения. В целом можно резюмировать, что в высокотемпературной области (выше 900 °С) процесс восстановления контролируется диффузией водорода через слой сформировавшегося металлического железа.

Интересный подход, заключающийся в измерении концентрации воды в газе на выходе из реактора, позволил Jung и Lee [50] оценить влияние водяного пара на восстановление, или, иными словами, оценить вклад обратной реакции в кинетику процесса. В работе было отмечено, что на конечной стадии процесса восстановления может происходить накапливание воды на выходе из реактора, которая начинает тормозить процесс восстановления. Авторы указывают на преимущество данного подхода по сравнению с измерением концентрации водорода по причине того, что таким образом можно отслеживать процессы протекания восстановления, которые не отслеживаются по изменению

концентрации водорода. Однако данный эффект может быть связан с конструкцией ячейки для анализа, которая не контактирует с газом напрямую, вследствие чего в ней накапливается вода, которая затем достаточно медленно удаляется, вызывая тем самым различия между кривыми изменения концентрации водорода и воды. Тем не менее, стоит отметить, что при должной конструкции реактора, такой подход имеет право на существование в силу возможности изучения влияния обратной реакции.

Важность исследований процесса восстановления оксида железа водородом рассматривается исследователями с точки зрения снижения выбросов  $\text{CO}_2$  при выработке железа и стали из руды. Так, в работе Pineau [51] подчеркиваются основные преимущества такого подхода: замена дорогостоящего кокса в качестве восстанавливающего агента, низкое содержание углерода в получаемом металле, снижение налогов на окружающую среду ввиду наличия в выбросах только водорода и воды. В свою очередь, восстановление водородом может приводить к образованию плотных слоев металла на поверхности, снижающих скорость процесса. В некоторых случаях возможно образование пирроформного продукта. Помимо этого, стоимость водорода все еще достаточно высока. В работе также подчеркивается отсутствие точных данных по энергии активации восстановления гематита, потому как в зависимости от гранулирования исходного материала (таблетки, гранулы, порошок), состава газовой смеси (присутствие паров воды), температурного диапазона, результаты сильно разнятся (в пределах 18-246 кДж/моль). Если рассматривать изменение энергии активации по стадиям, то в подавляющем большинстве работ указывается на постепенное уменьшение энергии активации в ходе восстановления гематита.

В последние годы наиболее часто кинетику восстановления гематита стали изучать в неизотермическом режиме, так как время анализа и используемые навески в данном случае гораздо ниже. Кривая ТПВ гематита обычно состоит из трех максимумов, соответствующих трем стадиям восстановления железа:





Первый пик, ассоциируемый с восстановлением гематита в магнетит, обычно характеризуется наименьшей площадью, так как протеканию данной стадии соответствует 11% от общей конверсии оксида. Наличие двух других максимумов в спектре ТПВ гематита определяется восстановительными переходами магнетит-вюстит и вюстит-металлическое железо и зависит от скорости нагрева, используемой в течение эксперимента.

Однако на процесс восстановления серьезное влияние оказывает наличие посторонних фаз оксидов, например, в случае нанесенных катализаторов для процесса Фишера-Тропша. Большое число работ посвящено исследованию влияния носителя на производительность катализатора с применением метода ТПВ [61–67]. В работе Zhang et al. [62] представлено сравнение каталитической активности и селективности по продуктам в синтезе Фишера-Тропша двух типов железоксидных катализаторов, нанесенного на кремнезем и чистого гематита. Основным отличием в спектре кремнесодержащего образца было неполное восстановление до фазы вюstitа и образование ортосиликата железа ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). Взаимодействие оксида железа с подложкой стало результатом снижения каталитической активности. Данное обстоятельство вызвано затрудненным восстановлением до карбидов, которые играют главную роль в реакциях процесса Фишера-Тропша. В работе Mogorosi et al. [63] найдено, что максимумы на кривой ТПВ для нанесенного на кремний гематита сдвигаются в высокотемпературную область по сравнению с чистым образцом, что свидетельствует о снижении реагирующей поверхности оксида в результате взаимодействия с кремнеземом. Также присутствие кремниевой матрицы уменьшает размер кристаллитов железа, образующихся при восстановлении. В то же время, с увеличением содержания оксида кремния увеличивается доля оксидных фаз после окончания восстановления, тем самым подтверждая негативное влияние кремниевой матрицы на восстановление гематита. Wielers et al. [67] в своей работе показал,

что причиной деградации восстановления кремнийсодержащего гематита заключается в образовании ортосиликата железа (II). Вначале, гематит восстанавливается до магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), который дальше продолжает восстанавливаться послойно до силиката железа (II). Одновременно с этим, силикат начинает восстанавливаться до металлического железа с формированием плотного слоя металла на поверхности, который препятствует дальнейшему прохождению реакции, причем наряду с восстановленным железом в образце могут присутствовать фазы непрореагировавшего силиката и магнетита. Другим путем протекает восстановление, если в качестве силикатной матрицы используется мезопористый силикат SBA-15. Yiu et al. в своей работе [64] показал, что восстановление на мезопористом носителе протекает до металлического железа с образованием частиц размером порядка нескольких нм. По-видимому, такой результат вызван большей инертностью матрицы SBA-15 по сравнению с кремнеземом, что предотвращает образование силиката железа с последующим торможением восстановления.

В приведенных выше работах использование метода ТПВ и обсуждение его результатов не подкреплялось количественными расчетами кинетики. В то же время, в ряде работ были проведены кинетические исследования неизотермического восстановления оксида железа. Анализ кинетики восстановления гематита проводится, как правило, с применением изоконверсионных методов. Однако получаемые с помощью них результаты не всегда обладают достоверностью ввиду многостадийного характера восстановления гематита, а в основе изоконверсионных методов лежит уравнение, в котором изменение конверсии происходит в результате одного процесса. То есть, если восстановление двух оксидов протекает параллельно, с помощью изоконверсионного метода мы получим усредненное значение кинетических параметров для данного значения степени конверсии. В частности, для ТПВ оксида железа, Heidebrecht et al. [39] в своей работе отмечает, что широкий разброс энергий активаций восстановления гематита (18-246 кДж/моль) вызван не

столько различием в морфологии исходных материалов, сколько неточным кинетическим анализом. Авторами указывается, что использование приближенных методов и функций конверсии из Таблицы 1 может быть достоверным при условии, что каждая реакция протекает независимо от другой. Данное условие выполняется в следующих случаях: 1) восстановление образца протекает в одну стадию; 2) образец состоит из оксидов различных металлов, восстановление которых протекает независимо от других и в одну стадию; 3) восстановление образца протекает в несколько этапов, но каждый последующий берет свое начало только после полного прохождения предыдущего. Таким образом, данное ограничение сводит круг возможных объектов до очень простых (одностадийных), либо до весьма маловероятных (когда каждая стадия восстановления достаточно отделена по времени от другой). В своей работе авторы моделировали кривые ТПВ, используя «безразмерные» числа Дамкёллера и несколько функций конверсии. В свою очередь полученные авторами наборы кинетических параметров, одинаково хорошо описывающие экспериментальные данные, характеризуются большой дисперсией, изменяющейся при переходе от одной стадии восстановления к другой: 77-96 кДж/моль для первой стадии, 67-125 кДж/моль для второй и 11-33 кДж/моль для третьей. Разброс кинетических параметров можно связать с недостаточно хорошо подобранными функциями конверсии, которым могут соответствовать широкий диапазон пар энергий активации и предэкспоненциальных множителей.

Резюмируя, можно отметить, что использование неизотермических экспериментов позволяет пролить свет на механизмы протекания процесса, а также выявить тонкие различия между исследуемыми материалами (взаимодействие «оксид-носитель»). Однако для выявления причин тех или иных изменений в морфологии материала, повлекших за собой различия в результатах ТПВ, необходимо проводить анализ кинетики процесса восстановления. В то же время кинетика многостадийного восстановления, как в случае оксида железа (III), слишком сложна для анализа существующими методами.

### *1.4 Особенности восстановления оксидов марганца*

Оксиды марганца представляют довольно интересный класс материалов, которые перспективны для применения в качестве сорбентов, гетерогенных катализаторов окисления и катализаторов в электрохимических устройствах. Широкий спектр их свойств обуславливается как устойчивостью нескольких степеней окисления и лабильностью при участии в окислительно-восстановительных процессах, так и большим разнообразием кристаллических модификаций оксидов. Благодаря этому, исследование кинетики восстановления этой группы материалов продолжается до сих пор. В работе Kaptejin et al. [68] изучалась каталитическая активность оксидов марганца с различной степенью окисления переходного элемента ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}$ ) в реакции селективного восстановления оксида азота (II) аммиаком. В работе была показана корреляция между результатами ТПВ и каталитической активностью исследуемых образцов: чем выше температура восстановления оксида, тем меньшую активность он показывал в реакции селективного восстановления. Максимумы поглощения водорода для оксидов варьировались от 260 °С до 470 °С. В то же время описанные корреляция не были подтверждены количественно, что не позволяет однозначно отнести влияние на каталитическую активность удельной площади поверхности образца или содержания активных форм кислорода в оксиде. Изотермические исследования восстановления  $\text{MnO}_2$  [69] подтвердили изменения кинетики в области температур 250-325 °С, где наблюдалось изменение наклона графика Аррениуса, приписываемое образованию менее пористого слоя  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Также в данной работе были оценены кинетические параметры процесса, в частности, значение энергии активации восстановления  $\text{MnO}_2$  было найдено равным 92-121 кДж/моль в зависимости от степени конверсии и температурного диапазона. Дополнительно был продемонстрирован эффект замедления восстановления оксида марганца при увеличении концентрации водяного пара в газовой смеси.

Отдельные исследования ТПВ были посвящены оксиду  $Mn_3O_4$ , обладающему шпинельной структурой, по причине перспектив его использования в процессе селективного превращения нитробензола в нитрозобензол [70]. В приведённой работе с помощью ТПВ метода были выделены различия между образцами  $Mn_3O_4$ , характеризующимися идентичными ИК-спектрами. Было показано влияние предварительной обработки в токе кислорода, водорода и инертного газа на наличие «активного» (слабосвязанного) кислорода в структуре шпинели, количество которого определяли по площади низкотемпературного максимума поглощения. Температура основного максимума восстановления  $Mn_3O_4$  варьировалась в пределах 470-480 °С (скорость нагрева – 15 °С/мин).

Немаловажный вклад в кинетику восстановления вносит пористость, что было исследовано на примере различных оксидов, включая оксиды марганца, с помощью метода ТПВ [71]. В представленной работе было продемонстрировано смещение температурных максимумов восстановления при переходе от объемного оксида марганца (IV) (424 и 554 °С) к мезопористому (309 и 422 °С), в то время как разница между мезопористым и объемным  $Mn_3O_4$  не столь ярко выражена (461 и 482 °С, соответственно).

Также в литературе освещались вопросы влияния нескольких видов инертных матриц ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ ) на результаты ТПВ оксида марганца [72]. Помимо этого, в указанной работе исследовалось влияние прекурсора на структуру и окислительно-восстановительные свойства получаемых оксидов марганца. Результаты указанной работы показали, что с увеличением удельной поверхности и степени аморфности образца оксида марганца происходит смещение ТПВ в низкотемпературную область. Оксидные носители способствуют восстановлению фазы оксида марганца, причем промотирующий эффект зависит от природы взаимодействия оксид-носитель и в данном случае приводит к следующему ряду:  $MnO_x/ZrO_2 > MnO_x/Al_2O_3 > MnO_x/TiO_2 > MnO_x/SiO_2$ . Количество вводимого марганца и тип прекурсора позволяют изменять структуру, дисперсность и восстановительную активность системы. В данном исследовании

продемонстрировано, что нитратный прекурсор гораздо более эффективен, чем перманганатный для достижения высокой дисперсности и активности фазы оксида марганца в восстановлении. К недостаткам работы следует отнести отсутствие количественных выводов о различиях исследованных материалов, что обуславливается отсутствием кинетического анализа результатов.

В последние годы особое внимание было уделено исследованиям слоистой модификации оксида марганца (IV), бирнесситу, по причине его исключительной каталитической активности в реакциях восстановления  $\text{NO}_x$ , разложения фенола и окисления летучих органических соединений. В нескольких работах продемонстрировано применение ТПВ для оценки восстановительной активности по положению температурных максимумов восстановления образцов бирнесситов различной морфологии, природы противоиона и удельной площади поверхности. Общим недостатком всех указанных работ является отсутствие данных по кинетике восстановления, что не позволяет сделать выводов о преобладающем влиянии структурных и морфологических особенностей систем на их функциональные характеристики.

## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 2.1 Характеристика и подготовка материалов

В рамках апробации метода был использован реактив, оксид железа (III), квалификации «осч». Для оценки влияния морфологии материала (размер частиц, удельная площадь поверхности), исходный порошок оксида железа (III) был прокален на воздухе при температурах 600, 700 и 800 °С, время прокаливания – 3 ч. Рентгенограммы образцов исходного и прокаленного при 800 °С образцов гематита приведены на рисунке 4.

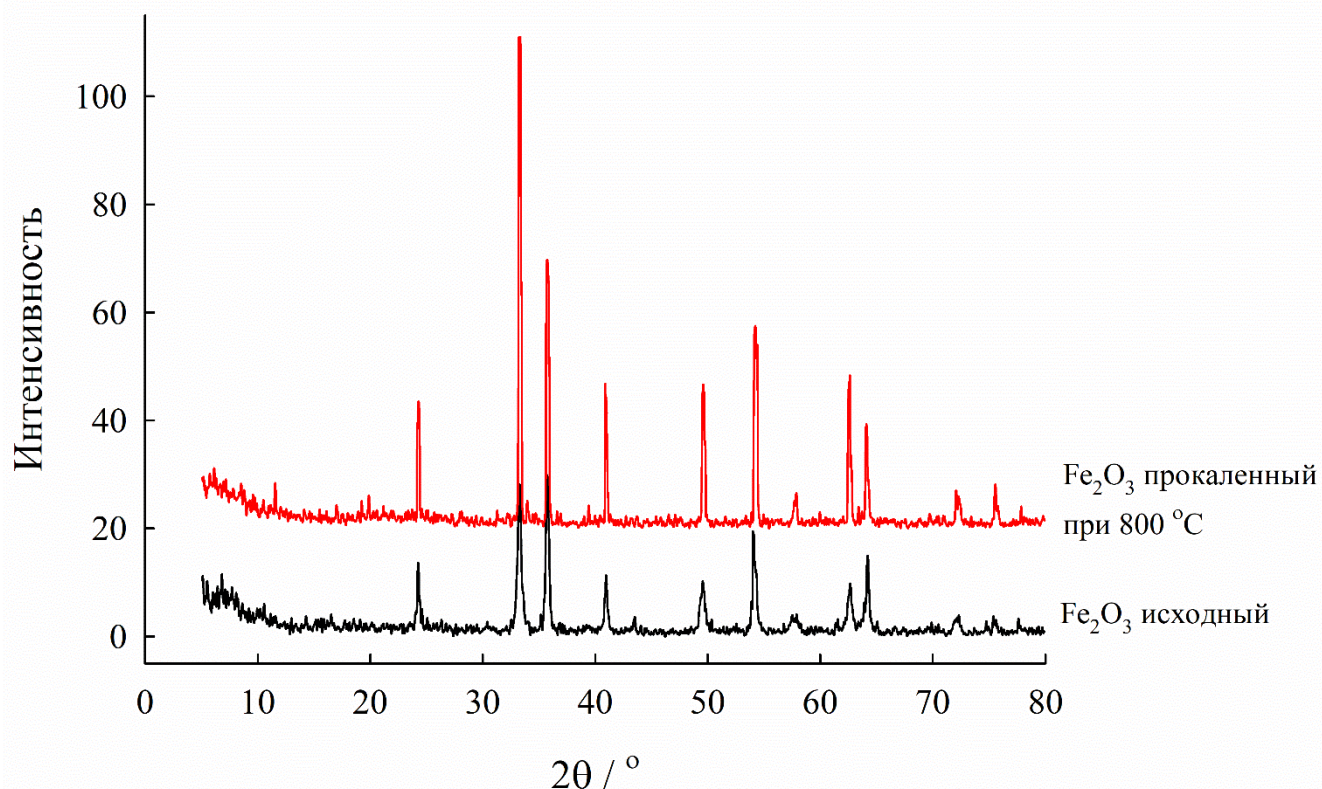


Рисунок 4 – Дифрактограммы исходного и прокаленного порошков оксида железа (III). Дифракционные максимумы соответствуют кристаллической модификации «гематит».

Синтез наноструктурированного порошка гематита осуществлялось методом темплатного синтеза с использованием в качестве темплата силоксан-акрилатной

эмульсии. Ксерогель гидроксида железа отжигали на воздухе при температуре 900 °С. Подробное описание синтеза порошка приведено в работе [73], образец обозначается в работе как  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Керамика на основе гематита была получена консолидацией полученного наноструктурированного порошка методом ИПС при температуре 900 °С, полученный образец обозначен как  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ИПС}$ . Дифрактограммы образцов приведены на рисунке 5. Описание условий консолидации подробно изложено в работе [74].

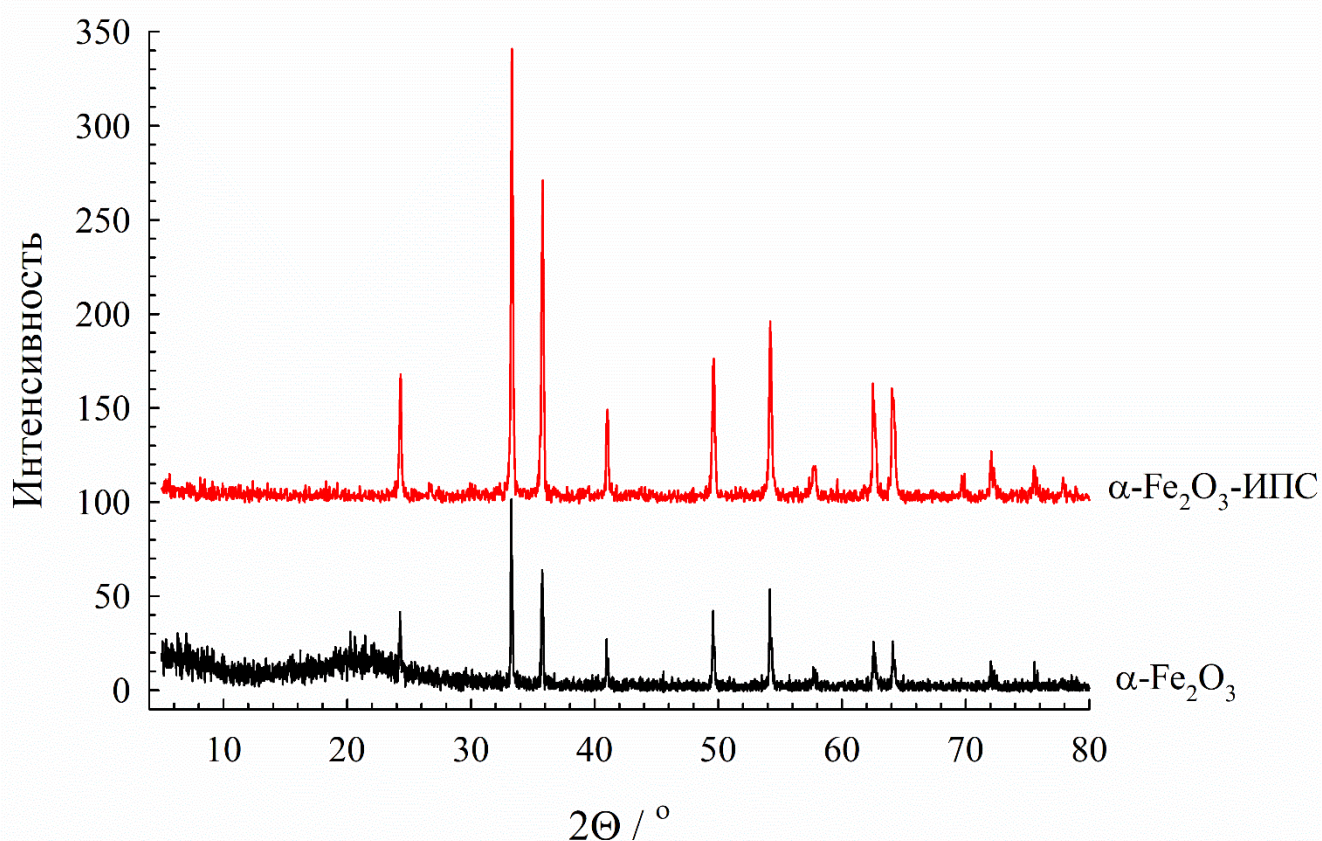


Рисунок 5 – Дифрактограммы порошков наноструктурированного гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и керамики на его основе ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ИПС}$ ). Дифракционные максимумы соответствуют кристаллической модификации «гематит».

Оксиды марганца в кристаллической модификации бирнессит были получены взаимодействием 10 г перманганата калия и 250 мл концентрированной перекиси водорода. Полученный продукт выдерживался сутки в 3М растворе NaOH, затем был прокален на воздухе при 500 °С на протяжении 6 ч. После



промывки 0.5М раствором HCl, 1.0М раствором NaOH и дистиллированной водой с последующей сушкой был получен порошок бирнессита ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>), в дальнейшем использованный для получения его производных, обладающих различной морфологией. Подробное описание синтеза бирнессита приведено в работах [75, 76].

Слоистая структура бирнессита дупаскает многократное использование сорбенты на его основе за счет последовательного пропускания растворов кислоты и щелочи. Для оценки влияния такого функционирования бирнессита циклическом режиме сорбция-десорбция через стеклянную колонку (диаметром 5 мм) с сорбентом пропускался раствор, содержащий ионы стронция, до проскока, после чего пропускался 0.5М раствор HCl для элюирования стронция с последующим пропусканием 1.0М раствора NaOH для регенерирования сорбента. Описанные процедуры повторялись 3 раза, полученный материал обозначается как  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-3ц.

Для модификации поверхности и улучшения сорбционной активности, исходный бирнессит обрабатывался раствором-имитатором морской воды, содержащей 0.1 г/л гидразина. Полученный материал обозначается как  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

С целью сравнить влияние типа восстановительной обработки на сорбционные и морфологические характеристики бирнессита, исходный материал восстанавливался в токе чистого водорода при 250 °С в течение 0.5 и 2.5 ч, полученные материалы обозначаются как  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-0.5ч и  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-2.5ч, соответственно.

## ***2.2 Методы исследования физико-химических характеристик материалов***

### ***2.2.1 Метод температурно-программируемого восстановления***

Эксперименты по ТПВ осуществлялись на автоматическом хемосорбционном анализаторе ChemBET Pulsar “Quantachrome” (USA),

оснащенном детектором по теплопроводности (катарометром). Газовая схема прибора приведена на рисунке 6. Согласно схеме (Рис. 6), газ на входе разделяется на два потока, один идет на детектор сравнения, а второй проходит через ячейку с исследуемым материалом. Образцы порошков массой 20-40 мг помещались в кварцевую ячейку. Перед началом эксперимента образцы гематита дегазировались при температуре 350 °С в токе азота в течение 30 мин для удаления влаги и атмосферного кислорода из ячейки, в то время как для образцов бирнессита температура дегазации составляла 120 °С. Более низкая температура дегазации бирнессита была выбрана для предотвращения различных эффектов, связанных со снижением удельной площади поверхности в результате температурной обработки. Кривые ТПВ регистрировались при 4-х скоростях нагрева для каждого материала: 3, 6, 9 и 12 °С/мин (для образца  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ИПС – 2, 4, 6 и 8 °С/мин). Кривые, записанные при нескольких скоростях нагрева, необходимы для проведения кинетического анализа. ТПВ измерения проводились в температурном диапазоне 25-1100 °С для образцов оксида железа и 25-650 °С в случае оксидов марганца. Газовая смесь состава 6% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> пропусклась через образец с постоянной скоростью 50 мл/мин в течение всего эксперимента при атмосферном давлении. Чистота газов составляла 99.995%. Для улавливания воды, образующейся в результате восстановления, прореагировавшая смесь на выходе из реактора пропусклась через ловушку с жидким азотом.

Степень завершенности (конверсии)  $\alpha$  в момент времени  $\tau$  (или для температуры  $T$ ) рассчитывалась по отношению количества прореагировавшего водорода за время  $\tau$  к общему количеству прореагировавшего за время эксперимента по ТПВ  $\tau_{\text{макс}}$  водорода :

$$\alpha = \frac{\int_0^{\tau} v_{H_2}(\tau) d\tau}{\int_0^{\tau_{\text{макс}}} v_{H_2}(\tau) d\tau} \quad (2.1)$$

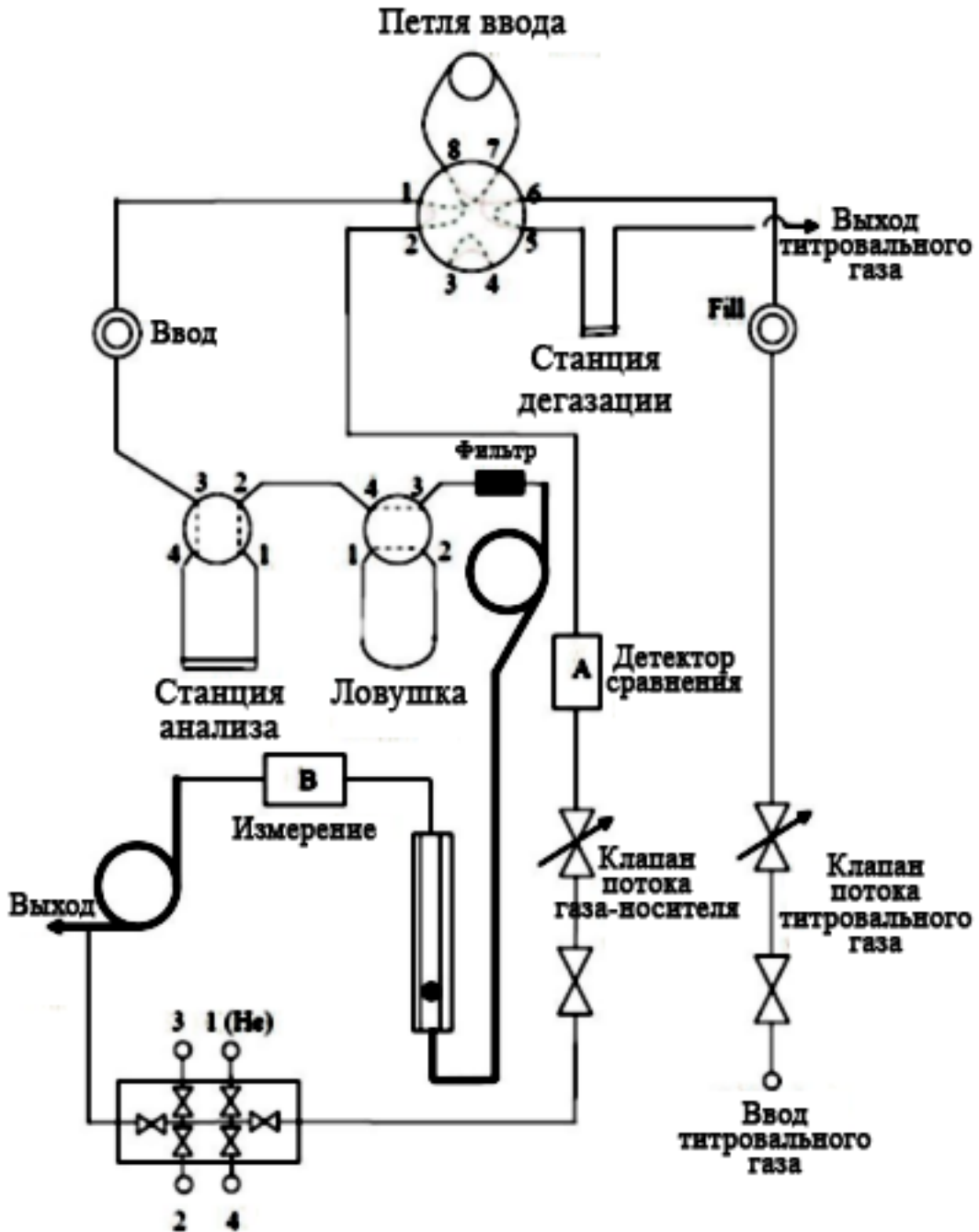


Рисунок 6 – Газовая схема автоматического проточного хемосорбционного анализатора ChemBET PULSAR TPR/TPD. Кварцевый реактор, куда помещается образец, обозначен как станция для анализа. Фиксирование температуры в реакторе и в печи производилось с использованием двух термопар. Ловушка с жидким азотом предусмотрена в схеме для улавливания образующейся в результате восстановления воды.

