

## СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ АЛЮМОКОБАЛЬТОВЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕРМОАКТИВИРОВАННОГО ПРОДУКТА ГИББСИТА

© 2025 г. А. В. Жужгов<sup>а, \*</sup>, А. С. Горкуша<sup>а, b</sup>, Е. А. Супрун<sup>а</sup>, А. И. Лысиков<sup>а, b</sup>, Л. А. Исупова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>b</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

\*e-mail: zhuzhgov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 11.04.2024 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 20.05.2024 г.

С использованием методов рентгенофазового, термического, микроскопического, адсорбционного и химического анализов изучена и показана возможность получения высокопроцентных смешанных алюмокобальтовых шпинелей путем гидрохимической обработки при комнатных или гидротермальных условиях суспензий порошка продукта центробежной термической активации гиббсита в водных растворах азотнокислого кобальта. Установлено, что термообработка продуктов гидрохимического взаимодействия — ксерогелей в диапазоне 350–850 °С приводит к образованию фаз шпинелей  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  с различным их соотношением в зависимости от условий синтеза. Так, гидрохимическая обработка суспензий при комнатной температуре обеспечивает после прокаливания преимущественное образование фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , в то время как гидротермальная обработка при 150 °С приводит к более глубокому взаимодействию компонентов суспензии на стадии обработки, что обеспечивает после термической обработки формирование  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Отмечено, что максимальное содержание шпинели типа  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (90% по данным ТПВ-Н<sub>2</sub>) наблюдается для гидротермального продукта, прокаленного при температуре 850 °С. Сделан вывод, что рассмотренный способ позволяет получать сложные алюмокобальтовые соединения с различным соотношением фаз, сократить количество исходных реагентов, стадий приготовления, полностью исключить стоки, а также сократить суммарное количество нитратов на 75 мас. %, по сравнению с нитратной классической схемой соосаждения.

**Ключевые слова:** гиббсит, продукт центробежной термической активации гиббсита, шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$

**DOI:** 10.31857/S0044453725010064, **EDN:** EISJJA

Алюмокобальтовые материалы со структурой слоистых двойных гидроксидов (СДГ), а также продукты их термического разложения — алюмокобальтовые оксидные системы (АКО) со структурой шпинели ( $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ ) используют в фармацевтике, био-, фото- и электрохимии. В качестве модификаторов различных полимерных материалов, например, для повышения термостойкости резины [1–5]. Кроме того, АКО соединения в нанодисперсном состоянии находят применение в качестве материалов для производства суперконденсаторов (ионисторов) высокой производительности [2, 6]. Сложные многокомпонентные АКО соединения используют как катализаторы процесса синтеза Фишера–Тропша, а также в различных окислительно-восстановительных процессах, например, низкотемпературном окислении

монооксида углерода СО [7, 8]. Алюмокобальтовые оксидные каталитические системы в том числе со структурой стехиометрических шпинелей так называемого “нормального” состава ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , где кобальта ~33 мас. %) представляют значительный практический интерес для использования в процессах дегидрирования/гидрирования углеводородов. Их используют в качестве катализаторов гидрирования фурфурола, ацетона, конверсии метана, этанола, глицерина в ценные углеводороды и водород, в процессе метанирования  $\text{CO}_2$  [9–13].

Хранение и транспортировка водорода — одно из первостепенных и значимых направлений в решении задач водородной энергетики. Для транспортировки и длительного хранения больших объемов наиболее предпочтителен водород в криогенном жидком состоянии (ЖВ) при 21–24 К. Однако, при

ожижении водорода “нормального” состава, компоненты которого при 300 К существуют в равновесии при соотношении 25%  $p\text{-H}_2$  (*пара*-водород) и 75%  $o\text{-H}_2$  (*орто*-водород), в жидкой фазе самопроизвольно протекает медленная реакция орто-пара превращения (ОПП). При этом выделяется тепловая энергия (около 1057 Дж/моль), превышающая собственную теплоту испарения жидкости, составляющую 953 Дж/моль, что приводит к быстрым неконтролируемым потерям ЖВ. По оценкам, потери водорода после его ожижения за первые сутки составляют около 20%, а за четверо остается примерно половина от исходного объема. Длительное хранение, и, соответственно транспортировка на дальние расстояния жидкого водорода возможно только в случае перевода 95–98% молекул водорода в состояние  $p\text{-H}_2$ . Таким образом, жидкий *пара*-водород (подчеркнем, плотность газа и жидкости различаются в ~800 раз) обеспечивает эффективное решение задач по хранению и транспортировке. За несколько месяцев хранения жидкого  $p\text{-H}_2$  потери не превышают 10% от исходного объема. Важно отметить, что производство жидкого водорода — это единая технологическая система, включающая в себя не только стадию ожижения, но и стадию получения и предварительной подготовки газообразного водорода, обеспечивающую его очистку от примесей, прежде всего от кислорода и азота, с целью обеспечения взрывобезопасности в системах водородных ожижителей. Загрязнение жидкого водорода примесями твердого кислорода и азота в ходе работы ожижительной установки может привести к закупориванию теплообменных трубок реакторов на температурных уровнях 65–21 К. Процесс доочистки водорода от примесей кислорода осуществляется в реакторах с использованием стационарных слоев специальных катализаторов, представляющих собой высокопроцентные (с содержанием активного компонента 30–40 мас. %) системы на основе алюминия и таких переходных металлов, как Co, Ni, Cu, Fe, Cr, в том числе, в сочетаниях друг с другом в составе катализаторов [14–21].

Рассмотрим наиболее распространенные методы приготовления АКО. В литературе известны различные методы приготовления таких материалов, характеризующиеся, как достоинствами, так и недостатками. Наиболее известен метод получения алюмокобальтовых, а также других одно- и многокомпонентных материалов, содержащих переходные и непереходные металлы, является метод соосаждения (золь–гель-технология) [22–25]. 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 требующих в свою очередь утилизации.

Широко распространен метод пропитки растворами различных солей металлов, в том числе кобальта, по влагоемкости предварительно подготовленных носителей на основе оксидов алюминия или их предшественников гидроксидов, среди которых наибольшее распространение имеет псевдобемит, бемит, байерит, а также их смеси [9, 26]. Метод пропитки по влагоемкости вносит ограничения по вводимой концентрации активного компонента в поры носителя, связанные с пределом влагопоглощения самого носителя и растворимостью солей в пропиточных водных растворах.

Применяют механохимические методы приготовления алюмокобальтовых систем [27–29], заключающиеся в предварительной механической активации исходных индивидуальных или смесей гидроксидов, оксидов, солей металлов с последующей гидрохимической обработкой в водных средах (или отсутствием таковой), сушкой, термообработкой, что обеспечивает снижение температуры формирования конечных продуктов и получение дисперсных материалов с заданными свойствами, по сравнению с традиционным способом высокотемпературного спекания этих же компонентов смесей, требующего существенно более высоких температур и времени синтеза. Так, например, в работах [27, 28] подробно исследованы процессы “старения” механически активированного гиббсита в водных растворах азотнокислых солей  $M^{2+}(\text{NO}_3)_2$  (где  $M^{2+} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) при комнатной температуре и в условиях автоклавной обработки. Показано, что “старение” исходного гиббсита (не активированного) при комнатной температуре не обеспечивает формирования сложных соединений алюминия с соответствующим катионом. Образование слоистых двойных гидроксидов (СДГ) наблюдается только при использовании механохимически активированных продуктов гиббсита в условиях гидротермальной обработки при температуре 150°C в течение 48 ч. Однако стоит отметить, что данный способ не получил широкого распространения из-за отсутствия соответствующего промышленного оборудования.

Помимо механохимической активации ГБ, среди известных способов, получивших наиболее широкое практическое применение в производстве носителей, катализаторов и осушителей, получили методы быстрого нагрева порошка гиббсита, осуществляемые в различных аппаратах, так называемые “flash”-процессы [30–32]. Отметим два: это метод термохимической активации (ТХА) [30] и центробежной термоактивации (ЦТА), разработанные в ИК СО РАН [32]. Продукты термоактивации гиббсита (ЦТА-ГБ и ТХА-ГБ), по сравнению с исходным ГБ, характеризуются повышенной химической активностью по отношению к электролитам — более высокими степенями растворения в кислотах и щелочах [32]. Благодаря этим

свойствам продукты быстрого нагрева порошка ГБ, в том числе по методу ЦТА, могут быть перспективными для получения сложных АКО-систем с различным соотношением  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , в том числе со структурами шпинелей типа  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Co}_2\text{AlO}_4$ . Таким образом, можно ожидать повышенную реакционную способность продуктов ЦТА-ГБ при контакте с водными растворами солей кобальта, что обеспечит получение Со-алюминиевых материалов с заданным элементным составом в мягких условиях без классических стадий соосаждения (золь-гель-технологии), высокотемпературного спекания, механохимической активации.

