

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ АЗОТНОКИСЛОГО НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

© 2025 г. А. В. Жужгов^а, *, Л. А. Исупова^а

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: zhuzhgov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 02.08.2024 г.

После доработки 28.11.2024 г.

Принята к публикации 28.11.2024 г.

Исследованы процессы взаимодействия продукта центробежной термической активации гиббсита (ЦТА-ГБ) с водными растворами азотнокислого никеля или кобальта в широком диапазоне концентраций активных компонентов (15–50 мас. %). Методами рентгенофазового и термического анализа установлено, что продуктами синтеза являются слоистые двойные гидроксиды и псевдобемит. Взаимодействие ЦТА-ГБ в водной среде без никеля или кобальта приводит к образованию только псевдобемита. Влияние никеля в растворах выражается в полном отсутствии образования псевдобемитов. В случае кобальта формирование псевдобемитов происходит до его концентрации 30 мас. %, выше таковой (40, 50 мас. %) они также не образуются. Согласно результатам температурно-программированного восстановления водородом, продуктами термообработки при 350–850°C являются смешанные составы NiO/алюминат никеля и Co₃O₄/алюминат кобальта, превращение которых в шпинели типа NiAl₂O₄ и CoAl₂O₄ практически полностью происходит при 850°C, а их синтез на основе продуктов ЦТА-ГБ возможен без использования стадий классического соосаждения (золь-гель технологии).

Ключевые слова: гиббсит, продукт центробежной термической активации гиббсита, псевдобемит, алюминаты никеля и кобальта

DOI: 10.31857/S0044457X25020037, EDN: IDFPHZ

ВВЕДЕНИЕ

Алюмоникелевые (АНО) и алюмокобальтовые (АКО) оксидные каталитические системы, в том числе со структурой стехиометрических шпинелей (NiAl₂O₄ и CoAl₂O₄), представляют значительный практический интерес для использования в процессах дегидрирования и гидрирования углеводородов. Их применяют также в качестве катализаторов гидрирования фурфурола, ацетона, конверсии метана, этанола, глицерина в ценные углеводороды и водород, в процессе метанирования CO₂ [1–14]. Указанные материалы лежат в основе таких известных процессов, как криогенное каталитическое *орто-пара*-превращение водорода [15–18] и его тонкая каталитическая очистка от примесей кислорода [19, 20], а также играют важную роль для получения жидкого криогенного водорода [16, 17].

Наиболее известным методом получения АНО и АКО, а также других одно- и многокомпонентных материалов, содержащих переходные и непереходные металлы, является метод соосаждения (золь-гель технология) [2–5, 21–25].

Среди недостатков данной технологии можно отметить необходимость применения большого количества исходных реагентов (солей, кислот, щелочей), образование стоков на стадиях отмывки осадков от примесей, отходящих газов на этапах сушки и термической обработки.

Широко распространена методика пропитки растворами различных солей металлов, а также никеля и кобальта по влагоемкости [26, 27] предварительно подготовленных носителей на основе оксидов алюминия или их предшественников гидроксидов, среди которых наибольшее распространение получили псевдобемит (ПБ), бемит (Б), байерит (БА), а также их смеси. Метод пропитки по влагоемкости создает ограничения по вводимой концентрации активного компонента в поры носителя, связанные с пределом влагопоглощения самого носителя и растворимостью солей в пропиточных водных растворах.

Применяются механохимические методы для приготовления АНО- и АКО-систем, которые заключаются в предварительной механической активации исходных индивидуальных или

смешанных гидроксидов, оксидов, солей металлов с последующей гидрохимической обработкой в водных средах (или отсутствием таковой), сушкой, термообработкой. Это обеспечивает снижение температуры формирования конечных продуктов и получение дисперсных материалов с заданными свойствами по сравнению с традиционным способом высокотемпературного спекания этих же компонентов смесей, которое требует существенно более высоких температур и длительного времени синтеза [28–31].

Помимо механохимической активации ГБ среди наиболее известных способов, получивших широкое практическое применение в производстве носителей, катализаторов и адсорбентов, получили методы быстрого нагрева порошка гиббсита — так называемые “флэш”-процессы [32–34]. Среди них следует отметить термохимическую активацию (ТХА) [32] и центробежную термоактивацию (ЦТА), которые были разработаны в Институте катализа СО РАН [34]. Продукты термоактивации гиббсита (ЦТА-ГБ и ТХА-ГБ) характеризуются, по сравнению с исходным ГБ, повышенной химической активностью по отношению к электролитам, а именно более высокими степенями растворения в кислотах и щелочах [34]. Благодаря этим свойствам продукты быстрого нагрева порошка ГБ, в том числе по методу ЦТА, могут быть перспективными для получения сложных АНО- и АКО-систем с различным соотношением $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, в том числе со структурами шпинелей типа NiAl_2O_4 и CoAl_2O_4 . Таким образом, можно ожидать повышенную реакционную способность продуктов ЦТА-ГБ с водными растворами солей кобальта, что обеспечит получение Ni- и Co-алюминиевых материалов с заданным элементным составом в мягких условиях без классических стадий соосаждения (золь-гель технологии), высокотемпературного спекания и механохимической активации.

В работах [35–38] нами была показана принципиальная возможность получения Mg-, Ni-, Ba- и Cu-алюминиевых систем стехиометрического состава MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ и Cu^{2+}) путем гидрохимической обработки (старения) продуктов термоактивации ЦТА-ГБ в растворах азотнокислых солей указанных катионов в гидротермальных и “мягких” температурных условиях, начиная с комнатной температуры. Следует отметить, что в работе [38] рассмотрен не только синтез без стадий соосаждения и физико-химические характеристики алюмомедных катализаторов с варьируемым соотношением

фаз CuO /шпинель в ходе конечной термообработки при 450–850°C на основе ЦТА-ГБ, но и проведено тестирование образцов в процессе селективного окисления аммиака ($\text{NH}_3\text{—SCO}$). Показано, что алюмомедные соединения, полученные по предлагаемой технологии на основе ЦТА-ГБ, по своим каталитическим свойствам не уступают известным катализаторам, в том числе алюмоплатиновым.

Цель настоящей работы — синтез сложных алюмоникелевых и алюмокобальтовых соединений путем взаимодействия продукта центробежной термической активации гиббсита с водными растворами солей азотнокислого никеля и кобальта без применения методик классического соосаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения продукта центробежной термической активации гиббсита (ЦТА-ГБ) марки ИК-02-76 (ТУ 2175-040-03533913-2007) использовали гиббсит ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) марки ГД 000 (ТУ-1711-99-039-2000) производства ОАО “Ачинский глиноземный комбинат”. Содержание примесей в гиббсите составляло, мас. %: $\text{Fe} = 0.002$, $\text{Na} = 0.11$, $\text{K} = 0.033$, $\text{Si} = 0.014$. Величина площади удельной поверхности исходного порошка гиббсита составляла не более 1 м²/г. Потери при прокаливании при 850°C составляли 34 мас. %. В качестве исходного Ni- и Co-содержащего сырья использовали шестиводные азотнокислые соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “ч. д. а.” (АО “Вектон”).

Термоактивацию гиббсита проводили в центробежном флэш-реакторе барабанного типа (ЦЕФЛАР™) при температуре теплоэлектронагревателей $580 \pm 5^\circ\text{C}$, скорости вращения барабана 60 об/мин и расходе исходного порошка 40 кг/ч. Термоактивированный ЦТА-ГБ далее подвергали помолу на шаровой мельнице в течение 6 ч, что обеспечивало получение порошка со средним размером частиц ~30–40 мкм. Потери при прокаливании полученного продукта ЦТА-ГБ при 850°C (4 ч) составляли ~3–5 мас. %.

