

*На правах рукописи*

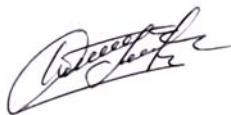
**РАСУЛОВ УКТАМЖОН ЗОИРОВИЧ**

**РОЛЬ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА В  
ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ  
НИКЕЛЬ- И МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ**

02.00.01 – Неорганическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



Душанбе – 2010

Работа выполнена в лаборатории «Неорганические материалы» Института химии им. В.И.Никитина и в Институте водных проблем, гидроэнергетики и экологии Академии наук Республики Таджикистан.

Научные руководители: доктор технических наук, доцент  
**Шерматов Нурмахмад**  
кандидат технических наук, доцент  
**Идиев Махмадрезбон Тешаевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Пулатов Махмуджон Саиджанович**  
кандидат химических наук  
**Хакимова Нодира Умаровна**

Ведущая организация: Таджикский технический университет им. ак. М.Осими, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится « 14 » июля 2010 г. в 14 - 00 часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул.Айни, 299/2, E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « 4 » июня 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



**Касымова Г.Ф.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последнее время бурно развивается одно из наиболее эффективных технических направлений химии – плазмохимия, связанное с использованием газового разряда при проведении химических процессов.

Плазменная технология не только интенсифицирует имеющиеся процессы, повышает производительность труда и снижает себестоимость получаемых продуктов, но также дает возможность получать новые вещества и соединения. Позволяет при необходимости изменять их физические свойства.

Исследования кинетики реакций в низкотемпературной плазме и взаимодействие плазмы с твердым телом являются основой дальнейшего расширения сферы использования низкотемпературной плазмы.

Плазмохимический способ производства веществ по сравнению с химическим имеет ряд преимуществ. В частности, продукт, извлекаемый из плазмы, является более чистыми, требуется меньше производственной площади, число стадий реакций сокращается, а также образуется меньшее количество отходов. Немаловажное преимущество плазменной технологии проявляется в экологии, т.к. при плазмохимических методах производства значительно меньше загрязняется окружающая среда.

Плазма нашла широкое применение при создании новых технологических процессов в химии, металлургии, обработке материалов и др. Например, при получении оксида кремния (II), некоторых шпинелей, нитридов, карбидов, фторидов и гидридов различных элементов, прежде всего тугоплавких, алкил- и арилсиланов из кремния и углеводородных газов, металлических соединений и большого количества других неорганических и органических продуктов.

**Цель работы** заключается в получении и исследовании наноструктурных частиц в атмосфере водорода, разработке плазмохимических способов получения поликомпонентных катализаторов, исследовании механизма взаимодействия атомов водорода с хлоридами и оксидами металлов, приводящих к образованию гидридных соединений.

Для реализации поставленной цели необходимо решение следующих **задач**:

- формирование наноструктурных частиц кобальта в атмосфере водорода;
- разработка способов консервации наноструктурных частиц кобальта;
- получение и исследование поликомпонентного катализатора на основе медьалюминиевой шпинели, оксидов меди и алюминия;
- формирование никельсодержащих цеолитов с помощью плазмохимического метода.

### **Научная новизна работы.**

- При низкотемпературной плазме сформирована наноструктурная частица кобальта в атмосфере водорода и разработан способ его консервации.

- При восстановлении цеолита, пропитанного раствором хлорида никеля атомарным водородом образуются никельцеолитные катализаторы.

- Разработан плазмохимический метод формирования катализатора на основе медьалюминиевой шпинели и оксида меди – оксида алюминия путем непрерывной бомбардировки атомарным водородом гидроксида алюминия, пропитанного раствором хлорида меди.

**Практическая значимость работы.** Разработан плазмохимический способ образования катализатора на основе медьалюминиевой шпинели и оксидов меди и алюминия путем бомбардировки атомами водорода гидроксида алюминия, пропитанного раствором хлорида меди.

Установлено образование никельцеолитных катализаторов при взаимодействии атомарного водорода с цеолитом, пропитанным раствором хлорида никеля.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследований по формированию наноструктурных частиц кобальта в атмосфере водорода;
- результаты исследований по консервации наноструктурных частиц кобальта;
- результаты исследований по получению никельцеолитных катализаторов;

- результаты исследований по формированию медьалюминиевой шпинели в процессе образования катализаторов на основе оксида меди – оксида алюминия.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на научной конференции молодых ученых, посвященной 50-летию АН РТ (Душанбе, 2001 г.); научной конференции, посвященной 1000-летию Н.Хусрава (Курган-Тюбе, 2003 г.); научно-практической конференции «Год пресной воды» (Курган-Тюбе, 2004 г.); первой республиканской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин» (Чкаловск, 2007 г.).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 4 статьи и 2 тезиса доклада.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, включающего 132 публикации, изложена на 106 страницах компьютерного набора, содержит 3 таблицы и 23 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, изложены цель, задачи, научная новизна, практическая ценность диссертации и ее структура.

В первой главе показана роль металлических добавок палладия и платины в осуществлении и ускорении химических процессов. Указаны основные механизмы твердофазных химических реакций и существенный вклад газовой фазы в этих процессах.

Во второй главе рассматривается получение и исследование наноструктурных частиц в атмосфере водорода. Показано формирование наноструктурных частиц в атмосфере водорода, а также способы их консервации.