Ранее нами в работах [33–36] показана принципиальная возможность использования продукта центробежной термической активации гиббсита (ЦТА-ГБ) для получения Mg-, Ni, Ba и Cu-алюминиевых систем стехиометрического состава  $\text{MeAl}_2\text{O}_4$  (где  $\text{Me} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ) путем гидрохимической обработки продуктов термоактивации ЦТА-ГБ в растворах азотнокислого магния, бария, никеля, а также меди в гидротермальных и “мягких” условиях (при комнатной температуре). По сравнению с традиционным керамическим методом это позволяет снизить температурный режим прокаливания и получить высокодисперсный продукт (алюминат магния или бария), а в сопоставлении с классическим способом соосаждения позволяет существенно сократить количество исходных реагентов, технологических стадий, а также минимизировать или полностью исключить образование сточных вод и вредных оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) в отходящих газах на стадиях термообработки в случаях частичной отмывки осадков от окклюзированных примесей. Это делает данный способ весьма привлекательным для использования в различных приложениях, в том числе, для приготовления носителей и катализаторов с пониженной кислотностью поверхности, что имеет большое значения в приготовлении каталитических систем для процессов дегидрирования/гидрирования углеводородов, для разработки новых и усовершенствования существующих материалов, в том числе, в области водородной энергетики.

Целью работы является синтез и исследование высокопроцентных алюмокобальтовых оксидных систем формирующихся при гидрохимической/гидротермальной обработке продуктов центробежной термоактивации гиббсита в растворах азотнокислого кобальта и последующей термообработке образующихся ксерогелей при температурах в диапазоне 350–850°C.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения продукта центробежно термической активации гиббсита (ЦТА-ГБ) марки ИК-02-76 (ТУ 2175-040-

03533913-2007) использовали гиббсит (G) производства ОАО “Ачинский глиноземный комбинат” марки ГД 000 (ТУ-1711-99-039-2000). Содержание примесей в исходном гиббсите (в мас. %): Fe = 0.002, Na = 0.11, K = 0.033 и Si = 0.014. Величина площади удельной поверхности исходного порошка гиббсита составляла не более 1 м<sup>2</sup>/г. Потери при прокаливании при 850°C составили 34 мас. %. В качестве исходного Со-содержащего сырья использовали шестиводный азотнокислый кобальт  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (марка “ч.д.а.”, АО “ВЕКТОН”). Гиббсит ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) имеет гексагональную кристаллическую структуру, которая базируется на двойном слое АВ плотноупакованных гидроксильных групп (ОН-групп). При этом две трети октаэдрических вакансий заполнены катионами  $\text{Al}^{3+}$ , каждый из которых октаэдрически окружен шестью ОН-группами. Объединение двойных слоев ГБ в пакеты может быть изображено последовательностью АВВААВВА и т.д. Двойные слои удерживаются вместе водородными связями (Н-связями), при этом расстояние между двумя соседними слоями А или В составляет 2.81 Å по сравнению с 2.03 Å – расстоянием между слоями А и В [37, 38].

Термоактивацию гиббсита проводили в центробежном флэш-реакторе барабанного типа (ЦЕФЛАР™) при температуре теплоэлектронагревателей 540±5°C, скорости вращения барабана 60 об/мин и расходе исходного порошка 40 кг/ч. Продукт ЦТА-ГБ далее подвергали помолу на шаровой мельнице в течение 6ч, что обеспечило получение порошка со средним размером частиц около 30–40 мкм. Потери при прокаливании полученного продукта ЦТА-ГБ при 850°C (4 ч) составили порядка 12–13 мас. %.

Для синтеза АКО образцов в предварительно подготовленный раствор нитрата кобальта загружали ЦТА-ГБ, так, чтобы соотношение катионов соответствовало стехиометрическому алюминату кобальта ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ). Суспензию с исходным значением pH около 4.5 подвергали гидротермальной обработке при 150°C в течение 4ч при перемешивании со скоростью 120–150 об./мин, либо выдерживали в “мягких” условиях при комнатной температуре, а также в гидротермальных условиях при 150°C в течение 4ч. Гели, образовавшиеся в результате гидрохимической/гидротермальной обработки без предварительной стадии отмывки, сушили при 110°C в течение 6 ч до состояния ксерогеля. Последующую термообработку проводили в муфельной печи на воздухе при температурах 350–850°C в течение 4 ч. Образцы по тексту обозначены как Со-Al( $T_1$ )- $T_2$ , где  $T_1$  – температура гидрохимической/гидротермальной обработки (гидратации) суспензий (°C);  $T_2$  – конечная температура обработки образца (°C). Названиям образцов, которые используются в работе, дана расшифровка ниже в табл. 1.

**Таблица 1.** Наименования образцов, их расшифровка и краткая методика синтеза.

Наименование образца	Расшифровка	Краткая методика приготовления
ГБ	кристаллический гиббсит (гидроксид алюминия $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ )	гиббсит производства ОАО “Ачинский глиноземный комбинат” марки ГД 000 (ТУ-1711-99-039-2000)
ЦТА-ГБ	продукт центробежной термической активации кристаллического гиббсита	получен путем термоактивации гиббсита в центробежном флэш-реакторе барабанного типа (ЦЕФЛАР™) при температуре $540 \pm 5^\circ\text{C}$
Б	хорошо окристаллизованный гидроксид алюминия бемит – $\gamma\text{-AlOOH}$	синтезирован гидротермальной обработкой гиббсита в среде насыщенных паров воды при $250^\circ\text{C}$ в течение 4–6 ч. Паста высушена при $110^\circ\text{C}$ в течение 6 ч до постоянной массы
ПБ	гидроксид алюминия псевдобемит – $\gamma\text{-AlOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	синтезирован одновременным сливанием эквинормальных водных растворов соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и гидрокарбоната аммония при постоянном pH 7.0. Для получения осадка псевдобемита смешанные растворы выдерживали при температуре $80^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Образовавшийся осадок отделяли от водного раствора декантацией, промывали от примесей дистиллированной водой и сушили в токе воздуха при $110^\circ\text{C}$ в течение 6 ч до постоянной массы.
БА	хорошо окристаллизованный гидроксид алюминия байерит – $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	получен осаждением ионов $\text{Al}^{3+}$ из водного раствора соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Выдержку суспензии проводили при pH 10.0 и температуре $90^\circ\text{C}$ в течение 12 ч. После этого полученный гель промывали от примесей и сушили до постоянной массы при $110^\circ\text{C}$ с получением ксерогеля
CoAl-COG-110	образец сравнения алюмокобальтовой системы, полученной классическим методом соосаждения	приготовлен классическим методом соосаждения $\text{Al}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}$ из смешанных водных растворов солей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при условиях: pH соосаждения 9.0–9.5, катионное соотношение в исходном смешанном водном растворе $\text{Al}/\text{Co}=2$ )
CoAl-COG-550	продукт термообработки CoAl-COG-110	получен путем прокаливания CoAl-CP-110 на воздухе при конечной температуре $550^\circ\text{C}$ в течение 4 ч
Al(150)-110	высушенный при $110^\circ\text{C}$ продукт гидратации (взаимодействия) ЦТА-ГБ с водой	получен гидратацией (взаимодействия) в условиях гидротермальной обработке при $150^\circ\text{C}$ в течение 4 ч активированного ЦТА-ГБ в воде (без катионов $\text{Co}^{2+}$ ). Сформированный гель высушен при $110^\circ\text{C}$ в течение 6 ч до постоянной массы
CoAl(25)-110	высушенный продукт гидратации (взаимодействия) при комнатной температуре ЦТА-ГБ с водным раствором азотнокислого $\text{Co}^{2+}$	получен в условиях комнатной обработки в течение 4 ч активированного ЦТА-ГБ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Сформированный гель без стадий отмывки и декантации высушен при $110^\circ\text{C}$ в течение 6 ч до постоянной массы
CoAl(150)-110	продукт гидратации (взаимодействия) в условиях гидротермальной обработке при $150^\circ\text{C}$ активированного ЦТА-ГБ с водным раствором азотнокислого $\text{Co}^{2+}$	получен в условиях гидротермальной обработки при $150^\circ\text{C}$ в течение 4 ч активированного ЦТА-ГБ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Сформированный гель без стадий отмывки и декантации высушен при $110^\circ\text{C}$ в течение 6 ч до постоянной массы

Таблица 1. Окончание.

Наименование образца	Расшифровка	Краткая методика приготовления
CoAl(25)-550	продукт термообработки CoAl(25)-110	получен путем термообработки на воздухе в течение 4 ч при 550°C
CoAl(25)-850	продукт термообработки CoAl(25)-110	получен путем термообработки на воздухе в течение 4 ч при 850°C
CoAl(150)-550	продукт термообработки CoAl(150)-110	получен путем термообработки на воздухе в течение 4 ч при 550°C
CoAl(150)-850	продукт термообработки CoAl(150)-110	получен путем термообработки на воздухе в течение 4 ч при 850°C

Общее содержания кобальта в образцах проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе OPTIMA 4300 DV (“PERKIN ELMER”).