Для синтеза образцов АНО и АКО в предварительно подготовленный раствор нитрата никеля или кобальта загружали порошок ЦТА-ГБ. Заданные концентрации никеля и кобальта в синтезируемых системах Ni/ЦТА-ГБ и Co/ЦТА-ГБ составляли 15, 20, 30, 40 и 50 мас. % (концентрации приведены в пересчете на металл). Далее готовую суспензию подвергали гидротермальной обработке (старению) при 150°C в течение 4 ч при

перемешивании со скоростью 120–150 об/мин (в настоящей работе представлены образцы гидротермальной серии). Гели, полученные в результате гидротермальной обработки без последующей стадии отмывки, сушили при 110°C в течение 6 ч до состояния ксерогелей. Последующую термообработку порошков проводили в муфельной печи на воздухе при температурах 350, 550 и 850°C в течение 4 ч.

Далее по тексту образцы обозначены как $x\%M^{n+}\text{-Al-}T$, где $x\%M^{n+}$ – концентрация никеля или кобальта (мас. %), T – конечная температура обработки образца (°C).

Контроль заданной концентрации активного компонента (Ni, Co) в готовых образцах после термообработок проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer).

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ARL-X'TRA с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Образцы сканировали с шагом 0.05° в области углов $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$ и временем накопления 3 с. Идентификацию фаз осуществляли путем сравнения экспериментальных дифрактограмм с дифрактограммами в базе данных PDF 2.

Термический анализ образцов проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449C Jupiter (Netzsch). Для исследования образцов использовали корундовые тигли. Скорость подачи воздуха в камеру составляла 30 мл/мин; в блок взвешивания подавали инертный газ (аргон) со скоростью 20 мл/мин. Образцы нагревали со скоростью 2 град/мин от комнатной температуры до 50°C и выдерживали при этой температуре в течение 30 мин. Далее осуществляли температурно-программируемый нагрев до 1000°C со скоростью 10 град/мин.

Текстурные характеристики получены методом низкотемпературной десорбции азота при 77 K на автоматизированном приборе Quadrasorb-EVO Quantachrome. Образцы исследовали в виде порошков с предварительным их вакуумированием при 300°C в течение 2 ч. Методики измерения и расчета текстурных параметров соответствовали стандартам ASTM D3663, ASTM D4820, ASTM D1993 и UOP425-86.

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ- H_2) образцов проводили на установке Хемосорб (ООО “Неосиб”, Россия). Перед восстановлением образцы (50 мг, фракция 0.25–0.5 мм) прогревали в течение 1 ч

в атмосфере аргона при 200°C. Восстановление проводили при скорости нагрева 10 град/мин в токе H_2/Ar с концентрацией 9.7 об. %. Поглощение H_2 определяли с помощью детектора по теплопроводности. Воду конденсировали при -60°C перед тем, как газ попадал в детектор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [36, 38] методом РФА показано, что используемый для термоактивации гидроксид алюминия (гиббсит) хорошо окристаллизован, каких-либо фазовых примесных включений в нем не обнаружено. На дифрактограмме термоактивированного ЦТА-ГБ в диапазоне углов 2θ присутствует размытое “гало”, свидетельствующее о наличии рентгеноаморфной алюмооксидной составляющей, а также рефлекс от примеси кристаллического бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$), который образуется в процессе центробежной термоактивации гиббсита (рис. 1а).

Известно, что при синтезе сложных Ni-алюминиевых материалов методами золь-гель технологии (классическое соосаждение) в зависимости от условий преимущественно формируются слоистые двойные гидроксиды (СДГ), т.е. гидроксиды со слоисто-сетчатой структурой – гидротальциты [1, 25, 29, 30] на основе никеля и алюминия, а также псевдобемит, бемит, байерит или сочетания этих гидроксидов [24, 29–31]. При формировании АКО-систем методом соосаждения образуется примерно такой же набор продуктов, как и в случае АНО, с той лишь разницей, что СДГ состоят из кобальта с алюминием [39].

По данным РФА, в образце 15%Ni-Al-110 (рис. 1б, кривая 1) с концентрацией никеля ниже стехиометрического содержания присутствует СДГ, а также примесь бемита, как показано выше, исходно присутствующая в матрице ЦТА-ГБ (рис. 1а). При увеличении концентрации никеля до примерно стехиометрического содержания (30 мас. %) и выше (40 мас. %) в образцах 30%Ni-Al-110 и 40%Ni-Al-110 наблюдается только азотнокислый никель (рис. 1б, кривые 2, 3).

В системе 15%Co-Al-110 присутствует псевдобемит с примесью нитрата кобальта (рис. 1в, кривая 1). При концентрациях от 30 мас. % и выше, так же как и в алюмоникелевых образцах (рис. 1б, кривые 2, 3), детектируется нитрат кобальта (рис. 1в, кривые 2, 3). Как было указано в “Экспериментальной части”, образцы после гидротермального синтеза не подвергали стадии отмывки перед низкотемпературной