Для отнесения сигнала прибора к молярному количеству расходуемого водорода была произведена калибровка по данным ТПВ навески эталонного оксида меди (II) (чистота 99.99%, Sigma Aldrich).

Степень конверсии по каждому оксиду рассчитывалась исходя из решения системы дифференциальных кинетических уравнений, с учетом фиксации точки конца восстановления определенной оксидной формы.

### ***2.2.2 Метод низкотемпературной сорбции азота***

Исследования низкотемпературной 77 К адсорбции азота проводились на автоматическом сорбционном анализаторе ASAP 2020 MP “Micromeritics GmbH” (USA). Непосредственно перед экспериментом образцы гематита дегазировались при температуре 350 °С на протяжении 3 часов, в то . Удельная поверхность рассчитывалась по методу БЭТ. Распределения пор по размерам, а также объем мезопор вычислялись по методу ВЖ [77], объем микропор – по методу t-plot [78].

### ***2.2.3 Метод ртутной порометрии***

Ртутные интрузионные кривые регистрировались на приборе AutoPore IV (“Micromeritics GmbH”, США). Интрузию ртути проводили в два этапа, в условиях низкого и высокого давлений. Первоначально пробу дегазировали при температуре 250 °С для удаления воздуха, остаточной влаги или других возможных газообразных примесей. Далее измерительную ячейку (пенетрометр) заполняли ртутью при пониженном давлении, с медленным его увеличением, позволяя ртути проникать в самые большие поры или другие пустоты (межчастичные полости) в образце. При достижении низкого давления 0.51 psi пенетрометр, заполненный образцом и ртутью, взвешивали для определения объемной плотности образца. Далее пенетрометр подключался к системе высокого давления, где интрузия ртути проводилась до давления 32998 psi, после

достижения которого проводилась экструзия. Расчет распределения пор по размерам проводился по уравнению Уошборна [79].

#### ***2.2.4 Сканирующая электронная микроскопия и ФИП-нанотомография***

РЭМ снимки нанокерамики гематита получены на электронном микроскопе Helios NanoLab 450S “FEI” (США) при ускоряющем напряжении 5 кВ и токе пучка 100 пА. Исследования внутренней структуры образцов были выполнены с применением методики фокусированного ионного пучка (ФИП) согласно схеме на рисунке 7. Фокусированный пучок ионов галлия позволяет получить точные срезы поверхности. Для воспроизведения трехмерной реконструкции исследуемого участка была применена методика ФИП томографии. Серия срезов была получена автоматически с помощью программного обеспечения FEI Auto Slice and View. Число срезов поверхности образца достигло 300, толщина каждого составляет 50 нм. РЭМ изображения записывались последовательно с разрешением 1024x741px, после каждого среза, выполненного ионным пучком. Съемка проводилась в режиме регистрации SE электронов. При выбранном увеличении размер вокселя составлял 16x20x50 нм. В результате последующей реконструкции была получена трехмерная модель участка объема исследуемого образца размером 16,3 x 14,8 x 15 мкм.

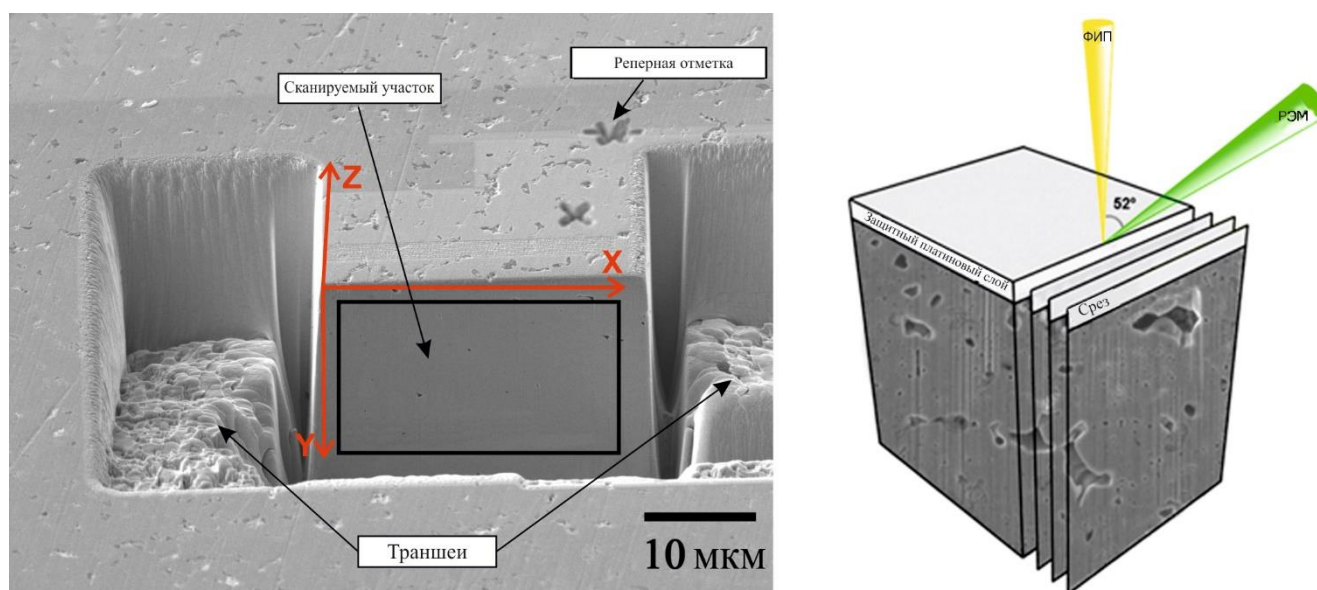


Рисунок 7 – РЭМ/ФИП-томография: слева – подготовка выбранного участка образца к выполнению серий поперечных срезов (система координат – плоскость XY – область интереса для получения РЭМ изображений, Z – направление последовательных срезов ионным пучком); справа – иллюстрация процесса ФИП томографии, т.е. последовательного получения изображений срезов, которые в дальнейшем используются для создания трехмерной реконструкции.

Реконструкция трехмерной структуры образца и статистическая обработка проводилась в программном обеспечении FEI Avizo 9.1. Для сегментации пор применяли пороговую бинаризацию серий изображений с последующей фильтрацией для снижения уровня шума. В результате была получена трехмерная модель пористости образца и гистограмма распределения пор по размеру.

### ***2.2.5 Рентгенофазовый анализ***

Идентификацию фаз полученных образцов осуществляли с помощью рентгенофазового анализа CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, средняя длина волны ( $\lambda$ ) 1.5418 Å, диапазон углов съемки 10-80°, шаг сканирования 0.02°, скорость регистрации спектров – 5 °/мин. на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (“Bruker AXS”, Германия).

### ***2.2.6 Метод термогравиметрии***

Для оценки содержания кристаллизационной и сорбированной воды бирнесситом использовался метод термогравиметрии. Термический анализ образцов проводили на дериватографе DTG 60H (“Shimadzu”, Япония). ТГА кривые регистрировались при скорости нагрева 5 °С/мин на воздухе, навеска образца составляла 20-30 мг.

### ***2.2.7 Метод лазерной дифрактометрии***

Гистограммы распределения частиц по размерам для образцов гематита были определены по методу лазерной дифрактометрии на приборе Analysette 22 NanoTec plus (“Fritsch GmbH”, Германия). Измерения каждого образца проводились в диапазоне от 0.1 до 100 мкм при ультразвуковой обработке водной суспензии в течение 30 с.

### ***2.2.8 Метод Нелдера-Мида («симплекс» метод) для оптимизации функции нескольких переменных***

Для нахождения кинетических параметров (энергии активации, предэкспоненциального множителя и значения в узлах сплайна функции поверхности) в представленной работе использовался метод Нелдера-Мида [80]. Данный алгоритм, называемый также алгоритмом деформируемого многогранника, позволяет находить оптимальные значения параметров функции без использования производных (градиентов). Данный метод признан высоконадежным и демонстрирует хорошую сходимость к минимуму. Реализация метода минимизации функции от  $n$  переменных основана на построении многогранника (симплекса) по  $n+1$  точкам в  $n$ -мерном пространстве (многогранник, в общем случае, не будет правильным). Для набора точек-вершин многогранника  $P$  ранжируем их в порядке уменьшения значений функции в них  $y=f(P)$ , определяя точки с максимальным и минимальным значениями функции,

обозначаемые  $P_{\max}$  и  $P_{\min}$ , соответственно. Далее находим «центр тяжести» многогранника, точку  $P_{\text{mid}}$ , по всем точкам, кроме  $P_{\max}$ , и далее заменяем точку  $P_{\max}$  на отраженную через центр тяжести точку  $P^*$ , координаты которой задаются выражением:

$$P^* = (1 + \alpha)P_{\text{mid}} - \alpha P_{\max} \quad (2.2)$$

где  $\alpha$  – положительная константа, называемая коэффициентом отражения. Таким образом,  $P^*$  лежит на линии, соединяющей  $P_{\max}$  и  $P_{\text{mid}}$ , и находится на расстоянии от  $P_{\text{mid}}$ , причем отрезок  $P^*P_{\text{mid}} = \alpha P_{\max}P_{\text{mid}}$ . Если  $y^* = f(P^*)$  лежит между  $y_{\max}$  и  $y_{\min}$ , то  $P_{\max}$  заменяется на  $P^*$  и процедура повторяется для нового многогранника.

Если  $y^* < y_{\min}$ , то отражение приводит к новому минимуму, и тогда происходит расширение  $P^*$  до  $P^{**}$  в соответствии с выражением:

$$P^{**} = \gamma P^* + (1 - \gamma)P_{\text{mid}} \quad (2.3)$$

Коэффициент расширения  $\gamma$ , который по величине превышает единицу, равен отношению расстояний  $P^{**}P_{\text{mid}}$  к  $P^*P_{\text{mid}}$ . Если  $y^{**} < y_{\min}$ , то мы заменяем точку  $P_{\max}$  на  $P^{**}$  и начинаем процесс заново; если  $y^{**} > y_{\min}$ , то расширения не происходит, и мы заменяем  $P_{\max}$  на первоначально вычисленную точку  $P^*$ .

Если для отраженной точки  $P^*$  мы находим, что  $y^* > y_i$  для всех  $i \neq \max$ , т.е. замена  $P_{\max}$  на  $P^*$  приводит к максимуму  $y^*$ , то выбирается новая точка  $P_{\max}$  из двух точек, старой  $P_{\max}$  или  $P^*$ , соответствующая меньшему значению функции, и формируется новая точка:

$$P^{**} = \beta P_{\max} + (1 - \beta)P_{\text{mid}} \quad (2.4)$$

Значения коэффициента сжатия  $\beta$  лежат в интервале от 0 до 1 и равны отношению расстояния  $P^{**}P_{\text{mid}}$  к  $P_{\max}P_{\text{mid}}$ . Затем мы приравниваем  $P_{\max}$  к  $P^{**}$  и возобновляем процесс, кроме случая, если  $y^{**} > \min(y_{\max}, y^*)$ , т.е. точка, полученная в результате сжатия, оказалась «хуже» чем  $P_{\max}$  и  $P^*$ . В этом случае происходит замена всех точек  $P_i$  на  $(P_i + P_{\min})/2$  и процесс повторяется.

Расширение, не приводящее к минимизации, может быть результатом попадания в долину ( $P^*$ ), но под таким углом к долине функции, что точка  $P^{**}$  попадает на противоположный спуск. Такое «провальное» расширение случается



очень редко, но может произойти, если долина изогнута и одна из точек симплекса расположена намного дальше от долины, чем остальные; сжатие может привести к перемещению отраженной точки от долины, вместо того, чтобы двигаться к ней. Дальнейшие сжатия, таким образом, становятся бессмысленными. Предлагаемая замена точек сжимает симплекс в направлении наименьшего значения функции, тем самым перемещая все точки в долину. Коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  определяют амплитуду изменений объема симплекса в результате операций отражения, сжатия или расширения, соответственно.

Отдельно стоит поговорить о критерии остановки описанной процедуры. Он больше связан с варьированием значений функции по симплексу, чем с амплитудой изменений абсцисс. Критерий остановки связан со значением стандартной ошибки, вычисляемой по формуле:

$$\sqrt{\sum (y_i - y_{mid})^2 / n} \quad (2.5)$$

Успешность выбора критерия зависит от того, насколько мал в результате станет симплекс по отношению к кривизне поверхности до того, как будет найден минимум. Смысл данного критерия происходит из задач статистики, в которых необходимо найти минимум поверхности отрицательной вероятности (или поверхности суммы квадратов), где кривизна около точки минимума предоставляет информацию о неизвестных параметрах. Если кривизна невысока, дисперсия выборки будет большой и не имеет смысла подробный поиск координат минимума. Однако в случае, если кривизна значительна, то есть все основания для более точного поиска минимума функции.

### ***2.3 Сорбционные исследования образцов бирнесситов***

Сорбция в статических условиях выполнялась следующим образом. Сухие образцы сорбентов фракции 0.1-0.2 мм помещались в пластиковые цилиндры, куда затем заливался раствор искусственной морской воды без ионов стронция. Искусственная морская вода был приготовлена по методике, описанной в [81].

Растворы с образцами сорбентов оставляли на сутки. Затем, сорбент отфильтровывали от раствора и заливали другой порцией раствора искусственной морской воды, содержащей  $\text{Sr}^{2+}$  и радиометку Sr-90 (500-1000 Бк/мл). Сорбент с раствором перемешивали 7 дней, после чего растворы отделялись от сорбента фильтрованием и измерялась остаточная активность по Sr-90. Содержание Sr-90 в растворах определялось на жидкосцинтилляционном спектрометрическом альфа-бета радиометре Tri-Carb 2910 (Perkin Elmer, США).

Эффективность извлечения стронция оценивалась по значению коэффициента распределения  $K_d$ , рассчитываемого по формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_1}{A_1} * \frac{V}{m} \quad (2.6)$$

где  $A_0$  и  $A_1$  – начальная и остаточная после сорбции активность, соответственно (число распадов в минуту);  $V$  – объем жидкой фазы после сорбции (мл);  $m$  – масса сорбента (г).

Сорбционные свойства сорбентов также изучались в динамическом режиме сорбции, с использованием также режима сорбция-элюирование-регенерация. Перед началом эксперимента 1 мл образца выдерживался день в растворе искусственной морской воды. Затем образец переносили в стеклянную колонку диаметром 0.5 см, через которую затем пропускали искусственную морскую воду, содержащую Sr-90 (1000 Бк/мл) со скоростью 10 колоночных объемов в час (КО/ч). Для определения динамической емкости сорбента, был использован раствор с содержанием стабильного изотопа Sr 50 мг/л для уменьшения времени эксперимента. Сорбированный стронций элюировался 0.5М раствором HCl, пропускаемым со скоростью 10 КО/ч. После этого сорбент регенерировали пропусканием 100 мл 1.0М раствора NaOH, промывали 30 мл дистиллированной воды и использовали в следующем сорбционном цикле.

Коэффициент очистки ( $K_{оч}$ ) рассчитывался следующим образом:

$$K_{оч} = \frac{A_0}{A_1} \quad (2.7)$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### ГЛАВА 3 ОПИСАНИЕ МЕТОДА КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТПВ

#### 3.1 Математическая модель

Рассмотрим систему, состоящую из газа-восстановителя и реагирующего оксида. Скорость уменьшения количества вещества оксида на элементарной стадии химической реакции в системе «газ-твёрдое тело» выражается уравнением (при условии, что скорости возможных сопутствующих газофазных реакций много больше скорости гетерогенных реакций, т.е. именно гетерогенные реакции являются лимитирующими стадиями и определяют общую скорость процесса):

$$\frac{dn}{d\tau} = -k(T) \cdot S(\tau) \cdot P_g = -k(T) \cdot \bar{S}(\tau) \cdot n \cdot P_g \quad (3.1)$$

где  $k(T)$  – константа скорости;  $S, \bar{S}$  – абсолютная и удельная молярная площадь поверхности раздела фаз;  $P_g$  – парциальное давление газа-восстановителя в системе;  $T = T(\tau)$  – температура системы в момент времени  $\tau$ . Степень конверсии  $\alpha$  связана с числом молей соотношением:

$$n = n_0(1 - \alpha) \quad (3.2)$$

$n_0$  – исходное число молей. Подставляя (3.2) в (3.1) приходим к уравнению:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(T) \cdot \bar{S}(\alpha) \cdot (1 - \alpha) \cdot P_g \quad (3.3)$$

Замена  $\bar{S}(\tau)$  на  $\bar{S}(\alpha)$  правомерна, поскольку  $\alpha$  является однозначной функцией от  $\tau$ .

Сравнивая основное уравнение гетерогенной кинетики (1.16) и (3.3), получаем:

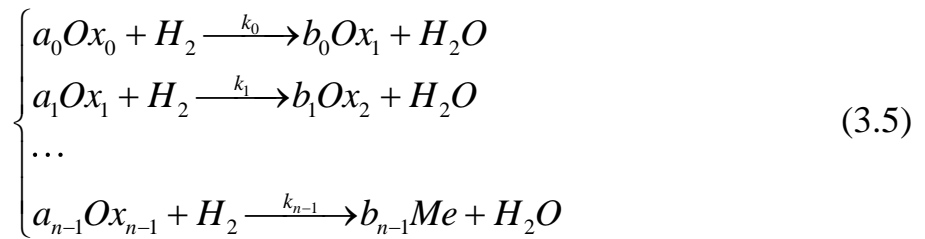
$$f(\alpha) = \bar{S}(\alpha) \cdot (1 - \alpha) \cdot P_g \quad (3.4)$$

Таким образом, функция конверсии в данном случае однозначно связана с функцией изменения удельной поверхности раздела фаз, т.е. зная  $f(\alpha)$  можно

однозначно определить  $\bar{S}(\alpha)$  и наоборот [82]. В настоящее время существует более 20 видов функций  $f(\alpha)$  (Таблица 1), зависящих от тех или иных эмпирических параметров [23]. Выбор конкретного вида функции для описания кинетики процесса обычно связан либо с априорным представлением о геометрии поверхности раздела фаз в данной системе, либо с перебором нескольких функций с целью отыскания той из них, которой соответствует наименьшая остаточная дисперсия между теоретической и экспериментальной кривыми ТПВ/ТПО, либо введением новой функции, которая, по усмотрению исследователя, наиболее адекватно описывает кинетику процесса в исследуемой системе. Однако в любом из этих случаев выбранная функция далеко не всегда может реально отражать геометрию поверхности исследуемой системы: априорные представления могут быть ошибочными; выбор функции по наименьшей остаточной дисперсии так же может быть ошибочен, если ни одна из пробных функций не соответствует геометрии поверхности системы. В связи с этим, в данной работе предлагается другой подход к выбору оптимальной функции конверсии. Подход основан на простой идее: вместо того, чтобы определять какая именно из известных в настоящий момент конверсионных функций соответствует исследуемой системе, попытаться рассчитать оптимальную функцию изменения удельной поверхности (или, учитывая (3.4), конверсионную функцию), соответствующую исследуемым наборам кривых ТПВ. Далее будет изложена реализация предложенного подхода с учетом параметров экспериментальных условий (скорость газового потока, концентрация водорода в газовой смеси, скорость изменения температуры).

### ***3.2 Алгоритм расчета***

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



$$\begin{aligned} k_i &= A_i^* \exp(-E_i/RT) \\ A_i^* &= A_i \cdot \bar{S}_i^0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

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 (3.6), перепишем (3.1) следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i(\tau)}{d\tau} &= -A_i^* \exp(-E_i/RT(\tau)) \cdot \frac{\bar{S}_i(\tau)}{\bar{S}_i^0} \cdot n_i(\tau) \cdot P_g(\tau) = \\ &= -A_i^* \exp(-E_i/RT(\tau)) \cdot s_i(\tau) \cdot n_i(\tau) \cdot P_g(\tau) \\ s_i(\tau) &= \frac{\bar{S}_i(\tau)}{\bar{S}_i^0} \end{aligned} \quad (3.7)$$

где  $s_i(\tau)$  – 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 (3.5) описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_0}{d\tau} = -a_0 k_0 s_0(\alpha_0) n_0 P_{H_2} \\ \frac{dn_1}{d\tau} = b_0 k_0 s_0(\alpha_0) n_0 P_{H_2} - a_1 k_1 s_1(\alpha_1) n_1 P_{H_2} \\ \dots \\ \frac{dn_{Me}}{d\tau} = b_{n-1} k_{n-1} s_{n-1}(\alpha_{n-1}) n_{n-1} P_{H_2} \\ \frac{V}{RT} \frac{dP_{H_2}}{d\tau} = - \sum_{i=0}^{n-1} k_i s_i(\alpha_i) n_i P_{H_2} \\ \alpha_i = \alpha_i(\tau) \end{array} \right. \quad (3.8)$$

где  $\alpha_i$  – 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  $s_i(\alpha_i)$ . Пусть все функции  $s_i(\alpha_i)$  принадлежат одному классу и различаются лишь некоторым вектором параметров  $\lambda_i(y_{i,0}, \dots, y_{i,m-1})$  длиной  $m$ . Обозначим это, как:  $s_i(\alpha_i) \rightarrow s_i(\alpha_i, \lambda_i)$ . Сам вид этой функции для нас пока не важен. Таким образом, если известно  $n$  значений  $A_i^*, E_i$  и  $n \cdot m$  значений  $y_{ij}$ , моделирование кривой поглощения водорода в процессе восстановления  $Ox_0$  можно выполнить следующим образом.

Введем шаг по времени моделирования, соответствующий интервалу времени, за которое газовая смесь заполняет отрезок объема реактора, содержащего оксид. Предполагая, что реактор – трубчатый, получим [82]:

$$\Delta \tau = \frac{1}{\omega_V} \left( \pi L_{Me} R_p^2 - \frac{m_{MeO}}{\rho_{MeO}} \right) \quad (3.9)$$

где  $\omega_V$  – расход газа,  $L_{Me}$  – длина отрезка трубки с оксидом,  $R_p$  – радиус трубки,  $m_{MeO}$  и  $\rho_{MeO}$  – масса и плотность оксида, соответственно.

Примем, что на каждом  $i$ -ом шаге моделирования температура внутри временного отрезка  $\Delta \tau$  не изменяется и равна:

$$\begin{aligned} T_i &= T(\tau_i) \\ \tau_i &= i \cdot \Delta\tau_i \end{aligned} \quad (3.10)$$

Обычно в экспериментах по ТПВ температура изменяется линейно со скоростью  $\beta$ :  $T(\tau) = \beta \cdot \tau$ . 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 (3.8), 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:

$$P_{H_2}^{\text{mod}}(\tau) = P_{H_2}^{\text{mod}}(\tau, \omega_V, \beta, \mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda_0, \dots, \lambda_{n-1}) \quad (3.11)$$

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  $\beta$ ) необходимо минимизировать следующую целевую функцию:

$$\Psi(\mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda_0, \dots, \lambda_{n-1}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \left( P_{H_2, ij}^{\text{exp}} - P_{H_2}^{\text{mod}}(\tau_j, \omega_V, \beta_i, \mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda_0, \dots, \lambda_{n-1}) \right)^2 \quad (3.12)$$

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  $s(\alpha, \lambda)$ . Про эту функцию известно лишь то, что:  $s(0, \lambda) \equiv 1.0$ . Поскольку другой информацией об этой функции мы не располагаем (не считая того, что она должна быть непрерывной, однозначной и ограниченной на области

определения  $(0.0; 1.0)$  ) в настоящей работе предлагается искать ее в классе кубических сплайнов [46].

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.

Для минимизации (3.12) предпочтительнее использовать методы нелинейной минимизации нулевого порядка, не требующие вычисления производных, т.к. аналитическое выражение для целевой функции получить невозможно (в связи с необходимостью численного решения системы дифференциальных кинетических уравнений (3.8)), а использование численной аппроксимации производных резко снижает эффективность методов, подобных методу Ньютона. После ряда численных экспериментов в настоящей работе для минимизации (3.12) было использовано два метода: адаптации ковариационной матрицы с эволюционной стратегией (CMA-ES) [83] (на начальном этапе минимизации) и Нелдера-Мида [80] (на последней стадии минимизации). Данный метод является методом нулевого порядка, обладает хорошей сходимостью и весьма нетребователен к выбору начального приближения [82].