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра ARL-X'TRA с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Образцы сканировали с шагом  $0.05^\circ$  в области значений углов  $2\theta = 10\text{--}70^\circ$  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 использовались корундовые тигли. Скорость подачи воздуха в камеру для образцов составляла 30 мл/мин; в блок взвешивания подавался инертный газ (аргон) со скоростью 20 мл/мин. Образцы нагревали со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  от комнатной температуры до  $50^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 30 минут. Далее осуществляли температурно-программируемый нагрев до  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

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

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ) 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 Ar при  $200^\circ\text{C}$ . Восстановление проводили при скорости нагрева  $10 \text{ град}/\text{мин}$  в токе  $\text{H}_2/\text{Ar}$

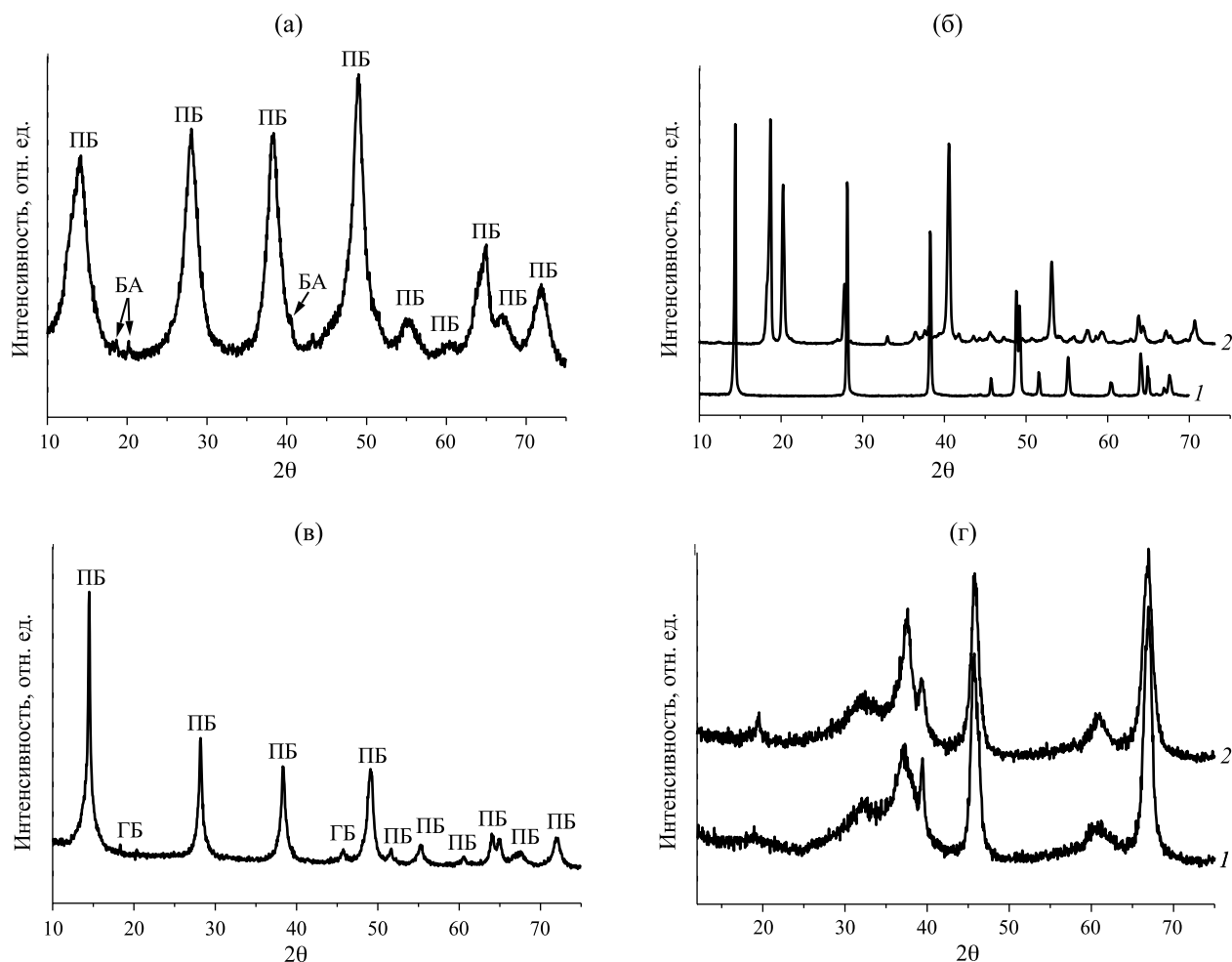
с концентрацией 9.7 об. %. Поглощение  $\text{H}_2$  определяли с помощью детектора по теплопроводности. Полученную воду конденсировали при  $-60^\circ\text{C}$  перед тем, как газ попадал в детектор.

Морфологию прокаленных образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV (JEOL) с энергией электронов зонда 20–25 кэВ. Микроскоп укомплектован рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 (Oxford Instruments).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее методом РФА было показано, что используемый для термоактивации исходный гиббсит хорошо окристаллизован [34, 36], наличие каких-либо других фазовых примесей включений в нем не обнаружено. В результате проведения термоактивации на дифрактограмме ЦТА-ГБ появляется размытое “гало” в области углов  $2\theta = 20\text{--}400$ , свидетельствующее о наличии рентгеноаморфной алюмооксидной составляющей, рефлексы от кристаллического бемита ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ), образующегося в процессе центробежной термоактивации в массивных 3D-монокристаллах гиббсита микронных размеров, а также наблюдаются пики исходного недоразложившегося гиббсита [23].

Известно, что при синтезе сложных Со-алюминиевых материалов по различным вариантам золь-гель-технологии (методик соосаждения), в зависимости от условий возможно формирование, помимо основного осадка, таких гидроксидов алюминия, как, псевдобемит, бемит, байерит, а также комбинации их смесей [25, 30–32]. В связи с этим, для последующей интерпретации физико-химических данных для синтезированных Со-алюминиевых систем на основе ЦТА-ГБ в настоящей работе, приготовлены по классическим схемам синтеза (табл. 1) образцы сравнения индивидуальных гидроксидов алюминия псевдобемита, бемита, байерита данные РФА которых приведены на рис. 1.



**Рис. 1.** Порошковые дифрактограммы образцов сравнения гидроксидов и оксидов алюминия: а – псевдобемит, синтезированный классическим методом осаждения по нитратной технологии; б – хорошо окристаллизованный бемит (1), хорошо окристаллизованный байерит (2); в –  $\text{Al}(150)\text{-}110$  продукт гидратации ЦТА-ГБ в водной среде (без присутствия катионов  $\text{Co}^{2+}$ ), представляющий собой псевдобемит; г – продукты термообработки при  $550^\circ\text{C}$  бемита/псевдобемита и байерита, представляющие собой низкотемпературные модификации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1) и  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2), соответственно.

Представим некоторые структурные особенности указанных гидроксидов. Кристаллическая структура байерита ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) подобна структуре ГБ и представляет собой гексагональную плотноупакованную структуру из двойных слоев ОН-групп с  $2/3$  октаэдрических пустот, заполняющих собой псевдобемит; двойные слои соединяются друг с другом в пакеты в последовательности АВАВАВ и удерживаются Н-связями. Внутри двойного слоя расстояние АВ составляет  $2.07 \text{ \AA}$ , а между двумя двойными слоями  $2.64 \text{ \AA}$ . Благодаря такому сочетанию двойных слоев минимальное расстояние О – О между двумя соседними слоями в БА больше ( $3.13 \text{ \AA}$ ), чем в ГБ ( $2.81 \text{ \AA}$ ) [38].

В бемите ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) атомы алюминия окружены деформированной октаэдрической группировкой из атомов кислорода. Эти октаэдры

соединяются вместе, образуя сложную слоистую структуру [39]. При обсуждении вопросов, относящихся к бемиту, следует проводить четкую границу между хорошо окристаллизованным БЕ и псевдобемитом ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH}) \times n\text{H}_2\text{O}$ ) (микрокристаллическим бемитом). Так, под псевдобемитом понимают плохоокристаллизованное соединение алюминия состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $2.0 > x > 1.0$ ) с межплоскостными расстояниями, увеличенными в направлении 020 до  $6.7 \text{ \AA}$  по сравнению  $6.12 \text{ \AA}$  для бемита [40]. Известно, что псевдобемит отличается от бемита наличием дополнительных (по сравнению со структурной формулой) молекул воды, находящихся в межслоевом пространстве и оказывающих разрыхляющее действие на структуру [38, 41].

Из данных РФА видно, что образец сравнения (рис. 1а) представляет собой ПБ и содержит следы

примесной фазы байерита, что имеет место быть при таком способе приготовления [29, 32, 42]. Образцы сравнения бемита и байерита представляют собой хорошо окристаллизованные системы без каких-либо дополнительных фазовых включений (рис. 1б). Образец сравнения Al(150)-110 получен гидратацией (взаимодействием) в условиях гидротермальной обработки при 150°C в течение 4 ч активированного ЦТА-ГБ в воде (без катионов  $\text{Co}^{2+}$ ), отражающий фазовое состояние гидратированной системы без кобальта, и, представляет собой по фазовому составу гидроксид алюминия со структурой псевдобемита — ПБ (рис. 1в). Отметим, что в результате термообработки рассмотренных индивидуальных гидроксидов алюминия в температурном диапазоне 450–650°C [32, 42] образуются индивидуальные или смешанные низкотемпературные модификации оксидов алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и/или  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1г).