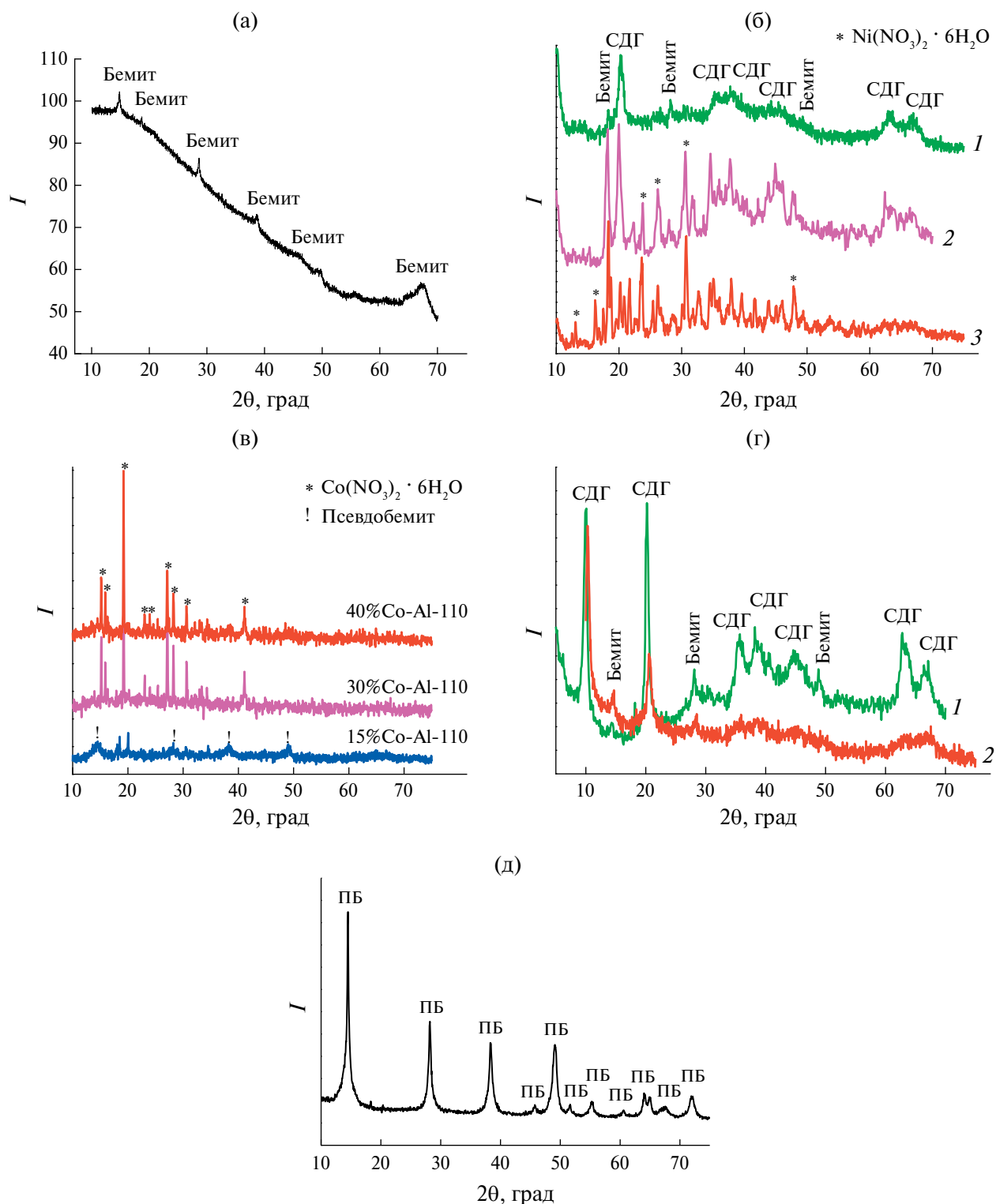


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы исходного ЦТА-ГБ (а) и продуктов его взаимодействия с Ni^{2+} и Co^{2+} : б — 15%Ni-Al-110 (1), 30%Ni-Al-110 (2), 40%Ni-Al-110 (3); в — 15%Co-Al-110 (1), 30%Co-Al-110 (2), 40%Co-Al-110 (3); г — 30%Ni-Al-110 (1), 30%Co-Al-110 (2) после стадии отмывки и сушки при 110°C ; д — продукт взаимодействия ЦТА-ГБ в водной среде без катионов никеля или кобальта.

сушкой, что является причиной маскировки таких продуктов взаимодействия, как СДГ и/или гидроксиды алюминия, исходными нитратами при больших концентрациях никеля или кобальта (рис. 1б, кривые 2, 3 и рис. 1в, кривые 2, 3). Поэтому был проведен дополнительный эксперимент, который включал стадию отмывки перед сушкой гелей, на примере образцов 30%Ni-Al-110 и 30%Co-Al-110. С помощью РФА выявлено, что действительно наблюдаются фазы СДГ (рис. 1г), которые без стадии отмывки были замаскированы нитратами никеля и кобальта в системах 30%Ni-Al-110 (рис. 1г, кривая 1) и 30%Co-Al-110 (рис. 1г, кривая 2) соответственно. Вместе с тем в продуктах гидротермального синтеза не наблюдаются гидроксиды алюминия со структурой псевдобемита, а указанная примесь бемита (рис. 1г) изначально присутствует в ЦТА-ГБ (рис. 1а). Представленные данные РФА находятся в хорошем согласии с приведенными ниже результатами термического анализа образцов.

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов после прокаливания при 350–850°C и постоянной концентрации активных компонентов 30 мас. %. По данным РФА, после термообработки в указанном температурном диапазоне в образцах 30%Ni-Al-350, 30%Ni-Al-550 и 30%Ni-Al-850 наблюдаются рефлексы, относящиеся к фазам NiO и алюминатов никеля – шпинелей (рис. 2а). При этом качественно образцы 30%Ni-Al-350 и 30%Ni-Al-550 представляют собой в большей

степени NiO с плохо выраженными рефлексами от алюминатов никеля (рис. 2а, кривые 1, 2). Образец 30%Ni-Al-850 после 850°C также содержит NiO, однако фаза алюмината никеля более ярко выражена (рис. 2а, кривая 3). Исследование алюмокобальтовых образцов 30%Co-Al-350, 30%Co-Al-550 и 30%Co-Al-850 методом РФА показало, что после термообработок они представляют собой шпинели (рис. 2б). При этом наблюдаемые положения дифракционных рефлексов могут равновероятно указывать как на шпинель Co_3O_4 , так и на шпинель CoAl_2O_4 , а также на их смешанные комбинации из-за близости положений дифракционных максимумов указанных соединений, что также известно из литературы [11, 21, 23]. В этом случае для идентификации фаз Co_3O_4 и/или CoAl_2O_4 , содержащихся в общей массе алюмокобальтовых соединений, в литературе часто используют данные метода ТПВ-Н₂ [12, 21, 23]. Далее в статье представлены и проанализированы кривые ТПВ-Н₂ образцов, для которых приведены данные РФА на рис. 2.

С помощью термического анализа показано, что исходный гиббсит характеризуется общей потерей массы ~34 мас. % и наличием ряда эндотермических эффектов: эндoeffекта при 97°C, обусловленного удалением слабосвязанной молекулярной воды; двойного предэффекта с максимумами при 238 и 256°C, свидетельствующего о начальной стадии разложения кристаллитов пластинчатой формы гиббсита с образованием бемита; эндотермического

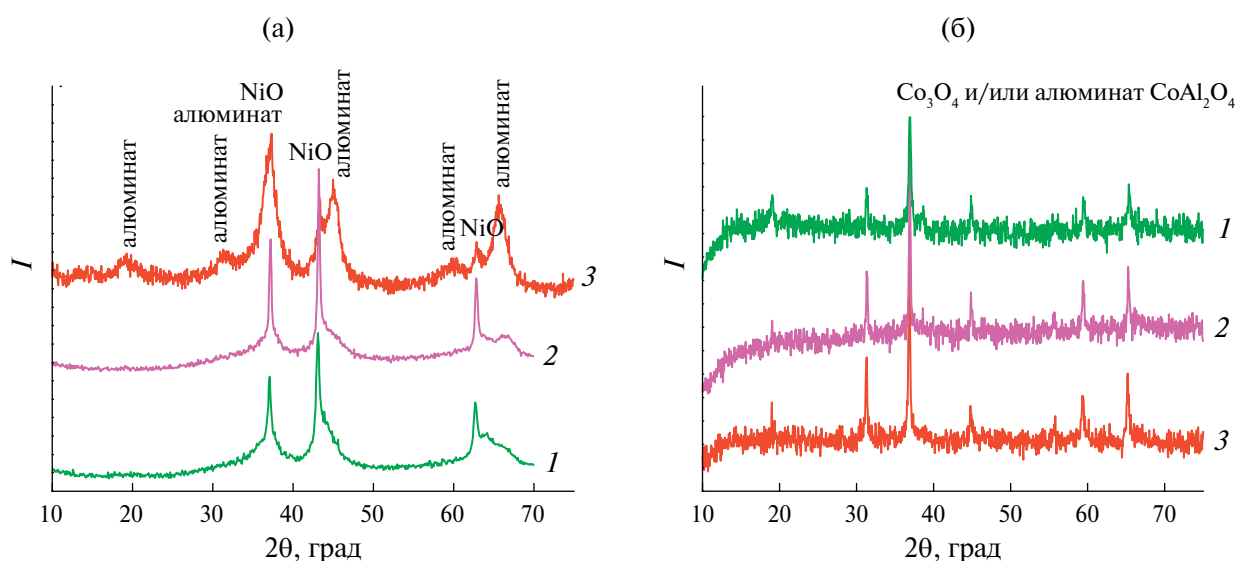


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы образцов после термообработки: а – 30%Ni-Al-350 (1), 30%Ni-Al-550 (2), 30%Ni-Al-850 (3); б – 30%Co-Al-350 (1), 30%Co-Al-550 (2), 30%Co-Al-850 (3).