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 [84]. 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:

$$\Psi(\mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda_0, \dots, \lambda_{n-1}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \left( P_{H_2, ij}^{\text{exp}} - P_{H_2}^{\text{mod}}(\tau_j, \omega_V, \beta_i, \mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda_0, \dots, \lambda_{n-1}) \right)^2 + \quad (3.13)$$

$$+ q_1 \cdot \sum_{i=1}^N \|s_i(\alpha, \lambda_i)\| + q_2 \cdot \sum_{i=1}^N \|s_i''(\alpha, \lambda_i)\|$$

где  $q_1, q_2$  – параметры регуляризации.

### ***3.3 Расчет распределения частиц по размерам с использованием кривой изменения относительной удельной поверхности***

Исследуемый образец в методе ТПВ (газ/твердая фаза) представляет собой порошок химически однородного вещества, в котором отдельные частицы произвольной формы распределены по характерным размерам<sup>1</sup> (далее – размеры). Каждая частица – твердая фаза определенного размера, при этом взаимодействие

<sup>1</sup> Под характерным размером частицы подразумевается некоторая величина, квадрат которой пропорционален площади поверхности, а куб – объему частицы (например, для сферических частиц характерный размер – радиус частицы, для кубических – длина ребра).

с газообразным реагентом может происходить только на поверхности данной частицы (т.е. диффузия внутрь частицы либо невозможна, либо пренебрежимо мала по сравнению со скоростью гетерогенной реакции). Рассмотрим систему, состоящую из совокупности наборов частиц  $m$  размеров. Все частицы в наборе  $i$  ( $i = 0..m-1$ ) одного размера. В момент времени  $\tau$  набор  $i$  содержит  $n_i(\tau)$  молей вещества, при этом характерный размер каждой частицы в наборе -  $r_i(\tau)$ . В системе происходит процесс постепенного удаления вещества с поверхности частиц (движущие силы этого процесса, в данном случае, не важны). Постулируем, что скорость «испарения» вещества пропорциональна площади поверхности частицы. Тогда зависимость количества вещества в наборе  $i$  от времени описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dn_i(\tau)}{d\tau} = -kS_i(\tau), \quad (3.14)$$

где  $S_i(\tau)$  – суммарная площадь поверхности частиц в наборе  $i$ ;  $k$  – константа скорости. Объем и площадь поверхности одной частицы из набора  $i$ :

$$\begin{aligned} v_i(\tau) &= f_v r_i(\tau)^3, \\ s_i(\tau) &= f_s r_i(\tau)^2, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где  $f_v, f_s$  – коэффициенты пропорциональности (форм-факторы), зависящие от формы частиц (для сфер  $f_s = 4\pi, f_v = 4/3\pi$ ). Тогда число частиц с размером  $r_i$ :

$$N_i(\tau) = \frac{V_i(\tau)}{v_i(\tau)} = \frac{n_i(\tau)}{\rho} \frac{1}{f_v r_i(\tau)^3}, \quad (3.16)$$

где  $\rho$  – мольная плотность вещества. Общая площадь поверхности этих частиц:

$$S_i(\tau) = N_i(\tau) s_i(\tau) = \frac{f_s}{f_v} \frac{n_i(\tau)}{\rho r_i(\tau)}. \quad (3.17)$$

Подставляя (3.17) в (3.14), получим [82]:

$$\frac{dn_i(\tau)}{d\tau} = -k \frac{f_s}{f_v} \frac{n_i(\tau)}{\rho r_i(\tau)}. \quad (3.18)$$

После изменения количества вещества в наборе  $i$  на бесконечно малую величину  $dn_i(\tau)$  число частиц не изменяется, однако изменяется объем каждой частицы:

$$\begin{aligned}\frac{n_i(\tau)}{v_i(\tau)} &= \frac{n_i(\tau) + dn_i(\tau)}{v_i(\tau + d\tau)}, \\ v_i(\tau)(n_i(\tau) + dn_i(\tau)) &= v_i(\tau + d\tau)n_i(\tau), \\ v_i(\tau + d\tau) &= v_i(\tau) \left( 1 + \frac{dn_i(\tau)}{n_i(\tau)} \right).\end{aligned}\quad (3.19)$$

Далее:

$$\begin{aligned}v_i(\tau + d\tau) &= f_v r_i(\tau + d\tau)^3, \\ v_i(\tau) &= f_v r_i(\tau)^3, \\ r_i(\tau + d\tau)^3 &= r_i(\tau)^3 \left( 1 + \frac{dn_i(\tau)}{n_i(\tau)} \right), \\ \ln[r_i(\tau + d\tau)] &= \ln[r_i(\tau)] + \frac{1}{3} \ln \left( 1 + \frac{dn_i(\tau)}{n_i(\tau)} \right).\end{aligned}\quad (3.20)$$

Поскольку  $\lim_{x \rightarrow 0} [\ln(1+x)] = x$ , последнее уравнение (3.20) преобразуется в:

$$\begin{aligned}d \ln[r_i(\tau)] &= \frac{1}{3} \frac{1}{n_i(\tau)} \frac{dn_i(\tau)}{d\tau} d\tau, \\ \frac{d \ln[r_i(\tau)]}{d\tau} &= \frac{1}{3} \frac{d \ln[n_i(\tau)]}{d\tau}, \\ d \ln[r_i(\tau)] &= \frac{1}{3} d \ln[n_i(\tau)], \\ \ln[r_i(\tau)] &= \frac{1}{3} \ln[n_i(\tau)] + C, \\ r_i(\tau) &= C \cdot n_i(\tau)^{\frac{1}{3}}.\end{aligned}\quad (3.21)$$

Подставляя в (3.21) начальные условия:

$$\begin{aligned}r_i(0) &= r_i^0, \\ n_i(0) &= n_i^0,\end{aligned}\quad (3.22)$$

Получим:

$$r_i^0 = C \cdot (n_i^0)^{\frac{1}{3}},$$

$$C = r_i^0 (n_i^0)^{-\frac{1}{3}}.$$
(3.23)

Таким образом:

$$r_i(\tau) = r_i^0 \left( \frac{n_i(\tau)}{n_i^0} \right)^{\frac{1}{3}}.$$
(3.24)

Подставляя (3.24) в (3.18), получим:

$$\frac{dn_i(\tau)}{d\tau} = -\frac{k f_s}{\rho f_v} \frac{(n_i^0)^{\frac{1}{3}}}{r_i^0} n_i(\tau)^{\frac{2}{3}}$$
(3.25)

Проинтегрируем (3.25):

$$\frac{dn_i(\tau)}{d\tau} = -\frac{k f_s}{\rho f_v} \frac{(n_i^0)^{\frac{1}{3}}}{r_i^0} n_i(\tau)^{\frac{2}{3}},$$

$$n_i(\tau)^{-\frac{2}{3}} dn_i(\tau) = -\frac{k f_s}{\rho f_v} \frac{(n_i^0)^{\frac{1}{3}}}{r_i^0} d\tau,$$

$$3n_i(\tau)^{\frac{1}{3}} = -\frac{k f_s}{\rho f_v} \frac{(n_i^0)^{\frac{1}{3}}}{r_i^0} \tau + C,$$
(3.26)

Подставляя в (3.26) начальное условие  $n_i(0) = n_i^0$ , получим:

$$3(n_i^0)^{\frac{1}{3}} = C.$$
(3.27)

Окончательно:

$$3n_i(\tau)^{\frac{1}{3}} = (n_i^0)^{\frac{1}{3}} \left( 3 - \frac{k f_s}{\rho f_v} \frac{1}{r_i^0} \tau \right),$$

$$n_i(\tau) = n_i^0 \left( 1 - \frac{k f_s}{3\rho f_v} \frac{1}{r_i^0} \tau \right)^3.$$
(3.28)

Подставляя (3.28) в (3.24), получим зависимость характерного размера от времени [82]:

$$r_i(\tau) = r_i^0 \left( 1 - \frac{k}{3\rho} \frac{f_s}{f_v} \frac{1}{r_i^0} \tau \right). \quad (3.29)$$

Общее количество испаренного вещества (во всех наборах) за бесконечно малый момент времени:

$$\begin{aligned} dN(\tau) &= - \sum_{i=0}^{m-1} dn_i(\tau), \\ N(\tau) &= C - \sum_{i=0}^{m-1} n_i(\tau). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Подставляя в (3.30) начальные условия  $n_i(0) = n_i^0$ ,  $N(0) = 0$ , получим:

$$C = \sum_{i=0}^{m-1} n_i^0. \quad (3.31)$$

Таким образом:

$$N(\tau) = \sum_{i=0}^{m-1} (n_i^0 - n_i(\tau)). \quad (3.32)$$

Подставляя (3.28) в (3.32), получим:

$$\begin{aligned} n_i(\tau) &= n_i^0 \left( 1 - \frac{k}{3\rho} \frac{f_s}{f_v} \frac{1}{r_i^0} \tau \right)^3, \\ N(\tau) &= \sum_{i=0}^{m-1} n_i^0 \left( 1 - \left( 1 - \frac{k}{3\rho} \frac{f_s}{f_v} \frac{1}{r_i^0} \tau \right)^3 \right). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Пусть  $r_{\max}$  – максимальный характерный размер частиц в исходной системе.

Выражая остальные размеры через  $r_{\max}$ , перейдем к относительным размерам частиц:

$$\varepsilon(\tau) = \frac{r(\tau)}{r_{\max}}, \quad (3.34)$$

где  $\varepsilon(\tau)$  – относительный размер частицы. Тогда:

$$\begin{aligned}
n_i(\tau) &= n_i^0 \left( 1 - \frac{k}{3\rho} \frac{f_s}{f_v} \frac{1}{r_{\max}} \frac{\tau}{\varepsilon_i^0} \right)^3, \\
\varepsilon_i(\tau) &= \varepsilon_i^0 \left( 1 - \frac{k}{3\rho} \frac{f_s}{f_v} \frac{1}{r_{\max}} \frac{\tau}{\varepsilon_i^0} \right).
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Назовем безразмерную величину  $\varepsilon_p$  параметрическим размером:

$$\varepsilon_p = \frac{k}{3\rho} \frac{f_s}{f_v} \frac{1}{r_{\max}} \tau. \tag{3.36}$$

Перепишем основные уравнения, используя вместо времени параметрический размер:

$$\begin{aligned}
n_i(\varepsilon_p) &= n_i^0 \left( 1 - \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_i^0} \right)^3, \\
\varepsilon_i(\varepsilon_p) &= \varepsilon_i^0 \left( 1 - \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_i^0} \right), \\
N(\varepsilon_p) &= \sum_{i=0}^{m-1} n_i^0 \left( 1 - \left( 1 - \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_i^0} \right)^3 \right).
\end{aligned} \tag{3.37}$$

Значения  $n_i(\varepsilon_p)$  и  $\varepsilon_i(\varepsilon_p)$  не могут быть отрицательными. Это условие накладывает ограничение на максимальное значение  $\varepsilon_p$  для каждого размерного интервала:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_i^0 - \varepsilon_p &\geq 0, \\
\varepsilon_p &\leq \varepsilon_i^0.
\end{aligned} \tag{3.38}$$

Если потребовать, чтобы  $\sum_{i=0}^{m-1} n_i^0 = 1$ , величины  $n_i^0$  будут соответствовать компонентам плотности дискретного распределения частиц по относительным размерам  $\varepsilon_i$ , а процесс испарения – описывать изменение начального распределения в зависимости от количества испаренного вещества [82].

Исходная мольная площадь поверхности частиц:

$$S_0 = \frac{f_s}{f_v \rho r_{\max}} \sum_{i=0}^{m-1} \frac{n_i^0}{\varepsilon_i^0}. \tag{3.39}$$

Мольная площадь поверхности для параметрического размера  $\varepsilon_p$  :

$$S(\varepsilon_p) = \frac{f_s}{f_v \rho r_{\max}} \frac{\sum_{i=0}^{m-1} \frac{n_i(\varepsilon_p)}{\varepsilon_i(\varepsilon_p)}}{\sum_{i=0}^{m-1} n_i(\varepsilon_p)}. \quad (3.40)$$

Относительная мольная поверхность:

$$\bar{S}(\varepsilon_p) = \frac{S(\varepsilon_p)}{S_0} = \frac{1}{\sum_{i=0}^{m-1} \frac{n_i^0}{\varepsilon_i^0}} \frac{\sum_{i=0}^{m-1} \frac{n_i(\varepsilon_p)}{\varepsilon_i(\varepsilon_p)}}{\sum_{i=0}^{m-1} n_i(\varepsilon_p)}. \quad (3.41)$$

Можно предложить следующую процедуру расчета зависимостей плотности распределения частиц по относительным размерам и относительной мольной поверхности от количества испаренного вещества. До начала испарения в системе имеется 1 моль вещества с распределением частиц по относительным размерам:

$\varepsilon_i^0, n_i^0, \sum_{i=0}^{m-1} n_i^0 = 1$ . Разобьем общее количество испаряемого вещества  $0 \leq \mathbb{Q} < 1$  на  $M$

порций с шагом  $\Delta \mathbb{N} = \frac{\mathbb{Q}}{M}$ . Количество вещества в порции  $j$  :

$$\mathbb{N}_j = (j+1)\Delta \mathbb{N}, j = 0 \dots M-1. \quad (3.42)$$

Для каждого значения  $\mathbb{N}_j$  найдем решение уравнения:

$$\mathbb{N}_j = \sum_{i=0}^{m-1} \left\{ \begin{array}{l} n_i^0 \left( 1 - \left( 1 - \frac{\varepsilon_{p,j}}{\varepsilon_i^0} \right)^3 \right), \quad 0 \leq \varepsilon_{p,j} \leq \varepsilon_i^0 \\ n_i^0, \quad \varepsilon_{p,j} > \varepsilon_i^0 \\ 0, \quad \varepsilon_{p,j} < 0 \end{array} \right\}, \quad (3.43)$$

относительно  $\varepsilon_{p,j}$ . Подставляя найденное значение в (3.41), находим относительную мольную поверхность, соответствующую  $\mathbb{N}_j$ . С учетом (3.42):

$$\begin{aligned}
n_i(\varepsilon_{p,j}) &= n_i^0 \left(1 - \frac{\varepsilon_{p,j}}{\varepsilon_i^0}\right)^3, \quad \varepsilon_i(\varepsilon_{p,j}) = \varepsilon_i^0 \left(1 - \frac{\varepsilon_{p,j}}{\varepsilon_i^0}\right), \quad 0 \leq \varepsilon_{p,j} \leq \varepsilon_i^0 \\
n_i(\varepsilon_{p,j}) &= 0, \quad \varepsilon_i(\varepsilon_{p,j}) = 0, \quad \varepsilon_{p,j} > \varepsilon_i^0
\end{aligned}$$

$$\bar{S}(\mathbb{N}_j) = \frac{1}{1 - \mathbb{N}_j} \frac{\sum_{i=0}^{m-1} \frac{n_i(\varepsilon_{p,j})}{\varepsilon_i(\varepsilon_{p,j})}}{\sum_{i=0}^{m-1} \frac{n_i^0}{\varepsilon_i^0}} = \frac{1}{1 - \mathbb{N}_j} \frac{\sum_{i=0}^{m-1} \left\{ \begin{array}{l} \frac{n_i^0}{\varepsilon_i^0} \left(1 - \frac{\varepsilon_{p,j}}{\varepsilon_i^0}\right)^2, \quad 0 \leq \varepsilon_{p,j} \leq \varepsilon_i^0 \\ 0, \quad \varepsilon_{p,j} > \varepsilon_i^0 \end{array} \right\}}{\sum_{i=0}^{m-1} \frac{n_i^0}{\varepsilon_i^0}} \quad (3.44)$$

$$0 \leq \mathbb{N}_j < 1$$

Зная распределение частиц по количеству вещества можно легко перейти к распределению по числу частиц ( $n_{N,i}^0$ ). Общее число частиц в системе (до начала испарения):

$$N_{\Sigma}^0 = \sum_{i=0}^{m-1} N_i^0 = \frac{1}{\rho f_v r_{\max}^3} \sum_{i=0}^{m-1} \frac{n_i^0}{(\varepsilon_i^0)^3} \quad (3.45)$$

Тогда [82]:

$$n_{N,i}^0 = \frac{N_i^0}{N_{\Sigma}^0} = \frac{\frac{n_i^0}{(\varepsilon_i^0)^3}}{\sum_{j=0}^{m-1} \frac{n_j^0}{(\varepsilon_j^0)^3}} \quad (3.46)$$

Исходя из изложенной теории изменения относительной удельной поверхности оксида в зависимости от степени завершенности процесса, можно сделать следующие выводы. Сплайн, описывающий изменение относительной удельной поверхности высшего оксида, инвариантен по отношению к скорости нагрева и зависит только от степени завершенности процесса по высшему оксиду (т.к. трансформация распределения частиц по размерам не зависит от скорости изъятия вещества, а определяется лишь его количеством). Таким образом, изменение относительной удельной поверхности высшего оксида описывается одним сплайном для всех скоростей нагрева. Несколько иначе обстоит дело при восстановлении промежуточных оксидов. Это связано с тем, что в отличие от



высшего оксида, изменение поверхности частиц промежуточного оксида (например,  $i$ ) является результатом двух конкурирующих процессов: 1) рост частиц промежуточного оксида  $i$  при его образования из оксида  $i-1$ ; 2) уменьшение размеров частиц оксида  $i$  при его восстановлении до оксида  $i+1$ . Предположим, что процесс восстановления заканчивается на стадии  $i$ . В этом случае возможен только рост частиц оксида  $i$ , а текущие размеры частиц будут определяться текущей степенью завершенности процесса по оксиду  $i-1$  (по аналогии с процессом уменьшения размеров частиц). Далее предположим, что в системе возможно образование оксида  $i+1$ , но в некоторый момент времени (до окончания процесса ТПВ) оксид  $i-1$  восстановился полностью. Очевидно, что в дальнейшем будет происходить только уменьшение размеров частиц оксида  $i$  в результате его восстановления до оксида  $i+1$ . Ясно, что при этом текущие размеры частиц оксида  $i$  будут зависеть от степени завершенности процесса по этому оксиду. Таким образом, можно сделать вывод, что на всех остальных стадиях восстановления оксида  $i$ , размеры его частиц будут зависеть от текущих степеней завершенности по оксидам  $i$  и  $i-1$ . Для описания процесса изменения относительной мольной поверхности промежуточного оксида введем два вспомогательных сплайна: 1)  $\varphi(\alpha_{i-1}, \lambda_i^{(inc)})$  – сплайн, описывающий процесс роста частиц; 2)  $\varphi(\alpha_i, \lambda_i^{(dec)})$  – сплайн, описывающий уменьшение частиц.  $\alpha_i, \alpha_{i-1}$  – степени завершенности по соответствующим оксидам в данной точке кривой ТПВ. Необходимо подчеркнуть, что эти сплайны не описывают изменения относительной мольной поверхности частиц при увеличении и уменьшении размеров последних, но лишь позволяют ввести зависимость увеличения/уменьшения размеров частиц от степени завершенности процесса по соответствующему оксиду [82]. Значение относительной мольной поверхности вычисляется, как отношение этих сплайнов в конкретной точке процесса ТПВ:

$$s(\alpha_i, \alpha_{i-1}, \lambda_i^{(dec)}, \lambda_i^{(inc)}) = \frac{\varphi(\alpha_i, \lambda_i^{(dec)})}{\varphi(\alpha_{i-1}, \lambda_i^{(inc)})} \quad (3.47)$$

При этом промежуточные сплайны должны быть такими, чтобы выполнялось условие:

$$s(0) = s(1) = 1.0 \quad (3.48)$$

Физический смысл этого условия очевиден – относительная мольная поверхность любого промежуточного оксида в начале и конце процесса восстановления должна быть равна единице. Добиться выполнения этих условий достаточно просто. Достаточно присвоить единицу, как значение в первом узле обоих сплайнов и потребовать равенство значений сплайнов в последнем узле. Для единообразия можно описать изменение относительной удельной поверхности высшего оксида с помощью вспомогательных сплайнов. Так как стадия роста частиц отсутствует,  $\varphi(\alpha_{i-1}, \lambda_i^{(inc)}) \equiv 1$ :

$$s(\alpha_0, \lambda_0^{(dec)}) = \varphi(\alpha_0, \lambda_0^{(dec)}) \quad (3.49)$$

В данном случае зависимость относительной мольной поверхности определяется вспомогательным сплайном уменьшения размеров частиц в результате восстановления. Введение вспомогательных сплайнов позволяет единообразно описать процесс ТПВ как при любой зависимости скорости нагрева от времени (не обязательно линейной), так и при постоянной температуре.

После введения вспомогательных сплайнов необходимо соответствующим образом скорректировать целевую функцию (3.13):

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda^{(dec)}, \lambda^{(inc)}) = & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \left( P_{H_2, ij}^{\text{exp}} - P_{H_2}^{\text{mod}}(\tau_j, \beta_i, \mathbf{A}^*, \mathbf{E}, \lambda^{(dec)}, \lambda^{(inc)}) \right)^2 + \\ & + q_1 \sum_{i=0}^{n-1} \left\| s(\lambda^{(dec, inc)}) \right\| + q_2 \sum_{i=0}^{n-1} \left\| s''(\lambda^{(dec, inc)}) \right\| \end{aligned} \quad (3.50)$$

### 3.4 Анализ кинетики ТПВ оксида железа (III)

Для оценки зависимости результатов кинетического анализа ТПВ от морфологии исследуемого образца, необходимо получить спектры идентичных по составу веществ, но различающихся по агрегатной структуре порошка. В связи с

этим исходный химически чистый порошок оксида железа (III) прокаливали в муфельной печи при температуре 600, 700 и 800 °С на протяжении 3 часов для получения серии образцов с равномерно изменяющейся микроструктурой. Затем образцы каждого из оксидов восстанавливали при различных скоростях нагрева (3, 6, 9 и 12 °С/мин). Таким образом, всего получено 16 спектров ТПВ, различающихся формой и положением пиков.

Оценка морфологии поверхности полученных образцов оксида железа производилась с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ). Также для оценки влияния температурной обработки на исследуемые материалы мы измеряли удельную поверхность с помощью низкотемпературной сорбции азота. Полученные значения удельной площади поверхности, рассчитанные по уравнению БЭТ, приведены в таблице 2. Исходный порошок оксида железа состоит из сферических частиц, образованных хлопьями  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рисунок 8А). Данный образец обладает развитой пористой структурой, что подтверждается наибольшим значением удельной площади поверхности по БЭТ (25 м<sup>2</sup>/г, табл. 2).

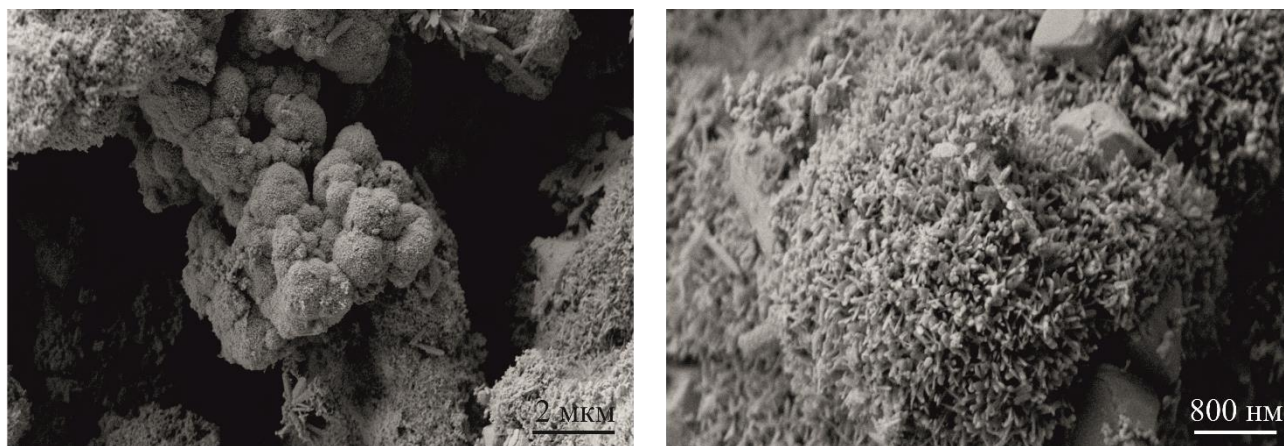


Рисунок 8 – РЭМ изображения поверхности исходного порошка оксида железа.

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

Для образцов оксидов, прокаленных в атмосфере воздуха, наблюдаются серьезные изменения морфологии в результате температурного воздействия (рисунок 9). Образцы, прокаленные при температурах 600-800 °С, обладают лабиринтной структурой, спекаются в большие зерна на основе сферических частиц исходного порошка. Количество пор внутри частиц уменьшается и частицы становятся более аморфными с увеличением температуры прокаливания (рисунок 9А-В). Удельная поверхность образцов уменьшается пропорционально температуре прокаливания (4.9, 4.4 и 3.0 м<sup>2</sup>/г, таблица 2).