Дифракционная картина высушенного продукта CoAl-COG-110, синтезированного классическим способом соосаждения, свидетельствует о наличии только соединения СДГ с примесями фазы байерита (рис. 2а). Образование фазы байерита обусловлено тем, что формирование системы CoAl-COG-110 происходило в щелочной среде — благоприятной для образования этой модификации гидроксида (рис. 1в, 2) [25, 32, 36]. После термообработки CoAl-COG-110 при 550°C на дифрактограмме продукта прокаливания CoAl-COG-550 (рис. 2б) присутствуют дифракционные линии, которые в равной вероятности могут принадлежать к шпинелям типа  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и/или  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , а также их смесям. При этом, сразу важно отметить, что в литературе известно, что при анализе методом РФА алюмокобальтовых шпинельных материалов, получаемых различными методами (соосаждение, нанесение, высокотемпературное спекание механических смесей и т.д.) наблюдаемые положения дифракционных пиков могут равновероятно указывать на соединение как типа  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , а также их смешанных комбинаций из-за близости положений дифракционных максимумов этих соединений [2, 5, 23]. В этом случае для детальной интерпретации и идентификации эффективны другие физико-химические методы анализа, что далее будет рассмотрено и показано по работе в процессе обсуждения результатов.

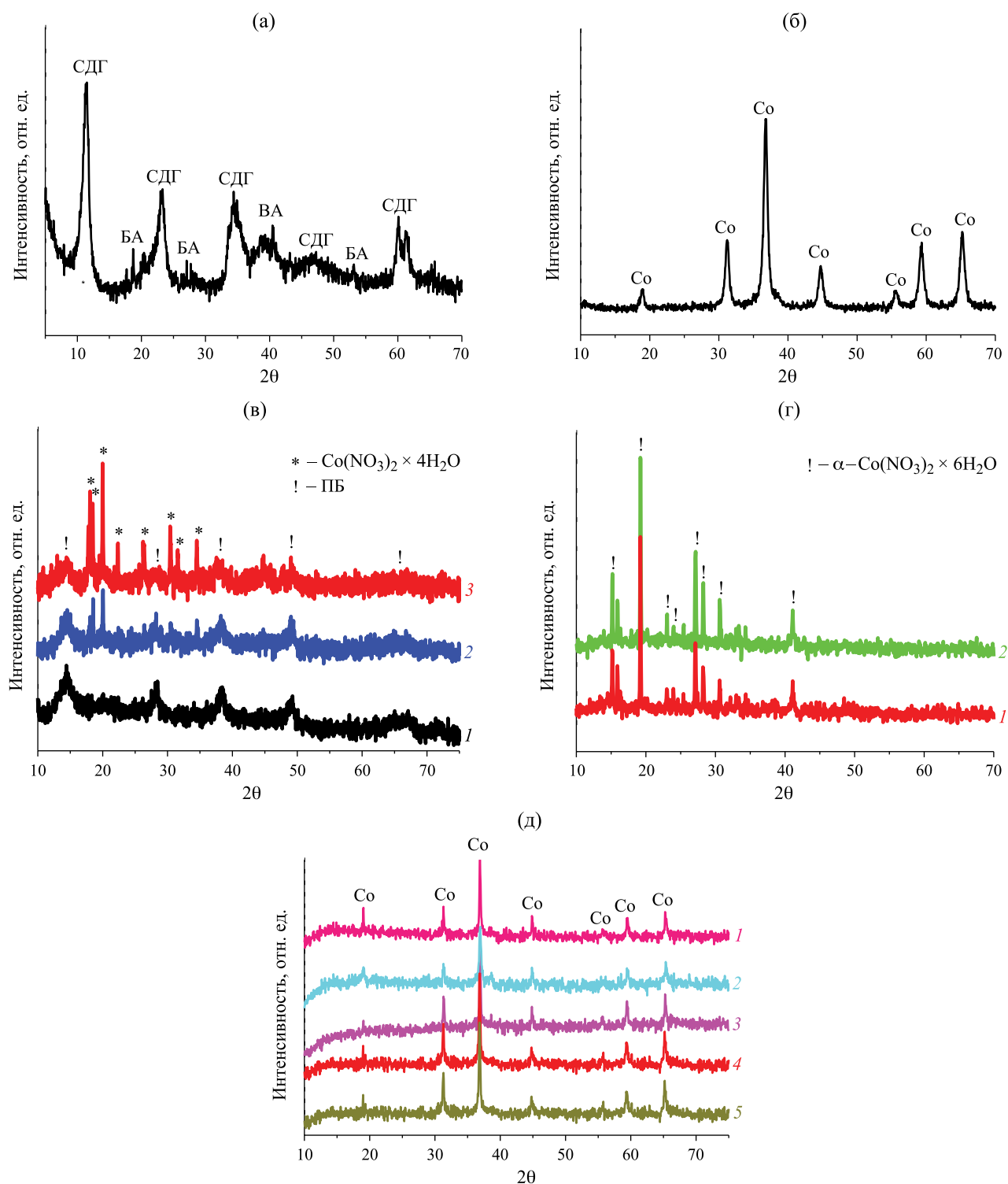
По данным РФА в образцах гидротермального взаимодействия ЦТА-ГБ в водных растворах азотнокислого  $\text{Co}^{2+}$  в диапазоне концентраций 10–33 мас. % (рис. 2в, г) фиксируется существенная разница, по сравнению с CoAl-COG-110 (рис. 2а). Первое, что следует отметить, что при содержании кобальта ниже стехиометрического в диапазоне концентраций кобальта 10–20 мас. % по РФА в образцах надежно детектируются фазы ПБ, а также фаза исходной соли азотнокислого кобальта

(рис. 2в). Во-вторых, при увеличении концентрации кобальта до стехиометрического содержания (~33 мас. %) по данным РФА формирование псевдобемита не детектируется, при этом наблюдаемой фазой является азотнокислый кобальт (рис. 2г). Последнее находится в хорошем согласии с представленными ниже данными термического анализа этих же образцов. Отметим, что образование байерита не происходит, в сопоставлении с соосажденной системой сравнения CoAl-COG-110, поскольку синтез осуществляли в слабых (кислых) водных суспензиях, которые не являются благоприятными средами для байерита.

Кроме того, методом РФА не выявлено каких-либо качественных и количественных отличительных особенностей в фазовом составе алюмокобальтовых композиций при варьировании таких параметров синтеза, как концентрация кобальта, температура гидрохимического синтеза, а также конечная температурная обработка в диапазоне 350–850°C (рис. 2д). При этом наблюдаемые положения дифракционных пиков могут равновероятно указывать на соединения как типа  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , так и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , а также их смешанных комбинаций из-за близости положений дифракционных максимумов этих шпинелей, как показано выше, что эквивалентно случаю классически приготовленной алюмокобальтовой шпинели CoAl-COG-550 (рис. 2б). Отметим, что методом РФА индивидуальных фаз оксидов алюминия в прокаленных системах при 350–850°C так же, как и в образце сравнения CoAl-CP-550 не обнаружено.

Из анализа данных термического анализа следует, что исходный гиббсит характеризуется общей потерей в весе ~ 34 мас. % и наличием следующих эндотермических эффектов: эндоэффекта при 97°C, обусловленного удалением слабосвязанной молекулярной воды; двойной предэффект с максимумами 238 и 256°C, свидетельствующий о начальной стадии разложения кристаллитов пластинчатой формы гиббсита с образованием бемита; эндотермический эффект дегидратации фазы гиббсита (пик при 314°C) и эндоэффект разложения фазы бемита при 536°C [32, 36].

На кривой нагрева продукта центробежной термической активации гиббсита ЦТА-ГБ (рис. 3а) присутствует эндотермический эффект с минимумом при 124°C, обусловленный удалением молекулярной воды из рентгеноаморфной алюмооксидной составляющей продукта термоактивации. Сохраняются эндоэффект с минимумом при 257°C, обусловленный дегидратацией остаточной фазы гиббсита и эндотермический тепловой эффект с минимумом при 483°C, связанный с разложением остаточного бемита, содержащихся в ЦТА-ГБ. Наличие экзотермического теплового эффекта с максимумом при 832°C свидетельствует о кристаллизации рентгеноаморфной фазы



**Рис. 2.** Порошковые дифрактограммы алюмокобальтовых систем после низкотемпературной сушки при 110°C и термообработки в диапазоне 350–850°C: а – образец сравнения CoAl-COG-110, синтезированный традиционным методом соосаждения по нитратной технологии; б – образец сравнения CoAl-COG-550, полученный путем термообработки CoAl-COG-110 при 550°C; в – продукты гидротермальной обработки ЦТА-ГБ в растворах  $\text{Co}^{2+}$  в диапазоне концентраций 10–20 мас. %: 1 – 1°CoAl(150)-110, 2 – 15CoAl(150)-110, 3 – 2°CoAl(150)-110; г – продукты комнатной и гидротермальной обработки ЦТА-ГБ в растворах  $\text{Co}^{2+}$  со стехиометрической концентрацией в ~33 мас. %: 1 – 33CoAl(150)-110, 2 – 33CoAl(25)-110; д – продукты термообработки образцов в диапазоне 350–850°C гидрохимического взаимодействия ЦТА-ГБ в растворах  $\text{Co}^{2+}$  со стехиометрической концентрацией в ~33 мас. %: 1 – CoAl(25)-350, 2 – CoAl(25)-550, 3 – CoAl(25)-850, 4 – CoAl(150)-550, 5 – CoAl(150)-850.



в низкотемпературные формы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [30–32]. Отметим, что появление экзотермических тепловых эффектов с максимумами 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  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [30, 32]. Появление на кривой нагрева в образце сравнения  $\text{Al}(150)\text{-}110$  (рис. 3б), являющимся продуктом кристаллизации ЦТА-ГБ в водной среде (без катионов  $\text{Co}^{2+}$ ), эндотермических тепловых эффектов с минимумами при 450–500°C действительно свидетельствует, что система представляет собой псевдобемит, что также находится, как показано выше, в хорошем согласии с методом РФА (рис. 1в).