В третьей главе исследовано взаимодействие атомов водорода в низкотемпературной плазме с оксидами и хлоридами алюминия с целью получения тонких пленок. Исследованы каталитические свойства палладия при получении стехиометрического гидрида алюминия.

Четвертая глава посвящена плазмохимическому способу получения никельцеолитных катализаторов, а также формированию медьалюминиевой шпинели в процессе образования катализаторов на основе оксидов меди и алюминия.

Установлено, что с увеличением гранулометрического состава уменьшается удельная поверхность носителя и содержание никеля в катализаторе. Возрастание активности катализатора возможно после предварительной механической активации носителя.

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В данной главе приведен обзор современных достижений науки в сфере получения и улучшения качества промышленных катализаторов, способы приготовления поликомпонентных катализаторов на основе оксидов металлов и катализаторов на носителях.

Среди переходных металлов семейства железа кобальт занимает заметное место и это связано с тем, что он может существовать в различных кристаллических модификациях. Представляет интерес установление тех или иных модификаций в тонкопленочном состоянии.

Особенностью сорбции водорода на палладиевых катализаторах является большее количество поверхностно-адсорбированного водорода по сравнению с растворенным, и его соотношение с адсорбированным водородом зависит от содержания палладия. Присутствие в небольших количествах палладия и платины в реакциях восстановления ускоряет этот процесс, сокращает период индукции, снижает температуру начала восстановления.

Твердофазные реакции являются основой для получения неорганических материалов с уникальной комбинацией свойств. Однако пока не выработан единый механизм и кинетика твердофазных реакций. В практических же условиях почти все реакции в твердых смесях протекают при решающем участии жидкой или газовой фаз.

Гидрид алюминия кристаллизуется в четырех модификациях, отличающихся друг от друга по физико-химическим свойствам. При разогреве гидрида алюминия происходит постепенное его разложение. Образовавшиеся в результате распада гидрида алюминия атомы водорода участвуют в обменных реакциях.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЧАСТИЦ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

Полимерные и органические соединения являются перспективным материалом для стабилизации дисперсных металлических систем.

Для получения наночастиц кобальта нами использована вакуумная установка. Основной частью установки является сферический реактор, охлаждаемый жидким азотом.

В первых же экспериментах по испарению металлов был обнаружен существенный вклад диссоциации водорода в процесс испарения, что было использовано нами для проведения испарения металлов с заданной скоростью. В наших исследованиях энергия к испаряемой навеске может передаваться от вольфрамовой спирали нагревателя за счет теплопроводности водорода и излучения. Однако оказалось, что в вакууме  $10^{-4}$  торр мы не смогли испарить металлы, несмотря на разогрев спирали до 2500 К. Это однозначно показало, что при нашей геометрии расположения навески относительно спирали нагревателя, излучением передать энергию, достаточную для испарения металла, трудно. При заполнении реактора водородом даже при более низких температурах наблюдалось интенсивное испарение металла.

С использованием метода Монте-Карло исследовались процессы объединения испаренных атомов в кластеры и проведено моделирование траектории их движения.

Для этого были использованы образцы полученные при температуре испарителя 1800 К, давлениях 0,1-0,2, 1,3-2,0 Па и радиусе реактора 10 см.

Из результатов, полученных при реализации данной модели, следует, что при низком давлении ( $p < 0,133$  Па) взаимные столкновения частиц происходят чрезвычайно редко, и состав конденсирующейся фазы не отличается от моноатомного (рис.1а).

Влияние взаимных столкновений начинает проявляться при давлениях 0,2 Па. В этом случае концентрация многоатомных частиц в общем потоке составляет 16%. При давлении  $\sim 2,0$  Па не более 15% осаждающихся на подложку частиц представляют собой отдельные атомы. В основном это конгломераты, состоящие из 6-13 атомов. С увеличением скорости испарения в составе потока вообще

отсутствуют одиночные атомы, а содержатся главным образом 14-20 атомные кластеры (рис.1б).

**Конденсация частиц кобальта на органической матрице (бензоле).** Атомы металла при столкновении с матрицей моментально теряют свою кинетическую энергию и оседают на определенную глубину слоя матрицы. Тепловая энергия поступающего атома приводит к локальному перегреву матрицы, что способствует его диффузии в глубь матрицы.

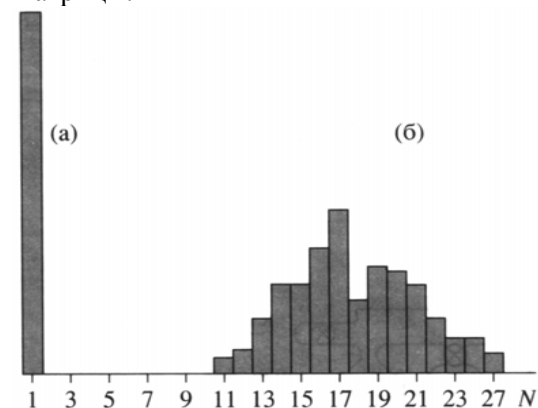


Рис.1. Распределение по числу атомов, входящих в состав частицы кобальта при  $p < 0,133$  Па (а) и  $p \geq 2,0$  Па (б).