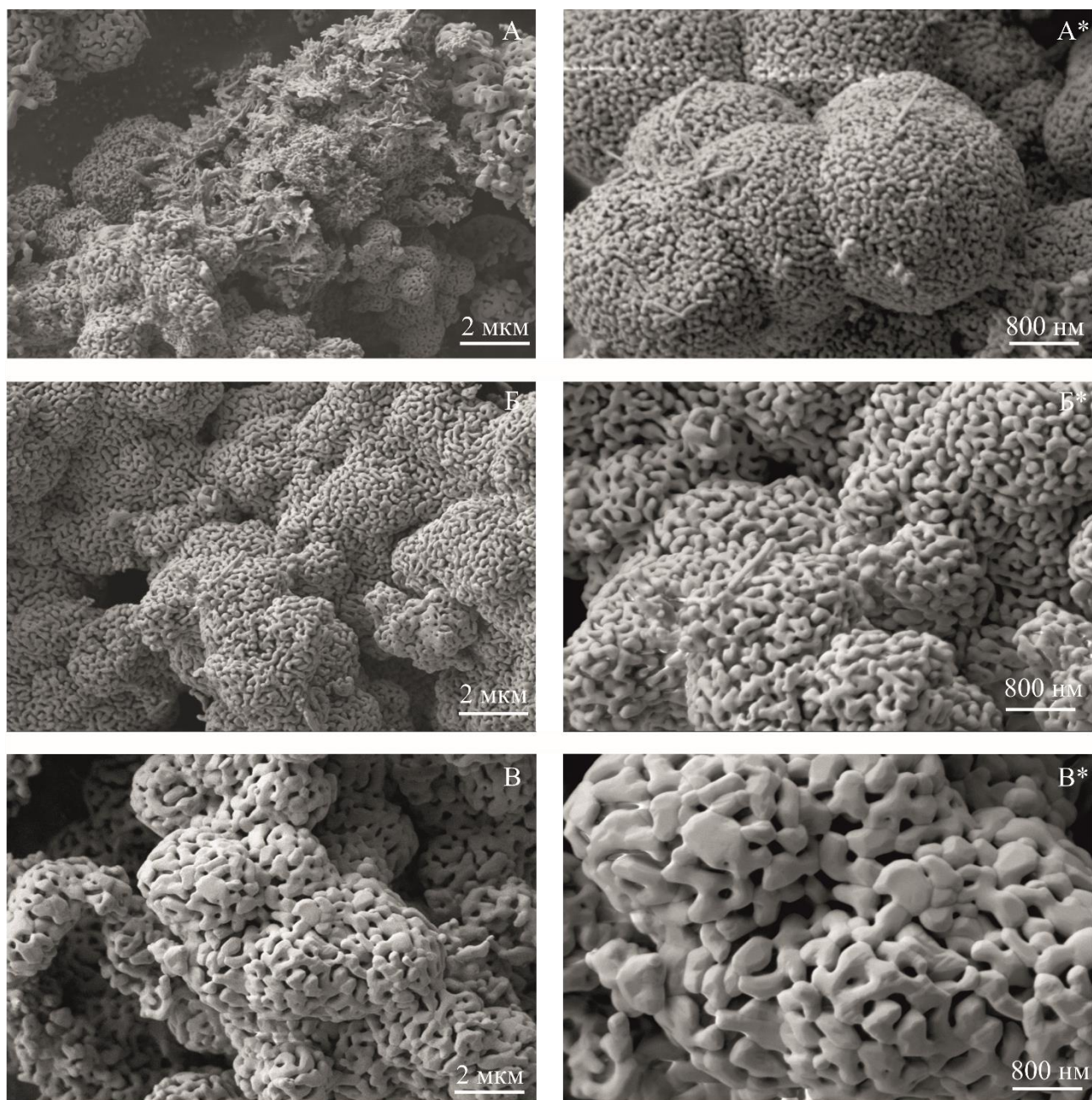
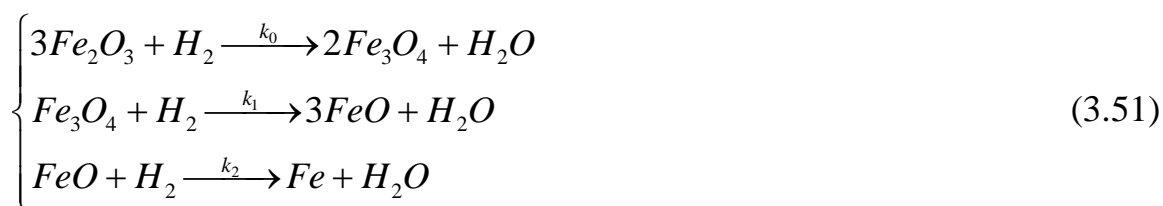


Рисунок 9 – РЭМ изображения поверхности оксидов железа (III), прокаленных при различных температурах. А, А\* - 600 °С; Б, Б\* - 700 °С; В, В\* - 800 °С.

Записанные при различных скоростях нагрева кривые ТПВ исследованных материалов, а также результаты моделирования ТПВ представлены на рисунке 10. Описание кривых производилось с использованием трех-стадийной схемы восстановления с соответствующей системой кинетических уравнений:



$$\begin{cases} \frac{dn_{Fe_2O_3}}{d\tau} = -3k_0 s_0(\alpha_0) n_{Fe_2O_3} P_{H_2} \\ \frac{dn_{Fe_3O_4}}{d\tau} = 3k_0 s_0(\alpha_0) n_{Fe_2O_3} P_{H_2} - k_1 s_1(\alpha_1) n_{Fe_3O_4} P_{H_2} \\ \frac{dn_{FeO}}{d\tau} = k_1 s_1(\alpha_1) n_{Fe_3O_4} P_{H_2} - k_2 s_2(\alpha_2) n_{FeO} P_{H_2} \\ \frac{dn_{Fe}}{d\tau} = k_2 s_2(\alpha_2) n_{FeO} P_{H_2} \\ \frac{dP_{H_2}}{d\tau} = -\frac{RT}{V} (k_0 s_0(\alpha_0) n_{Fe_2O_3} P_{H_2} + k_1 s_1(\alpha_1) n_{Fe_3O_4} P_{H_2} + k_2 s_2(\alpha_2) n_{FeO} P_{H_2}) \end{cases} \quad (3.52)$$

Форма кривых в рамках одного образца испытывает наблюдаемое смещение в высокотемпературную область с увеличением скорости нагрева. Кривая ТПВ оксида железа (III) имеет несколько максимумов, свидетельствующих о прохождении реакции через отдельные стадии восстановления оксидов промежуточных степеней окисления железа. Первый максимум относят к восстановлению оксида железа (III) до магнетита [51]. Первые два пика имеют симметричную форму, в то время как последний максимум выражен не отчетливо и поглощение водорода резко прерывается после достижения максимальной скорости. Первый максимум восстановления сдвигается на 50 °С вправо при увеличении скорости нагрева от 3 °С/мин до 12 °С/мин (рисунок 10А). Если рассматривать сдвиг первого максимума восстановления в ряду оксидов, то различие между исходным образцом и прокаленным при 800 °С составляет практически 100 °С для кривых ТПВ, записанных при скорости нагрева, равной 12 °С/мин (рисунок 10, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-800). В первом случае сдвиг кривых вызван кинетическими причинами (см. уравнение (1.22)), во втором случае смещение экспериментальной кривой поглощения водорода вызвано сильно

различающимися значениями удельной поверхности исходного образца и прокаленного (25 и 3.0 м<sup>2</sup>/г, соответственно).

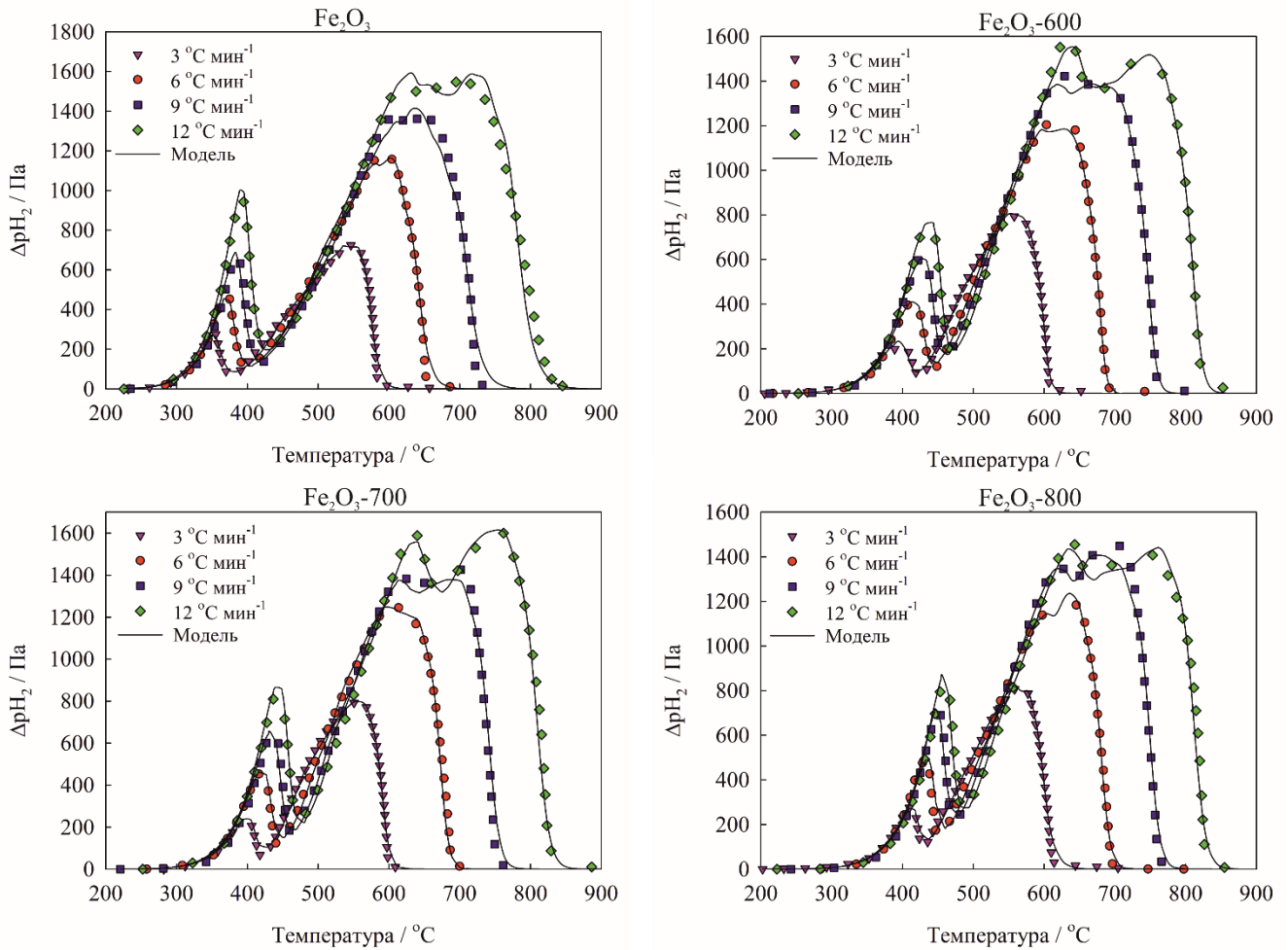


Рисунок 10 – Кривые ТПВ образцов оксида железа (III), прокаленных при различных температурах. Символы – экспериментальные точки; линии – смоделированные кривые.

Полученные кривые ТПВ были первоначально проанализированы методом Фридмана, результаты приведены на рисунке 11. Полученные зависимости  $E_a$  от  $\alpha$  явно демонстрируют три области постоянной энергии активации, что дополнительно подтверждает многостадийность процесса восстановления оксида железа. В данном случае недостатком метода Фридмана является неточность определения энергии активации каждой из стадий. А именно, значения  $E_a$  варьируются от образца к образцу, несмотря на одинаковый химический состав и природу материала, что должно выражаться в одинаковом потенциальном барьере

реакции. В частности, переход  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , протекающий до достижения значения степени конверсии, равного 0.11, исходя из стехиометрии реакции, характеризуется широким диапазоном Фридмановских энергий активации (7-115 кДж/моль, рисунок 11). Ошибки в методе Фридмана проистекают из дифференциального характера уравнения, что делает его очень чувствительным к приборным шумам, а также по причине использования одного дифференциального уравнения, в котором координатой служит общая степень конверсии. Если не учитывать параллельное протекание нескольких реакций восстановления, то в результате будет определяться «эффективная» энергия активации, являющаяся средним от энергий активаций реакций, вовлеченных в процесс. Так как в методе Фридмана используются значения скорости изменения конверсии, соответствующие ТПВ при разных скоростях нагрева, то смещение спектра ТПВ в результате изменения температурной программы по-разному влияет на протекающие параллельно реакции восстановления по причине различающихся энергий активации. По этой же причине будет обеспечиваться плохая воспроизводимость результатов и их невысокая точность в любом методе, который основан на описании любого процесса одним кинетическим уравнением. Метод Фридмана может быть хорошо применим в случае одностадийного процесса, когда изменение степени конверсии вызвано только одной реакцией восстановления, характеризующейся одной энергией активации. Помимо этого, возможен случай восстановления нескольких оксидов с четко разделенными по температуре процессами восстановления.



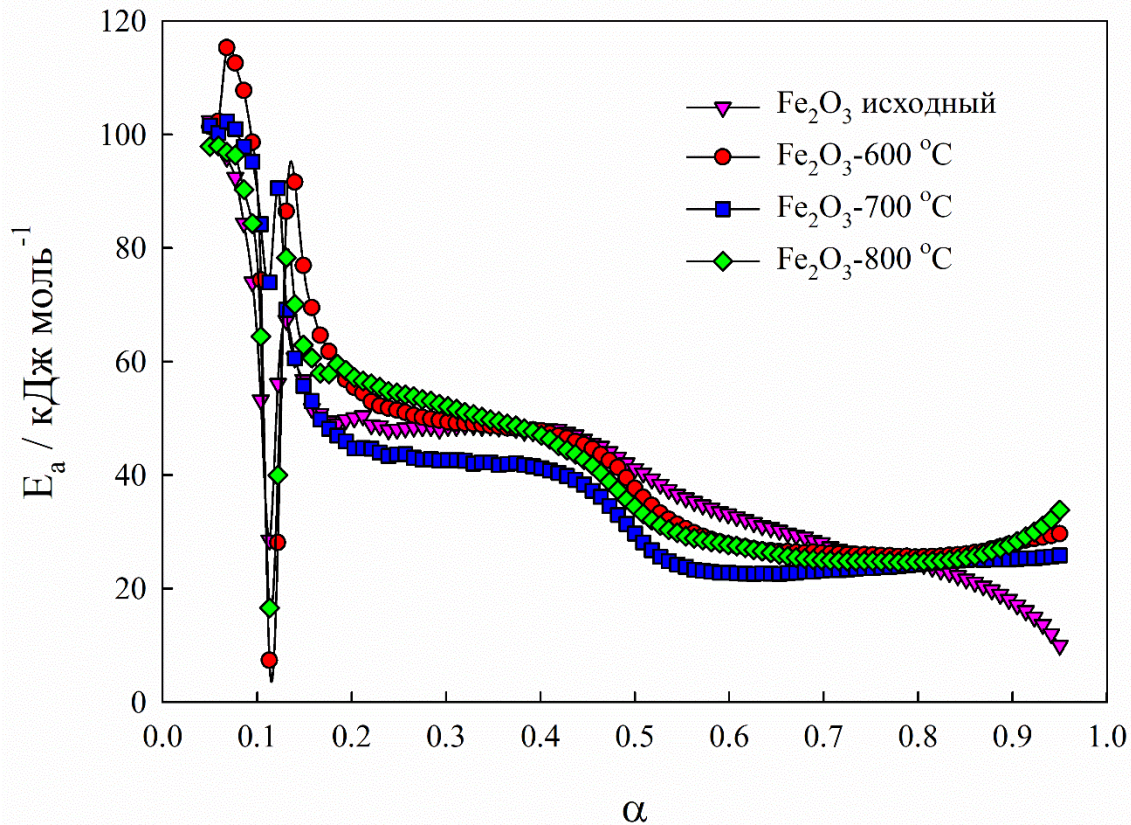


Рисунок 11 – Зависимости энергий активации от степени конверсии, рассчитанные по методу Фридмана.

В таблице 2 приводятся полученные в результате моделирования ТПВ энергии активации восстановления каждой оксидной фазы, образующейся в процессе ТПВ. Наименьшая ошибка в определении энергии активации относится к первой стадии, так как она протекает наиболее быстро и в меньшей степени возмущена протеканием восстановления последующих оксидных форм. Процессы восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$  перекрываются, что вызывает неопределенность в их временной приуроченности [82]. Однако узкий интервал полученных энергий (таблица 2), низкая дисперсия теоретических кривых от экспериментальных и независимость результатов анализа от исследуемого образца позволяют считать полученные кинетические параметры близкими к истинным.

Влияние морфологии материала на результаты анализа кинетики ТПВ возможно оценить по величине предэкспоненциальных множителей (таблица 2).

Принимая во внимание тот факт, что получаемый в результате оптимизации предэкспоненциальный множитель равен произведению «истинного» множителя на удельную поверхность оксида при степени конверсии, равной нулю, то последовательность предэкспоненциальных множителей должна повторить последовательность удельных площадей поверхности восстанавливаемых оксидов. Найденные значения предэкспоненциальных множителей повторяют последовательность рассчитанных по БЭТ значений удельной площади поверхности оксидов, а отношения множителей примерно повторяют количественную разницу поверхностей оксидов ( $A_{\text{рассчитанные}}$ :  $786.6 < 203.6 < 153.33 < 95.35$ ;  $S_{\text{БЭТ}}(\text{м}^2/\text{г})$ :  $25 < 4.9 < 4.4 < 3.0$ ). Таким образом, предложенный метод анализа кинетики позволяет количественно оценивать морфологические изменения в ряду исследуемых образцов, характеризующихся близким химическим составом.

Помимо кинетических параметров также были рассчитаны кривые изменения относительных удельных поверхностей в процессе ТПВ, которые представлены на рисунке 12. Примечательно, что изменение относительной удельной поверхности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  характеризуется монотонно возрастающей функцией для всех оксидов (рисунок 12). Такая зависимость может быть объяснена с точки зрения модели уменьшения частиц. Когда частицы гематита реагируют с водородом, абсолютная поверхность очевидно уменьшается, но отношение количества поверхностных атомов материала к их общему количеству растет, что подразумевает рост относительной удельной поверхности. Форма кривых зависимости поверхности от степени прохождения реакции для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$  определяется теми же факторами. В начальный момент времени в результате восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  происходит рост частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , что приводит к убыванию функции относительной удельной поверхности оксида. Затем, когда процесс роста частиц перестает доминировать над процессом их восстановления, функция относительной удельной поверхности начинает расти. Это обуславливает наличие минимума на кривой зависимости относительной удельной поверхности любого

промежуточного оксида. Те же предположения верны и для кривой поверхности FeO.

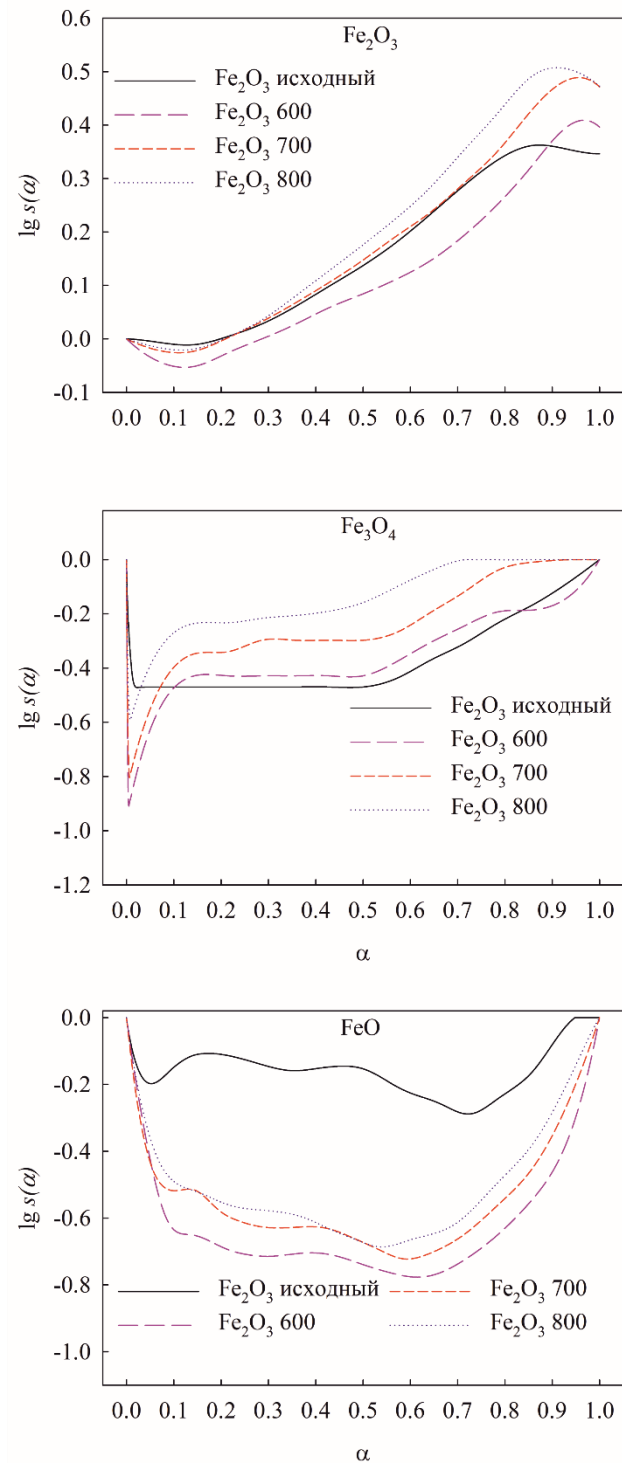


Рисунок 12 – Кривые зависимости относительной удельной поверхности от степени восстановления оксида.

Так как кривая поверхности первой стадии восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не имеет особенностей и обусловлена протеканием одного процесса, становится возможным восстановление первоначального распределения частиц по размерам. Используя итерационную процедуру, описанную в п. 3.3, было рассчитано распределение частиц по размерам для исследованных оксидов железа и сопоставили его с распределением, полученным экспериментально с помощью метода лазерной дифрактометрии (рисунок 13). В литературе известен способ расчета кинетических параметров по изначально известному распределению частиц по размерам [85]. В данном случае решается обратная задача с целью доказать, что полученные в результате оптимизации функции относительной удельной поверхности не математически абстрактные зависимости или артефакты расчетов, а приближенные к реальным функции, характеризующие топохимическую природу протекания гетерогенной реакции восстановления в течение ТПВ. Отклонение результатов моделирования распределения по размерам от экспериментально найденного распределения обусловлены тем, что начальное приближение сильно влияет на сходимость нелинейной минимизации. Однако стоит отметить, что распределение воспроизводится достаточно хорошо и моды распределения практически для всех оксидов совпадают.

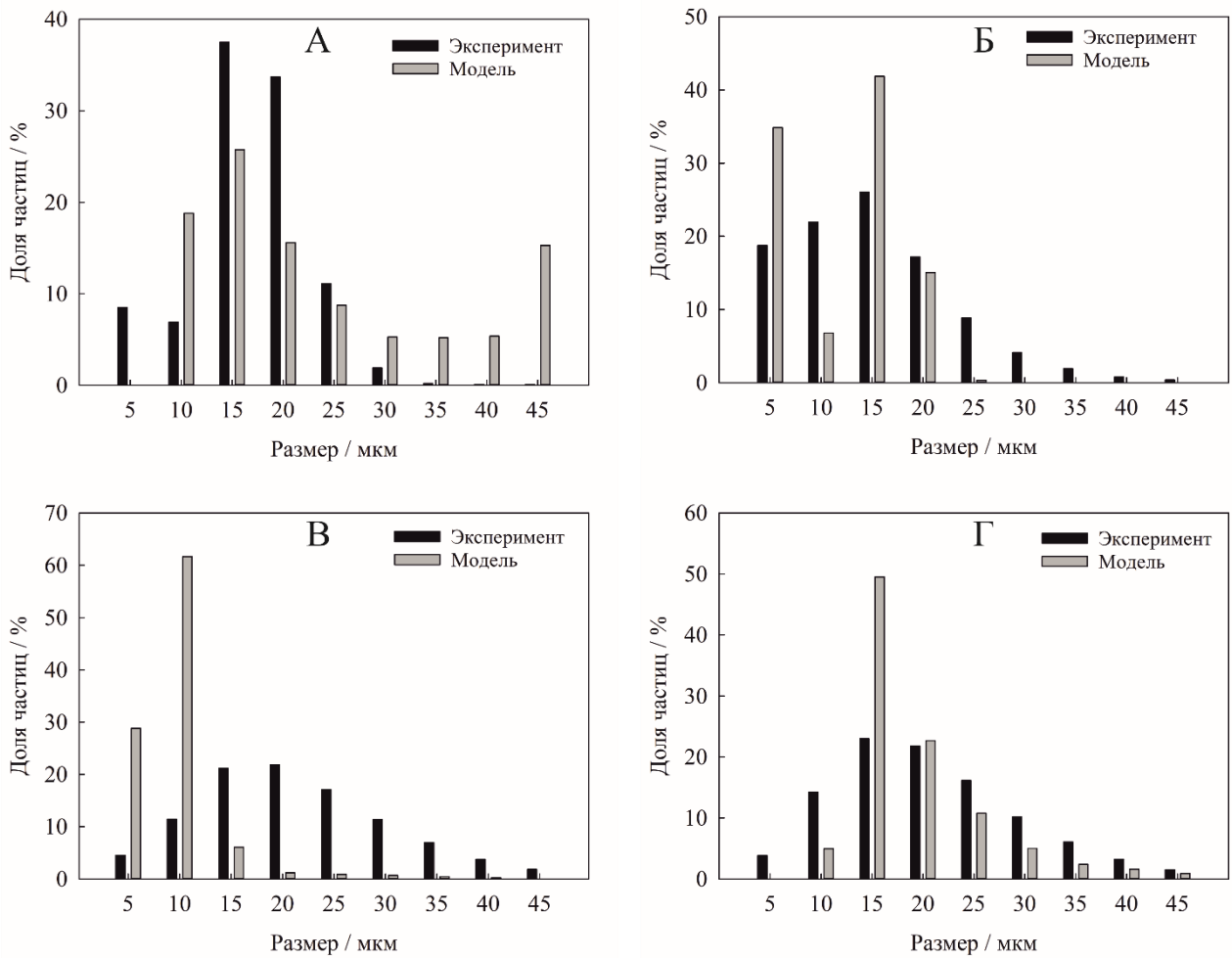


Рисунок 13 – Распределения частиц по размерам исследуемых оксидов железа, полученные методом лазерной дифрактометрии и вычисленные с помощью обработки кривых изменения поверхности исходного оксида. А, Б, В, Г – исходный оксид и прокаленные при 600, 700 и 800 °С, соответственно.

Таким образом, предложенный метод кинетического анализа, основанный на одновременной оптимизации энергии активации, предэкспоненциального множителя и функции относительной удельной поверхности, интерполируемой кубическими сплайнами, позволяет описывать данные неизотермических экспериментов с высокой точностью в зависимости от числа узлов сплайна. 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 ( $A^*(c^{-1}) - 786.6 < 203.6 < 153.33 < 95.35$ ;  $S_{БЭТ}(m^2/g): 25 < 4.9 < 4.4 < 3.0 < 0.88$ ). Физическая значимость полученных зависимостей относительной удельной поверхности была доказана выведенными на их основе распределениями частиц по размерам, которые обнаруживают достаточно высокое сходство с экспериментально найденными распределениями. Отклонения рассчитанных от эмпирических распределений по размерам обусловлены зависимостью результатов от начального приближения.