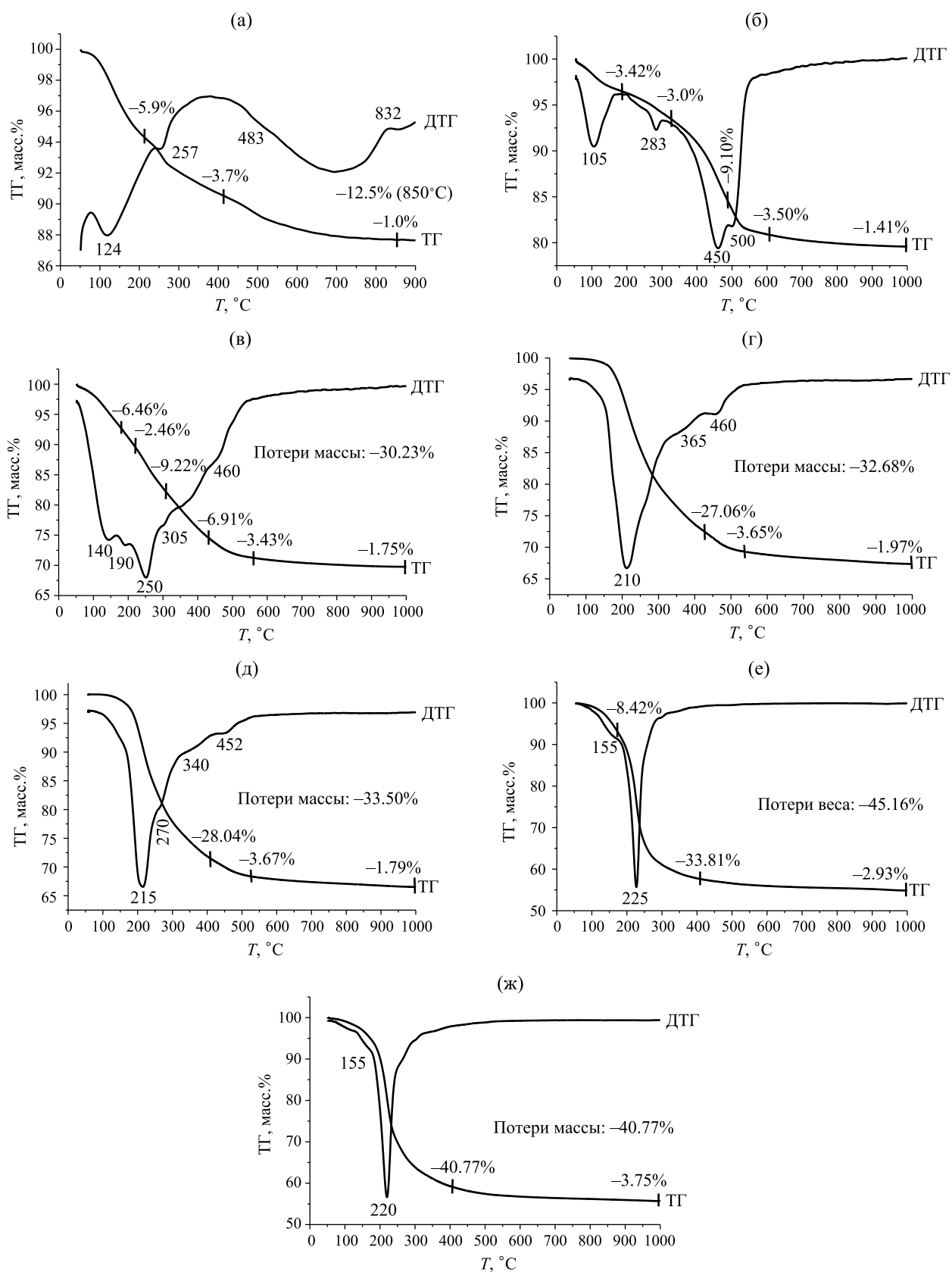
По результатам исследования данных термического анализа обнаружены существенные различия, по сравнению с исходным ЦТА-ГБ и  $\text{Al}(150)\text{-}110$ , в продуктах гидрохимической обработки ЦТА-ГБ в растворах  $\text{Co}^{2+}$  (с концентрациями кобальта 10, 15, 20 и 33 мас. %), высушенных при 110°C (рис. 3). При взаимодействии ЦТА-ГБ с водными растворами нитрата кобальта с содержанием кобальта 10–20 мас. % (ниже стехиометрического содержания) трансформации в системе  $\text{Co}$ -ЦТА-ГБ протекают в направлении образования псевдобемита, что видно по наличию на термограммах гидротермальных образцов 1° $\text{CoAl}(150)\text{-}110$ , 15 $\text{CoAl}(150)\text{-}110$  и 2° $\text{CoAl}(150)\text{-}110$  эндоэффектов при 450–460°C (рис. 3в–г), что согласуется с РФА-данными образцов (рис. 2в, 1–3). Кроме того, появление эндотермических тепловых с минимумами при 210–270°C свидетельствует о термическом распаде образованных на стадиях синтеза алюмокобальтовых слоистых двойных гидроксидов (СДГ-гидротальцитов, представляющие собой соединения со слоисто-сетчатой структурой), для которых, как известно в литературе, указанный температурный диапазон является признаком их присутствия [1, 25]. Наличие эндотермических пиков при 305–365°C обусловлено разложением исходного нитрита кобальта (рис. 3в–г), который детектируется также по РФА (рис. 2в).

С ростом концентрации  $\text{Co}^{2+}$  до стехиометрического (33 мас. %), как при комнатной температуре (образец 33 $\text{CoAl}(25)\text{-}110$ ), так и в гидротермальных условиях (образец 33 $\text{CoAl}(150)\text{-}110$ ) образование фаз гидроксидов алюминия со структурами псевдобемитов не происходит, что видно по отсутствию характерных для бемита эндотермических тепловых эффектов (450–460°C) на термограммах продуктов взаимодействия (рис. 2е, ж). Аналогичные изменения обнаружены нами ранее при исследовании процессов взаимодействия продуктов ЦТА-ГБ с водными растворами солей азотнокислого

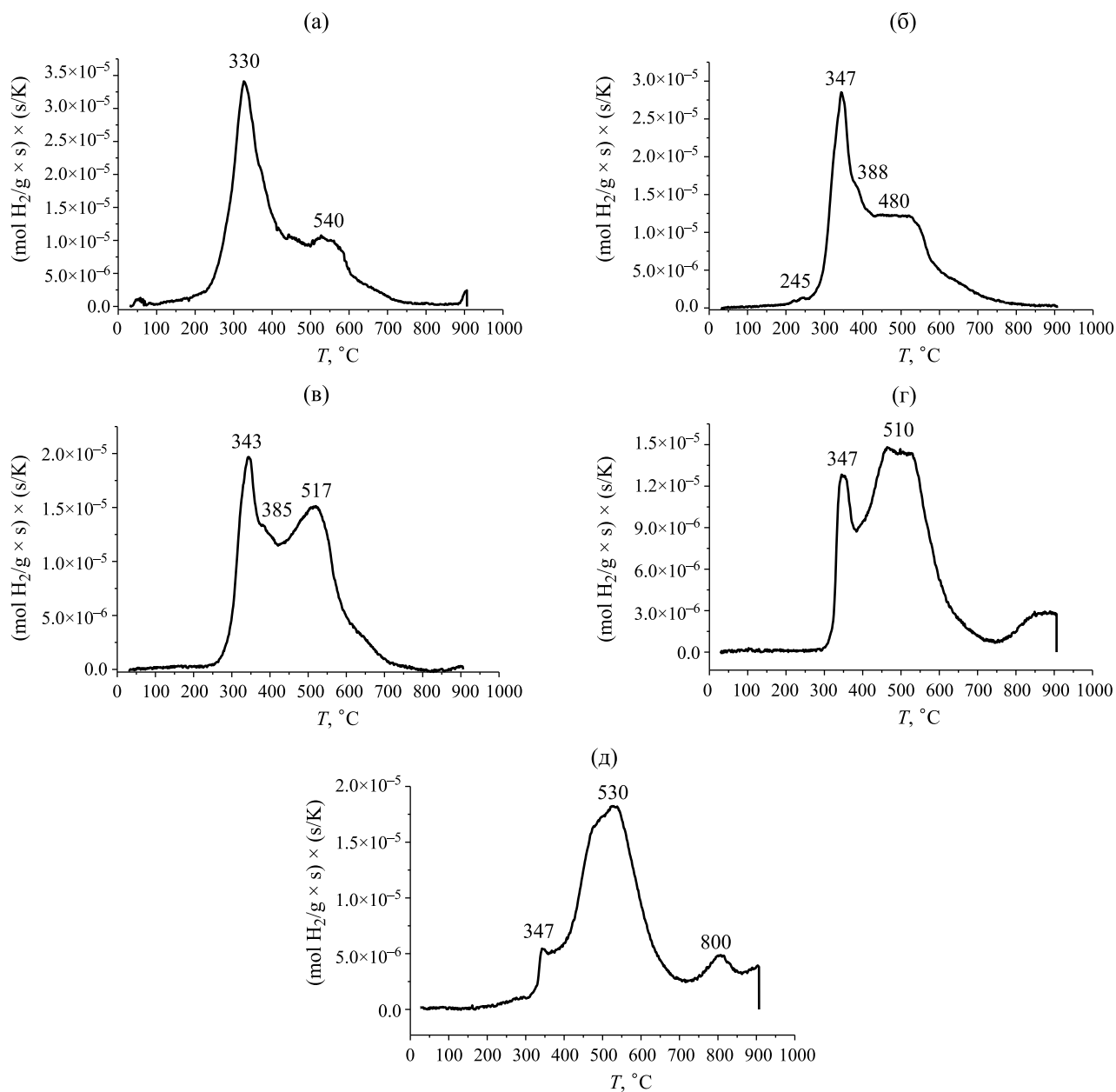
никеля [35]. Так, сопоставляя данные настоящей работы и результаты в [35], можно свидетельствовать, что при прочих равных условиях взаимодействия и случая стехиометрического соотношения кобальта или никеля к алюминию (один моль  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$  на два моля  $\text{Al}^{3+}$ ) формирование псевдобемитов в системах  $\text{Co}$ -ЦТА-ГБ и  $\text{Ni}$ -ЦТА-ГБ не происходит.