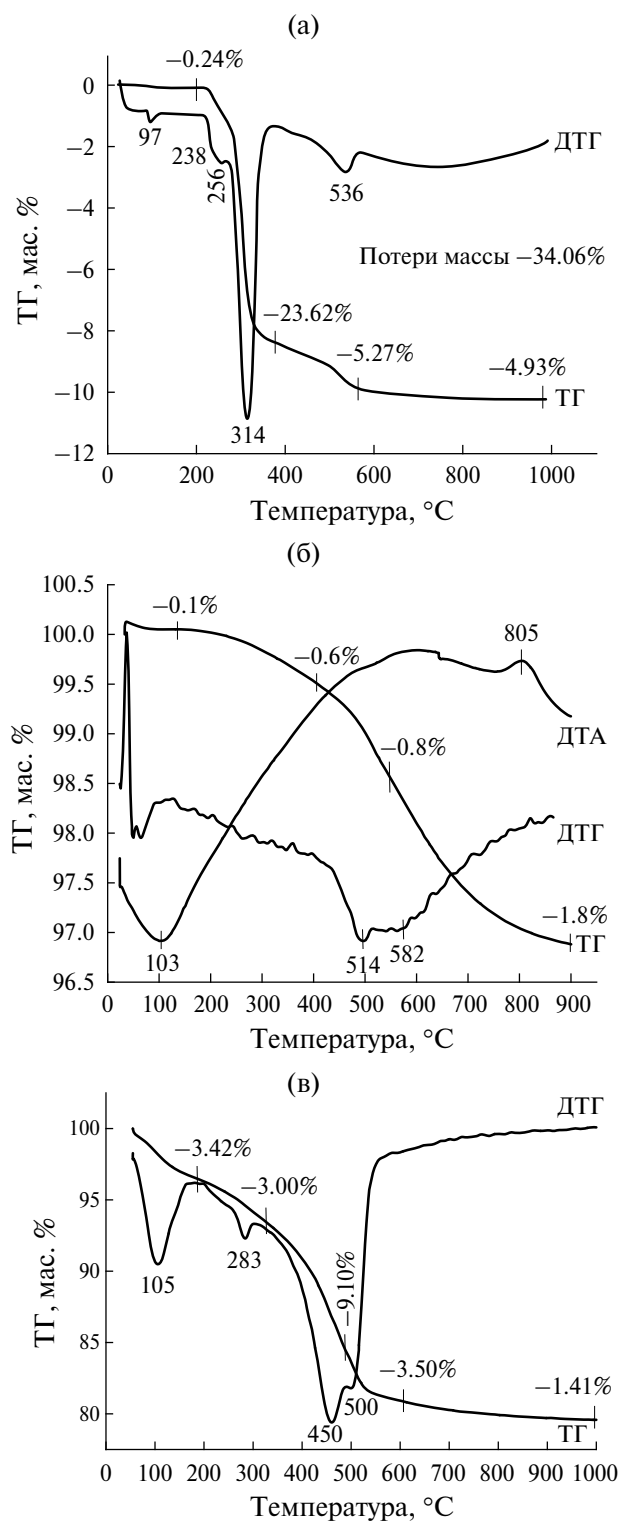


Рис. 3. Данные термического анализа исходного ГБ (а), ЦТА-ГБ после термоактивации (б) и продукта взаимодействия ЦТА-ГБ в водной среде без катионов никеля или кобальта (в).

эффекта дегидратации фазы гиббсита (пик при 314°C) и эндоэффекта разложения фазы бемита при 536°C (рис. 3а).

На кривой нагрева продукта центробежной термической активации гиббсита ЦТА-ГБ (рис. 3б) присутствует эндотермический эффект с минимумом при 124°C, обусловленный удалением молекулярной воды из рентгеноаморфной алюмооксидной составляющей продукта термоактивации. Сохраняется эндоэффект с минимумом при 257°C, отвечающий дегидратации остаточной фазы гиббсита, и эндотермический эффект с минимумом при 514–582°C, связанный с разложением остаточного бемита, изначально содержащегося в ЦТА-ГБ. Наличие экзотермического теплового эффекта с максимумом при 805°C свидетельствует о кристаллизации рентгеноаморфной фазы в низкотемпературные формы Al_2O_3 [29–31]. Отметим, что появление экзотермических тепловых эффектов с максимумами при 800–850°C в термоактивированных методами быстрого нагрева продуктах гиббсита, в том числе получаемых по методу центробежной термической активации, свидетельствует о кристаллизации рентгеноаморфной фазы в низкотемпературную форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [33, 34].

Для сопоставления продуктов взаимодействия никеля или кобальта с ЦТА-ГБ был приготовлен образец сравнения, полученный при таких же условиях гидротермальной обработки ЦТА-ГБ в водной среде для представления фазового состояния без аквакатионов никеля или кобальта в растворах. Продукт ЦТА-ГБ кристаллизуется в водной среде только в гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, о чем свидетельствует наличие на термограмме эндотермических тепловых эффектов при 450–500°C (рис. 3в) и подтверждается рентгенофазовым анализом этого образца (рис. 1д).

Из данных термического анализа следует, что при взаимодействии ЦТА-ГБ с водными растворами нитрата никеля или кобальта с содержанием активного компонента 15 и 20 мас. % (ниже стехиометрического) трансформации в системах 15%Ni-Al-110 и 20%Ni-Al-110 протекают в направлении образования СДГ без формирования псевдобемита, о чем свидетельствует отсутствие эндоэффектов на кривых нагрева в диапазоне температур 400–500°C (рис. 4а, 4в). Напротив, в образцах 15%Co-Al-110 и 20%Co-Al-110 наличие эндоэффектов при 450–460°C указывает на формирование псевдобемита на стадии синтеза (рис. 4б, 4г). Кроме того, появление в образцах 15%Ni-Al-110 и 15%Co-Al-110 эндотермических тепловых эффектов с минимумами при 210–270°C обусловлено термическим

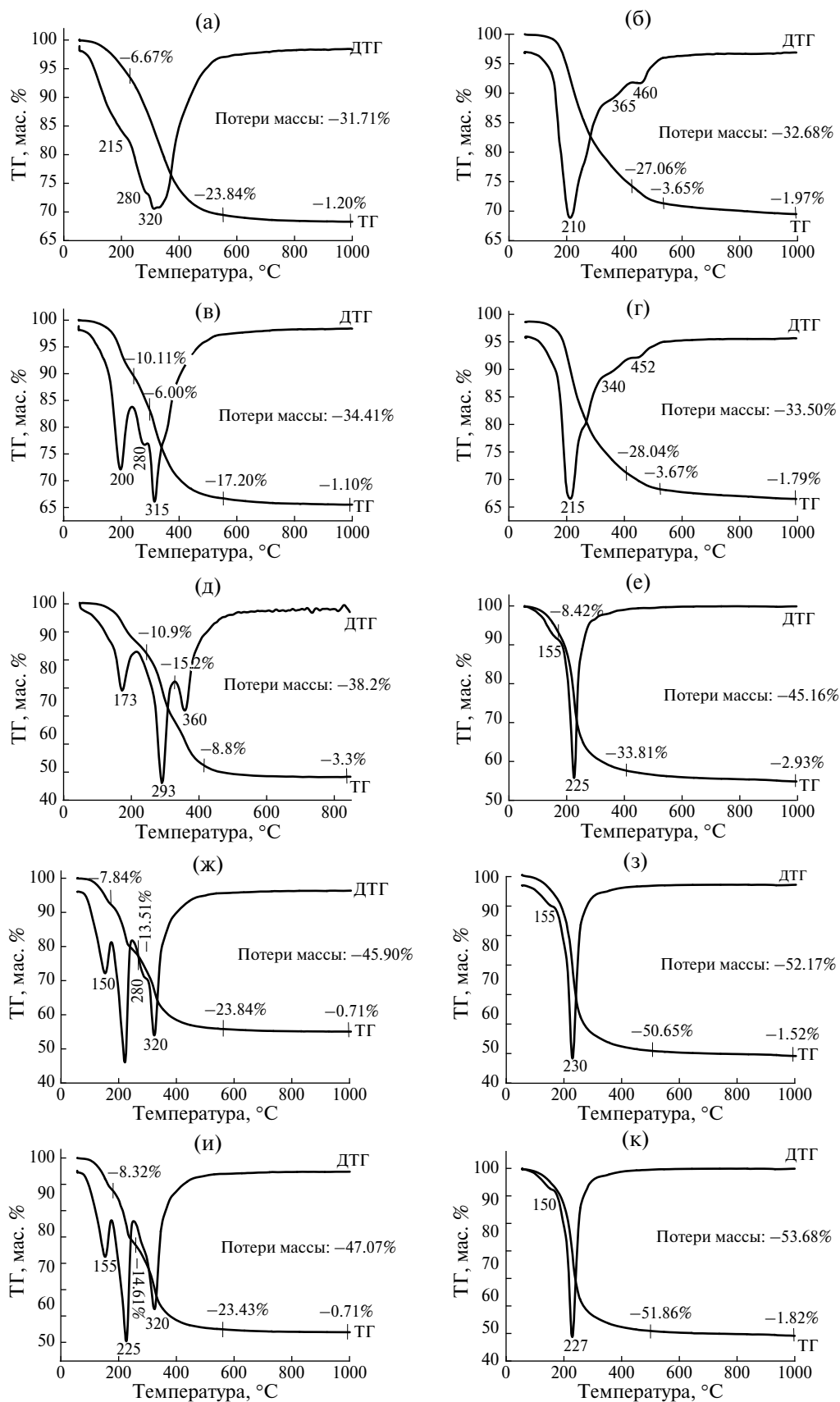


Рис. 4. Данные термического анализа: а – 15%Ni-Al-110; б – 15%Co-Al-110; в – 20%Ni-Al-110; г – 20%Co-Al-110; д – 30%Ni-Al-110; е – 30%Co-Al-110; ж – 40%Ni-Al-110; з – 40%Co-Al-110; и – 50%Ni-Al-110; к – 50%Co-Al-110.

распадом образовавшихся на стадии гидротермального приготовления 15%Ni-Al-110 и 15%Co-Al-110 слоистых двойных гидроксидов – гидротальцитов, которые, как известно, образуются в указанном температурном диапазоне [1, 24, 26, 27, 36]. Эндотермические тепловые эффекты при 325–365°C связаны с термическим разложением исходных нитратов никеля и кобальта, что также детектируется по данным РФА (рис. 1б, 1в).

При увеличении концентрации никеля и кобальта в обеих системах до 30 мас. % и выше (40, 50 мас. %) образование фаз гидроксидов алюминия со структурами псевдобемитов не наблюдается, что видно по отсутствию характерных для ПБ эндотермических тепловых эффектов при 400–500°C на термограммах продуктов взаимодействия (рис. 4д–4к), а также по данным рентгенофазового анализа образцов 30%Ni-Al-110 и 30%Co-Al-110, в которых детектируется только СДГ (рис. 1г).

Из литературы известно, что при синтезе рассматриваемых материалов методом традиционного соосаждения из смешанных водных растворов солей азотнокислого никеля или кобальта и алюминия соосаждение аквакатионов происходит последовательно: вначале осаждается Al^{3+} , а затем Ni^{2+} или Co^{2+} . Процесс завершается выпадением осадка слабокристаллизованных (рентгеноаморфных) гидроксидов алюминия, никеля или кобальта с их дальнейшим взаимодействием (реакция синтеза) с образованием СДГ – гидроксоалюминатов никеля или кобальта. Вместе с тем при соосаждении Al-Co помимо СДГ образуются гидроксиды алюминия со структурой псевдобемита и байерита. В случае соосаждения Al-Ni при прочих равных условиях (рН соосаждения, соотношение Al/Ni или Co, время старения осадков, температура) продуктами взаимодействия являются СДГ и псевдобемит, а влияние никеля выражается в подавлении образования байерита, который не детектируется в образцах независимо от параметров соосаждения [24, 25, 39, 40].

Таким образом, из сопоставления литературных данных по получению соединений подобного химического состава и результатов рентгенофазового и термического анализа из настоящей работы можно сделать вывод, что кристаллизация термоактивированного ЦТА-ГБ при гидрохимической обработке в присутствии кобальта с концентрацией до 30 мас. % происходит с образованием не только СДГ, но и псевдобемитов. Начиная с концентрации 30 мас. % и выше

в продуктах взаимодействия псевдобемиты не наблюдаются. В образцах Ni-Al формирование последних не обнаружено в зависимости от концентрации Ni^{2+} . Иначе говоря, влияние никеля на процесс кристаллизации ЦТА-ГБ выражается в полном подавлении образования псевдобемитов. При прочих равных условиях гидрохимической обработки ЦТА-ГБ без аквакатионов никеля или кобальта в водной среде формируется только псевдобемит.

Во многих каталитических процессах алюмо-никелевые и алюмокобальтовые системы требуют проведения предварительной стадии активации, которая заключается в обработке катализаторов в токе водорода, что обеспечивает формирование активных восстановленных центров никеля или кобальта на поверхности. К этим процессам относятся реакции гидрирования углеводородов [2–4], а также процесс тонкой каталитической очистки водорода от микропримесей кислорода [20]. При синтезе Ni- и Co-соединений с использованием разнообразных методик получения для исследования в большинстве случаев используют метод температурно-программированного восстановления водородом [8–11, 42–45]. Метод ТПВ- H_2 находит широкое применение для качественного и количественного описания процессов восстановления гетерогенных катализаторов, позволяет определить температуру и степень восстановления активных компонентов образцов. В настоящей работе метод ТПВ- H_2 использован для некоторых образцов (в окисленной форме) после термообработок на воздухе в диапазоне 350–850°C с целью определения температурных максимумов, общего количества поглощенного водорода, а также изменения соотношения фаз NiO/алюминат никеля и Co_3O_4 /алюминат кобальта в зависимости от конечной температурной обработки.

На рис. 5 приведены кривые температурно-программированного восстановления водородом образцов после прокаливания при 350–850°C на примере концентрации активных компонентов 30 мас. %. В табл. 1 обобщены такие характеристики восстановления, как суммарное поглощение водорода, количество поглощенного водорода от отдельных пиков, а также температурные максимумы поглощения водорода и оценочное процентное соотношение NiO/алюминат никеля и Co_3O_4 /алюминат кобальта в зависимости от термообработки.

Известно, что для индивидуальных оксидов Co_3O_4 происходит поэтапное восстановление

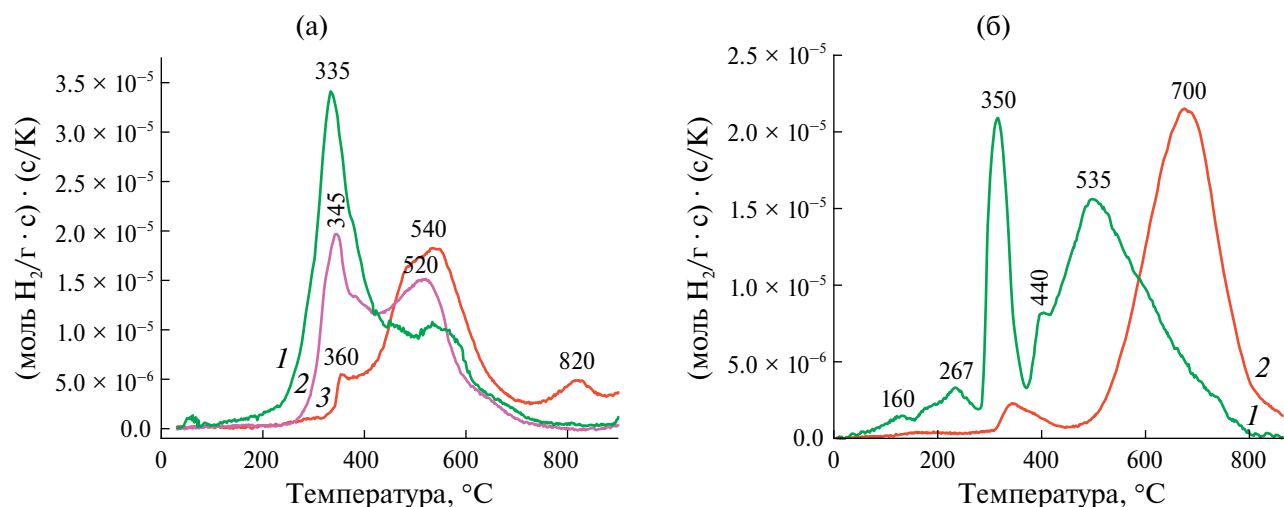


Рис. 5. Кривые ТПВ- H_2 : а – 30%Co-Al-350 (1), 30%Co-Al-550 (2), 30%Co-Al-850 (3); б – 30%Ni-Al-350 (1), 30%Ni-Al-550 (2).

Таблица 1. Характеристики восстановления образцов Ni-Al и Co-Al по данным ТПВ- H_2

Образец	T_{max} , °C	Поглощение H_2 от оксидов, %	Поглощение H_2 от алюминатов, %	Количество поглощенного H_2 на г образца $\times 10^{-3}$ моль/г
30%Co-Al-350	330	63	—	3.61
	540	—	37	2.10
				$\Sigma = 5.71$
30%Co-Al-550	343	30	—	1.30
	517	—	70	2.94
				$\Sigma = 4.24$
30%Co-Al-850	347	10	—	0.5
	530–800	—	90	4.0
				$\Sigma = 4.50$
30%Ni-Al-350	160–270	8	—	0.38
	335	22	—	1.11
	520	—	70	3.43
				$\Sigma = 4.92$
30%Ni-Al-550	370	5	—	0.20
	700	—	95	3.78
				$\Sigma = 3.98$

$Co^{3+} \rightarrow Co^{2+} \rightarrow Co^0$, о чем, как правило, на кривых ТПВ- H_2 свидетельствуют две температурные области восстановления при 180–270°C и 270–500°C [41]. В смешанных системах кобальта с алюминием (в алюмокобальтовых шпинелях) температурные области восстановления кобальта, более прочно связанного с алюминием, начинаются выше 500°C и продолжаются вплоть до 700–800°C [42].

В системах NiO/алюминат никеля поглощение водорода в диапазоне до 400°C обусловлено восстановлением никеля в фазе NiO, при температурах от 400 вплоть до 700–800°C происходит восстановление более прочно связанных с алюмооксидной

матрицей форм никеля, представляющих собой алюминаты никеля [43–45].

Из полученных данных ТПВ- H_2 видно, что для всех исследуемых образцов наблюдаются две температурные области восстановления: первая характеризуется максимумом поглощения при 330–350°C, обусловленным восстановлением кобальта в фазах Co_3O_4 до Co^0 , вторая находится в диапазоне от 510 до 800°C и связана с процессом восстановления кобальта Co^{2+} в шпинелях типа $CoAl_2O_4$ до Co^0 (рис. 5, табл. 1). Из полученных данных также видно, что максимальное количество поглощенного водорода приходится на образец 30%Co-Al-350 (рис. 5а, кривая 1),

прокаленный при самой низкой температуре (350°C). Вместе с тем для образца 30%Co-Al-550 после 550°C (рис. 5а, кривая 2) общее количество поглощенного им водорода заметно снижается вследствие более высокой температуры синтеза, которая обеспечивает большее взаимодействие между оксидами кобальта и алюминия. Образец 30%Co-Al-850, подвергнутый термической обработке при 850°C, практически полностью трансформируется в алюмокобальтовую шпинель с остаточным содержанием фазы Co_3O_4 ~10% (рис. 5а, кривая 3, табл. 2).

Для 30%Ni-Al-350 в низкотемпературной области (<300°C) наблюдаются малоинтенсивные пики при 160 и 273°C, в интервале температур 300–900°C присутствует узкий интенсивный пик с максимумом при 335°C и широкий интенсивный пик с максимумом при 520°C со слабовыраженным плечом при 425°C (рис. 5б, кривая 1). Этот же образец, но после термообработки при 550°C (30%Ni-Al-550) характеризуется подобными эффектами поглощения водорода, однако интенсивность пика при 335–370°C существенно ниже, а основная доля поглощения водорода приходится на высокотемпературную область

с максимумом при 700°C (рис. 5б, кривая 2). Пики при 335–370°C, как отмечено выше, обусловлены восстановлением NiO [40, 41], область высоких температур (440–700°C) свидетельствует о восстановлении более прочно связанных с матрицей алюминия форм никеля, представляющих собой алюмоникелевые шпинели [40–42].

Таким образом, из сопоставления данных ТПВ- H_2 следует, что при прочих равных условиях синтеза в системе Ni-Al, по сравнению с Co-Al, обеспечивается более глубокое взаимодействие между никелем и алюминием с образованием алюмината никеля в большем количестве. Так, если 30%Ni-Al-550 практически полностью состоит из алюмоникелевой шпинели, то 30%Co-Al-550 — только на 70% (табл. 1). Рассмотренные изменения в характеристиках восстановления объектов в настоящей работе в целом сочетаются с литературными данными для систем с подобным химическим и фазовым составом, но полученных золь-гель методом (соосаждением) [8, 10, 12, 43, 44].

Для представления таких характеристик синтезированных в настоящей работе образцов, как величина площади удельной поверхности, средний диаметр и суммарный объем пор, и их

Таблица 2. Данные физической адсорбции азота для образцов Ni-Al и Co-Al

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$ (BET)	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$ (BJH)	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$ (BJH)
Влияние концентрации Ni^{2+} на текстурные параметры при постоянной температуре синтеза 550°C			
15%Ni-Al-550	148	0.20	3.8
20%Ni-Al-550	178	0.24	3.8
20%Ni-Al-500	175	0.21	4.8
Механохимический метод [43]			
30%Ni-Al-550	200	0.35	4.0
40%Ni-Al-550	117	0.15	3.8
50%Ni-Al-550	115	0.14	3.8
Влияние температуры синтеза при постоянных концентрациях Ni^{2+} и Co^{2+} на текстурные параметры			
30%Ni-Al-350	238	0.12	3.8
30%Ni-Al-550	200	0.35	4.0
30%Ni-Al-450	250	2.65	—
Соосаждение [9]			
30%Ni-Al-850	95	0.25	7.0
30%Ni-Al-850	82	—	—
Соосаждение [12]			
30%Ni-Al-850	87	0.3	10
Соосаждение [46]			
30%Co-Al-350	155	0.16	3.8
30%Co-Al-550	148	0.20	3.8
30%Co-Al-450	195	0.86	—
Соосаждение [9]			
30%Co-Al-850	55	0.20	6.8
30%Co-Al-850	27	—	—
Соосаждение [12]			

Примечание. Символ “—” означает отсутствие данных в литературном источнике.

сравнения с некоторыми литературными данными были проведены измерения методом азотной порометрии, результаты которых приведены в табл. 2. В случае образцов Ni-Al при постоянной температуре 550°C и концентрации активного компонента в диапазоне от 15 до 50 мас. % включительно максимальное значение площади удельной поверхности наблюдается для образца 30%Ni-Al-550 (200 м²/г). Образцы 40%Ni-Al-550 и 50%Ni-Al-550 характеризуются минимальными значениями площади удельной поверхности – 117 и 115 м²/г соответственно (табл. 2). При постоянной концентрации активного компонента и различных температурах термообработки в образцах 30%Ni-Al-550, 30%Ni-Al-850, 30%Co-Al-550 и 30%Co-Al-850 после 550°C средний диаметр пор имеет примерно одинаковое значение (3.8 нм), а максимальный объем пор 0.35 и 0.20 см³/г детектируется для 30%Ni-Al-550 и 30%Co-Al-550 соответственно. Термообработка при 850°C во всех системах приводит к заметному падению площади

удельной поверхности и суммарному объему пор, при этом средний диаметр пор возрастает до ~7.0 нм (табл. 2). Алюмоникелевые системы, по сравнению с кобальтсодержащими системами, обладают большей площадью удельной поверхности и суммарным объемом пор. Тенденции в изменении текстурных характеристик при варьировании концентрации активных компонентов и температуры синтеза можно также наблюдать и в литературе при получении соединений с подобным химическим составом, но по методикам соосаждения (золь-гель синтез) [9, 12, 45]. При этом представленный в настоящей работе синтез алюмоникелевых и алюмокобальтовых соединений позволяет получать текстурные параметры, которые, согласно литературным данным, находятся в известных диапазонах значений для подобных материалов (табл. 2).

На рис. 6 представлена схема, отражающая основные технологические стадии получения

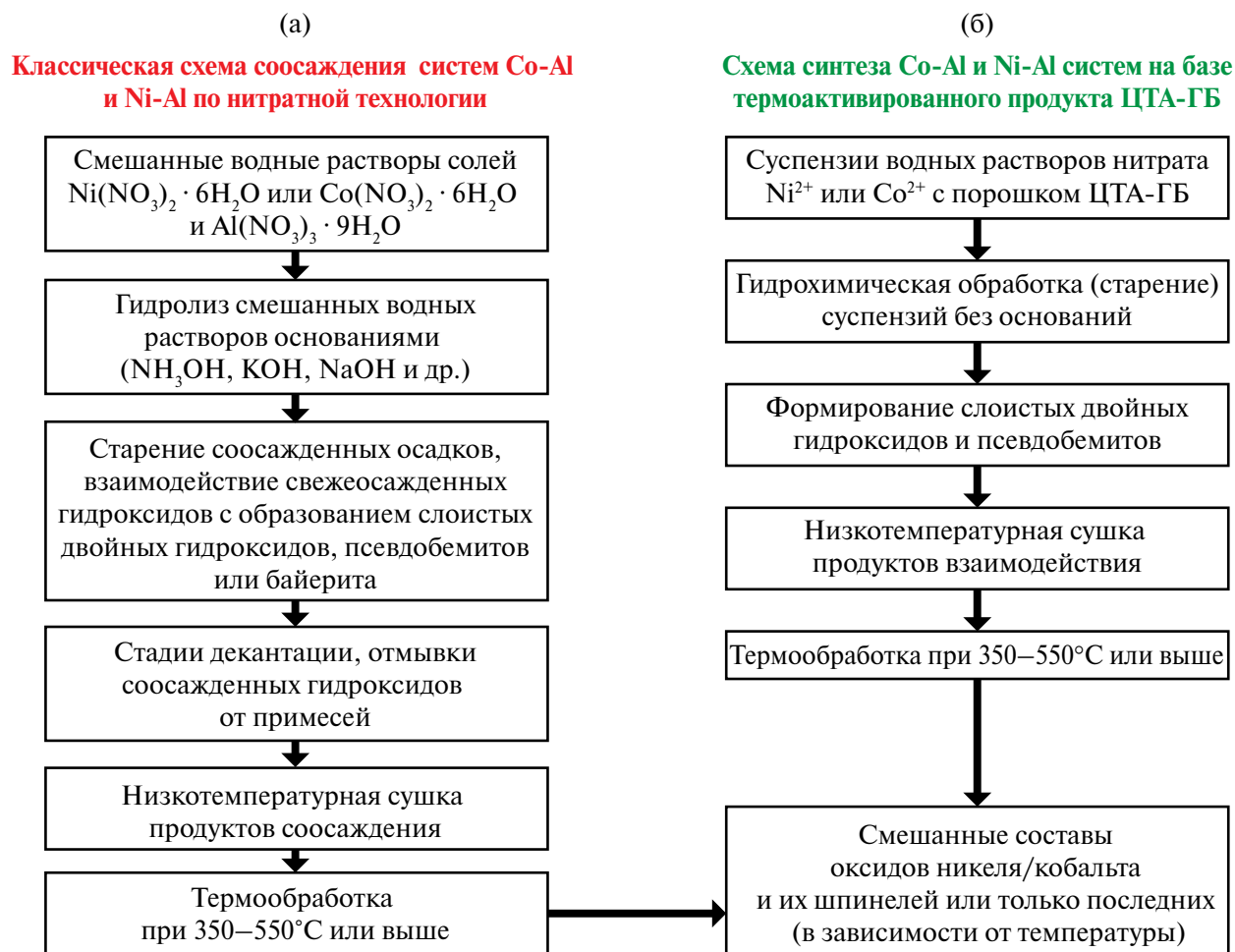


Рис. 6. Блок-схема основных технологических стадий синтеза сложных систем Ni-Al или Co-Al классическим методом соосаждения (а) и с использованием продукта ЦТА-ГБ (б).

систем Ni-Al или Co-Al с использованием классического метода соосаждения и с применением центробежно-термоактивированного продукта ЦТА-ГБ. Из схемы видно, что синтез на основе ЦТА-ГБ обеспечивает сокращение суммарных стадий синтеза, общего содержания нитратов и исключает применение щелочей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен метод синтеза алюмо-никелевых и алюмокобальтовых соединений на основе центробежно-термоактивированного продукта гиббсита с возможностью варьирования концентраций активных компонентов в широком диапазоне значений (15–50 мас. %), который, по сравнению с классическим соосаждением, обеспечивает сокращение суммарных стадий процесса и общего содержания нитратов, исключает применение щелочей. Установленные различия обусловлены тем, что в ходе гидрохимической обработки ЦТА-ГБ в водных растворах азотнокислого никеля, независимо от его концентрации в продуктах взаимодействия, не наблюдается образования гидроксидов алюминия со структурой псевдобемита, что характерно для классического соосаждения. Напротив, в присутствии кобальта в растворах в диапазоне концентраций до <30 мас. % происходит формирование псевдобемита, а при концентрации 30 мас. % и выше (40–50 мас. %) он также не детектируется. В водной среде (без кобальта или никеля) при прочих равных условиях ЦТА-ГБ кристаллизуется только в псевдобемит, который является важным продуктом для экструзионного формования образцов до различных типоразмерных форм. В результате термообработок при 350–850°C продуктов взаимодействия, по данным РФА в сочетании с ТПВ-Н₂, образуются фазы NiO/алюминат никеля и Co₃O₄/алюминат кобальта, в которых методом ТПВ-Н₂ обнаружено максимальное содержание алюмината никеля (95%) и алюмината кобальта (90%).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00241), <https://rscf.ru/project/23-23-00241/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li F., Duan X.* // Struct. Bond. 2006. V. 119. P. 193. https://doi.org/10.1007/430_007

2. *Tian Li., Huang K., Liu Y. et al.* // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 2961. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.026>
3. *Meng Xi., Yang Yu., Chen Li. et al.* // ACS Catal. 2019. V. 9. P. 4226. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00238>
4. *Veronesi P., Leonelli C., Bondioli F.* // Technologies. 2017. V. 5. P. 42. <https://doi.org/10.3390/technologies5030042>
5. *Deng Li., Cai J., Chen Hu. et al.* // Catal. Commun. 2019. V. 122. P. 24. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.01.014>
6. *Tang Y., Liu Y., Yu S. et al.* // J. Power Sources. 2014. V. 256. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.064>
7. *Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. et al.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692. <https://doi.org/10.1021/cr050972v>
8. *Jacobs G., Das T.K., Zhang Y. et al.* // Appl. Catal., A: General. 2002. V. 233. P. 263. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00195-3)
9. *Narayanan S., Unnikrishnan R.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. P. 1123. <https://doi.org/10.1039/A708124C>
10. *Gandia L.M., Montes M.* // J. Mol. Catal. 1994. V. 94. P. 347. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(94\)00154-5](https://doi.org/10.1016/0304-5102(94)00154-5)
11. *Ragupathi C., Vijaya J.D., Narayanan S. et al.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 2069. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.002>
12. *Choya A., Rivas B., Gutiérrez-Ortiz J.I. et al.* // Chem. Eng. Transact. 2023. V. 99. P. 1. <https://doi.org/10.3303/CET2399090>
13. *Moraz-Lazaro J.P., Blanco O., Rodriguez-Betancourt V.M. et al.* // Sens. Actuators, B: Chemical. 2016. V. 226. P. 518. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.013>
14. *Yang He., Goldbach A., Shen W.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 51. P. 1360. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.278>
15. *Das T., Kweon S., Nah In. et al.* // Cryogenics. 2015. V. 69. P. 36. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2015.03.003>
16. *Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А. и др.* // Катализ промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 346. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-5-346-358>
17. *Буянов Р.А., Пармон В.Н.* // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 390. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-5-390-398>
18. *Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 50. <https://doi.org/10.31857/S0044453719120379>
19. *Aasadni M., Mehrpooya M., Ghorbani B.* // J. Cleaner Production 2021. V. 278. P. 123872. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123872>
20. *Боресков Г.К., Слинко М.Г.* // Химическая промышленность. 1956. № 2. С. 69.

21. Wang C., Lui S., Lui L. et al. // J. Mater. Chem. Phys. 2006. V. 96. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.066>
22. Casado P.G., Rasines I. // J. Solid State Chem. 1984. V. 52. P. 187.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90190-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90190-7)
23. Li W., Li J., Guo J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 2289.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00081-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00081-5)
24. Криворучко О.П., Тарабан Е.А., Буянов Р.А. // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. № 3. С. 551.
25. Агафонов А.В., Шибаева В.Д., Краев А.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 4.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600967>
26. Bai C.S., Soled S., Dwight K. // J. Solid State Chem. 1991. V. 91. P. 148.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90068-S](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90068-S)
27. Небыков Д.Н., Панов А.О., Разваляева А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 8. С. 1151.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X23080012>
28. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Никитин К.А. и др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 3. С. 439.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X21030100>
29. Fogg A.M., Williams G.R., Chester R. et al. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2369.
<http://doi.org/10.1039/B409027F>
30. Williams G.R., Moorhouse S.J., Timothy J.P. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 6012.
<https://doi.org/10.1039/c0dt01790f>
31. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Парамзин С.М. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 252.
32. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. Вып. 4. № 11. С. 39.
33. Ingram-Jones V.J., Davies R.C.T., Southern J.C. et al. // J. Mater. Chem. 1996. V. 6. P. 73.
<https://doi.org/10.1039/JM9960600073>
34. Танашев Ю.Ю., Мороз Э.М., Исупова Л.А. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 161.
35. Жужгов А.В., Кругляков В.Ю., Супрун Е.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 4. С. 450.
<https://doi.org/10.31857/S0044461822040053>
36. Zhuzhgov A.V., Isupova L.A., Suprun E.A. et al. // Chem. Eng. 2023. V. 7. № 4. P. 71.
<https://doi.org/10.3390/chemengineering7040071>
37. Ivanova Y., Zhuzhgov A., Isupova L. // Inorg. Chem. Commun. 2024. V. 162. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112287>
38. Федотов М.А., Тарабан Е.А., Криворучко О.П. и др. // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. № 5. С. 1226.
39. Буянов Р.А., Криворучко О.П. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 765.
40. Исупова Л.А., Иванова Ю.А. // Докл. РАН. 2023. Т. 511. № 1. С. 60.
<https://doi.org/10.31857/S2686953522600453>
41. Lin H.K., Wang C.B., Chiu H.C. et al. // Catal. Lett. 2003. V. 86. P. 63.
<https://doi.org/10.1023/A:1022659025068>
42. Shafiee P., Alavi S.M., Rezaei M. // Res. Chem. Intermed. 2022. V. 48. P. 1923.
<https://doi.org/10.1007/s11164-022-04700-1>
43. He Z., Wang Xi., Liu R. et al. // Appl. Petrochem. Res. 2016. V. 6. P. 235.
<https://doi.org/10.1007/s13203-016-0160-3>
44. Hu D., Gao G., Ping Y. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 4875.
<https://doi.org/10.1021/ie300049f>
45. Gil-Calvo M., Jiménez-González C., de Rivas B. et al. // Appl. Catal., B: Environmental. 2017. V. 209. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.063>

INTERACTION OF THERMALLY ACTIVATED ALUMINUM HYDROXIDE WITH AQUEOUS SOLUTIONS OF NICKEL AND COBALT NITRATE SALTS

A. V. Zhuzhgov^{a,*}, L. A. Isupova^a

^aBoriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: zhuzhgov@catalysis.ru

The paper studies the interaction processes of the product of centrifugal thermal activation of gibbsite (CTA-GB) with aqueous solutions of nickel or cobalt nitrate in a wide range of active component concentrations (15–50 wt. %). Using X-ray phase and thermal analysis methods, it was found that the synthesis products are layered double hydroxides and pseudoboehmite. The interaction of CTA-GB in an aqueous medium without nickel or cobalt leads to the formation of pseudoboehmite only. The effect of nickel in solutions is expressed in the complete absence of pseudoboehmite formation. In the case of cobalt, pseudoboehmite formation occurs up to its concentration of 30 wt. %, and above that (40, 50 wt. %) they are also not formed. According to the results of temperature-programmed reduction with hydrogen, the products of heat treatment at 350–850°C are mixed compositions of NiO/nickel aluminate and Co₃O₄/cobalt aluminate, the transformation of which into spinels of the NiAl₂O₄ and CoAl₂O₄ type occurs almost completely at 850°C, and their synthesis based on CTA-GB products is possible without using classical coprecipitation stages (sol-gel technology).

Keywords: gibbsite, product of centrifugal thermal activation of gibbsite, pseudoboehmite, nickel and cobalt aluminates