## **ГЛАВА 4 Анализ структурной неоднородности керамики на основе оксида железа(III) с применением метода ТПВ**

Расширение круга задач технологического характера обуславливает необходимость поиска и разработки способов производства функциональных керамик исключительного эксплуатационного качества. К числу наиболее перспективных технологий в данной области исследователи относят искровое плазменное спекание (ИПС), феноменальной особенностью которого является формирование керамик с уникальной микронной и нанопорядоченной структурой [86, 87]. Данная особенность обеспечивается высокоскоростной консолидацией порошка под воздействием низковольтного постоянного импульсного тока и давлением прессования, что обеспечивает формирование керамик с сохранением исходного размера зерна и минимальными деформационными изменениями [88–90]. Это является ключевым преимуществом перед традиционными методами длительной консолидации дисперсных систем [91], особенно это важно для тех керамик, функциональные свойства которых определяются главным образом пористостью и дефектностью структуры. В частности, это касается магнитных керамик, где дефекты и поры, вызывающие деформацию кристаллической решетки твердого тела, определяют его доменную структуру, что влияет на магнитные характеристики получаемого материала [92–94]. Более того, в ряде работ показано, что возникающие при ИПС обработке электрофизические процессы, которые способны изменять ориентацию магнитных моментов в доменной структуре, также влияют на величину магнитного насыщения и коэрцитивную силу магнитных систем на основе ферритов [95, 96], а также слабых ферромагнетиков [97, 98]. Несмотря на значимость учета микроструктуры как в подобных, так и в качественно отличных системах, ее изучение в соответствующих работах ограничено применением стандартных методов структурного анализа. Такой подход не обеспечивает достаточной характеристики объекту исследования в виду технических ограничений и возможностей используемых методов.

В качестве метода для выявления тонких различий структурного характера следует выделить метод ТПВ, позволяющий проследить изменение структурных характеристик, исследуя особенности кинетики восстановления материала водородом [82]. Так как форма кривой ТПВ и положение максимумов на ней однозначно определяются морфологией материала, включая распределение активных центров или дефектов, данный метод является особенно чувствительным с точки зрения особенностей внутреннего строения исследуемого объекта, что оправдывает его незаменимость при оценке структурных особенностей катализаторов, сорбентов и других функциональных материалов [62–64]. Качественным отличием данного метода по сравнению с методами газовой порометрии является то, что в рамках эксперимента по ТПВ восстановление происходит по всему объему материала, затрагивая даже закрытые с поверхности поры, что в итоге предоставляет более полную структурную картину.

В исследовательской практике к стандартным методам изучения структурных пор, которые согласно IUPAC классифицируются на микропоры (менее 2 нм), мезопоры (2-50 нм) и макропоры (50 нм и более) [99], относят низкотемпературную газовую адсорбцию и ртутную порометрию. Первый метод основан на физической сорбции азота (реже - аргона и криптона), который позволяет надежно исследовать распределения микро- и мезопор в соответствующих диапазонах [100]. Ограничения метода вызваны тем, что адсорбция азота при температуре 77 К на микропорах диаметром менее 0.7 нм протекает при относительном давлении  $10^{-6}$ - $10^{-5}$ , что требует высокоточных барометров и значительно более длительного времени достижения сорбционного равновесия в данных условиях. А сорбция в макропорах диаметром более 50 нм протекает при относительных давлениях, близких к давлению конденсации, что тоже не позволяет точно оценить их размер газоадсорбционным методом. В этом случае исследование макропористости (поры 50 нм и более) успешно осуществляется с применением ртутной порометрии [79], которая в свою очередь



не предназначена для области микро- и мезопор, в виду ограничений по величине создаваемого в системе давления. В дополнение к традиционным упомянутым методам изучения микроструктуры можно отнести растровую электронную микроскопию (РЭМ), которая предоставляет информацию о дефектах и порах поверхностного слоя. Перечисленные методы газовой и ртутной порометрии имеют общее значительное ограничение, связанное с возможностью детектирования только открытых пор и дефектов, то есть тех, которые напрямую связаны с поверхностью и доступны для проникновения газа и ртути в их внутренний объем, а также визуально наблюдаемы с применением микроскопии.

Еще более перспективным является сочетание РЭМ с методом фокусированного ионного пучка (ФИП), суть которого заключается в вытравливании тонкого слоя поверхности образца пучком ионов [101]. РЭМ/ФИП (SEM/FIB-томография) позволяет накапливать информацию о внутреннем и недоступном (закрытом) для анализа другими методами пористом объеме исследуемого тела. Совокупность экспериментальных данных каждого отдельного метода позволяет произвести максимально точную оценку всех структурных характеристик твердого тела, включая объемные дефекты, а также открытые и закрытые поры в широком размерном диапазоне.

#### ***4.1 ТПВ исследования и анализ кинетики***

Получаемая в результате консолидации порошка керамика может отличаться неоднородностью объемного распределения пор, так как ИПС метод позволяет частично сохранить исходную пористую структуру. Совокупную поверхность с учетом неоднородности внутренних и внешних слоев можно оценить с помощью метода ТПВ, крайне чувствительного к изменениям морфологии материала. На рисунке 14 приведены кривые ТПВ для исходного порошка гематита и его консолидированного производного. Как показано в работе [82], с уменьшением площади поверхности образца происходит сдвиг кривой ТПВ в высокотемпературную область. Исходный порошок гематита ( $\alpha$ -

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) начинает восстанавливаться на  $50\text{ }^\circ\text{C}$  ниже консолидированного производного ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ИПС}$ ), что говорит о серьезном уменьшении удельной площади поверхности гематита в результате ИПС консолидации. Сдвиг восстановления в высокотемпературную область, а также уменьшение доступной поверхности в результате консолидации, приводит к серьезным изменениям формы кривой ТПВ благодаря активации процессов спекания. Так, при переходе в высокотемпературную область, восстановление фазы вюстита ( $\text{FeO}$ ) затруднено в области температур  $900\text{-}950\text{ }^\circ\text{C}$  вследствие образования плотного слоя металлического железа, препятствующего дальнейшему восстановлению оксида, как было показано в работе [31]. На кривой ТПВ это выражается в резком падении скорости восстановления при температуре  $920\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 14).

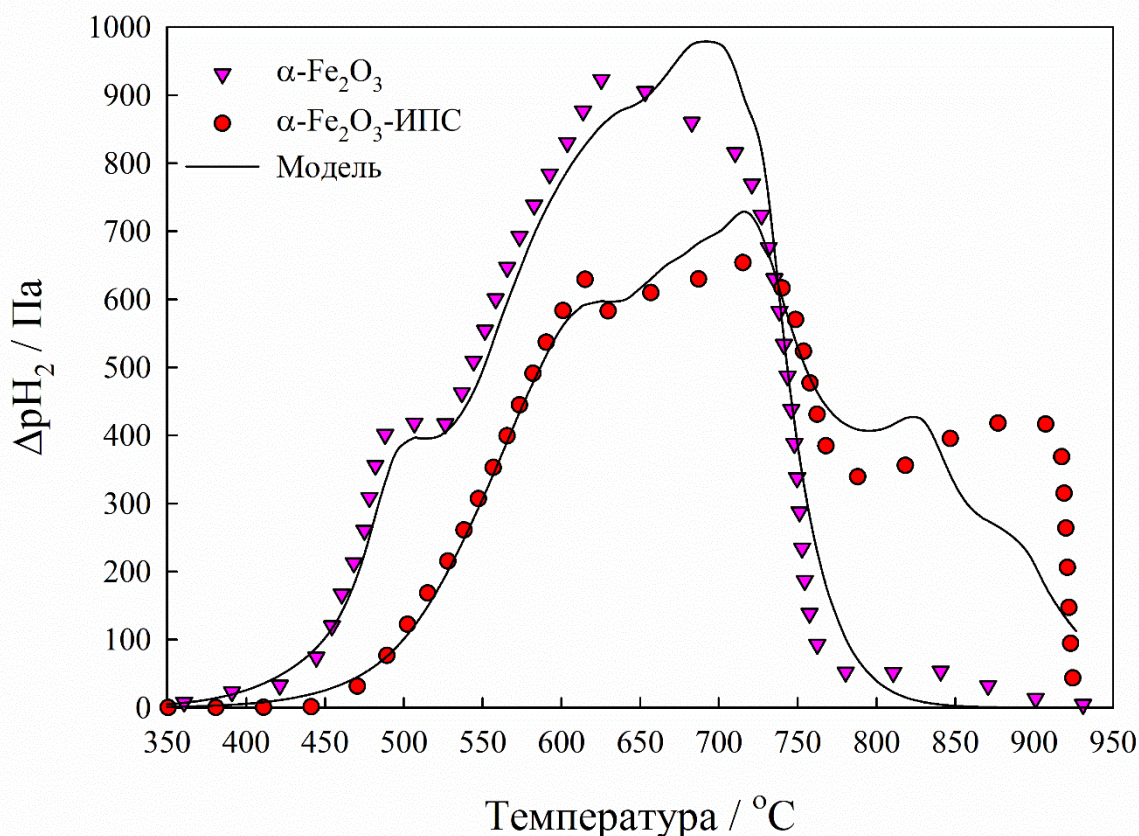


Рисунок 14 – Кривые ТПВ гематита, записанные при скорости нагрева  $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Символы – эксперимент; линии – расчет.

Для количественного описания различий в спектрах ТПВ исследуемых образцов был проведен кинетический анализ восстановления, используя разработанный метод (Таблица 3, стр. 92). Принимая одинаковым химический состав исследуемых материалов, отношение кажущихся предэкспоненциальных множителей 1-ой стадии восстановления, то есть восстановления гематита в магнетит, должно коррелировать с отношением удельной поверхности порошков, измеренных по БЭТ. В данном случае наблюдается довольно близкое совпадение отношений величин ( $A_1/A_2=11.9/2.5=4.8$ ;  $S_1/S_2=1.8/0.3=6$ ). Несовпадение, а именно завышенное значение предэкспоненциального множителя для ИПС образца по сравнению с поверхностью по БЭТ, может указывать на наличие несколько большей площади поверхности, чем можно ожидать, исходя из значений БЭТ. В данном случае восстановление оксида железа на начальном этапе происходит на дефектах поверхности и затем охватывает весь образец, затрагивая внутренние поры и дефекты, закрытые с поверхности. Таким образом, ТПВ метод позволяет полуколичественно оценить структурные различия, обусловленные сохранением наномасштабной структуры исходного порошка в результате ИПС. Полученные значения энергий активации восстановления оксидов железа находятся в соответствии с литературными данными [51, 102]. Полученный тренд уменьшения энергии активации от стадии к стадии в процессе ТПВ оксида железа подтверждается расчетами по независимому методу Фридмана (рисунок 15).

Несовпадение значений энергий активации восстановления покупного порошка гематита (118.7 кДж/моль, Таблица 2) и аналога, полученного методом темплатного синтеза (119.7 кДж/моль, Таблица 3) вызвано смещением восстановления в высокотемпературную область, где сильнее сказываются эффекты спекания и снижения площади поверхности гематита, что в результате вызывает увеличение энергии активации восстановления. Однако различия в энергиях активации находятся в пределах ошибки определения.

Таблица 3. 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	$A(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ , $\text{с}^{-1}$	$S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	119.7±2.0	85.5±3.5	21.3±2.5	11.9	1.8
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ИПС}$				2.5	0.3

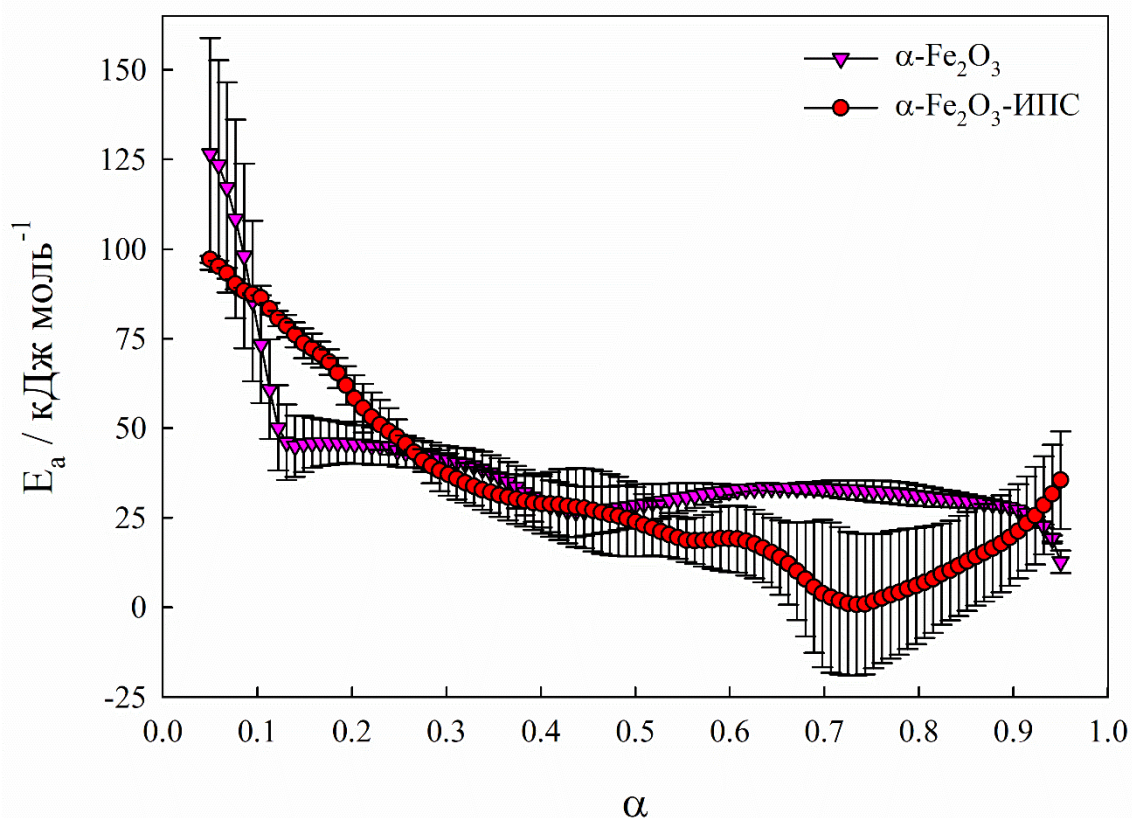


Рисунок 15. Кривые зависимости энергии активации от степени конверсии ( $\alpha$ ) для образцов исходного порошка наноструктурированного гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и его консолидированной формы ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ИПС}$ ), рассчитанные по методу Фридмана.

#### ***4.2 Исследования пористости методом низкотемпературной сорбции азота***

Исследование микропористости и доступной поверхности полученных материалов (образцы  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ИПС}$ ) проводилось методом низкотемпературной сорбции азота, результаты которого представлены на рисунке 16. Изотермы сорбции азота обоих образцов обнаруживают как качественные различия, так и сходства (рисунок 16А). В результате уже отмеченного резкого снижения удельной площади поверхности в результате консолидации, изотерма материала, полученного методом ИПС, лежит гораздо ниже изотермы исходного порошка. В то время как для обоих материалов наблюдается относительно небольшая петля гистерезиса в области высоких относительных давлений, а также повторяется форма изотермы сорбции (рисунок 16А). С целью получить детальную информацию о структуре материалов произведен расчет распределения пор по размерам с помощью метода ВЈН по адсорбционной ветви изотермы (рисунок 16Б). Из полученных распределений можно заключить, что внутренняя пористая структура материала частично сохраняется после ИПС процесса, особенно это касается микропор (размер до 2 нм). Однако поры, относящиеся к размерному диапазону мезопор (2-50 нм), практически отсутствуют, что связано с процессами дефектообразования, пластического течения и деформации, сопровождающими протекание консолидации по методу ИПС [91]. В целом можно заключить, что внутренняя структура материала после компактирования в достаточно жестких условиях искровой плазмы сохранилась, что является главной особенностью метода ИПС, подтверждаемой рядом работ в данной области [103, 104]. Объем микропор для консолидированного образца гематита, вычисленный по методу t-plot, составил  $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ , объем мезопор по методу ВЈН –  $5.23 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$ .

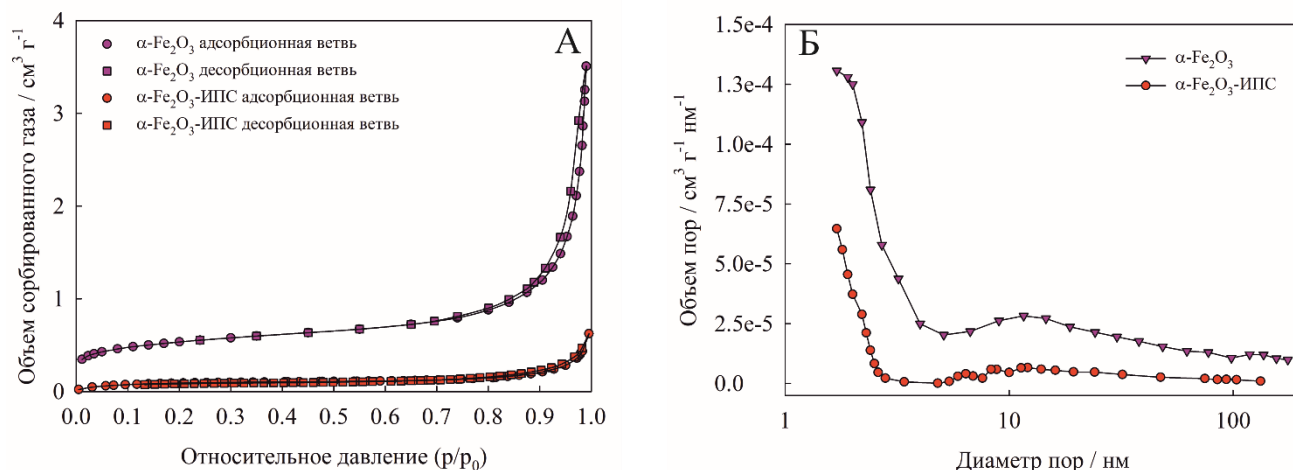


Рисунок 16 – Изотермы низкотемпературной сорбции азота (А) и распределения пор по размерам (Б), рассчитанные по методу ВЖН, образцов исходного ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) и консолидированного порошка гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -ИПС).

#### 4.3 Оценка содержания макропор в керамике методом ртутной порометрии

Несмотря на широкие возможности рассмотренных выше газовых методов анализа, оценка макропористости (диаметр пор более 50 нм), которая образуется при упаковке консолидируемых частиц порошка (пористое пространство между частицами), невозможна в силу естественных ограничений указанных методов. В этом случае подходящим методом является ртутная порометрия. Метод был применен для изучения макропор диаметром выше 50 нм, образованных в образце керамического гематита в ходе ИПС консолидации. Результаты анализа в виде кривых интегральной и дифференциальной интрузии ртути в исследуемый образец представлены на рисунке 17. Кривая общей интрузии ртути (рисунок 17А) имеет два перегиба: первый в области низких давлений 0.5-2 psi, соответствующий заполнению общего свободного объема измерительной ячейки в присутствии образца; второй, наиболее выраженный перегиб в области 100 psi, обусловлен проникновением ртути в макропоры, образованные контактами консолидированных частиц. Средний размер диаметра макропор отражен на дифференциальной кривой, данный диапазон составил 100-1500 нм, со средним

значением 680 нм (рисунок 17Б). Объем макропор по данным ртутной порометрии равен  $6.9 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ .

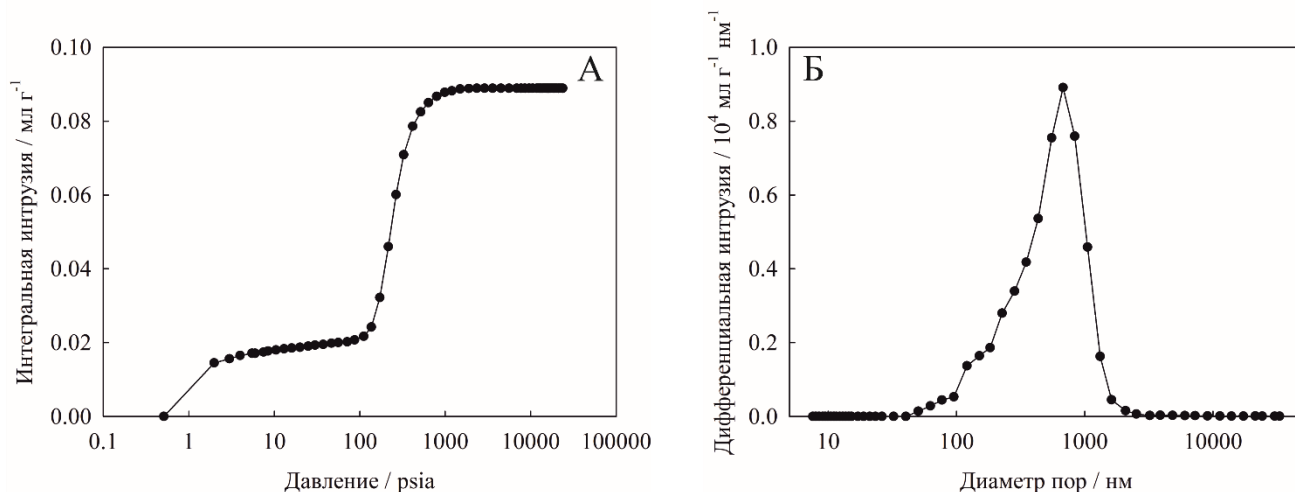


Рисунок 17. Интегральная (А) и дифференциальная (Б) кривые интрузии ртути для образца гематита, консолидированного методом ИПС (образец,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ИПС}$ ).

#### ***4.4 Дефектность и связность пор в структуре керамики по данным РЭМ и ФИП/РЭМ-томографии***

Применение электронной микроскопии позволяет визуально оценить особенности микроструктуры исследуемого образца нанокерамики. Согласно РЭМ изображениям (рисунок 18), микроструктура поверхности образца образована консолидированными между собой частицами, средний размер 1 мкм. Упаковка частиц формирует межчастицные поры открытого типа, среднего диаметра около 680-700 нм, подтвержденного ранее результатами ртутной порометрии, которые выстраивают объемный макропористый керамический каркас (рисунок 18а). Форма и размер пор, а также параметры консолидированных частиц нанокерамики, отчетливо представлены на РЭМ снимке поверхности поперечного сечения образца (рисунок 18б).

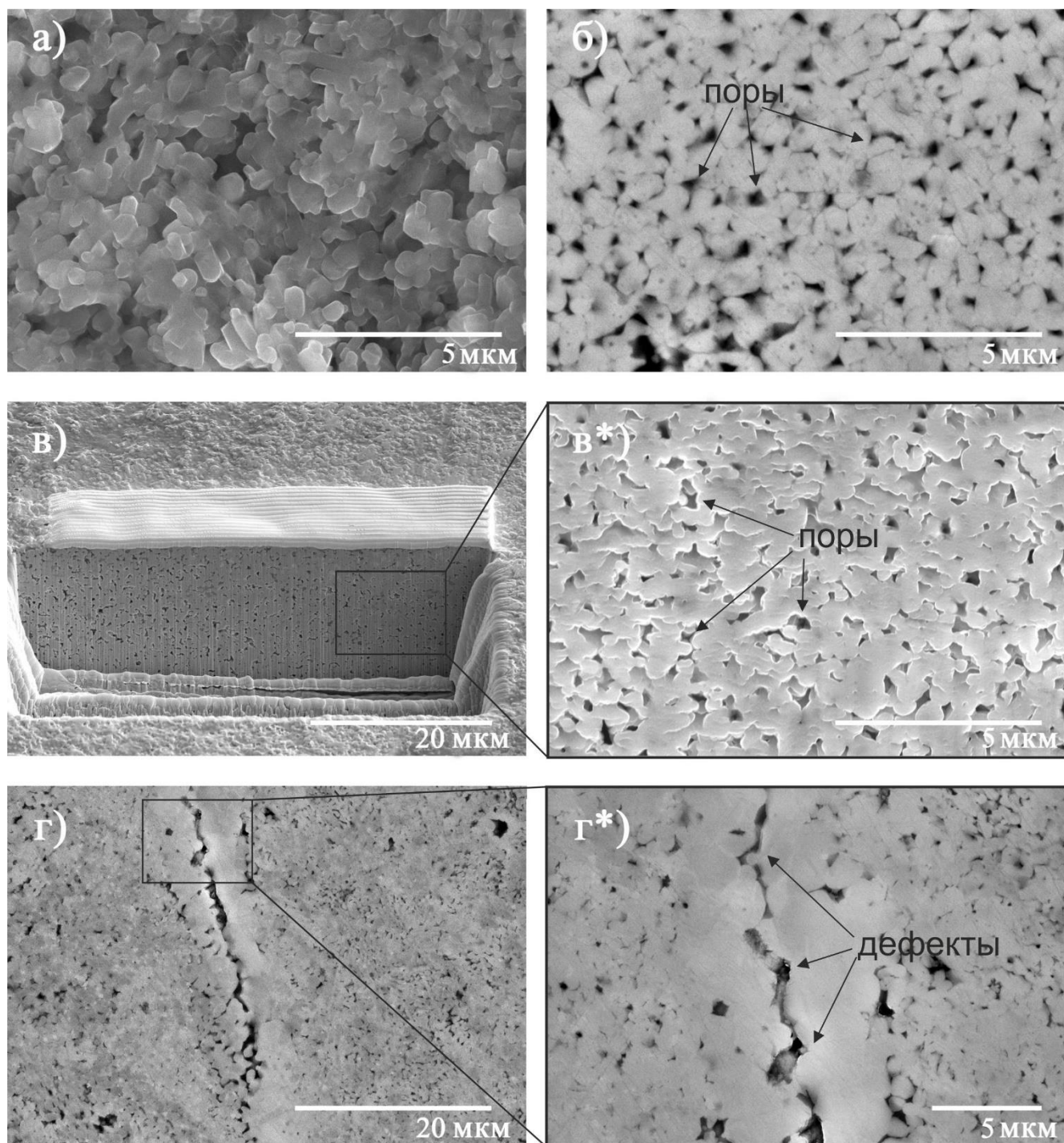


Рисунок 18. РЭМ изображения образца нанокерамики гематита, полученного методом ИПС (образец,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ИПС}$ ), микроструктура: (а) – поверхности; (б) – поперечного сечения; (в, в\*) – область с дефектами, выявленная на поперечном сечении; (г, г\*) – ФИП среза.

Дополнительно микроскопия позволяет выявить и оценить характер возможных дефектов в структуре получаемой керамики (рисунок 18г, г\*), которые также следует учитывать при определении объемной пористости



образца. На снимках поверхности исследуемой области наблюдается образование участков спонтанных дефектных областей, формирующихся в результате роста зерна по краям изломов. Причиной является флуктуация плотности упаковки частиц по объему заготовки для спекания. В условиях ИПС в объеме наиболее плотно упакованных агломератов повышается плотность электрического тока. Вследствие этого возникают очаги повышенного локального перегрева с последующим плавлением частиц и их деструкцией, что было описано в работе [97].

Приведенные до этого момента методы позволили нам рассмотреть пористую структуру ИПС гематита с достаточной точностью лишь для открытого типа пор размером более 1 нм. Однако вопрос о характеристике внутриобъемных (закрытых) пор, в том числе имеющих размер менее 1 нм, а также точечных микродефектов в керамике требует дополнительного подхода.