Как было показано выше методом РФА затруднительно различить фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  или  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  со структурой шпинели, поэтому для понимания наличия той или иной фазы и оценки их содержания выполнены исследования методом ТПВ- $\text{H}_2$ . На рис. 4 приведены кривые температурно-программированного восстановления водородом образцов  $\text{CoAl}(25)\text{-}350$ ,  $\text{CoAl}(25)\text{-}550$ ,  $\text{CoAl}(150)\text{-}550$ ,  $\text{CoAl}(25)\text{-}850$  и  $\text{CoAl}(150)\text{-}850$ , содержащих стехиометрическое количество кобальта (33 мас. %). В табл. 2 приведены такие характеристики восстановления образцов, как общее поглощение водорода, количество поглощенного водорода в отдельных пиках, а также температурные максимумы поглощения водорода и вычисленное процентное содержание шпинелей типа  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$  в образцах. В литературе известно, что для индивидуальных оксидов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  происходит поэтапное восстановление  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$  о чем, как правило, на кривых ТПВ- $\text{H}_2$  свидетельствуют две температурные области восстановления 180–270°C и 270–до 500°C [12, 43, 44]. 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 [12].

Из полученных данных ТПВ- $\text{H}_2$  видно, что для всех исследуемых образцов наблюдаются две температурные области восстановления, первая из которых характеризуется максимумом поглощения при 330–350°C, обусловленным восстановлением кобальта в фазах  $\text{Co}_3\text{O}_4$  до  $\text{Co}^0$ , вторая находится в диапазоне от 510 до 800°C, связанная с процессом восстановления кобальта  $\text{Co}^{2+}$  в шпинели  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  до  $\text{Co}^0$  (рис. 4, табл. 2). Из данных также видно, что максимальное количество поглощенного водорода приходится на образец  $\text{Co-Al}(25)\text{-}350$  (рис. 4а), прокаленного при самой низкой температуре в 350°C. Вместе с тем для этого же образца  $\text{Co-Al}(25)\text{-}550$  (рис. 4б) общее количество поглощенного водорода заметно снижается в результате более высокой температуры прокаливания, обеспечивающей большую глубину взаимодействия между оксидом кобальта и оксидом алюминия. При этом сопоставление данных ТПВ- $\text{H}_2$  для  $\text{Co-Al}(25)\text{-}550$  (рис. 4б) и  $\text{CoAl}(150)\text{-}550$  (рис. 4в), полученных в условиях гидрохимической и гидротермальной обработки, соответственно, и прокаленных при одинаковой температуре, показывает,



**Рис. 3.** Данные термического анализа: а – исходный ЦТА-ГБ, б – Al(150)-110, в – 1°CoAl(150)-110, г – 15CoAl(150)-110, д – 2°CoAl(150)-110, е – 33CoAl(25)-110, ж – 33CoAl(150)-110.



**Рис. 4.** Кривые ТПВ-Н<sub>2</sub>: а – 33CoAl(25)-350, б – 33CoAl(25)-550, в – 33CoAl(150)-550, г – 33CoAl(25)-850, д – 33CoAl(150)-850.

что более глубокое взаимодействие в системе Со-ЦТА-ГБ обеспечивается при гидротермальном синтезе.

Образцы CoAl(25)-850 и CoAl(150)-850, подвергнутые более высокой термической обработкой при 850 °С, практически полностью трансформируются в шпинель CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (табл. 2). При этом, образец CoAl(150)-850 содержит около 10% фазы Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> (остальное шпинель CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), а CoAl(25)-850 содержит примерно в два раза (22%) больше Со<sub>3</sub>О<sub>4</sub> (остальное шпинель типа CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Таким образом, из представленных данных ТПВ-Н<sub>2</sub>, видно,

что на восстановление катионов кобальта в приготовленных оксидных системах оказывает влияние не только конечная температура термообработки образцов, что известно из литературы, но и режим обработки суспензий на стадиях гидрохимического/гидротермального взаимодействия. При этом гидротермальные условия являются более благоприятными для образования шпинелей типа CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Ниже в табл. 3 объединены качественные и количественные результаты по фазовому составу по данным РФА и ТПВ-Н<sub>2</sub> для алюмокобальтовых

**Таблица 2.** Характеристики восстановления алюмокобальтовых образцов по данным ТПВ-Н<sub>2</sub>

Образец	$T_{\max}$ , °C	Поглощение H <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , % интервал	Поглощение H <sub>2</sub> CoAlO <sub>x</sub> , % интервал	Количество поглощенного H <sub>2</sub> на г образца $\times 10^{-3}$ моль/г
CoAl(25)-350	330	63	—	3.61
	540	—	37	2.10
				$\Sigma=5.71$
CoAl(25)-550	347	45	—	2.15
	480	—	55	2.60
				$\Sigma=4.75$
CoAl(150)-550	343	30	—	1.30
	517	—	70	2.94
				$\Sigma=4.24$
CoAl(25)-850	347	22	—	0.85
	510–800	—	78	3.0
				$\Sigma=3.85$
CoAl(150)-850	347	10	—	0.5
	530–800	—	90	4.0
				$\Sigma=4.50$

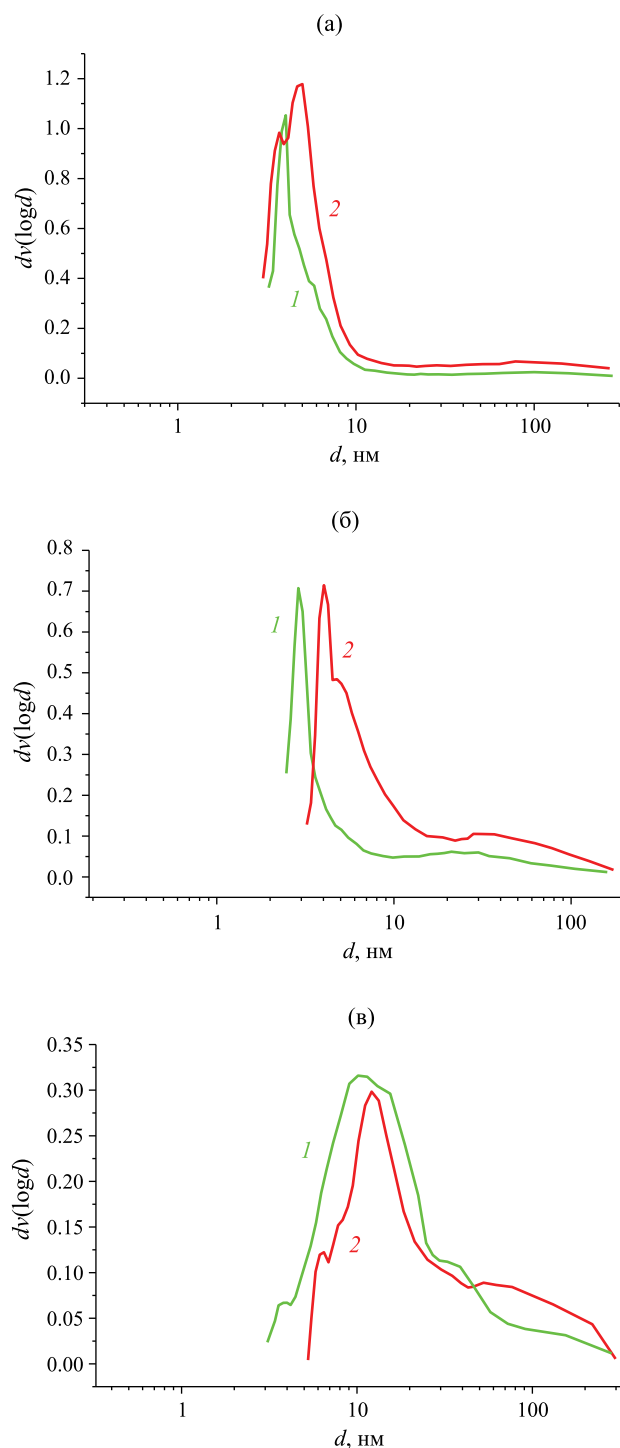
образцов в исходном высушенном состоянии (до термообработки) после комнатного и гидротермального взаимодействия в присутствии растворов Co<sup>2+</sup> с последующей низкотемпературной сушкой и термообработкой при 350–850°C.