Было исследовано влияние скорости испарения и количественного соотношения молекул матрицы к испаренным атомам на степень их изоляции. Для этого испарение кобальта (масса образца  $3 \cdot 10^{-2}$  г) проводили на поверхности матрицы, формирующейся при замораживании 5,0; 20,0 и 60,0 г бензола.

Степень изоляции испаренных атомов металла контролировали с помощью электронного микроскопа JEM-1100 CX.

Испарение кобальта при различных температурах испарителя, но при фиксированном значении толщины матрицы показало, что высокая температура накала из-за наличия теплового потока и излучения приводит к частичному плавлению матрицы. Это в свою очередь стимулирует процесс коагуляции поступающих атомов металла.

### ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА С ХЛОРИДАМИ И ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Нами проводились исследования гетерогенной химической реакции атомов водорода с механической смесью хлорида кальция и глинозема. Не было обнаружено существенных изменений физико-химических свойства глинозема даже после бомбардировки его атомами водорода в течение 300 мин.

Механическая смесь хлорида кальция с глиноземом при соотношении 1:4 в количестве  $2 \cdot 10^{-3}$  кг наносилась на подложку. После многочасового обезгаживания и промывки водородом системы устанавливалось проточное давление 56,5 Па. Молекулярный водород, проходя через электрический разряд, диссоциирует на атомы, и поток атомизированного водорода направляется на подложку с исходной смесью. Для предотвращения образования металлического слоя в процессе бомбардировки смесь периодически перемешивали.

При исследовании гетерогенной химической реакции атомов водорода с механической смесью хлорида кальция и глинозема предполагалось, что при бомбардировке механической смеси водородом формируется гидрид кальция, и восстановление глинозема осуществляется при активном участии атомов водорода, образующихся в процессе расхода гидридной фазы кальция.

Представляет большой интерес исследование путей последовательных превращений исходных компонентов механической смеси в процессе бомбардировки ее атомами водорода.

Образование промежуточных продуктов реакции достигается кратковременным взаимодействием водорода с механической смесью.

Каждый раз после непродолжительной (~60 мин) бомбардировки исходной смеси водородом проводились ИК-спектроскопические и рентгенофазовые исследования продуктов реакции. На ИК-спектре механической смеси после ее бомбардировки водородом в течение 180 мин наблюдались полосы поглощения при 346, 368 и 607  $\text{см}^{-1}$ , частота валентных колебаний гидрида кальция была смещена в область длинноволновой частоты спектра и проявляется при 1283  $\text{см}^{-1}$  (рис.2).

Полосы поглощения при 346 и 607  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным и деформационным частотам колебания Al-Cl в молекуле  $\text{AlCl}_3$  соответственно. Смещение частоты валентного колебания гидрида кальция, а также появление полосы поглощения при 368  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует об образовании гидридохлорида кальция.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции проводился на дифрактометре «ДРОН-1,5» в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. На рис.3 представлена штрихрентгенограмма продуктов реакции бомбардировки исходной смеси водородом в течение 180 мин.

Как видно из рис.3, штрихрентгенограмма представляет собой множество плотно расположенных рефлексов отражений, и с целью упрощения, в табл.1 обобщены результаты индирования рефлексов отражений, относящихся к гидридохлориду кальция.

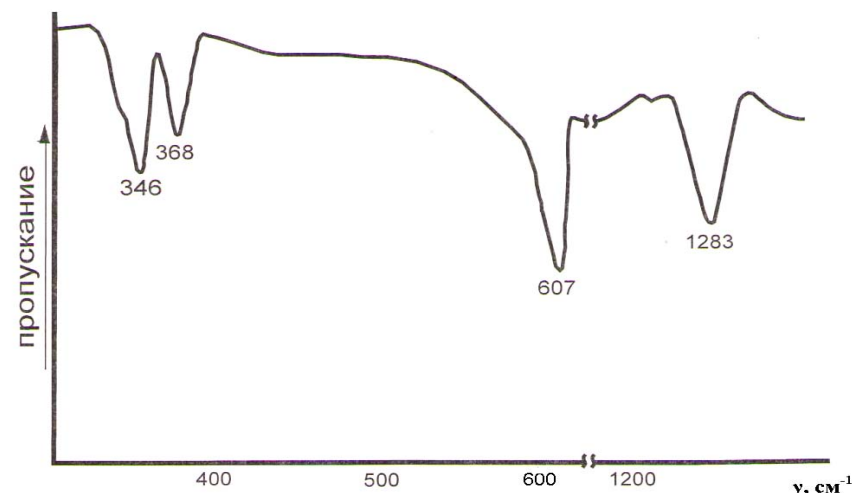


Рис.2. ИК-спектры продуктов бомбардировки механической смеси  $\text{CaCl}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  атомами водорода в течение 180 мин.