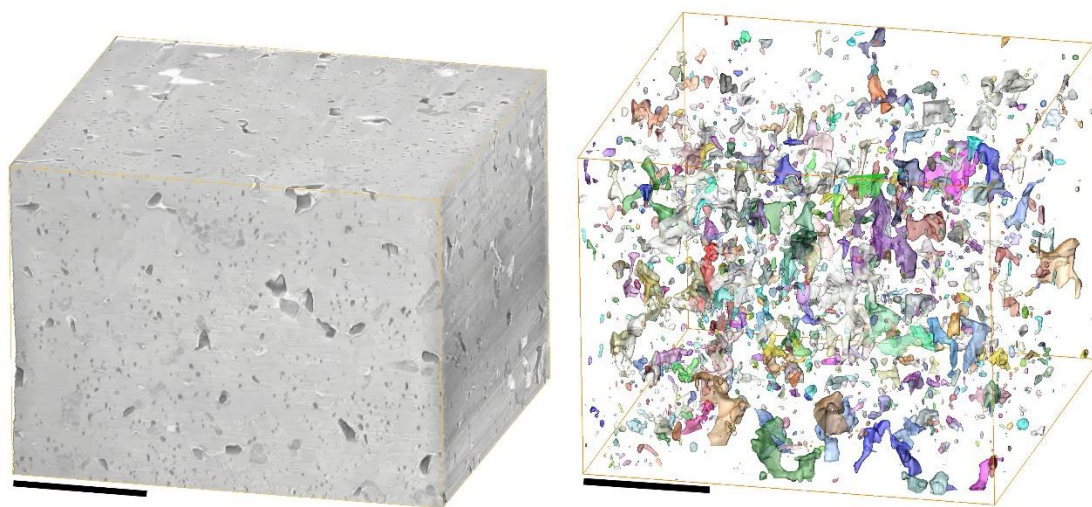


Рисунок 19. Трехмерная реконструкция пористой структуры (слева) и визуализация пор (справа) по результатам РЭМ/ФИП-томографии образца гематита, консолидированного методом ИПС (образец,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ИПС), масштабные метки 5 мкм.

Для детальной характеристики пористого объема образца в работе был применен метод РЭМ/ФИП-томографии. Результат среза образца нанокерамики гематита представлен на рисунке 18б, где в первом приближении отчетливо

видны макропоры открытого типа среднего диаметра около 700 нм (рисунок 18б). Для определения закрытых пор и обнаружения микродефектов в процессе РЭМ/ФИП-томографии было проведено порядка 300 срезов, толщина каждого среза составила 50 нм. По полученным данным была произведена трехмерная реконструкция внутренней пористой структуры консолидированного гематита, представленная на рисунке 19.

Анализ трехмерных данных РЭМ/ФИП-томографии показывает однородное распределение пор в исследуемом элементе объема образца. Преимущественной ориентации пор не выявлено. Поры, наблюдаемые на поперечном срезе (рисунок 18б), и визуализированные на 3D реконструкции (рисунок 19), формируются по причине аккумуляции остаточных газов в объеме формируемого компакта за счет высокой скорости ИПС консолидации порошка, а также образования внутриобъемных микродефектов, из-за вероятных локальных перегревов и внутренних деформационных напряжений.

По результатам величина объемной пористости исследованного 3D фрагмента составила 2.5-3%.

Полученные результаты по объемам пор, относящихся к различным размерным диапазонам, приведены в таблице 4.

Таблица 4. 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	$\Sigma$
V(пор), см <sup>3</sup> /г	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-2}$
$\Omega$ (пор и дефектов), %	0.004	0.17	26.0	3.0	$\approx 29.2$

Совокупную пористость материала рассчитывали на основании значения из расчета удельного веса исследуемого образца  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - ИПС на гидростатических весах и его значение составило  $3.4 \text{ г/см}^3$ . Истинная плотность гематита составляет  $5.26 \text{ г/см}^3$  [105]. Таким образом, общая пористость образца консолидированного гематита достигает 35.4%, что подтверждает данные о возможности получать пористую керамику методом ИПС. Однако пористость, вычисленная с применением данных методов низкотемпературной сорбции азота, ртутной порометрии и РЭМ в сочетании с ФИП, оказалась равной 29.2% и соответствует значению удельного веса  $3.72 \text{ г/см}^3$ . Общая пористость вычислялась по формуле:

$$P_{gen} = 1 - \frac{V_0}{V_0 + V_{N_2} + V_{Hg}} - P_{FIB} \quad (4.1)$$

где  $P_{gen}$  и  $P_{FIB}$  – общая пористость и пористость по результатам РЭМ/ФИП, соответственно;  $V_0$  – истинный удельный объем, равный обратному значению удельного веса;  $V_{N_2}$  и  $V_{Hg}$  – объем пор по данным методов сорбции азота и ртутной порометрии, соответственно.

Отклонение вычисленного и экспериментально измеренного объемов удельного веса составляет 6.2%, что является суммарной ошибкой всех примененных экспериментальных методов измерения пористости, в частности, методом ФИП был исследован лишь участок объема поверхности.

Таким образом, результатом работы является комплексный подход для определения структурной пористости нанокерамики, полученной ИПС консолидацией наноструктурированного порошка гематита, основанный на применении комплекса газовых, интрузионных и микроскопических методов структурного анализа. Комплекс примененных методов показал, что в условиях ИПС консолидации происходит сокращение доступной поверхности (открытой пористости), образованной микро-, мезо- макропорами. В частности, по результатам низкотемпературной физической сорбции азота и кинетики ТПВ исходного и консолидированного образцов керамики, отмечено снижение

величины удельной площади поверхности материала ( $S_1/S_2=1.8/0.3=6$ ), рассчитанной по БЭТ. Кроме этого, анализ кинетики ТПВ позволил установить завышенное значение предэкспоненциального множителя начальной стадии восстановления исследуемых образцов ( $A_1/A_2=11.9/2.5=4.8$ ), что указывает на частичное сохранение наноструктурированности в объеме нанокерамики после ее ИПС консолидации. Также исходя из изотермы сорбции азота, были определены объемы микропор в образце (диаметр 0.7-2 нм)  $1.2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>3</sup>/г, а также объем мезопор (2-50 нм)  $4.5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/г. Методом ртутной порометрии была определена величина объема макропор в образце керамики  $6.9 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/г, образованных преимущественно упаковкой частиц, средний диаметр пор составил 680-700 нм. РЭМ методом изучена микроструктура поверхности нанокерамики, 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. Методом РЭМ/ФИП-томографии была произведена оценка доли объема закрытых пор, образованных по причине аккумуляции остаточных газов в объеме полученной нанокерамики, 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%. Проведена верификация экспериментальных значений удельного веса и доли пористого объема ( $3.76$  г/см<sup>3</sup> и 29.2%), полученных с применением комплекса представленных методов, с расчетными значениями аналогичных величин для исследованного образца ( $3.4$  г/см<sup>3</sup> и 35.4%, соответственно), выявлена суммарная погрешность экспериментальных данных 6.2%, что лежит в пределах допустимой ошибки комплекса применённых методов. 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 нанокерамик, что способствует повышению их качественных и функциональных характеристик.

## ГЛАВА 5 ТПВ исследования морфологии оксидов марганца на основе бирнессита

Материалы на основе оксида марганца привлекают внимание исследователей на протяжении длительного времени, что обусловлено их исключительными свойствами и важными применениями оксидов марганца в гетерогенном катализе [106–109], литий-ионных электродных материалах [110–112] и сорбентах [113–115]. Такой широкий спектр функциональных свойств данного типа материалов обеспечен наличием у марганца целого ряда устойчивых степеней окисления как +2, +3 и +4. Не менее важным является характерная высокая окислительно-восстановительная лабильность марганца, т.е. способность к легкому обратимому изменению степени окисления. Особого внимания заслуживает бирнессит – слоистая кристаллическая модификация оксида марганца, обладающая ионообменными свойствами. В последних работах данная модификация оксида марганца рассматривается как материал, пригодный для решения проблемы извлечения радионуклида Sr-90 из высокоминерализованных радиоактивных отходов, содержащих морскую воду [76, 116–120]. Ионообменная природа бирнессита обуславливается его строением. Слои данной кристаллической модификации состоят из октаэдров  $MnO_6$ , объединенных по ребрам. Однако для атомов марганца в данном материале характерно наличие двух степеней окисления: +3 и +4. Наличие восстановленной формы марганца в структуре создает избыточный отрицательный заряд, который компенсируется положительно заряженными противоионами, обычно представленными щелочными катионами ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ). Таким образом, соотношение  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$  и морфология поверхности (доступность активных центров, пористость) оказывают серьезное влияние на функциональные свойства материалов на основе бирнессита.

Исследования для оценки таких тонких структурных параметров системы предполагают применение комплексного подхода, в частности, использования группы физико-химических методов, каждый из которых может пролить свет на определенную особенность строения материала. В данном случае

целесообразным является использование ТПВ метода для анализа морфологических и окислительно-восстановительных особенностей материалов. Так как температура восстановления наряду с формой кривой ТПВ однозначно определяются химическим составом и морфологией исследуемого материала, данный метод позволяет выявить достаточно тонкие различия в структуре химически сходных материалов, что широко используется при характеристике сорбентов и катализаторов. Дополнение результатов ТПВ с помощью методов, РЭМ, РФА и низкотемпературной сорбции азота позволяет получить полную структурную картину материала на основе бирнессита. Актуальной задачей также является изучение перспектив модификации сорбентов на основе бирнессита посредством различных способов восстановления для повышения отношения  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$ : гидразином (в растворе) или водородом (термовосстановительная обработка). В обоих случаях может происходить перестройка активных сорбционных центров, изменение структуры и морфологии поверхности образцов, что непременно влияет на сорбционные характеристики бирнессита. Эти и другие вопросы возможно решить, используя комплекс физико-химических методов: РЭМ, РФА, низкотемпературная сорбция азота, ТПВ в сочетании с сорбционными экспериментами.

Настоящая работа направлена на исследование влияния условий эксплуатации, а также восстановительной обработки на морфологические, окислительно-восстановительные характеристики материалов на основе бирнессита. Для решения поставленной задачи будет применен анализ кинетики ТПВ. Особое внимание было уделено выявлению зависимостей изменения морфологии поверхности от типа восстановительной обработки. В качестве объекта рассматривается Na-содержащий бирнессит ( $\delta$ - $MnO_2$ ) и его производные, полученные посредством различного типа обработки: образец после 3 циклов сорбции-регенерации ( $\delta$ - $MnO_2$ -3ц), после обработки гидразином ( $\delta$ - $MnO_2$ - $N_2H_4$ ), после восстановления водородом при 250 °С на протяжении получаса ( $\delta$ - $MnO_2$ -

H<sub>2</sub>-0.5ч) и двух с половиной часов ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-2.5ч). Методы получения образцов бирнесситов описаны в работах [75, 76, 116]

### ***5.1 ТПВ исследования образцов бирнессита***

Кривые ТПВ бирнессита обнаруживают серьезные отличия в зависимости от типа обработки образца (рисунок 20). Первый максимум поглощения водорода в ТПВ профиле образца, обработанного гидразином ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), сдвинут в более низкие температуры (330 °С) относительно бирнесситов  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> (350 °С) и  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-3ц (350 °С). Процесс восстановления последнего начинается при более низких температурах относительно исходного образца, о чём свидетельствует положение плеча на начальном этапе восстановления (рисунок 20А). Примечательно, что ассиметричная форма первого максимума восстановления ТПВ указанных трех образцов обусловлена восстановлением наиболее дисперсных частиц, что было отмечено в работе [72]. Исходя из полученных результатов можно отметить повышение активности и поверхности бирнессита в результате обработки гидразином, а также о диспергировании бирнессита после 3 циклов сорбция-регенерация. Максимумы ТПВ восстановленных водородом образцов ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-0.5ч и  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-2.5ч) сильно смещены в высокотемпературную область, что говорит о нарушении структуры бирнессита и о пониженной активности данных материалов в реакции восстановления.

Наличие нескольких максимумов в ТПВ профиле бирнесситов обусловлено многостадийным механизмом восстановления, что подтверждается результатами кинетического анализа по методу Фридмана (рисунок 20Б). На полученных кривых зависимости энергии активации от степени конверсии отмечается изменение  $E_a$  в ходе процесса восстановления и варьируется в пределах 60-250 кДж/моль. Однако метод Фридмана в данном случае не позволяет изучить кинетику ТПВ бирнессита для значений степени конверсии выше 0.5, так как полученные значения энергий активации для этого интервала отрицательны и, соответственно, не могут быть оценены в рамках нашего метода. Данное



обстоятельство обусловлено непригодностью данного изоконверсионного метода для кинетического анализа многостадийного процесса по причине недостаточности одного кинетического уравнения для описания кинетики восстановления бирнессита. И если в случае оксида железа процесс восстановления протекает в довольно широком температурном диапазоне (300-900 °С), то оксид марганца восстанавливается в пределах от 250 до 500 °С, причем восстановление протекает также в три стадии. Ввиду такого «сжатия» по временной и температурной шкале процесса восстановления марганца неопределенность вклада каждой из стадий в член  $da/dt$  серьезно возрастает, что и приводит к отрицательным значениям энергии активации. В целом наблюдается тенденция к возрастанию энергии активации восстановления марганца с течением процесса, однако четко разделенных участков значений энергий, как в случае восстановления оксида железа, не выявлено.

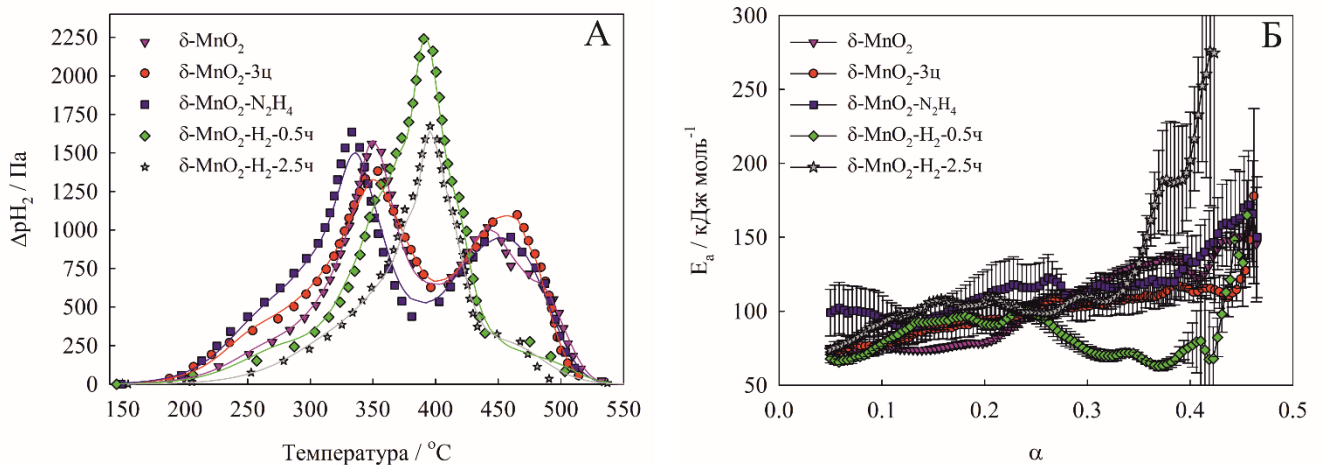


Рисунок 20 – Кривые ТПВ исследованных образцов бирнессита (А) и результаты кинетического анализа по методу Фридмана (Б).

Найденные методом ТПВ закономерности частично объясняются пористым строением образцов, для исследования которого применялся метод низкотемпературной сорбции азота (рисунок 21). Изотермы адсорбции азота исследуемых образцов схожи между собой и каждая характеризуется петлей гистерезиса в области относительных давлений выше 0.5, указывая тем самым на

наличие в бирнесситах мезопористости (рисунок 21А). Наибольшей удельной площадью поверхности по БЭТ обладает образец  $\delta\text{-MnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$  ( $32.0 \text{ м}^2/\text{г}$ ), подтверждая данные ТПВ по понижению температуры максимума восстановления данного образца. Увеличение поверхности также наблюдается для бирнессита после циклов сорбция регенерация ( $19.8 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по сравнению и с исходным образцом ( $12.0 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что может быть вызвано большей концентрацией частиц малого размера, обнаруженной по смещенному плечу в ТПВ профиле образца  $\delta\text{-MnO}_2\text{-3ц}$ . Восстановление водородом при  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  не сильно сказывается на площади удельной поверхности образцов в зависимости от длительности восстановления ( $11.4 \text{ м}^2/\text{г}$  –  $\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-0.5ч}$ ,  $14.2 \text{ м}^2/\text{г}$  –  $\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-2.5ч}$ ). Распределения пор по размерам, рассчитанные по методу DFT в рамках модели щелевых/цилиндрических пор, демонстрируют преобладание мезопор диаметром 25-35 нм в исследуемых материалах (рисунок 21Б). Наблюдается сохранение пористой структуры для исходного образца после трех циклов сорбция регенерация. Обработка бирнессита гидразином приводит к развитию пористой структуры и увеличению количества мезопор, в то время как восстановление водородом хоть и протекает на мезопорах, в случае образца  $\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-0.5ч}$  не успевает пройти полностью, при этом нарушая пористую структуру бирнессита в результате температурного воздействия. Примечательно, что восстановление водородом идет с образованием мезопор, что было также описано в [71].

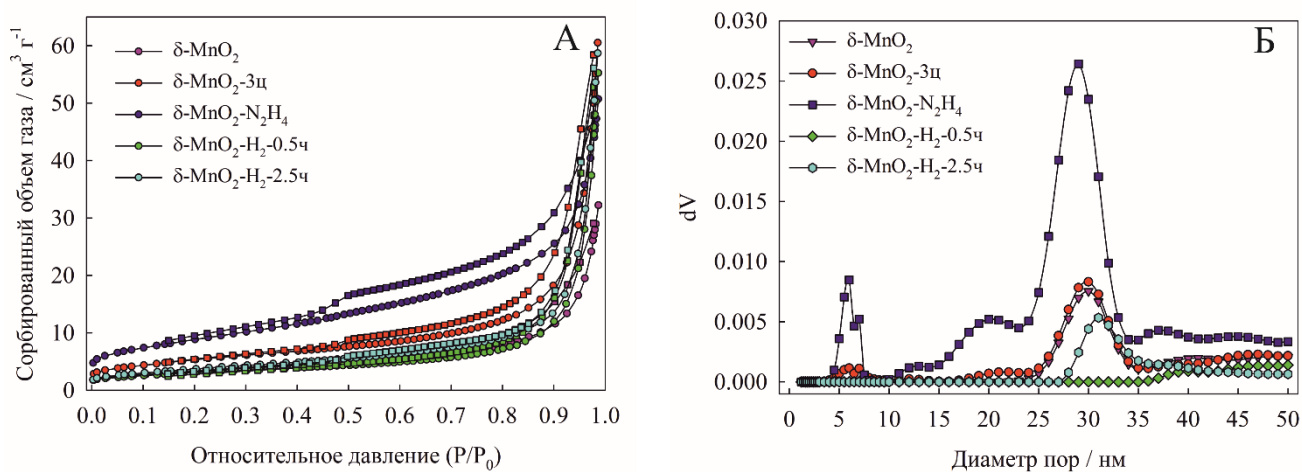


Рисунок 21 – Изотермы низкотемпературной сорбции азота (А) и распределения пор по размерам (Б), рассчитанные по DFT в рамках модели щелевых/цилиндрических пор.

Результаты ТПВ также подтверждаются РЭМ изображениями поверхности исследованных материалов (рисунок 22). Поверхность образцов исходного и регенерированного образцов (рисунок 22А,Б) характеризуется наличием множества дефектов и пор, причиной которых является слоистая кристаллическая структура и, как следствие, низкая механическая прочность. Обработка гидразином приводит к увеличению межфазной поверхности за счет восстановления и вымывания части гидразина, в результате обеспечивая появление пор большего размера (рисунок 22В). Так как обработка проводилась в достаточно мягких условиях, поверхность также представлена участками, практически не подверженными изменениям (рисунок 22Г). Восстановление водородом на протяжении получаса приводит к исчезновению пор наименьшего размера и дефектов, поверхность становится более однородная (рисунок 22Д). Увеличение времени восстановления до 2.5 часов приводит к полной монолитизации поверхности и практически полному отсутствию пор малого размера (рисунок 22Е), тем самым подтверждая пониженную активность

обработанных водородом бирнесситов в спектре ТПВ, выраженном в смещении восстановления в высокотемпературную область.

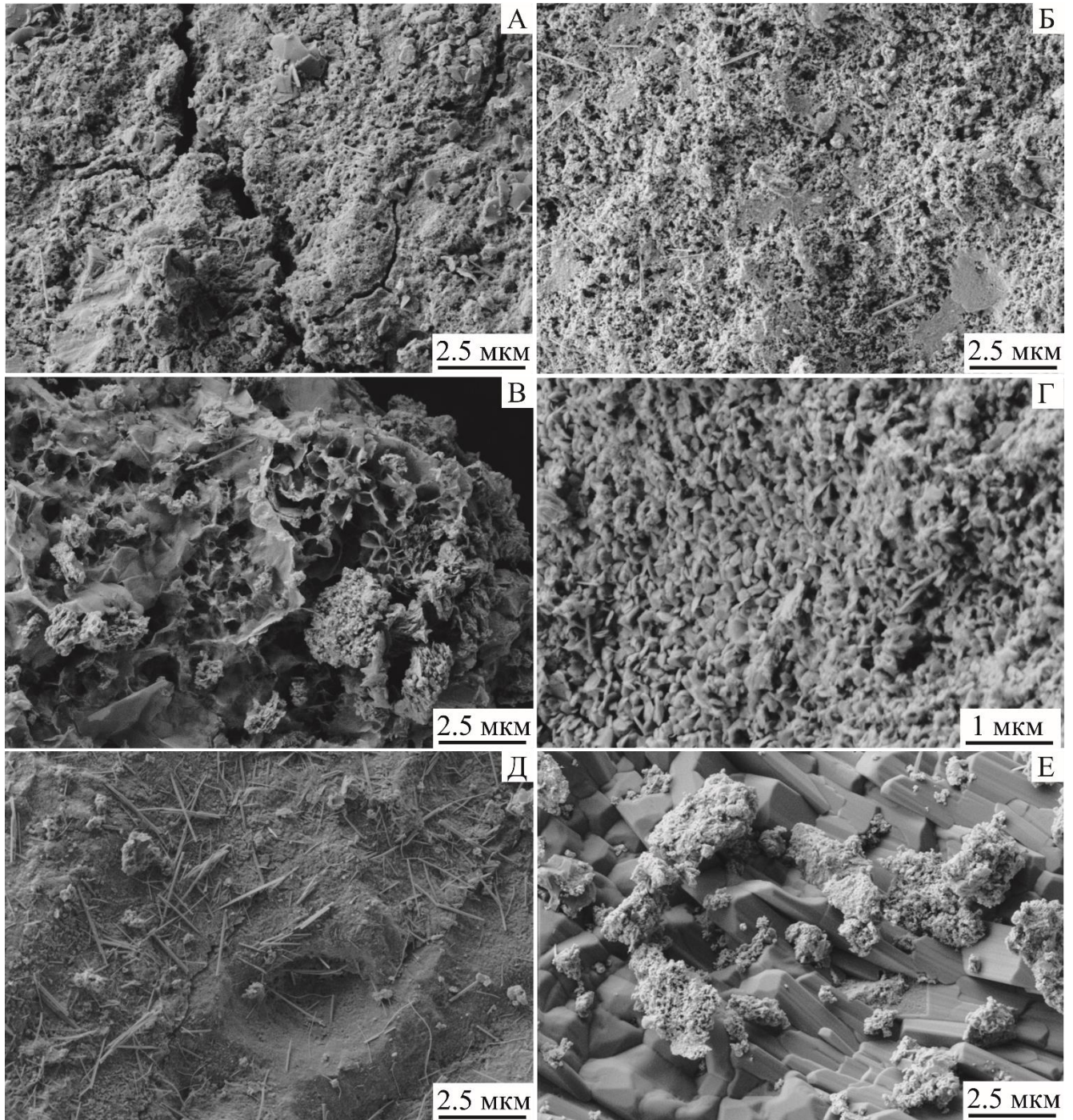


Рисунок 22 – РЭМ изображения образцов бирнессита. А –  $\delta\text{-MnO}_2$ ; Б –  $\delta\text{-MnO}_2\text{-3ц}$ ; В, Г –  $\delta\text{-MnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ ; Д –  $\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-0.5ч}$ ; Е –  $\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-2.5ч}$ .

## 5.2 Фазовый состав и содержание примесей в образцах бирнесситов

Для проведения кинетического анализа ТПВ необходимо изучить состав образцов бирнесситов, так как известно, что данный тип оксида марганца содержит в структуре катионы щелочных металлов [119] и относительно большое количество межслоевой воды [121, 122]. Указанные примеси могут серьезно повлиять на результаты анализа кинетики, в частности, на определение средней степени окисления марганца в бирнессите. Методом рентгенофазового анализа порошков подтверждено наличие фазы бирнессита в образце (рисунок 23), которая легко распознается по особенному рефлексу при 7.12 Å, соответствующему межслоевому расстоянию в оксиде марганца. Хотя фаза бирнессита распознается легко, слабые интенсивности и уширение рефлексов в дифрактограммах по причине низкой кристалличности образцов не позволяют однозначно идентифицировать фазы в исследуемых порошках. Наиболее хорошим приближением может быть фаза содержащего натрий бирнессита ( $\text{Na}_{0.55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ) [116]. Рентгенограммы образцов  $\delta\text{-MnO}_2\text{-3ц}$  и  $\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-0.5ч}$  не обнаруживают изменений в фазовом составе по сравнению с исходным бирнесситом, в то время как обработка гидразином и восстановление водородом 2.5 часа приводят к наличию фазы гроутита ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ) в этих образцах. По-видимому, восстановительная обработка и эксплуатация порошков в сорбционных циклах не оказывает серьезного влияния на фазовый состав.

Присутствующие в составе образцов катионы натрия и молекулы воды могут вносить большую погрешность в результаты кинетического анализа, поэтому в данной работе оценка их содержания в бирнесситах производилась с помощью методов термогравиметрии и атомно-абсорбционной спектрометрии. На рисунке 23 представлены кривые ТГА, отражающие потерю массы исследуемыми материалами при нагревании на воздухе в результате удаления части сорбированной, межслоевой и структурной воды [122]. Другими исследователями отмечается потеря массы при 500 °С в атмосфере аргона по причине разложения оксида марганца [122], однако на воздухе данный процесс наблюдается при 600

°С и выше, что лежит за пределами исследуемого температурного диапазона. Количественный анализ содержания примесей приведен в таблице 5. Примеси калия в образце присутствуют из-за особенностей синтеза, который основан на восстановлении марганца из перманганата калия [116].