Рассмотрим данные азотной порометрии представленные на рис. 5 и обобщенные в табл. 4 на примере систем 33CoAl(25) и 33CoAl(150), отражающие влияние таких параметров синтеза, как условия комнатная/автоклавная обработка, так и варьирование температуры прокаливания этих систем в диапазоне 350–850°C. Видно, что в диапазоне температурной обработки 350–550°C максимум величин площадей удельной поверхности приходится для температуры 350°C, как для образца комнатного синтеза, так и для образца после гидротермальной обработки. При этом, средний диаметр пор примерно одинаков (3.8 нм), а максимальный объем пор (0.20 см<sup>3</sup>/г) детектируется для образца 33CoAl(150)-550, полученного в гидротермальных условиях. Заметные изменения в текстурных характеристиках можно видеть после температурной обработки при 850°C. Так, для образцов 33CoAl(25)-850 и 33CoAl(150)-850 происходит сильное снижение величин площади удельной поверхности (примерно на 100 м<sup>2</sup>/г). Хотя суммарный объем пор практически не зависит от температуры прокаливания для образцов после гидрохимической

**Таблица 3.** Температуры и степень восстановления Со-катализаторов

Образец	Состав образцов
до термообработки по данным РФА и термического анализа	
10CoAl(150)-110 15CoAl(150)-110 20CoAl(150)-110	ПБ, СДГ, нитрат кобальта
33CoAl(25)-110 33CoAl(150)-110	СДГ, нитрат кобальта
после термообработки по данным ТПВ-Н <sub>2</sub>	
33CoAl(25)-350	63% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 37% CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
33CoAl(25)-550	45% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 55% CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
33CoAl(25)-850	22% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 78% CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
33CoAl(150)-550	30% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 70% CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
33CoAl(150)-850	10% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 90% CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

обработки и увеличивается для образцов после гидротермального синтеза средний диаметр пор заметно смещается в сторону больших значений для обеих серий (табл. 4).



**Рис. 5.** Десорбционные кривые распределения пор по размерам: а – 33CoAl(25)-350 (1), 33CoAl(150)-350 (2); б – 33CoAl(25)-550 (1), 33CoAl(150)-550 (2); в – 33CoAl(25)-850 (1), 33CoAl(150)-850 (2).

Из десорбционных кривых видно, что образцы характеризуются широким распределением пор по размерам от 3-х до 200 нм (рис. 5), а изотермы адсорбции/десорбции азота (данные не приведены,

**Таблица 4.** Данные физической адсорбции азота для CoAl-систем

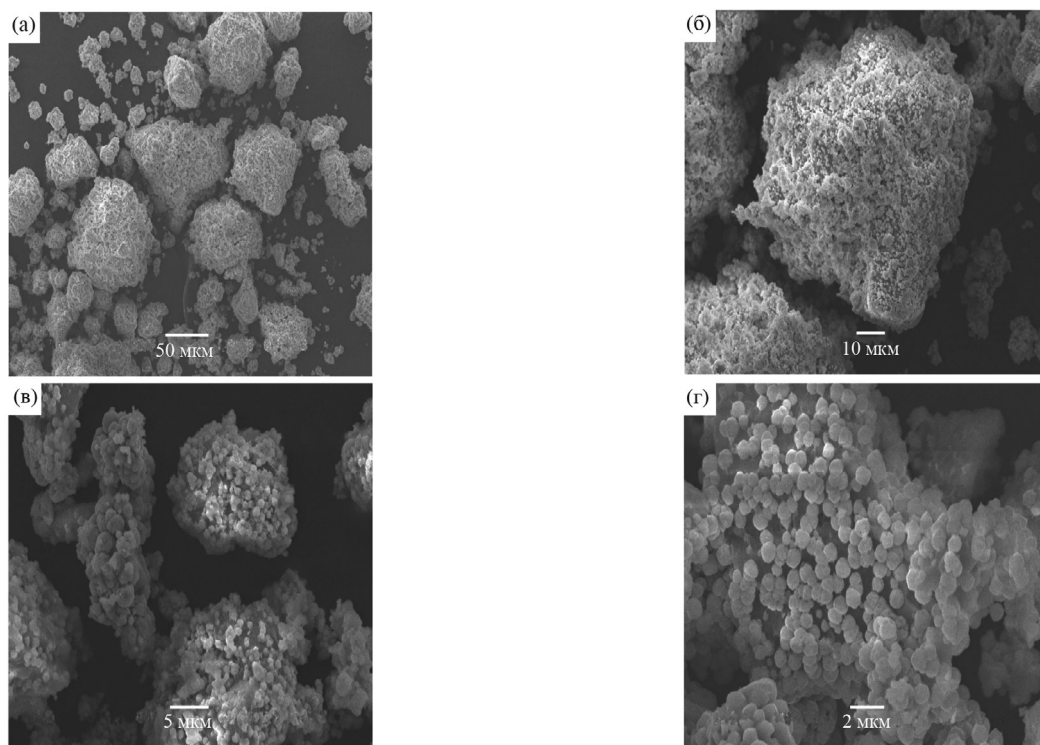
Образец	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$ ВЕТ	$V_{пор}, \text{см}^3/\text{г}$ (ВНН)	$D_{пор}, \text{нм}$ (ВНН)
CoAl(25)-350	128	0.14	3.8
CoAl(25)-550	108	0.11	3.8
CoAl(25)-850	45	0.13	5.2
CoAl(150)-350	155	0.16	3.8
CoAl(150)-550	148	0.20	3.8
CoAl(150)-850	55	0.20	6.8

но имеются) наиболее близко соответствуют типу формы гистерезиса НЗ согласно классификации IUPAC, из чего следует, что приготовленные алюмокобальтовые оксидные системы характеризуются наличием незамкнутых пор между частицами.

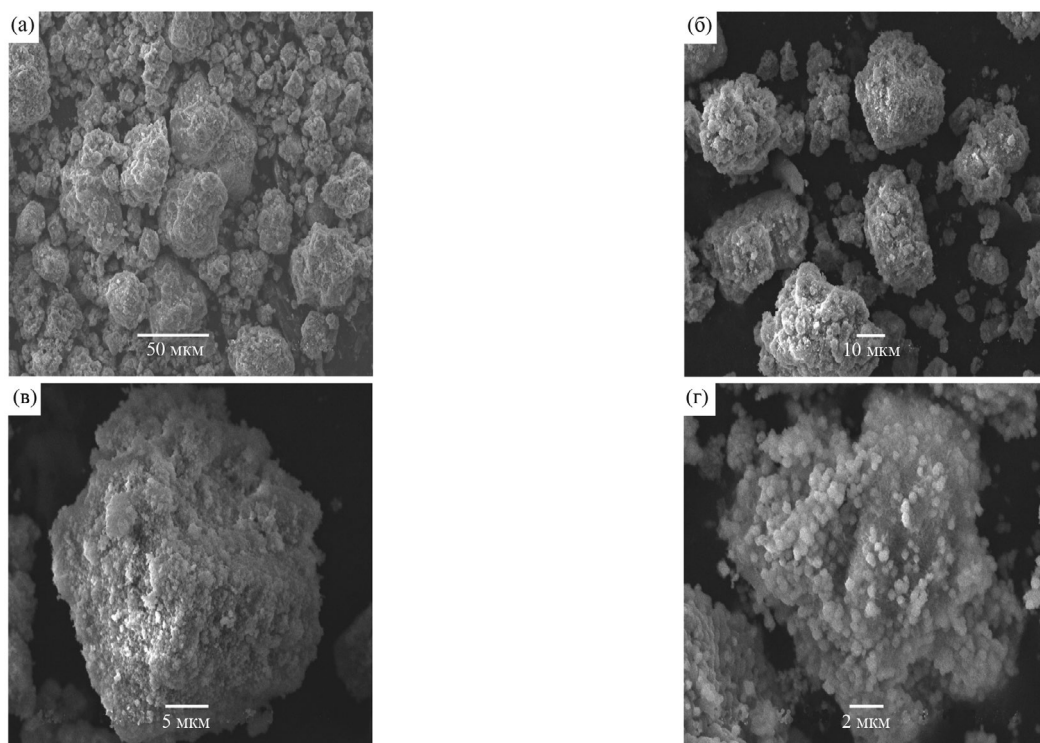
Методом сканирующей электронной микроскопии также установлены отличительные особенности в морфологии при варьировании условий синтеза системы кобальт-ЦТА-ГБ, что продемонстрировано на примере стехиометрических образцов (с концентрацией кобальта 33 мас. %) после термообработки при 850°C.

Так, по данным сканирующей электронной микроскопии образец 33CoAl(25)-850 и 33CoAl(150)-850 (рис. 6) состоит из ограниченных 3D-сферических частиц шпинелей  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , идентифицированных выше другими физико-химическими методами, с размерами в диапазоне 1–1.5 мкм, находящимися на поверхности алюмооксидной матрицы. При этом в образце 33CoAl(25)-850, по сравнению с образцом 33CoAl(150)-850 (рис. 7), объективно наблюдается большее количество сформированных 3D-сферических частиц, по-видимому,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Действительно, в образце 33CoAl(150)-850, как установлено выше по данным ТПВ- $\text{H}_2$ , в наибольшей степени поглощение водорода приходится на высокотемпературную область, обусловленную восстановлением кобальта в структуре  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (рис. 4д, табл. 2).