**Таблица 1.**  
**Результаты индирования рефлексов отражений, относящихся к гидридохлориду кальция**

$\theta$	$d, \text{Å}$	$I_{\text{отн}}, \%$	hkl
6,47	6,846	15	001
13,02	3,422	70	002

13,32	3,348	100	101
16,49	2,715	30	110
17,54	2,558	20	102
19,75	2,281	10	003
21,22	2,130	30	112
23,12	1,963	15	103
27,58	1,666	35	121

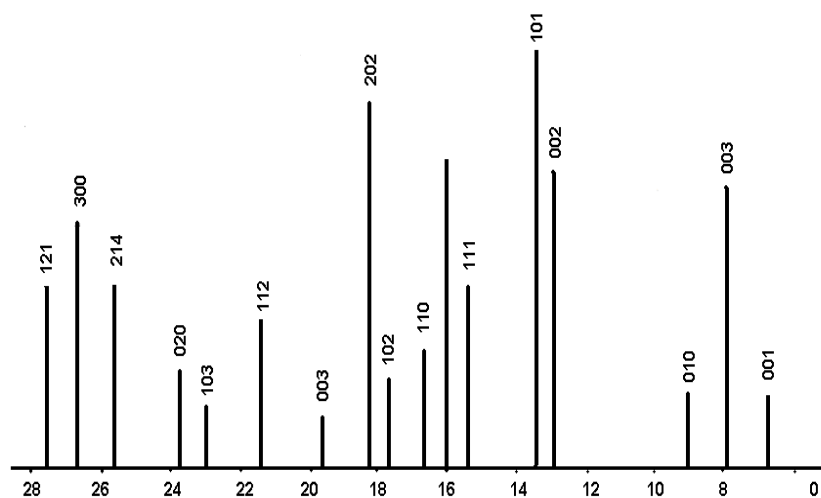


Рис.3. Штрихрентгенограмма  $\text{CaCl}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  после обработки водородом в течение 180 мин.

Набор представленных в табл.1 рефлексов отражений индицируется в тетрагональной решетке с параметрами решетки, равными:  $a=3,80\pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $c=6,82\pm 0,05 \text{ \AA}$ .

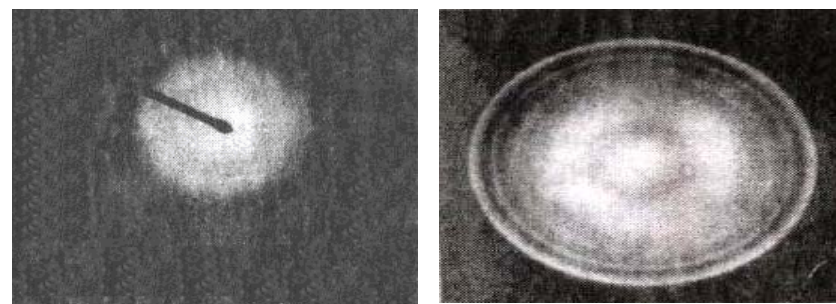
С развитием электронной промышленности и массовым внедрением электронно-вычислительных машин во всех сферах жизни наблюдается все возрастающая потребность в тонких пленках алюминия. Пленки алюминия применяются для нанесения контактов в интегральных схемах. Ныне одним из традиционных методов

получения пленок алюминия является вакуумное испарение. Однако данный метод характеризуется рядом недостатков, таких как неуправляемый рост пленок на подложке и значительная величина теплового потока, вносимого в подложку в процессе напыления.

Исследование проводилось на плазмохимической установке. Хлорид алюминия марки «ч.д.а» в количестве  $2 \cdot 10^{-3}$  кг набирался на технологической подложке. После обезгаживания реактора до остаточного давления 0,133 Па и многократной промывки водородом в системе устанавливалось проточное давление водорода. Атомизация водорода производилась путем пропускания молекулярного водорода через разряд, генерируемый между электродами, один из которых был присоединен к фидеру высокочастотного генератора.

В процессе бомбардировки хлорида алюминия водородом наблюдалось осаждение тонких пленок на стенках водоохлаждаемого реактора. Для установления фазового состава и структуры пленок к стенке реактора крепились медные сеточки с напыленной углеродной пленкой. По завершении эксперимента и разгерметизации реактора сеточки переносились на электронный микроскоп «JEM-1100СХ»

На рис.4 представлены микродифракции пленок, осажденных при бомбардировке хлорида алюминия атомами водорода на подложке, охлаждаемой водой и нагретой до 320 К. Как видно из рис.4(а), пленки, осажденные на холодной подложке, являются аморфными и в случае нагретой подложки имеют кубическую структуру рис.4(б).



а)

б)

Рис.4. Дифракционная картина пленок алюминия сформировавшихся на холодной (а) и нагретой до 320 К (б) подложке.

Аморфная структура пленок алюминия, прежде всего, связана с заторможенностью миграционной подвижности поступающих частиц на холодную подложку. Падающие частицы при соприкосновении с низкотемпературной подложкой моментально теряют кинетическую энергию, и будут стабилизироваться на неоднородностях подложки в виде агломератов небольших размеров. Тем самым создается условие, предотвращающее процесс роста зародышей кристаллизации.

Низкие температуры обеспечивают стабильность аморфного состояния, поскольку переход в кристаллическое состояние, которому отвечает более глубокий энергетический минимум, носит активационный характер и скорость движения фронта кристаллизации при низких температурах должна быть экспоненциально мала.

Существование энергетического минимума для аморфного состояния не только определяет устойчивость этого состояния, но и способствует возникновению аморфной структуры при низкотемпературной конденсации. Образование аморфного состояния не следует связывать исключительно с неблагоприятными кинетическими условиями конденсации. Однако образование аморфного конденсата при низких температурах связано с тем, что в результате достижения высоких пересыщений адсорбированных атомов на поверхности конденсата размер критического зародыша оказывается меньше атомного, и поэтому возникающую структуру определяет не процесс зародышеобразования, а высокая скорость роста. Максимальной скоростью роста обладает фаза с наибольшим числом путей образования, т.е. фаза с высокой энергией, каковой и является аморфная фаза.

В случае осаждения пленок на нагретой подложке, частицы мигрируют по подложке и при соприкосновении друг с другом коалесцируют с образованием центра зародышей кристаллизации. Далее за счет поступающих частиц зародыш увеличивается по размеру и тем самым формируется кристаллическая решетка металла.

Еще одним параметром, оказывающим существенное влияние на протекание химических процессов в потоке плазмы, является давление водорода. Для определения роли фактора давления на формирование микроструктуры пленок восстановление хлорида алюминия проводилось при значениях давления водорода в реакторе 120, 180 и 250 Па. При этом не было обнаружено влияния давления водорода на микроструктуру пленок. С возрастанием давления в

реакторе из-за уменьшения коэффициента диффузии число атомов водорода, достигающих поверхности хлорида алюминия, резко сокращается. Это, в свою очередь, отражается на уменьшении скорости нарастания толщины пленок. Учитывая возможности формирования гидрида алюминия при бомбардировке хлорида алюминия атомами водорода проводились исследования по получению стехиометрического гидрида алюминия в присутствии катализаторов.

Для исследования каталитических свойств палладия при получении стехиометрического гидрида алюминия, хлорид алюминия марки «ос.ч.», механически смешивали в боксе, продуваемом сухим азотом, с палладиевой чернью. После этого смесь в количестве 5 г заправляли на кварцевой подложке и подвергали бомбардировке потоком частично атомизированного водорода. Исследование проводили на высокочастотной (ВЧ) плазмохимической установке.

Для определения степени превращения продукт реакции растворяли в диэтиловом эфире (200 мл). При этом нерастворимая часть порошка палладиевой черни осаждалась на дне колбы. Полученный раствор анализировали для определения содержания алюминия - трилонометрическим методом, водорода в виде гидрида – йодометрическим методом по Фелкину, хлора – обратным титрованием по Фольгардту. Кристаллизацию гидрида алюминия проводили в среде эфир-толуол по стандартной методике.

На рис.5 представлены результаты спектроскопических исследований продукта бомбардировки механической смеси хлорида алюминия и палладиевой черни (2%) атомами водорода в течение 200 мин при давлении водорода в системе 6 Па. Как видно из рис.5, наряду с полосами поглощения (п.п.) с максимумами при  $1775$  и  $1620\text{ см}^{-1}$ , характерными для мостиковых колебаний связи  $Al-H$  в гексагональной модификации гидрида алюминия, наблюдаются п.п. при  $1375$  и  $1210\text{ см}^{-1}$  и полосы от деформационных колебаний с максимумами при  $960$ ,  $748$  и  $745\text{ см}^{-1}$ .

ИК- спектры ромбической модификации гидрида алюминия отличаются от гексагональной присутствием интенсивных полос при  $1376$  и  $1208\text{ см}^{-1}$  и полосы от мостиковых колебаний с максимумом при  $1620\text{ см}^{-1}$ . При этом переход ромбической модификации в гексагональную фиксируется на термограмме экзотермическим эффектом при температуре  $110-120^{\circ}\text{C}$ .

Из данных термического анализа продукта бомбардировки механической смеси  $AlCl_3$  и Pd-черни атомами водорода (рис.6) видно, что при температуре  $110^\circ C$  на дериватограмме наблюдается экзоэффект. Наблюдаемые результаты дают основание утверждать, что при плазмохимической обработке атомами водорода хлорида алюминия в присутствии палладиевого катализатора формируется ромбическая модификация гидроксида алюминия. Полученный вывод также подтверждают рентгенофазовые исследования, проведенные на дифрактометре «ДРОН-1.5» в  $CuK\alpha$ -излучении в инертной атмосфере.

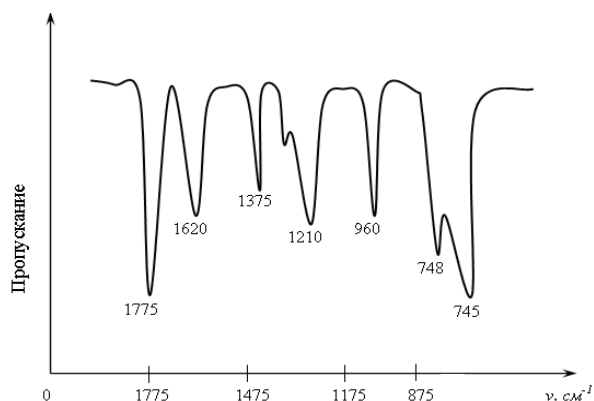


Рис.5. ИК-спектры поглощения гидроксида алюминия.

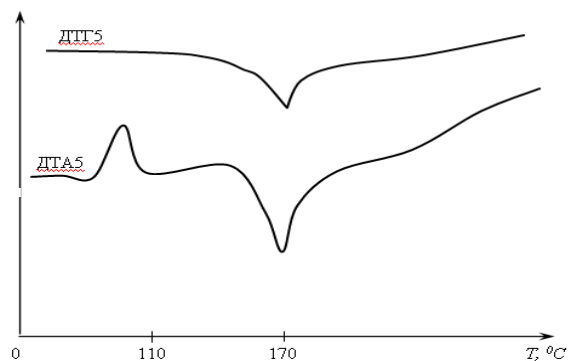


Рис.6. Дериватограмма гидроксида алюминия.

#### ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Для формирования поликомпонентных катализаторов нами была использована высокочастотная емкостная плазмохимическая установка с внешними электродами.

Настоящий раздел посвящен разработке плазмохимического метода формирования катализатора на основе  $CuAl_2O_4$  и  $CuO-Al_2O_3$  путем непрерывной бомбардировки  $Al(OH)_3$ , пропитанного раствором  $CuCl_2$ , атомами водорода. Генерация атомов водорода производилась на высокочастотной (ВЧ) плазмохимической установке.

Для получения  $Al(OH)_3$ , как носителя для формирования катализатора, использовался раствор гидроксида натрия – отходы травления алюминия особой степени чистоты. Раствор в количестве 3000 мл набирался в емкость и через него пропусклся углекислый газ. После образования гелеобразной массы по всему объему прекращалась подача  $CO_2$  и раствор фильтровался через воронку. При сушке осадка при комнатной температуре получается белый кристаллический порошок.

Измерение удельной поверхности порошков  $Al(OH)_3$  проводилось на вакуумной установке при адсорбции очищенного азота.

Скорость адсорбции азота регистрировалось с помощью электронных весов, вакуумносоединенных с реактором. Носитель в количестве 50 г загружали в емкость с насыщенным раствором хлорида меди и выдерживали в течение 4 часов. После предварительной сушки носитель, пропитанный раствором хлорида меди и обработанный абсолютным этиловым спиртом, переносили на технологическую подложку ВЧ-установки, где он подвергался бомбардировке атомами водорода.

На рис.7(а) представлена штрихрентгенограмма исходных компонентов и продуктов реакции атомов водорода с носителем, пропитанным раствором хлорида меди (рис.7б). Из рис.7(б) видно, что после бомбардировки носителя атомами водорода в течение 35 мин, происходит ослабление интенсивности рефлексов отражений  $Al(OH)_3$ ,  $CuCl_2$  и появление слабых рефлексов бемита и однохлористой меди.



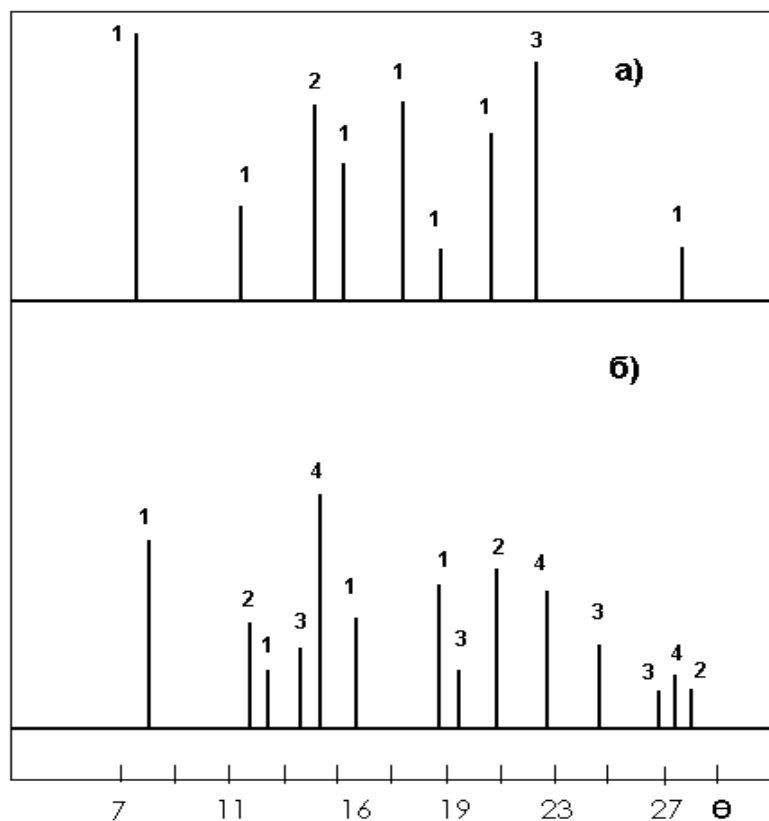


Рис.7. Штрихрентгенограмма исходных компонентов (а) и продуктов бомбардировки носителя (б), пропитанного раствором хлорида меди, атомами водорода в течение 35 мин:  
1 -  $\text{CuCl}_2$ ; 2 -  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; 3 -  $\text{AlO}(\text{OH})$ ; 4 -  $\text{CuCl}$ .

О формировании  $\text{AlO}(\text{OH})$  и  $\text{CuCl}$  в процессе бомбардировки также свидетельствует проявление характерных полос поглощения данных соединений на ИК-спектре продуктов реакции (рис.8).

ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре «М-80». Образцы готовились методом прессования в таблетки с наполнителем КВг.

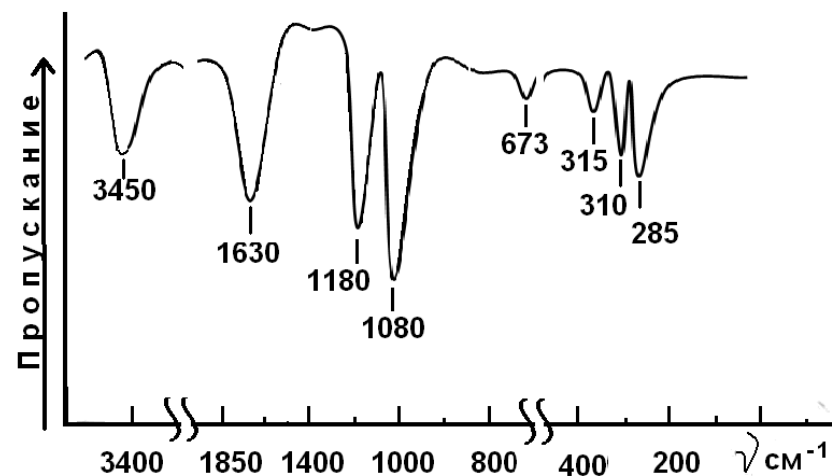


Рис.8. ИК-спектры продуктов бомбардировки носителя, пропитанного раствором хлорида меди в течение 35 мин.

На ИК-спектре, наряду с характерными полосами поглощения исходных компонентов ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ), наблюдаются четко выраженные полосы при 1080, 310 и 285  $\text{cm}^{-1}$ , которые относятся к бемиту и однохлористой меди, соответственно.

Дифрактограмма продуктов реакции после бомбардировки носителя атомами водорода в течение 90 мин показывает проявление рефлексов отражений  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и слабой по интенсивности медной шпинели алюминия.

Сорбционные материалы на носителях находят все более широкое применение в технологии обработки воды, при селективном выделении индивидуальных компонентов или фракций высокой степени чистоты и нейтрализации агрессивных газов.

Возможность получения поликомпонентных никельцеолитных катализаторов исследовали методом плазмохимического восстановления цеолита, пропитанного раствором хлорида никеля.

Изучено также влияние предварительной механической активации носителя на активность катализатора.

Для проведения процессов дегидратации, а также определения удельных поверхностей носителя и слоев адсорбента, использовали вакуумную установку.

Вначале реактор вакуумировали до остаточного давления  $10^{-4}$  Па. Изменение давления в процессе дегидратации регистрировалось автоматически с помощью кварцевого датчика, изготовленного по типу манометра Бурдона.

Появление импеданса на зависимостях массы и давления от температуры при нагреве цеолита в реакторе свидетельствует о завершении процесса дегидратации.

Вслед за дегидратацией и определением удельной поверхности носитель загружали в емкость с насыщенным раствором хлорида никеля. После предварительной сушки при 400 К носитель переносили на технологическую подложку высокочастотной плазмохимической установки.

Хлорид никеля восстанавливали атомами водорода, генерируемыми в электрическом разряде. Бомбардировку носителя атомами водорода, пропитанного  $\text{NiCl}_2$ , вели до полного восстановления хлорида никеля. Степень восстановления определяли химическим анализом раствора едкого натра в ловушке, установленной на магистрали между реактором и вакуумным насосом.

Удельную поверхность осажденного никеля и носителя измеряли весовым методом при хемосорбции кислорода в режиме термостатированного реакторе. Для этого, после вакуумирования всей системы до остаточного давления  $10^{-4}$  Па через кран тонкой регулировки в реактор напускали малые порции кислорода до появления импеданса на зависимости давления от времени.

Размер кристаллитов носителя существенно влияет на содержание никеля в катализаторе: с увеличением средних размеров фракций цеолита наблюдается уменьшение содержания никеля и его удельной поверхности (рис.9).

Среди физических методов стимулирования химических процессов особое место занимает механическая активация (МА). Влияние МА на изменение удельной поверхности носителя и содержание никеля в катализаторе исследовали в вибрационной мельнице (объем реактора  $180 \text{ см}^3$ , частота вибрации 23 Гц, общая масса шаров 0,15 кг).

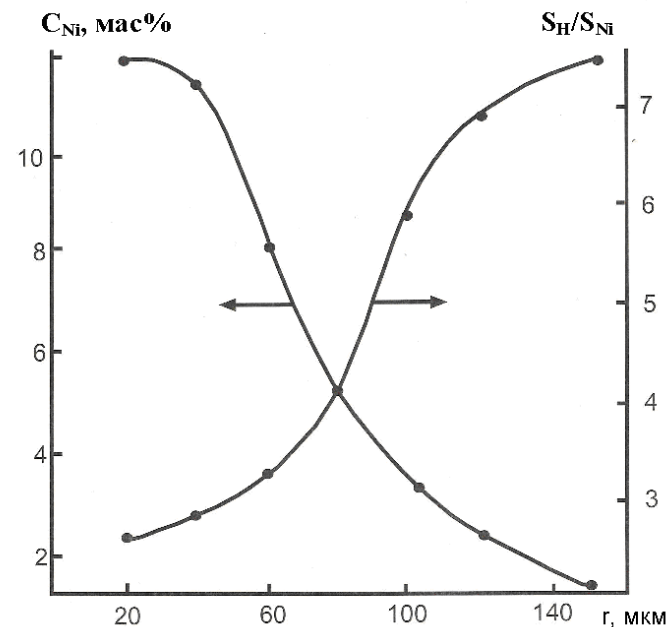


Рис.9. Зависимости содержания никеля, отношения удельных поверхностей носителя и никеля от размера кристаллитов носителя.

Резкое возрастание удельной поверхности носителя и содержания никеля в катализаторе после МА (рис.10), по-видимому, связано с измельчением носителя. Однако полученные результаты при формировании катализатора с использованием фракций 20 и 150 мкм (после МА) показывают, что размерный эффект не является главным фактором возрастания показателей катализатора.

Вероятно, в процессе МА происходит накопление упругих энергий в носителе, которое в большинстве случаев приводит к разрыву химических связей и генерирует процесс образования активных центров и дефектов в кристалле. Это в конечном итоге положительно отражается на возрастании активности носителя и катализатора.

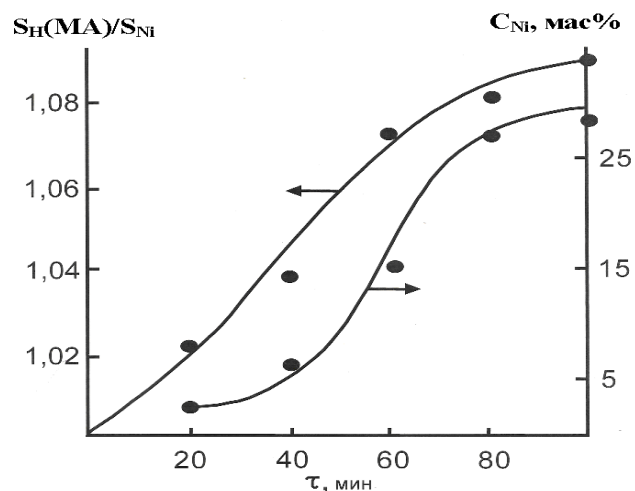


Рис.10. Зависимости отношения удельных поверхностей после и до МА и содержания адсорбента (Ni) в катализаторе от продолжительности МА.

### ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность применения бензола при низких температурах для стабилизации металлических наночастиц кобальта. Обнаружено существенное влияние скорости испарения и количество конденсированного бензола на степень изоляции испаренных атомов кобальта.
2. ИК-спектроскопическими исследованиями установлено образование металлоорганических соединений в результате взаимодействия частиц кобальта с молекулами бензола.
3. С применением методов рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа установлено, что при взаимодействии механической смеси  $CaCl_2 + Al_2O_3$  с атомами водорода образуются гидрохлорид кальция, как промежуточный продукт реакции, и гидрид кальция.
4. Показана возможность формирования  $CuAl_2O_4$  катализаторов при восстановлении гидроксида алюминия, пропитанного раствором хлорида меди и атомами водорода. При помощи методов рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено формирование бемита однохлористой меди как промежуточного продукта реакции.

5. С помощью ИК-спектроскопии и РФА показано, что бомбардировка механической смеси  $NiCl_2 + Al_2O_3$  атомами водорода приводит к формированию бемита ромбической структуры как промежуточной фазы.
6. Установлено, что при увеличении концентрации атомов водорода на поверхности смеси  $NiCl_2 + Al_2O_3$  происходит интенсивное восстановление хлорида никеля и диффузия атомов никеля в дефектной структуре бемита. Данный процесс и параллельное ему формирование  $\gamma-Al_2O_3$  при бомбардировке смеси атомами водорода приводят к образованию никельалюминиевой шпинели с сильно искаженной структурой. Установлено, что с увеличением гранулометрического состава уменьшаются удельная поверхность носителя и содержание никеля в катализаторе.

### Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Шерматов Н., Норматов И. Ш., Мирсаидов У., Расулов У.З. Плазмохимический метод получения никельсодержащих цеолитов // Неорганические материалы, 2001. – Т.37, № 9. - С.1127-1129.
2. Расулов У.З., Бадурдинов С., Норматов И. Ш. Особенности плазмохимического метода получения пленок теллурида олова // Материалы конференции молодых ученых, посвященно 50-летию Академии наук Республики Таджикистан. – Душанбе, 2001. - С.11-13.
3. Расулов У.З., Рахимов И.М., Идиев М.Т., Норматов И.Ш. Формирование медьалюминиевой шпинели в процессе образования катализаторов на основе  $CuO-Al_2O_3$  // Доклады Академии Наук Республики Таджикистан, 2003. –Т.46, №11-12. -С.25-28.
4. Расулов У.З., Идиев М.Т., Шерматов Н. Ассимиляция гидрида алюминия в получении магнитных порошков никеля // Материалы первой республиканской научно-практической конференции. – Чкаловск, 2007. -С.104-105.
5. Расулов У.З., Идиев М.Т. О формировании химически активных частиц в вакууме // Депонирована в национальном патентно-информационном центре, №24 (1813) А. – Душанбе, 2009. – 3 с.
6. Расулов У.З., Идиев М.Т. Исследование взаимодействия атомов водорода с оксидами и хлоридами алюминия // Депонирована в национальном патентно-информационном центре, №28 (1817). – Душанбе, 2009. – 4 с.

Разрешено к печати 26.05.2010 г.  
Формат 60x90/16. Бумага финн. копир.  
Гарнитур Times New Roman. Усл. п.л. 1,0.  
Заказ № 0. Тираж 100 экз.

Типография <<Экспресс - Принт>>  
Душанбе, 734013,1 пр.Зехни 6