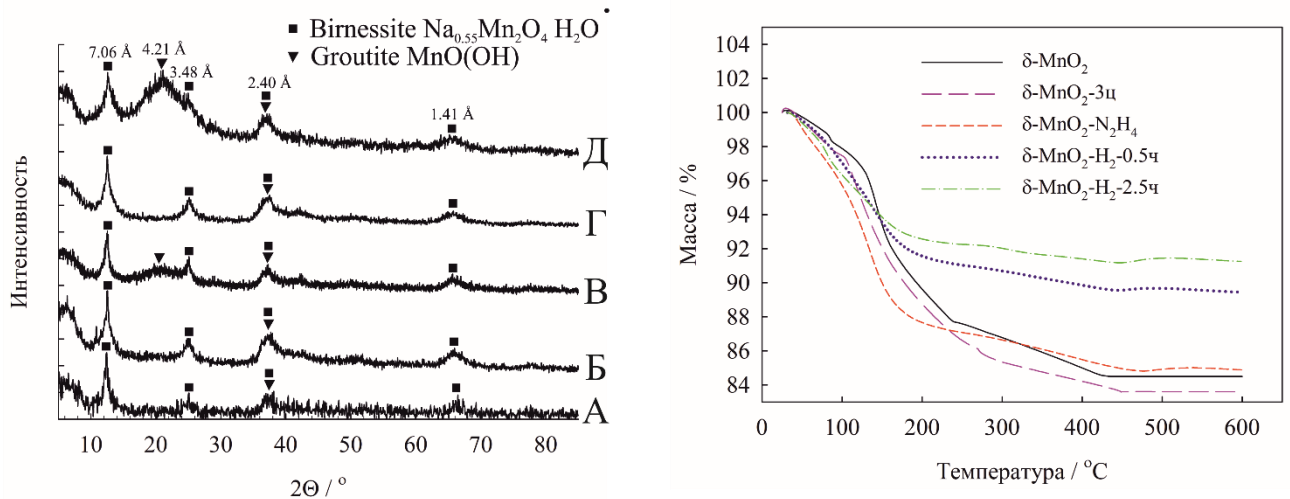


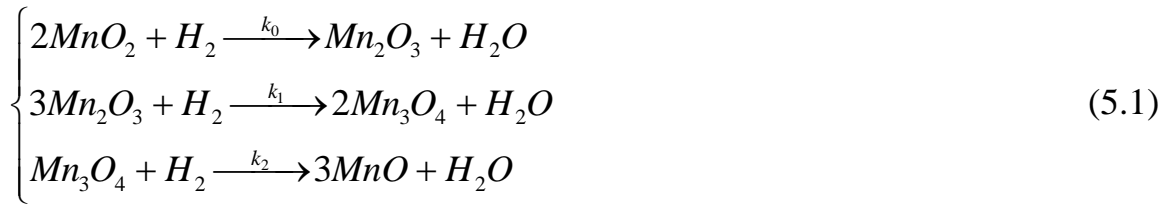
Рисунок 23 – Рентгенограммы образцов бирнессита и его производных (слева) и результаты их термогравиметрического анализа (справа). А –  $\delta\text{-MnO}_2$ ; В –  $\delta\text{-MnO}_2\text{-3ц}$ ; С –  $\delta\text{-MnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ ; D –  $\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-0.5ч}$ ; E –  $\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-2.5ч}$ .

Таблица 5 – Содержания примесей в исследуемых бирнесситах

Образец	$\omega(\text{H}_2\text{O})$ , вес.%	$\omega(\text{Na})$ , вес.%	$\omega(\text{K})$ , вес.%
$\delta\text{-MnO}_2$	15.5	6.1	0.3
$\delta\text{-MnO}_2\text{-3ц}$	16.4	5.5	0.3
$\delta\text{-MnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$	16.4	6.0	0.1
$\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-0.5ч}$	10.9	4.0	0.3
$\delta\text{-MnO}_2\text{-H}_2\text{-2.5ч}$	9.3	4.1	0.3

### 5.3 Анализ кинетики ТПВ бирнессита

Анализ кинетики ТПВ бирнесситов, исследованных в работе, проводился с использованием разработанного метода, предполагая трехстадийный механизм восстановления (5.1) с соответствующей системой дифференциальных кинетических уравнений (5.2):



$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_{MnO_2}}{d\tau} = -2k_0 s_0(\alpha_0) n_{MnO_2} P_{H_2} \\ \frac{dn_{Mn_2O_3}}{d\tau} = 2k_0 s_0(\alpha_0) n_{MnO_2} P_{H_2} - 3k_1 s_1(\alpha_1) n_{Mn_2O_3} P_{H_2} \\ \frac{dn_{Mn_3O_4}}{d\tau} = 3k_1 s_1(\alpha_1) n_{Mn_2O_3} P_{H_2} - k_2 s_2(\alpha_2) n_{Mn_3O_4} P_{H_2} \\ \frac{dn_{MnO}}{d\tau} = k_2 s_2(\alpha_2) n_{Mn_3O_4} P_{H_2} \\ \frac{dP_{H_2}}{d\tau} = -\frac{RT}{V} (k_0 s_0(\alpha_0) n_{MnO_2} P_{H_2} + k_1 s_1(\alpha_1) n_{Mn_2O_3} P_{H_2} + k_2 s_2(\alpha_2) n_{Mn_3O_4} P_{H_2}) \end{array} \right. \quad (5.2)$$

В таблице 6 представлены кинетические параметры восстановления бирнессита и его производных наряду с значениями удельной поверхности, рассчитанными по БЭТ. Каждая последующая стадия восстановления оксида марганца характеризуется большим значением энергии активации, что повторяет в целом тренд, полученный с помощью метода Фридмана [31]. Полученные значения находятся также в соответствии с интервалом значений «фридмановских» энергий. Приведенные в литературе значения энергий активации [69], полученные для изотермического восстановления водородом гранулированного оксида марганца (IV) и  $Mn_3O_4$ , составляют 22 и 28 ккал/моль (92 и 117 кДж/моль, соответственно) и хорошо согласуются с найденными нами. Различия вызваны различной морфологией поверхности исследованных образцов и иной кристаллической модификацией оксида марганца (IV), пиролюзита, рассмотренной в вышеуказанной работе.

Таблица 6. Энергии активации, предэкспоненциальные множители, удельные площади поверхности, рассчитанные по БЭТ, и стехиометрическая формула оксида по данным ТПВ

Образец	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	$\delta$ -MnO <sub>2</sub> -3ц	$\delta$ -MnO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\delta$ -MnO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -0.5ч	$\delta$ -MnO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -2.5ч
E <sub>a</sub> (MnO <sub>2</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/ кДж моль <sup>-1</sup>	77.0±1.1	77.0 ± 1.1	77.0 ± 1.1	77.0 ± 1.1	77.0 ± 1.1
E <sub>a</sub> (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )/ кДж моль <sup>-1</sup>	86.3±2.3	86.3 ± 2.3	86.3 ± 2.3	86.3 ± 2.3	86.3 ± 2.3
E <sub>a</sub> (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -MnO)/ кДж моль <sup>-1</sup>	113.6±1.5	113.6 ± 1.5	113.6 ± 1.5	113.6 ± 1.5	113.6 ± 1.5
A*(MnO <sub>2</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/ с <sup>-1</sup>	2.0	3.2	3.8	0.32	0.28
A*(Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )/ с <sup>-1</sup>	2.3	2.3	4.5	68.5	15.6
S <sub>уд.</sub> / м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>	12.4	19.8	32.0	11.2	14.2
Стехиометрическая формула оксида марганца	MnO <sub>1.9</sub>	MnO <sub>1.89</sub>	MnO <sub>1.9</sub>	MnO <sub>1.85</sub>	MnO <sub>1.77</sub>

Влияние морфологии и состава бирнессита на результаты анализа кинетики ТПВ возможно оценить по величине предэкспоненциальных множителей (Таблица 6). Принимая во внимание уравнение (3.6), в частности, что получаемый в результате оптимизации предэкспоненциальный множитель равен произведению «истинного» множителя на удельную поверхность оксида при степени конверсии, равной нулю, последовательность предэкспоненциальных множителей должна повторить последовательность удельных поверхностей восстанавливаемых оксидов. Найденные значения предэкспоненциальных множителей не полностью повторяют последовательность рассчитанных по БЭТ значений удельной поверхности оксидов. Изменения морфологии бирнесситов, модифицированных «влажным» способом, хорошо коррелируют с предэкспоненциальными множителями первой стадии восстановления ( $S_1 < S_2 < S_3$  и



$A_1 < A_2 < A_3$ ). Более того, отношение предэкспоненциальных множителей исходного и отработанного бирнессита практически совпадают с отношением удельных площадей поверхности по БЭТ ( $A_2/A_1=1.6$ ,  $S_2/S_1=1.6$ ). Несоответствие между соотношениями предэкспоненциальных множителей и удельных поверхностей бирнессита, восстановленного гидразином, и исходного образца объясняется увеличенным предэкспоненциальным множителем второй стадии восстановления, что свидетельствует об увеличенной доступности центров  $Mn^{+3}$ . Отклонения от полученной зависимости наблюдаются для образцов бирнессита, восстановленных водородом при 250 °С. Несмотря на сравнимые по величине удельные поверхности материалов, предэкспоненциальные множители первой стадии восстановления ниже на порядок, что вызвано смещением экспериментальной кривой на ТПВ на 50 °С вправо (рисунок 20А). В предположении одинакового состава, основываясь на результатах рентгенофазового анализа, данный эффект обусловлен снижением активной поверхности, что приводит к снижению предэкспоненциального множителя. Однако если учесть, что меняется химический или фазовый состав в результате восстановления, причиной смещения кривой можно справедливо считать изменение потенциального барьера реакции, т.е. энергии активации. Более того, помимо смещения первого максимума восстановления, в спектре ТПВ восстановленных водородом образцов отсутствует второй максимум, что говорит об измененном топохимическом механизме процесса. Это подтверждается кривыми изменения относительной удельной поверхности (рисунок 24) и увеличившимися на порядок предэкспоненциальными множителями второй стадии восстановления. Таким образом, в данном случае подход, основанный на принятии единой энергии активации для всех образцов оксидов не вполне обоснован, хотя и может дать приемлемые результаты. В случае варьируемого в определенных пределах состава и резкой смены топохимии процесса следует применять несколько иной подход, основанный на принятии изменяющейся стехиометрии (восстановление нестехиометрических оксидов  $MeO_x$ ) и искать

корреляции между кривыми изменения относительной удельной поверхности. Данная методология требует обоснования, которое будет дано в дальнейших исследованиях по этой теме.

На рисунке 24 приведены кривые изменения относительной удельной поверхности бирнессита и его производных в процессе ТПВ. Как было указано выше, плечо восстановления первого пика обусловлено восстановлением наиболее мелких частиц оксида, что выражается в снижении относительной удельной поверхности, а подъем данной кривой обусловлен восстановлением крупных частиц, что соответствует их уменьшению и увеличению удельной поверхности. Причем более сильное падение кривой зависимости поверхности  $MnO_2$  (рисунок 24А) для регенерированного образца и обработанного гидразином обусловлено большим содержанием мелких частиц по сравнению с исходным бирнесситом, что вызвано диспергированием вследствие регенерации и восстановления. Данный факт подтверждается гранулометрическим составом оксидов (рисунок 24Б). Из кривых распределения частиц по размерам следует, что наибольший процент частиц  $<1$  мкм характерен для образца  $\delta$ - $MnO_2$ -3ц, а наименьшее содержание субнанометровых частиц приходится на исходный образец бирнессита.

Кривые поверхности восстановленных водородом образцов имеют сложный характер и в течение большей части процесса слабо растут, но к концу резко убывают. Это может быть обусловлено следующим. Так как происходит частичная пассивация поверхности, некоторая часть активных центров недоступна в начале процесса и в основном реагируют либо наиболее дисперсные фракции, либо образованная на поверхности материала «корка» из восстановленных оксидов. За счет этого наблюдается незначительный рост поверхности. Однако, когда большая часть активных центров становится доступной и вследствие повышения температуры повышается диффузия, относительная удельная площадь поверхности падает за счет сокращения этих активных участков.

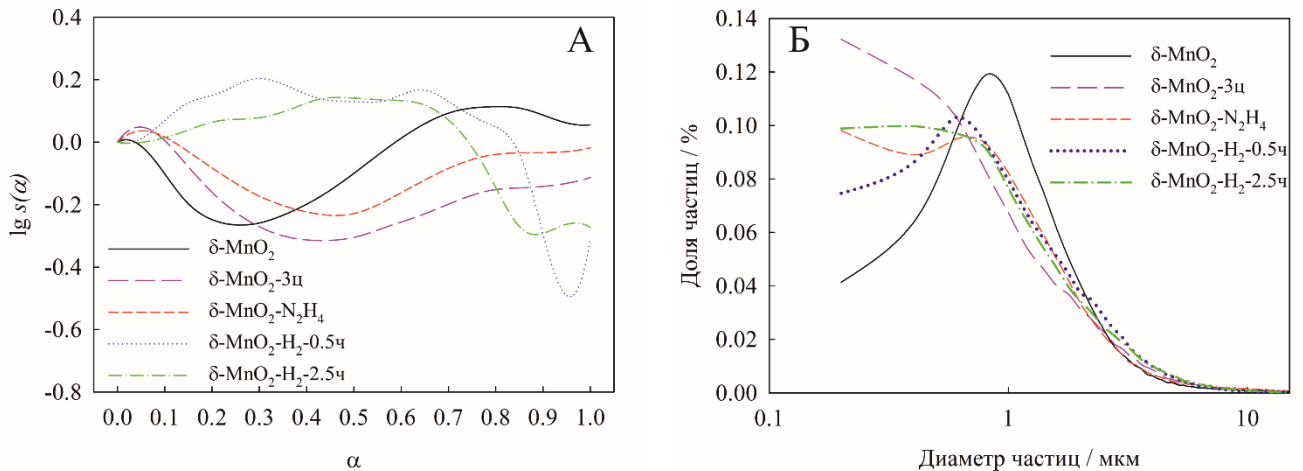


Рисунок 24 – Кривые изменения относительной удельной поверхности оксидов в процессе ТПВ бирнессита и его производных на первой стадии восстановления (А) и распределения частиц по размерам исследуемых материалов (Б).

Полученная информация о структурных характеристиках бирнесситов была подтверждена результатами сорбционных исследований. В качестве модельного процесса была протестирована способность извлекать Sr-90 из растворов искусственной морской воды. Такая постановка эксперимента обусловлена существующей проблемой извлечения радиоактивного стронция из растворов высокой солёности, образующихся как в процессе эксплуатации атомных электростанций в прибрежной зоне, так и при ремонте и обслуживании атомных подводных лодок. Бирнесситы являются перспективными сорбентами на стронций, так как межслоевое расстояние в их структуре соответствует радиусу катиона стронция, обеспечивая тем самым селективность сорбции в присутствии других щелочноземельных катионов ( $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) в морской воде. В тоже время, слоистое строение и ионообменный характер сорбции бирнесситов позволяет многократно использовать данный материал в цикле сорбция-регенерация. В таблице 7 приведены данные по коэффициентам распределения стронция в присутствии исследуемых материалов в искусственной морской воде. Результаты демонстрируют явное увеличение сорбционной активности материала  $\delta\text{-MnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$  по сравнению с исходным образцом. Это подтверждает результаты

кинетического анализа ТПВ об увеличении доступности сорбционных центров как в результате развития доступной поверхности марганца в процессе эксплуатации, так и в результате увеличения концентрации активных сорбционных центров в результате восстановления гидразином. Падение сорбционной активности у восстановленных водородом образцов вызвано уменьшением активности поверхности, что было показано посредством СЭМ и ТПВ.

Таблица 7 – Результаты исследований сорбционной активности по отношению к Sr-90 исследуемых материалов на основе бирнессита

Материал	Т:Ж*	РПМ** (имп/мин)		K <sub>d</sub> Sr-90 (мл/г)
		Исходн.	После сорбц.	
δ-MnO <sub>2</sub>	1:1000	15800±100	5400±100	1900
δ-MnO <sub>2</sub> -3Ц	1:1000	15800±100	5200±100	2000
δ-MnO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1:1000	15800±100	4000±100	3000
δ-MnO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -0.5ч	1:1000	15800±100	7500±100	1100
δ-MnO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> -2.5ч	1:1000	15800±100	7300±100	1200

\* - отношение массы сорбента (г) к объему жидкой фазы (мл).

\*\* - распадов в минуту.

Дополнительно была исследована эффективность извлечения Sr-90 из растворов искусственной морской воды образцами бирнессита в динамике (рисунок 25), показавшими наивысшую сорбционную активность в статических условиях. Образец бирнессита, восстановленный гидразином, показал максимальную эффективность ( $K_{оч.} > 10^3 \approx 99.9\%$ ) даже после пропускания 300 колоночных объемов раствора, в то время как исходный бирнессит и его регенерированный аналог демонстрируют высокие коэффициенты очистки только до пропускания 130 колоночных объемов.

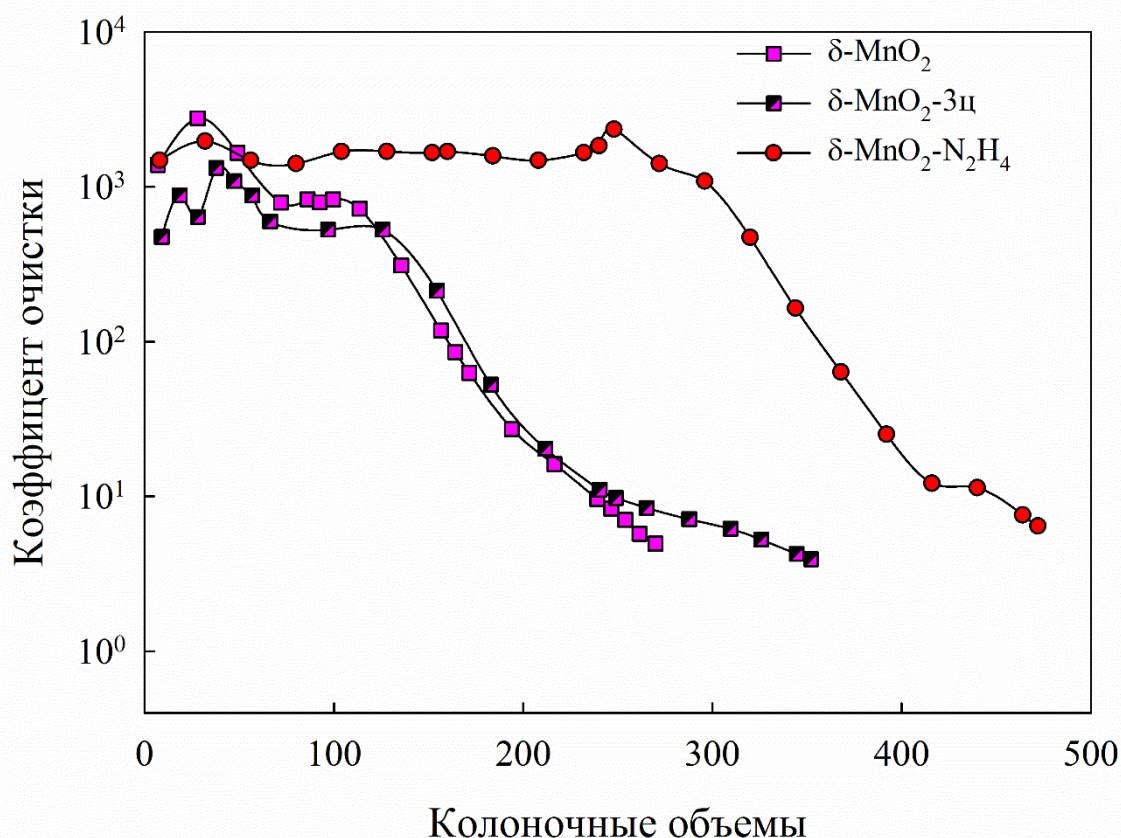


Рисунок 25 – Сорбция Sr-90 из искусственной морской воды в колоночном режиме сорбентами на основе бирнессита.

Таким образом, были исследованы морфологические и окислительно-восстановительные свойства бирнесситовых материалов, подверженных различной восстановительной обработке. Результаты ТПВ метода продемонстрировали: увеличение поверхности бирнессита в результате восстановления гидразином, диспергирование образца после 3 циклов сорбция-регенерация, пониженную активность восстановления вследствие восстановления водородом. Были определены энергии активации восстановления исследуемых оксидов марганца для всех оксидных форм (77.0, 86.3 и 113.6 кДж/моль для  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , соответственно). С помощью рассчитанных кривых изменения относительной поверхности 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. 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<sup>-1</sup>, соответственно) за счет диспергирования образцов и увеличения их удельной поверхности. Также увеличение сорбционной активности после обработки гидразином объясняется увеличенными значениями предэкспоненциального множителя второй стадии восстановления ( $4.5$  с<sup>-1</sup>) по сравнению с образцами до и после сорбции ( $2.3$ ,  $2.3$  с<sup>-1</sup>).

В то же время образцы, восстановленные водородом  $0.5$  и  $2.5$  часа при  $250$  °С претерпевают разрушение структуры бирнессита, и как следствие резкое уменьшение предэкспоненциальных множителей ( $0.32$  и  $0.28$  с<sup>-1</sup>, соответственно). 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. Таким образом, сорбент на основе оксида марганца со структурой бирнессита является перспективным для извлечения стронция из морской воды, при этом сохраняя возможность для многократного использования за счет регенерации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан метод кинетического анализа экспериментальных данных ТПВ. В рамках метода предложена 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 выявлена 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 ( $3.76 \text{ г/см}^3$ , 29.2%), согласующаяся с измерениями насыпной плотности ( $3.40 \text{ г/см}^3$ , 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  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\delta\text{-MnO}_2\text{-3ц}$ ) 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  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\delta\text{-MnO}_2 \approx \delta\text{-MnO}_2\text{-3ц} < \delta\text{-MnO}_2\text{-N}_2\text{H}_4$ ). Установлено, что низкие значения предэкспоненциальных множителей первой стадии восстановления бирнессита после обработки водородом (0.5 ч – 0.32  $\text{с}^{-1}$ , 2.5 ч - 0.28  $\text{с}^{-1}$ ) связаны со снижением активности поверхности в результате термовосстановительной обработки, несмотря на сохранение пористой структуры.



## **СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

БЭТ – Брунауэра-Эммета-Теллера метод

ИПС – искровое плазменное спекание

РЭМ- растровая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

ТПВ – температурно-программируемое восстановление

ФИП – фокусированный ионный пучок

СМА-ES – эволюционная стратегия с адаптацией ковариационной матрицы

ВН – метод Баррета-Джойнер-Халенды для расчета распределения пор по размерам по изотермам адсорбции или десорбции азота.

DFT – теория функционала плотности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Robertson S. Determination of reducibility and identification of alloying in copper-nickel-on-silica catalysts by temperature-programmed reduction / Robertson S., McNicol B.D., Baas J.H. De, Kloet S.C., Jenkins J.W. // *Journal of Catalysis* – 1975. – Т. 37 – № 3 – С.424–431.
2. Tang H. Classical strong metal–support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide / Tang H., Su Y., Zhang B., Lee A.F., Isaacs M.A., Wilson K., Li L., Ren Y., Huang J., Haruta M., Qiao B., Liu X., Jin C., Su D., Wang J., Zhang T. // *Science Advances* – 2017. – Т. 3 – № 10 – С.e1700231.
3. Wang W. Strong metal–support interactions between Ni and ZnO particles and their effect on the methanation performance of Ni/ZnO / Wang W., Li X., Zhang Y., Zhang R., Ge H., Bi J., Tang M. // *Catalysis Science & Technology* – 2017. – Т. 7 – № 19 – С.4413–4421.
4. Piyapaka K. Effect of Strong Metal Support Interactions of Supported Ni and Ni-Co Catalyst on Metal Dispersion and Catalytic Activity toward Dry Methane Reforming Reaction / Piyapaka K., Tungkamani S., Phongaksorn M. // *King Mongkut's University of Technology North Bangkok International Journal of Applied Science and Technology* – 2016. – Т. 9 – № 4 – С.255–259.
5. Wang B. Catalytic Combustion of Lean Methane at Low Temperature Over Palladium on a CoO<sub>x</sub>–SiO<sub>2</sub> Composite Support / Wang B., Qin Z., Wang G., Wu Z., Fan W., Zhu H., Li S., Zhang Y., Li Z., Wang J. // *Catalysis Letters* – 2013. – Т. 143 – № 5 – С.411–417.
6. Feng L. A Temperature-Programmed-Reduction Study on Alkali-Promoted, Carbon-Supported Molybdenum Catalysts / Feng L., Li X., Dadyburjor D.B., Kugler E.L. // *Journal of Catalysis* – 2000. – Т. 190 – № 1 – С.1–13.
7. Hurst N.W. Temperature Programmed Reduction / Hurst N.W., Gentry S.J., Jones A., McNicol B.D. // *Catalysis Reviews* – 1982. – Т. 24 – № 2 – С.233–309.
8. Monti D.A.M. Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and

estimation of kinetic parameters / Monti D.A.M., Baiker A. // *Journal of Catalysis* – 1983. – T. 83 – № 2 – C.323–335.

9. Gentry S.J. Study of the promoting influence of transition metals on the reduction of cupric oxide by temperature programmed reduction / Gentry S.J., Hurst N.W., Jones A. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* – 1981. – T. 77 – № 3 – C.603.

10. Jacobs P.A. Redox behaviour of transition metal ions in zeolites. Part 5.— Method of quantitative determination of bidisperse distributions of metal particle sizes in zeolites / Jacobs P.A., Linart J.-P., Nijs H., Uytterhoeven J.B., Beyer H.K. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* – 1977. – T. 73 – C.1745–1754.

11. Cvetanović R.J. *Catalysis Reviews : Science and Engineering A Temperature Programmed Desorption Technique for Investigation of Practical Catalysts* / Cvetanović R.J., Amenomiya Y. // *Catalysis Reviews* – 1972. – T. 6:1 – № December 2006 – C.21–48.

12. Rakic V. The study of diffusion processes in the thermodesorption results / Rakic V., Dondur V., Mišljenovic D. // *Journal of Thermal Analysis* – 1992. – T. 38 – № 4 – C.879–885.

13. Chan J.H. The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses / Chan J.H., Balke S.T. // *Polymer Degradation and Stability* – 1997. – T. 57 – № 2 – C.135–149.

14. Carniti P. Thermogravimetric study of the kinetics of degradation of polypropylene with solid catalysts / Carniti P., Gervasini A. // *Thermochimica Acta* – 2001. – T. 379 – № 1–2 – C.51–58.

15. Tanaka H. Thermal analysis and kinetics of solid state reactions / Tanaka H. // *Thermochimica Acta* – 1995. – T. 267 – № C – C.29–44.

16. Eigenmann F. Gas adsorption studied by pulse thermal analysis / Eigenmann F., Maciejewski M., Baiker A. // *Thermochimica Acta* – 2000. – T. 359 – № 2 – C.131–141.

17. Tkachenko O.P. Reduction of copper in porous matrixes. Stepwise and autocatalytic reduction routes / Tkachenko O.P., Klementiev K. V., Berg M.W.E. Van Den, Koc N., Bandyopadhyay M., Birkner A., Wöll C., Gies H., Grünert W. // *Journal of Physical Chemistry B* – 2005. – Т. 109 – № 44 – С.20979–20988.

18. Tiernan M.J. New Approach to the Investigation of Mechanisms and Apparent Activation Energies for the Reduction of Metal Oxides Using Constant Reaction Rate Temperature-Programmed Reduction / Tiernan M.J., Barnes P.A., Parkes G.M.B. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2002. – Т. 103 – № 2 – С.338–345.

19. Manukyan K. V. Nickel Oxide Reduction by Hydrogen: Kinetics and Structural Transformations / Manukyan K. V., Avetisyan A.G., Shuck C.E., Chatilyan H.A., Rouvimov S., Kharatyan S.L., Mukasyan A.S. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2015. – Т. 119 – № 28 – С.16131–16138.

20. Auroux A. *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis* / A. Auroux / под ред. A. Auroux. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.– 561с.

21. Vyazovkin S. *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes* / S. Vyazovkin – Cham: Springer International Publishing, 2015.– 302с.

22. Vyazovkin S. A time to search: Finding the meaning of variable activation energy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Т. 18. – № 28. – 18643–18656с.

23. Vyazovkin S. *Modern Isoconversional Kinetics: From Misconceptions to Advances* Elsevier B.V., 2018. Вып. 2 – 131–172с.

24. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 1* // под ред. M.E. Brown. – Elsevier Science B.V., 1998.– 725с.

25. Lewis G.N. Zersetzung von Silberoxyd durch Autokatalyse / Lewis G.N. // *Zeitschrift für Physikalische Chemie* – 1905. – Т. 52 – № 1 – С.310–326.

26. Wendlandt W.W. *Thermal Analysis, 3rd Edition* / W. W. Wendlandt – Wiley-Interscience, 1986.– 832с.

27. Vyazovkin S. Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solids: In Search of Ways toward Consensus / Vyazovkin S., Wight C.A. // *The Journal of Physical Chemistry A* – 1997. – Т. 101 – № 44 – С.8279–8284.

28. Brown M.E. Computational aspects of kinetic analysis / Brown M.E., Maciejewski M., Vyazovkin S., Nomen R., Sempere J., Burnham A., Opfermann J., Strey R., Anderson H.L., Kemmler A., Keuleers R., Janssens J., Desseyn H.O., Li C.-R., Tang T.B., Roduit B., Malek J., Mitsuhashi T. // *Thermochimica Acta* – 2000. – T. 355 – № 1–2 – C.125–143.

29. Tanaka H. The theory and practice of thermoanalytical kinetics of solid-state reactions / Tanaka H. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* – 2005. – T. 80 – № 3 – C.795–797.

30. Vyazovkin S. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data / Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. // *Thermochimica Acta* – 2011. – T. 520 – № 1–2 – C.1–19.

31. Friedman H.L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data / Friedman H.L. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* – 1969. – T. 7 – № 1 – C.41–46.

32. Doyle C.D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data / Doyle C.D. // *Journal of Applied Polymer Science* – 1962. – T. 6 – № 24 – C.639–642.

33. Flynn J. General treatment of the thermogravimetry of polymers / Flynn J., Wall L. // *Journal of Research of the National Bureau of Standards* – 1966. – T. 70A – № 6 – C.487–523.

34. Kissinger H.E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis / Kissinger H.E. // *Analytical Chemistry* – 1957. – T. 29 – № 11 – C.1702–1706.

35. Akahira T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials / Akahira T., Sunose T.T. // *Research Report, Chiba Institute of Technology* – 1971. – T. 16 – C.22–31.

36. Kanervo J.M. Characterisation of Supported Chromium Oxide Catalysts by Kinetic Analysis of H<sub>2</sub>-TPR Data / Kanervo J.M., Krause A.O.I. // *Journal of Catalysis* – 2002. – T. 207 – № 1 – C.57–65.

37. Kanervo J.M. Characterisation of alumina-supported vanadium oxide

catalysts by kinetic analysis of H<sub>2</sub>-TPR data / Kanervo J.M., Harlin M.E., Krause A.O.I., Bañares M.A. // *Catalysis Today* – 2003. – T. 78 – № 1–4 SPEC. – C.171–180.

38. Kanervo J.M. Kinetic Analysis of Temperature-Programmed Reduction: Behavior of a CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst / Kanervo J.M., Krause A.O.I. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2001. – T. 105 – № 40 – C.9778–9784.

39. Heidebrecht P. An alternative method for parameter identification from temperature programmed reduction (TPR) data / Heidebrecht P., Galvita V., Sundmacher K. // *Chemical Engineering Science* – 2008. – T. 63 – № 19 – C.4776–4788.

40. Brown M.E. The significance of “compensation effects” appearing in data published in “computational aspects of kinetic analysis”: ICTAC project, 2000 / Brown M.E., Galwey A.K. // *Thermochimica Acta* – 2002. – T. 387 – № 2 – C.173–183.

41. Koga N. A review of the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by the thermoanalytical study of solid-state reactions: The kinetic compensation effect / Koga N. // *Thermochimica Acta* – 1994. – T. 244 – № C – C.1–20.

42. Zawadzki J. Concerning the temperature increment of the rate of reaction in reactions of the type A(solid) = B-solid + C-gas / Zawadzki J., Bretsznajder S. // *Zeitschrift für Elektrochemie* – 1935. – T. 41 – C.215–223.

43. Exner O. *Correlation Analysis of Chemical Data* / O. Exner – Springer US, 1988. – 275c.

44. Exner O. Determination of the Isokinetic Temperature / Exner O. // *Nature* – 1970. – T. 227 – № 5256 – C.366–367.

45. Criado J.M. The method of calculation of kinetic parameters as a possible cause of apparent compensation effects / Criado J.M., Gonzalez M. // *Thermochimica Acta* – 1981. – T. 46 – № 2 – C.201–207.

46. Fan J. *Nonlinear Time Series* / J. Fan, Q. Yao – New York, NY: Springer New York, 2003. – 551c.

47. Jozwiak W.K. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon

monoxide atmospheres / Jozwiak W.K., Kaczmarek E., Maniecki T.P., Ignaczak W., Maniukiewicz W. // *Applied Catalysis A: General* – 2007. – T. 326 – № 1 – C.17–27.

48. Piotrowski K. Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wüstite / Piotrowski K., Mondal K., Wiltowski T., Dydo P., Rizeg G. // *Chemical Engineering Journal* – 2007. – T. 131 – № 1–3 – C.73–82.

49. Gaviría J.P. Hematite to magnetite reduction monitored by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction / Gaviría J.P., Bohé A., Pasquevich A., Pasquevich D.M. // *Physica B: Condensed Matter* – 2007. – T. 389 – № 1 – C.198–201.

50. Jung S.-S. “In-Situ” Kinetic Study of Hydrogen Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the Production of Fe Nanopowder / Jung S.-S., Lee J.-S. // *Materials Transactions* – 2009. – T. 50 – № 9 – C.2270–2276.

51. Pineau A. Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub> / Pineau A., Kanari N., Gaballah I. // *Thermochimica Acta* – 2007. – T. 456 – № 2 – C.75–88.

52. Messi C. Kinetics of reduction of supported nanoparticles of iron oxide / Messi C., Carniti P., Gervasini A. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* – 2008. – T. 91 – № 1 – C.93–100.

53. Chakraborty A. Kinetics of the reduction of hematite to magnetite near its Curie transition / Chakraborty A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 1999. – T. 204 – № 1 – C.57–60.

54. Krylova A.Y. Peculiarities of the iron reduction mechanism in Fe-Al-K system / Krylova A.Y., Lyadov A.S., Krylova M. V., Chernavskii P.A., Sagitov S.A., Khadzhiev S.N. // *Russian Journal of Physical Chemistry A* – 2011. – T. 85 – № 1 – C.55–61.

55. Bahgat M. Reduction kinetics, magnetic behavior and morphological changes during reduction of magnetite single crystal / Bahgat M., Khedr M.H. // *Materials Science and Engineering: B* – 2007. – T. 138 – № 3 – C.251–258.

56. Piotrowski K. Simultaneous influence of gas mixture composition and process temperature on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>->FeO reduction kinetics: neural network modeling / Piotrowski K., Wiltowski T., Mondal K., Stonawski L., Szymaski T., Dasgupta D. // *Brazilian*

Journal of Chemical Engineering – 2005. – T. 22 – № 3 – C.419–432.

57. Hua J. Influence of calcination temperature on the structure and catalytic performance of Au/iron oxide catalysts for water–gas shift reaction / Hua J., Wei K., Zheng Q., Lin X. // Applied Catalysis A: General – 2004. – T. 259 – № 1 – C.121–130.

58. Provendier H. Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition / Provendier H., Petit C., Estournès C., Libs S., Kiennemann A. // Applied Catalysis A: General – 1999. – T. 180 – № 1–2 – C.163–173.

59. Bukur D.B. Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer–Tropsch catalyst / Bukur D.B., Koranne M., Lang X., Rao K.R.P.M., Huffman G.P. // Fuel and Energy Abstracts – 1995. – T. 36 – № 6 – C.415.

60. Munteanu G. Kinetic parameters obtained from TPR data for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and systems / Munteanu G., Ilieva L., Andreeva D. // Thermochimica Acta – 1997. – T. 291 – № 1–2 – C.171–177.

61. Jothimurugesan K. Development of Fe Fischer–Tropsch catalysts for slurry bubble column reactors / Jothimurugesan K., Goodwin J.G., Gangwal S.K., Spivey J.J. // Catalysis Today – 2000. – T. 58 – № 4 – C.335–344.

62. Zhang C.-H. Study on the iron–silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO<sub>2</sub> Fischer–Tropsch synthesis catalyst / Zhang C.-H., Wan H.-J., Yang Y., Xiang H.-W., Li Y.-W. // Catalysis Communications – 2006. – T. 7 – № 9 – C.733–738.

63. Mogorosi R.P. Strong-metal–support interaction by molecular design: Fe–silicate interactions in Fischer–Tropsch catalysts / Mogorosi R.P., Fischer N., Claeys M., Steen E. van // Journal of Catalysis – 2012. – T. 289 – C.140–150.

64. Yiu H.H.P. Synthesis of novel magnetic iron metal–silica (Fe–SBA-15) and magnetite–silica (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–SBA-15) nanocomposites with a high iron content using temperature-programed reduction / Yiu H.H.P., Keane M.A., Lethbridge Z.A.D., Lees M.R., Haj A.J. El, Dobson J. // Nanotechnology – 2008. – T. 19 – № 25 – C.255606.

65. Pham H.N. The synthesis of attrition resistant slurry phase iron Fischer–Tropsch catalysts / Pham H.N., Datye A.K. // Catalysis Today – 2000. – T. 58 – № 4 –



C.233–240.

66. Chanéac C. Magnetic iron oxide–silica nanocomposites. Synthesis and characterization / Chanéac C., Tronc E., Jolivet J.P. // *J. Mater. Chem.* – 1996. – Т. 6 – № 12 – С.1905–1911.

67. Wielers A.F.H. The reduction behavior of silica-supported and alumina-supported iron catalysts: A Mössbauer and infrared spectroscopic study / Wielers A.F.H., Kock A.J.H.M., Hop C.E.C.A., Geus J.W., Kraan A.M. van Der // *Journal of Catalysis* – 1989. – Т. 117 – № 1 – С.1–18.

68. Kapteijn F. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia / Kapteijn F., Singoredjo L., Andreini A., Moulijn J.A. // *Applied Catalysis B: Environmental* – 1994. – Т. 3 – № 2–3 – С.173–189.

69. Barner H.E. Kinetics of Hydrogen Reduction of Manganese Dioxide / Barner H.E., Mantell C.L. // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* – 1968. – Т. 7 – № 2 – С.285–294.

70. Yongnian Y. Redox behavior of trimanganese tetroxide catalysts / Yongnian Y., Ruili H., Lin C., Jiayu Z. // *Applied Catalysis A: General* – 1993. – Т. 101 – № 2 – С.233–252.

71. Ren Y. Solid-solid conversion of ordered crystalline mesoporous metal oxides under reducing atmosphere / Ren Y., Bruce P.G., Ma Z. // *Journal of Materials Chemistry* – 2011. – Т. 21 – № 25 – С.9312.

72. Arena F. Structure and redox properties of bulk and supported manganese oxide catalysts / Arena F., Torre T., Raimondo C., Parmaliana A. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2001. – Т. 3 – № 10 – С.1911–1917.

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

74. Papynov E.K. A complex approach to assessing porous structure of structured ceramics obtained by SPS technique / Papynov E.K., Portnyagin A.S., Modin E.B., Mayorov V.Y., Shichalin O.O., Golikov A.P., Pechnikov V.S., Gridasova E.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A. // *Materials Characterization* – 2018. – T. 145 – № July – C.294–302.

75. Portnyagin A. Morphological Features and Sorption Performance of Materials Based on Birnessite Exposed to Various Reductive Conditions / Portnyagin A., Egorin A., Golikov A., Tokar E., Mayorov V., Didenko N., Mashtalyar D., Sokol'nitskaya T., Avramenko V. // *Colloids and Interfaces* – 2018. – T. 2 – № 4 – C.70.

76. Portnyagin A.S. Structure and redox properties of birnessite-type manganese oxides as high-performance layered sorbents for Sr-90 removal / Portnyagin A.S., Egorin A.M., Golikov A.P., Tokar E.A., Mayorov V.Y., Didenko N.A., Mashtalyar D.V., Sokol'nitskaya T.A., Papynov E.K., Avramenko V.A. // *Thermochimica Acta* – 2019. – T. 675 – № February – C.92–99.

77. Barrett E.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. // *Journal of the American Chemical Society* – 1951. – T. 73 – № 1 – C.373–380.

78. Lippens B.C. Studies on pore systems in catalysts V. The t method / Lippens B.C., Boer J.H. de // *Journal of Catalysis* – 1965. – T. 4 – № 3 – C.319–323.

79. Giesche H. Mercury porosimetry: A general (practical) overview , 2006. – 9–19c.

80. Nelder J.A. A Simplex Method for Function Minimization / Nelder J.A., Mead R. // *The Computer Journal* – 2012. – T. 7 – № 4 – C.308–313.

81. Kesler S.E. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits / Kesler S.E., Gruber P.W., Medina P.A., Keoleian G.A., Everson M.P., Wallington T.J. // *Ore Geology Reviews* – 2012. – T. 48 – C.55–69.

82. Portnyagin A.S. An alternative approach to kinetic analysis of temperature-programmed reaction data / Portnyagin A.S., Golikov A.P., Drozd V.A., Avramenko

V.A. // RSC Advances – 2018. – Т. 8 – № 6 – С.3286–3295.

83. Hansen N. Completely Derandomized Self-Adaptation in Evolution Strategies / Hansen N., Ostermeier A. // Evolutionary Computation – 2001. – Т. 9 – № 2 – С.159–195.

84. Tikhonov A.N. Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems / A. N. Tikhonov, A. V. Goncharsky, V. V. Stepanov, A. G. Yagola – Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. – 1320c.

85. Michèle P. From the drawbacks of the Arrhenius- $f(\alpha)$  rate equation towards a more general formalism and new models for the kinetic analysis of solid–gas reactions / Michèle P., Loïc F., Michel S. // Thermochemica Acta – 2011. – Т. 525 – № 1–2 – С.93–102.

86. TOKITA M. Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology / TOKITA M. // Journal of the Society of Powder Technology, Japan – 1993. – Т. 30 – № 11 – С.790–804.

87. Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications / под ред. S. Somiya. Elsevier Inc., 2013. Вып. 2 – 1149–1178с.

88. Orrù R. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / Orrù R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. // Materials Science and Engineering: R: Reports – 2009. – Т. 63 – № 4–6 – С.127–287.

89. Guillon O. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments / Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J., Herrmann M. // Advanced Engineering Materials – 2014. – Т. 16 – № 7 – С.830–849.

90. Mamedov V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method / Mamedov V. // Powder Metallurgy – 2002. – Т. 45 – № 4 – С.322–328.

91. Mehrer H. Diffusion in Solids: Fundamental, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes / Mehrer H. – New York: Springer, 2007. – 644c.

92. Bernardi J. Influence of microstructure on magnetic properties of nanocomposite RE<sub>5.5</sub>(Fe,Cr,M)<sub>76.5</sub>B<sub>18</sub> (RE=Nd, Tb; Cr $\geq$ 3 at %; M=Co,Si) magnetic

materials / Bernardi J., Soto G.F., Fidler J., David S., Givord D. // *Journal of Applied Physics* – 1999. – T. 85 – № 8 – C.5905–5907.

93. Randrianantoandro N. The influence of microstructure on magnetic properties of nanocrystalline Fe-Pt-Nb-B permanent magnet ribbons / Randrianantoandro N., Crisan A.D., Crisan O., Marcin J., Kovac J., Hanko J., Grenche J.M., Svec P., Chrobak A., Skorvanek I. // *Journal of Applied Physics* – 2010. – T. 108 – № 9.

94. Usov N.A. Influence of surface anisotropy on domain wall dynamics in magnetic nanotube / Usov N.A., Serebryakova O.N. // *Applied Surface Science* – 2017. – T. 421 – C.155–158.

95. Yi F. Magnetic properties of hard (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)–soft (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) composite ceramics / Yi F. // *Ceramics International* – 2014. – T. 40 – № 6 – C.7837–7840.

96. Fei C. Synthesis and magnetic properties of hard magnetic (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)–soft magnetic (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nano-composite ceramics by SPS technology / Fei C., Zhang Y., Yang Z., Liu Y., Xiong R., Shi J., Ruan X. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2011. – T. 323 – № 13 – C.1811–1816.

97. Papynov E.K. Fabrication of magnetic ceramic materials based on nanostructured hematite powder by spark plasma sintering / Papynov E.K., Tkachenko I.A., Portnyagin A.S., Modin E.B., Avramenko V.A. // *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences* – 2016. – T. 11 – № 9 – C.5864–5870.

98. Saravanan P. Structural and magnetic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructured compacts processed by spark plasma sintering / Saravanan P., Hsu J.-H., Sivaprahasam D., Kamat S.V. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2013. – T. 346 – C.175–177.

99. Thommes M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. // *Pure and Applied Chemistry* – 2015. – T. 87 – № 9–10 – C.1051–1069.

100. Neimark A. V. *Surface Area and Porosity* / под ред. J.W. G. Ertl, H. Koezinger, F. Schueth. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,

2008.

101. Taillon J.A. Improving microstructural quantification in FIB/SEM nanotomography / Taillon J.A., Pellegrinelli C., Huang Y.L., Wachsman E.D., Salamanca-Riba L.G. // *Ultramicroscopy* – 2018. – T. 184 – C.24–38.

102. Pineau A. Kinetics of reduction of iron oxides by H<sub>2</sub> / Pineau A., Kanari N., Gaballah I. // *Thermochimica Acta* – 2006. – T. 447 – № 1 – C.89–100.

103. Papynov E.K. Application of carbonaceous template for porous structure control of ceramic composites based on synthetic wollastonite obtained via Spark Plasma Sintering / Papynov E.K., Mayorov V.Y., Portnyagin A.S., Shichalin O.O., Kobyljakovt S.P., Kaidalova T.A., Nepomnyashiy A.V., Sokol'nitskaya T.A., Zub Y.L., Avramenko V.A. // *Ceramics International* – 2015. – T. 41 – № 1 – C.1171–1176.

104. Papynov E.K. Spark Plasma Sintering as a high-tech approach in a new generation of synthesis of nanostructured functional ceramics / Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Y., Modin E.B., Portnyagin A.S., Tkachenko I.A., Belov A.A., Gridasova E.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A. // *Nanotechnologies in Russia* – 2017. – T. 12 – № 1–2.

105. Roll K. *Iron Powder Metallurgy* / K. Roll, P. Johnson – Springer US, 1968. – 379c.

106. Frías D. Synthesis and characterization of cryptomelane- and birnessite-type oxides: Precursor effect / Frías D., Nouisir S., Barrio I., Montes M., López T., Centeno M.A., Odriozola J.A. // *Materials Characterization* – 2007. – T. 58 – № 8–9 SPEC. ISS. – C.776–781.

107. Lv G. Synthesis of birnessite with adjustable electron spin magnetic moments for the degradation of tetracycline under microwave induction / Lv G., Xing X., Liao L., An P., Yin H., Mei L., Li Z. // *Chemical Engineering Journal* – 2017. – T. 326 – C.329–338.

108. Li L. Product identification and the mechanisms involved in the transformation of cefazolin by birnessite ( $\Delta$ -MnO<sub>2</sub>) / Li L., Wei D., Wei G., Du Y. // *Chemical Engineering Journal* – 2017. – T. 320 – C.116–123.

109. Hou J. Morphology-dependent enhancement of arsenite oxidation to arsenate on birnessite-type manganese oxide / Hou J., Xiang Y., Zheng D., Li Y., Xue S., Wu C., Hartley W., Tan W. // *Chemical Engineering Journal* – 2017. – T. 327 – C.235–243.

110. Yang X. High-performance  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption of birnessite using electrochemically controlled redox reactions / Yang X., Liu L., Tan W., Qiu G., Liu F. // *Journal of Hazardous Materials* – 2018. – T. 354 – C.107–115.

111. Radhamani A.V. Zn doped  $\delta\text{-MnO}_2$  nano flakes: An efficient electrode material for aqueous and solid state asymmetric supercapacitors / Radhamani A.V., Krishna Surendra M., Rao M.S.R. // *Applied Surface Science* – 2018. – T. 450 – C.209–218.

112. Hyoung J. Investigation of electrochemical calcium-ion energy storage mechanism in potassium birnessite / Hyoung J., Heo J.W., Hong S.-T. // *Journal of Power Sources* – 2018. – T. 390 – C.127–133.

113. Ghaly M. Evaluation of synthetic Birnessite utilization as a sorbent for cobalt and strontium removal from aqueous solution / Ghaly M., El-Dars F.M.S.E., Hegazy M.M., Abdel Rahman R.O. // *Chemical Engineering Journal* – 2016. – T. 284 – C.1373–1385.

114. Manning B.A. Arsenic(III) oxidation and arsenic(V) adsorption reactions on synthetic birnessite / Manning B.A., Fendorf S.E., Bostick B., Suarez D.L. // *Environmental Science and Technology* – 2002. – T. 36 – № 5 – C.976–981.

115. Liu L. Enhancement of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  removal performance using a deionization pseudocapacitor with nanostructured birnessite and its carbon nanotube composite electrodes / Liu L., Qiu G., Suib S.L., Liu F., Zheng L., Tan W., Qin L. // *Chemical Engineering Journal* – 2017. – T. 328 – C.464–473.

116. Egorin A. Investigation of Sr uptake by birnessite-type sorbents from seawater / Egorin A., Sokolnitskaya T., Azarova Y., Portnyagin A., Balanov M., Misko D., Shelestyuk E., Kalashnikova A., Tokar E., Tananaev I., Avramenko V. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* – 2018. – T. 317 – № 1 – C.243–251.

117. Feng Q. Manganese oxide porous crystals / Feng Q., Kanoh H., Ooi K. //

Journal of Materials Chemistry – 1999. – T. 9 – № 2 – C.319–333.

118. Gray M.J. Adsorption from aqueous solution by  $\delta$ -manganese dioxide II. Adsorption of some heavy metal cations / Gray M.J., Malati M.A. // Journal of Chemical Technology and Biotechnology – 2007. – T. 29 – № 3 – C.135–144.

119. Al-Attar L. Ion exchange in birnessite / Al-Attar L., Dyer A. // Land Contamination & Reclamation – 2007. – T. 15 – № 4 – C.427–436.

120. Dyer A. Sorption characteristics of radionuclides on synthetic birnessite-type layered manganese oxides / Dyer A., Pillinger M., Harjula R., Amin S. // Journal of Materials Chemistry – 2000. – T. 10 – № 8 – C.1867–1874.

121. Prieto O. Structural evolution upon heating of sol-gel prepared birnessites / Prieto O., Arco M. Del, Rives V. // Thermochemica Acta – 2003. – T. 401 – № 2 – C.95–109.

122. Cai J. Preparative parameters and framework dopant effects in the synthesis of layer-structure birnessite by air oxidation / Cai J., Liu J., Suib S.L. // Chemistry of Materials – 2002. – T. 14 – № 5 – C.2071–2077.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Диссертационное исследование проведено под руководством кандидата химических наук, Папынова Евгения Константиновича, который оказывал помощь в постановке эксперимента, планировании исследования, оформлении диссертационной работы и формулировании выводов.

Выражаю искреннюю благодарность член-корреспонденту РАН, доктору химических наук, Авраменко Валентину Александровичу, который являлся научным руководителем на протяжении большей части аспирантуры, определил цель и задачи исследования. Также выражаю глубокую признательность кандидату химических наук, Голикову Алексею Петровичу, который наравне с Е.К. Папыновым и В.А. Авраменко принимал участие в руководстве диссертационным исследованием, определял вектор его развития, преобладающая часть теоретической базы работы была сформирована при его непосредственном участии. Отдельную благодарность выражаю член-корреспонденту РАН, доктору химических наук, Братской Светлане Юрьевне, за создание условий для проведения исследований, ценные советы при обсуждении результатов.

Часть экспериментов, задействованных в диссертации, была выполнена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН:

- консолидация керамики методом ИПС проведена О.О. Шичалиным;
- синтез бирнесситов и исследование их сорбционных свойств осуществлено Егориным А.М. и Токарем Э.А.;
- термогравиметрический анализ бирнесситов выполнены к.х.н. Д.В. Машталяром и Н.А. Диденко.

Отдельно благодарю сотрудников ЦКП «Структурные исследования» за результаты дифракционных исследований.

Благодарю всех коллег, кто оказывал содействие при проведении экспериментов и обсуждении результатов.