С использованием методов рентгеновского, термического, микроскопического, адсорбционного изучена и показана возможность получения высокопроцентных смешанных алюмокобальтовых шпинелей с содержанием кобальта (10, 15, 20 и 33 мас. %) путем гидрохимической обработки при комнатной температуре или в условиях гидротермальной обработки при 150°C суспензий продукта центробежной термической активации гиббсита в водных растворах азотнокислого  $\text{Co}^{2+}$  с последующими стадиями сушки и термообработки образовавшихся ксерогелей.



**Рис. 6.** Электронные снимки частиц образца 33CoAl(25)-850 при разных увеличениях: 50 (а), 10 (б), 5 (в), 2 мкм (г).



**Рис. 7.** Электронные снимки частиц образца 33CoAl(150)-850 при разных увеличениях: 50 (а), 10 (б), 5 (в), 2 мкм (г).

Показано, что термообработка продуктов гидротермального взаимодействия в диапазоне 350–850°C приводит к образованию смешанных оксидных систем на основе шпинелей  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , характеризующихся относительно высокой удельной площадью поверхности 120–150 м<sup>2</sup>/г. Соотношение между этими фазами преимущественно определяют такие условия синтеза, как температура обработки суспензий и конечная температура прокаливания сформированных ксерогелей. Гидрохимическая обработка водных суспензий порошка ЦТА-ГБ со стехиометрическим содержанием кобальта (~33 мас. %) при комнатной температуре обеспечивает преимущественное образование  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при температуре прокаливания 350°C (~63% по данным ТПВ-Н<sub>2</sub>), в то время как, гидротермальная обработка при 150°C приводит к более глубокому взаимодействию компонентов, что обеспечивает формирование преимущественно шпинелей  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  при любых температурных режимах. Образцы после термической обработки при 850°C практически полностью трансформируются в шпинель  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . При этом после гидротермальной обработки система содержит около 10% фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , остальное шпинель  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , а после комнатной обработки примерно в два раза (22%) больше  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , остальное также шпинель типа  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Полученные результаты демонстрируют хорошую основу для синтеза высокопроцентных алюмокобальтовых катализаторов на основе центробежно-термоактивированных продуктов гиббсита, в том числе стехиометрического состава, малоотходным методом, обеспечивающим сокращение количества исходных реагентов, стадий приготовления, стоков, а также сократить суммарное количество нитратов, в сравнении с нитратной классической схемой соосаждения этих соединений с подобным фазовым и химическим составом.

Авторы благодарят ЦКП ВТАН НГУ за проведение измерений на научном оборудовании.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00241, <https://rscf.ru/project/23-23-00241/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li F., Duan X. // Struct. Bond. 2006. V. 119. P. 193.
2. Tian Li., Huang K., Liu Y. et al. // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 2961.
3. Merikhi J., Jungk H., Feldmann C. // J. Mat. Chem. 2002. V. 10. P. 1311.
4. Veronesi P., Leonelli C., Bondioli F. // Technologies. 2017. V. 5. P. 42.
5. Rangappa D., Ohara S., Naka T. et al. // J. Mat. Chem. 2007. V. 17. P. 4426.
6. Tang Y., Liu Y., Yu S. et al. // J. Power Sour. 2014. V. 256. P. 160.
7. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. et al. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
8. Jacobs G., Das T.K., Zhang Y. et al. // App. Catal. A: General. 2002. V. 233. P. 263.
9. Narayanan S., Unnikrishnan R. // J. Chemical Society, Faraday Transactions. 1998. V. 94. P. 1124.
10. Gandia L.M., Montes M. // J. Molecular Catal. 1994. V. 94. P. 347.
11. Ragupathi C., Vijaya J.D., Narayanan S. et al. // Ceram. Intern. 2015. V. 41. P. 2069.
12. Choya A., Rivas B., Gutiérrez-Ortiz J.I. et al. // Materials. 2019. V. 19. P. 1.
13. Moraz-Lazaro J.P., Blanco O., Rodriguez-Betancourt V.M. et al. // Sensor and Actuators B: Chemical. 2016. V. 226. P. 518.
14. Yang He., Goldbach A., Shen W. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 51. P. 1360.
15. Das T., Kweon S., Nah In. et al. // Cryogenics. 2015. V. 69. P. 36.
16. Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А. и др. // Катализ промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 346.
17. Буянов Р.А., Пармон В.Н. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 5. С. 390.
18. Жужгов А.В., Криворучко О.П., Исупова Л.А. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 1. С. 50.
19. Boeva O., Antonov A., Zhavoronkova K. // Catal. Comm. 2021. V. 148. P. 106173.
20. Lu H.T., Li W., Miandoab E.S. et al. // Front. Chem. Sci. Eng. 2021. V. 15. P. 464.
21. Aasadni M., Mehrpooya M., Ghorbani B. // J. Cleaner Production. 2021. V. 278. P. 123872.
22. Wang C., Lui S., Lui L. et al. // J. Mater. Chem. Phys. 2006. V. 96. P. 361.
23. Casado P.G., Rasines I. // J. Solid state Chem. 1984. V. 52. P. 187.
24. Li W., Li J., Guo J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 2289.
25. Федотов М.А., Тарабан Е.А., Криворучко О.П. и др. // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. № 5. С. 1226.
26. Bai C.S., Soled S., Dwight K. // J. Solid State Chem. 1991. V. 91. P. 148.
27. Fogg A.M., Williams G.R., Chester R. et al. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2369.
28. Williams G.R., Moorhouse S.J., Timothy J.P. et al. // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 6012.
29. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Парамзин С.М. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 252.
30. Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. № 11. Вып. 4. С. 39.

31. Ingram-Jones V.J., Davies R.C.T., Southern J.C. *et al.* // J. Mat. Chem. 1996. V. 6. P. 73.
32. Танашев Ю.Ю., Мороз Э.М., Исупова Л.А. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 161.
33. Zhuzhgov A.V., Kruglyakov V.Y., Glazneva T.S. *et al.* // Chemistry. 2022. V. 4. P. 316.
34. Жужгов А.В., Кругляков В.Ю., Супрун Е.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 4. С. 450.
35. Zhuzhgov A.V., Isupova L.A., Suprun E.A. *et al.* // Chem. Engineering. 2023. V. 7. № 4. 71:1–16.
36. Ivanova Y., Zhuzhgov A., Isupova L. // Inorganic Chemistry Communications. 2024. V. 162. P. 1.
37. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО “Принта”, 2010. 288 с.
38. Косенко Н.Ф. // Изв. высших учебных заведений. 2011. Т. 54. № 5. С. 3.
39. Krivoruchko O.P., Plyasova L.M., Zolotovskii B.P. *et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 22. № 3–5. P. 375.
40. Van Nordstrand R.A., Hettinger W.P., Keith C.D. // Nature. 1956. V. 177. P. 713.
41. Шефер К.И., Черепанова С.В., Мороз Э.М. и др. // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 1. С. 137.
42. Danilevich V., Isupova L., Parmon V. // Cleaner Engineering and Technology. 2021. V. 3. P. 1.
43. Исупова Л.А., Иванова Ю.А. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах (Докл. Академии наук до 2019 года). 2023. Т. 511. С. 60.
44. Lin H.K., Wang C.B., Chiu H.C. *et al.* // Catal. Lett. 2023. V. 86. P. 63.

## Chemical kinetics and catalysis

### SYNTHESIS OF COMPLEX ALUMINA-COBALT SYSTEMS USING THERMALLY ACTIVATED GIBBSITE PRODUCT

A. V. Zhuzhgov<sup>a, \*</sup>, A. S. Gorkusha<sup>a, b</sup>, E. A. Suprun<sup>a</sup>, A. I. Lysikov<sup>a, b</sup>, and L. A. Isupova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>G. K. Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

<sup>b</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

**Abstract.** Using the methods of X-ray phase, thermal, microscopic, adsorption, and chemical analyses, the possibility of obtaining high-percentage mixed alumina-cobalt spinels by hydrochemical treatment under room or hydrothermal conditions of powder suspensions of the product of centrifugal thermal activation of gibbsite in aqueous solutions of cobaltous nitrate is studied and shown. Thermal treatment of hydrochemical interaction products, viz. xerogels in the range of 350–850°C, is established to lead to the formation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phases with their different ratio depending on the synthesis conditions. Thus, hydrochemical treatment of suspensions at room temperature provides, after calcination, the predominant formation of the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase while hydrothermal treatment at 150°C leads to a deeper interaction of suspension components at the treatment stage, forming CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> after thermal treatment. It is noted that the maximum content of spinel of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> type (90% according to H<sub>2</sub>-TPR data) is observed for the hydrothermal product calcined at 850°C. The considered method is concluded to allow obtaining complex alumina-cobalt compounds with different phase ratio, reducing the number of initial reagents, preparation stages, completely excluding effluents, as well as reducing the total amount of nitrates by 75 wt.%, as compared to the nitrate classical co-precipitation scheme.

**Keywords:** gibbsite, product of centrifugal thermal activation of gibbsite, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels