

На правах рукописи

Мостовая Ульяна Леонидовна

**СИНТЕЗ И ОСНОВНЫЕ
КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА**

02.00.11 – Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена на кафедре коллоидной химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат химических наук
Яровая Оксана Викторовна
доцент кафедры коллоидной химии
РХТУ имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Симакова Галина Александровна,
профессор кафедры коллоидной химии Мос-
ковского государственного университета тон-
ких химических технологий имени М.В. Ло-
моносова

кандидат химических наук, доцент
Богданова Юлия Геннадиевна,
старший научный сотрудник кафедры
коллоидной химии химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
Ведущая организация: ФГБУН Институт общей и неорганической
химии имени Н.С. Курнакова Российской
академии наук (ИОНХ РАН)

Защита диссертации состоится «17» июня 2014 года в 14 час. 00 мин. на заседа-
нии диссертационного совета Д 212.204.11 при РХТУ имени Д.И. Менделеева
(125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2014 г.

Учёный секретарь

Диссертационного совета Д 212.204.11



Мурашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Золи (или водные дисперсии наночастиц) как объекты промышленного получения и использования известны достаточно давно. Наибольшее распространение получили золи бемита, диоксидов кремния, циркония и титана, которые обладают высокой агрегативной устойчивостью. Это позволяет получать высококонцентрированные системы, которые хранятся длительное время, без изменения своих свойств. В настоящее время активно разрабатываются методики синтеза зольей оксидов и гидроксидов переходных металлов, которые представляют несомненный интерес для развития технологий катализаторов, сенсоров, оптических и магнитных материалов нового поколения. В силу химических свойств этих соединений, такие золи обладают невысокой агрегативной устойчивостью. Это не позволяет получать системы с высокой концентрацией без введения дополнительных стабилизаторов и длительной стадии концентрирования. Получение высокодисперсных порошков из таких систем экономически невыгодно, но перспективным вариантом их использования является модификация поверхности носителя с целью придания ей качественно новых свойств. В частности, это может представлять интерес для развития технологии нанесенных катализаторов. Подобные разработки сдерживаются отсутствием доступных для воспроизведения и дальнейшего масштабирования методик синтеза зольей, а также отсутствием данных об основных закономерностях использования зольей с малыми концентрациями.

В качестве объекта исследования были выбраны золи кислородсодержащих соединений кобальта, которые в дальнейшем могли бы служить предшественниками Co_3O_4 , который широко используется в качестве элементов газовых сенсоров, оптических и магнитных материалов, катализаторов различных реакций окисления. В настоящее время широко ведутся разработки получения высокодисперсных порошков Co_3O_4 . Однако в литературе практически не встречается упоминаний о синтезе зольей оксидов, гидроксидов, оксогидроксидов или основных солей кобальта. Разработка методик синтеза агрегативно устойчивых зольей кислородсодержащих соединений кобальта откроет широкие возможности для получения ка-

талитически активных слоев на поверхности различных носителей. При этом для воспроизводимого синтеза материалов золь-гель методом необходимо располагать комплексом знаний об основных коллоидно-химических свойствах золей (фазовый состав и размер частиц, агрегативная устойчивость и др.).

Цель работы: разработка способов синтеза золей кислородсодержащих соединений кобальта, пригодных для получения катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

- ✓ разработать основные стадии синтеза агрегативно устойчивых золей кислородсодержащих соединений кобальта;
- ✓ получить комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах синтезированных золей;
- ✓ на основе этих данных теоретически оценить и экспериментально проверить возможность адагуляции частиц золей на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ макропористого носителя;
- ✓ с использованием синтезированных золей получить образцы нанесенных катализаторов $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и провести каталитические испытания.

Научная новизна. Разработан оригинальный способ синтеза, позволяющий получать агрегативно устойчивые водные дисперсии наночастиц (золи) Co_3O_4 , пригодные для получения нанесенных катализаторов. Установлен характер влияния различных условий синтеза золей на химический состав, форму и размер наночастиц.

Впервые получен комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах синтезированных золей:

- интервал рН дисперсионной среды, в котором золи обладают агрегативной устойчивостью, составляет 4,0 – 8,5 единиц;
- определены знак и величина электрокинетического потенциала синтезированных систем, установлено влияние условий синтеза на величину электрокинетического потенциала и порога быстрой коагуляции;
- на основании полученных экспериментальных данных определены сложные константы Гамакера для взаимодействия двух частиц золей, а также для взаи-

модействия частиц зольей с поверхностью $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. С использованием классической теории ДЛФО проведена оценка агрегативной устойчивости синтезированных зольей, и оценка возможности протекания адагуляции частиц на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с последующей экспериментальной проверкой.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработан способ синтеза зольей кислородсодержащих соединений кобальта, позволяющий получать системы с воспроизводимыми свойствами. Определены основные коллоидно-химические свойства, необходимые для управляемого получения нанесенных катализаторов. Продемонстрирована возможность прогнозирования формирования нанесенных слоев на основании расчетов по теории ДЛФО. Экспериментально подтверждено, что полученный образец нанесенного катализатора $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляет высокую каталитическую активность в реакции полного окисления монооксида углерода.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные результаты работы докладывались на III Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения, Иваново, 2008); Четвёртой всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург, 2009); XXI и XXII Всероссийских совещаниях по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Санкт-Петербург, 2010, 2012); Всеукраинской конференции с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности» (Киев, 2011); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); Международной конференции по химической технологии ХТ'12 (Москва, 2012); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии 2012» (Тула, 2012); Второй конференции стран СНГ: Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2012» (Севастополь, 2012); The 44th IUPAC World Chemistry Congress. Materials Science (Стамбул, 2013).

По результатам работы опубликовано 12 печатных работ, из них 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 182 ссылки, приложения. Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 78 рисунка и 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели исследования, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен аналитический обзор литературных данных. Рассмотрены области применения кислородсодержащих соединений кобальта в каталитических реакциях. Приведены основные физико-химические свойства соединений кобальта и наиболее распространенные способы их получения. Показаны преимущества золь-гель технологии по сравнению с традиционными методами. Рассмотрена возможность прогнозирования формирования слоя на стадии погружения за счёт адгукции на основе теории ДЛФО, скорости нанесения активного компонента на поверхность носителя при проведении стадии нанесения различными способами.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов и методики определения физико-химических и коллоидно-химических свойств исследуемых систем. Все используемые в работе реактивы имели квалификацию «х.ч.», поэтому дополнительной очистке не подвергались. Концентрацию соединений кобальта определяли по данным атомно-абсорбционной спектроскопии, измерения проводили на приборе «КВАНТ-2А» в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, величину рН определяли на приборе рН-meter Checker1 фирмы «HANNA». Электрофоретическую подвижность определяли методом макроэлектрофореза с подвижной границей. Размер и форму частиц определяли на основании анализа микрофотографий, полученных на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB Omega, также методом фотон-корреляционной спектроскопии на установке ФК-22. Измерение оптической плотности проводили на фотометре фотоэлектрическом КФК-3, спектры поглощения водных растворов записывали на приборе марки SPECORD UV-VIS M400. Исследование агрегативной устойчивости золь осуще-

ствляли турбидиметрическим методом. Термический анализ ксерогелей, полученных сушкой систем при комнатной температуре, осуществляли на дериватографе Q-1500D фирмы «MOM». Фазовый состав образцов определяли с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с CuK_α -излучением. Микрофотографии подложек и мембран с нанесёнными слоями получали с помощью сканирующего микроскопа «JEOL JSM-6480LV». Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini 2390t фирмы «Micromeritics». Каталитическую активность образцов в реакции окисления CO исследовали на установке проточного типа при атмосферном давлении в интервале температур 20-400°C при объемной скорости газовой смеси 0,0018 до 0,0144 м³/ч, массе образца $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от 0,5 до 4 г. Состав газовой смеси (об. %): CO - 3,9; O₂ – 7,8; N₂ – 88,3. Анализ исходных компонентов и продуктов реакции проводили на хроматографе Chrom 5 фирмы «Laboratori Pristroje».

Третья глава посвящена разработке различных методик синтеза золей кислородсодержащих соединений кобальта и определению их основных коллоидно-химических свойств. Начальный этап работы был посвящен экспериментальному исследованию особенностей гидролиза нитрата кобальта (II) в присутствии водного раствора аммиака. Анализ данных показал, что наиболее полное осаждение нитрата кобальта (II) с образованием гидроксида кобальта (II) соответствует мольному соотношению $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 3$ и величине $\text{pH} > 9,5$.

Принципиальное отличие методик синтеза заключается в выборе окисляющего агента, температуре проведения синтеза и наличия стадии удаления избыточного электролита из дисперсионной среды (см. рисунок 1). Первая методика синтеза основана на проведении гидролиза нитрата кобальта водным раствором аммиака при мольном соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 1,2$, с последующим добавлением к полученной дисперсии пероксида водорода. Было установлено, что агрегативно устойчивые золи получают при исходной концентрации нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ не более, чем 0,012 М, мольном соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Co}^{2+}]$ не менее, чем 0,45 и времени реакции не менее 40 минут. Золи, полученные этим методом, будут

обозначаться как золи «Со1», их основные коллоидно-химические свойства приведены в таблице 1. Было выявлено, что для синтезированных золей характерна низкая агрегативная устойчивость, они чувствительны к изменению величины рН дисперсионной среды и введению добавок электролитов (см. таблицу 1). Вероятно, это связано с высоким содержанием электролита в дисперсионной среде ($I=28,9$ моль/м³).

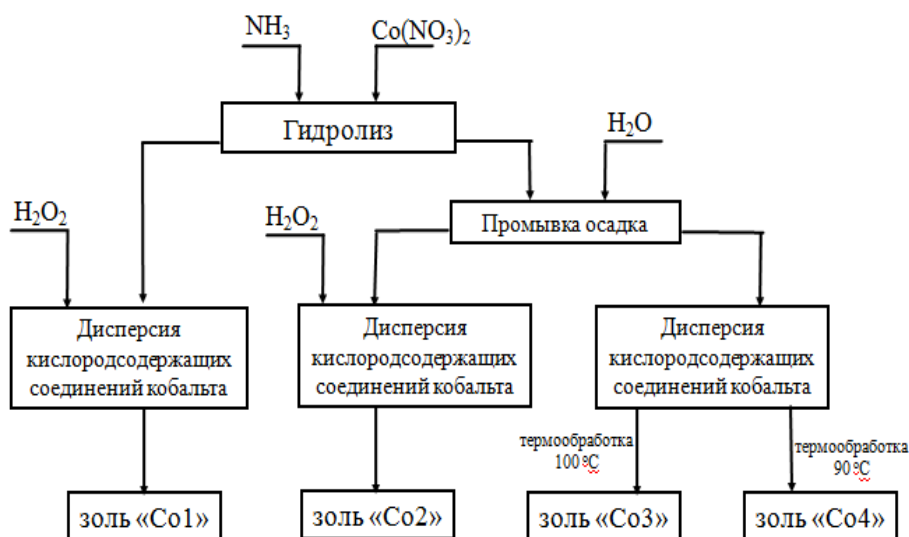


Рис. 1. Принципиальные схемы синтеза золей кислородсодержащих соединений кобальта по различным методикам

По второй методике синтеза гидролиз нитрата кобальта (0,026 М) проводили при мольном соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 3$. Полученный осадок промывали дистиллированной водой и пептизировали в присутствии пероксида водорода при мольном соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Co}^{2+}] = 0,85$, время реакции составляло не менее 120 минут. Золи, полученные этим методом, будут обозначаться как золи «Со2», их коллоидно-химические свойства также представлены в таблице 1. Данные системы обладают несколько большей агрегативной устойчивостью по сравнению с золями «Со1», это позволило получить не только зависимости оптической плотности и среднего гидродинамического радиуса частиц от рН среды, но и оценить влияние рН на электрофоретическую подвижность частиц (см. рисунок 2-3). Максимальные значения электрофоретической подвижности соответствуют интервалу рН от 7,5 до 8 единиц и совпадают с областью агрегативной устойчивости золей. При движении в кислую область происходит снижение электрофоретической под-

вижности, что вероятно связано с увеличением ионной силы дисперсионной среды. При движении в щелочную область, вероятно, значение подвижности частиц уменьшается из-за приближения pH к значению изоэлектрической точки (pH ИЭТ $\text{Co}_3\text{O}_4 \approx 8,5-9,0$). Можно предположить, что при использовании пероксида водорода в качестве окисляющего агента введение стадии удаления избыточного количества электролита позволяет повысить агрегативную устойчивость систем в основном за счет уменьшения снижения ионной силы дисперсионной среды, свойства поверхности частиц при этом существенно не изменяются. Для данной методики характерна более хорошая воспроизводимость, было успешно проведено масштабирование синтеза в 10 раз. Однако синтезированные золи сохраняют свою агрегативную устойчивость не более двух недель. Для получения золь с большей агрегативной устойчивостью было принято решение использовать другой окислительный агент.

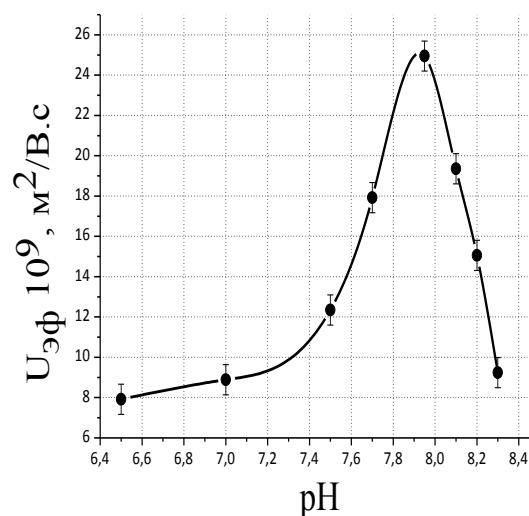
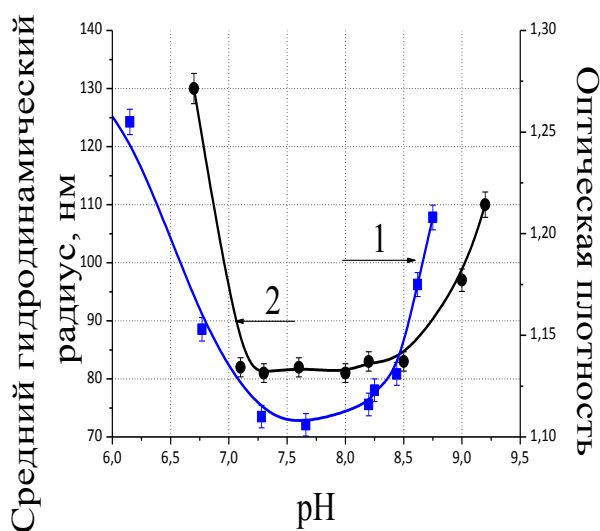


Рис. 2. Зависимости оптической плотности (1) и среднего гидродинамического радиуса (2) от величины pH дисперсионной среды.

Рис. 3. Зависимость величины электрофоретической подвижности золя «Co2» от величины pH дисперсионной среды.

Еще одним способом интенсификации окисления является использование кислорода воздуха при повышенных температурах. Стадии гидролиза нитрата кобальта и удаления избыточного количества электролита проводили аналогично второй методике синтеза. Далее полученный осадок диспергировали в требуемом количестве дистиллированной воды и подвергали термообработке в присутствии

кислорода воздуха. Термообработку проводили в интервале температур 70-100°C. Для выбора температуры и времени термообработки были получены 4 серии дисперсных систем. Было установлено, что все системы, полученные при температурах термообработки 70 и 80°C, представляют собой высокодисперсные, но агрегативно неустойчивые дисперсии. Вероятно, это связано с тем, что в них еще не установилось равновесие, и под действием кислорода воздуха продолжают протекать процессы окисления. При проведении термообработки при 90°C и при температуре кипения («100°C»), за первые два-три часа происходила практически полная пептизация осадка и формирование золей. При дальнейшем увеличении времени термообработки в золях наблюдали образование небольшого объема черного высокодисперсного осадка.

Было показано, что удастся синтезировать агрегативно устойчивые системы при температурах синтеза 100 и 90°C. Золи синтезированные при 100°C будут обозначаться как «Со3», при 90°C - «Со4» соответственно. Было выявлено, что существует оптимальное время термообработки, при котором золи сохраняют свою агрегативную устойчивость в течение длительного времени (1-6 месяцев). Время термообработки составляло 2-3 часа, при увеличении времени не удалось получить стабильные системы, что вероятно связано с протеканием кристаллизации частиц Co_3O_4 , которая приводила к их агрегации и потере агрегативной устойчивости систем. Проведение масштабирования синтеза в 10 раз по разработанным методикам показало, что удастся получить системы с воспроизводимыми свойствами. В таблице 1 приведены основные коллоидно-химические свойства золей, синтезированных при «100°C» («Со3») и 90°C («Со4») и времени термообработки 3 часа.

Согласно рентгенофазовому анализу химический состав частиц дисперсной фазы золей «Со1» и «Со2» представлен Co_3O_4 и CoOOH , а золей «Со3» и «Со4» оксидом Co_3O_4 . На основании анализа микрофотографий установили, что частицы дисперсной фазы золей «Со1» и «Со2» имеют сферическую форму, частицы «Со3» и «Со4» кубической формы. Сопоставление данных об основных коллоидно-химических свойствах золей показало, что изменение условий синтеза и приро-

ды окисляющего агента существенно влияет на коллоидно-химические свойства синтезированных систем.

Таблица 1.

Основные коллоидно-химические свойства зелей.

Свойство / метод определения	«Со1»	«Со2»	«Со3»	«Со4»
Химический состав дисперсной фазы / рентгенофазовый анализ	Co ₃ O ₄ , CoOOH		Co ₃ O ₄	
Наивероятнейший размер частиц дисперсной фазы*, нм / просвечивающая электронная микроскопия	15	10	20	20
Форма частиц дисперсной фазы зелья / просвечивающая электронная микроскопия	сфера	сфера	куб	куб
Концентрация зелья, мас. % по Co ₃ O ₄ / атомно-абсорбционная спектроскопия	0,18	0,20	0,23	0,16
Концентрация ионов Co ²⁺ в дисперсионной среде*, моль/м ³ / атомно-абсорбционная спектроскопия	9,6	2,4	1,3	1,1
Ионная сила дисперсионной среды*, моль/м ³	28,9	7,2	3,7	3,3
Толщина двойного электрического слоя (ДЭС), нм	1,8	3,6	5,0	5,3
Электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы*, мВ	+7	+7	+25	+45
Порог быстрой коагуляции в присутствии электролита NaNO ₃ *, ммоль/л	6	17	15	24
Интервал pH сохранения агрегативной устойчивости	6,2-8,0	7,2-8,5	4,0-8,0	5,8-6,8
Сложная константа Гамакера A_{131} , Дж	$3 \cdot 10^{-21}$	$5 \cdot 10^{-21}$	$58 \cdot 10^{-21}$	$159 \cdot 10^{-21}$
Время с момента синтеза до образования осадка	1 неделя	1-2 недели	1-2 месяца	5-6 месяцев

*- данные, использованные для расчета сложной константы Гамакера

Для количественной оценки агрегативной устойчивости зелей, синтезированных по различным методикам синтеза, была выбрана классическая теория ДЛФО. Необходимые для расчетов значения сложной константы Гамакера A_{131} были определены на основе экспериментально полученных данных о свойствах зелей (значения представлены в таблице 1). Показано, что на потенциальных кри-

вых для золей «Co1» и «Co2» наблюдается отсутствие энергетического барьера и возможно протекание быстрой коагуляции частиц (см. рисунок 4).

Для золей «Co3» и «Co4» величина энергетического барьера невысока ($< 10 k_B T$), вероятно в системах протекает медленная коагуляция частиц. Отсутствие вторичного минимума на кривых говорит о необратимом характере коагуляции. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для получения золя Co_3O_4 с наибольшей агрегативной устойчивостью следует использовать в качестве окисляющего агента кислород воздуха и проводить термообработку при $90^\circ C$.

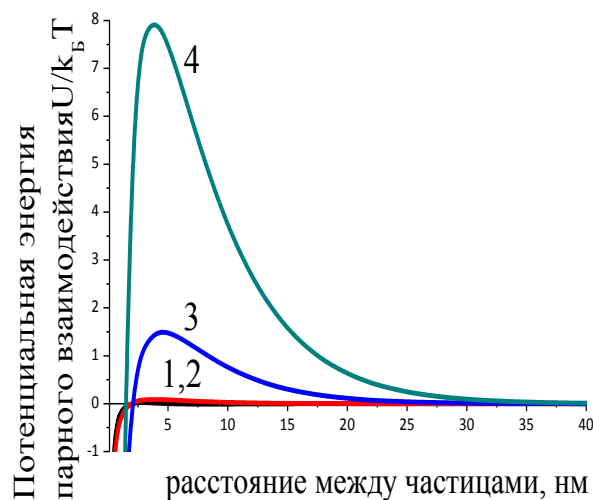


Рис. 4. Потенциальные кривые парного взаимодействия частиц золей: 1- «Co1»; 2- «Co2»; 3- «Co3»; 4- «Co4».

Четвертая глава посвящена выбору режима термообработки полученных систем. Так как золи кислородсодержащих соединений кобальта планировали использовать для модификации поверхности макропористого керамического носителя, одной из стадий получения конечного продукта является стадия термообработки. Для выбора режима термообработки были определены некоторые характеристики порошков, полученных сушкой золей, и их дальнейшей термообработкой при различных температурах. Рентгенофазовый и дериватографический анализ порошков показал, что после термообработки при температурах от 400 до $900^\circ C$ частицы представлены оксидом кобальта Co_3O_4 для всех исследуемых систем. Был выбран режим, включающий в себя стадию сушки при $110^\circ C$ в течение 8 часов и термообработку при $600^\circ C$ (1 час).

Пятая глава посвящена получению нанесенных катализаторов. В качестве макропористого носителя использовали дробленые микрофильтрационные мембраны, предоставленные кафедрой керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, на основе $\alpha-Al_2O_3$, с удельной поверхностью $0,28 \text{ м}^2/\text{г}$ и наивероятнейшим размером пор 1-2 мкм. Оценку вероятности гетероадагуляции частиц используе-

мых золей с поверхностью носителя проводили с помощью классической теории ДЛФО. При расчетах принимали поверхность носителя как полубесконечную пластину (диаметр зерна носителя – 15 мкм (данные SEM), диаметр частиц золей – 20-30 нм). Анализ потенциальных кривых показал, что при контакте частиц всех золей с поверхностью носителя будет протекать быстрая гетероадагуляция (см. рисунок 5а).

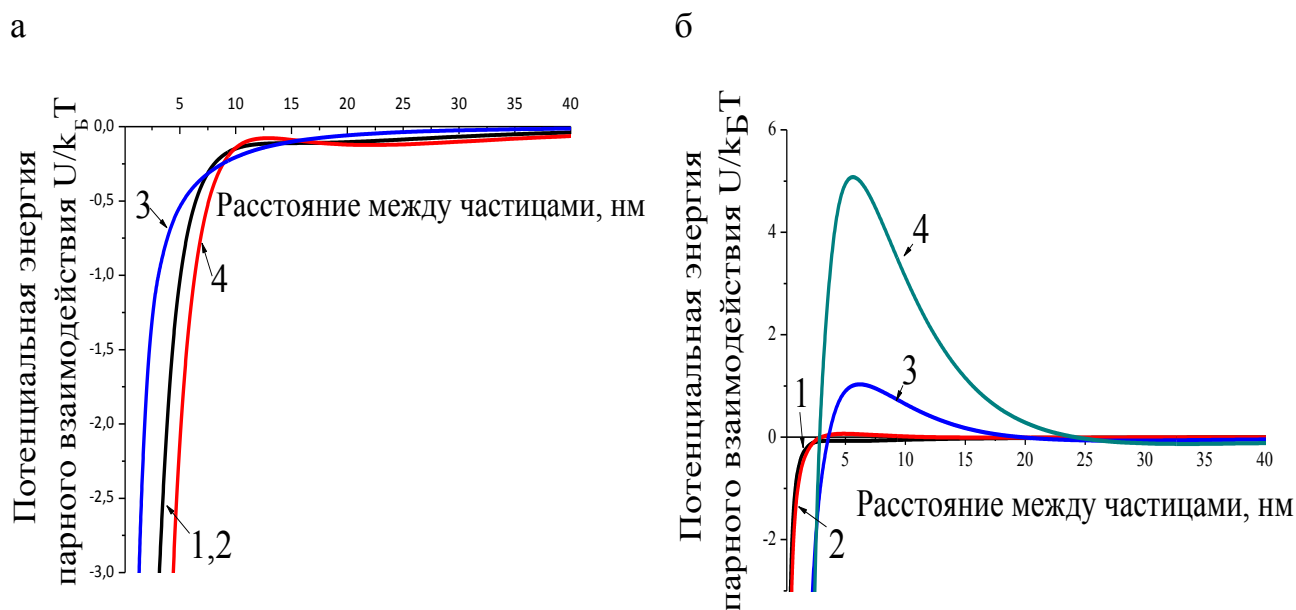


Рис. 5. Потенциальные кривые парного взаимодействия частиц золей: 1- «Co1»; 2- «Co2»; 3- «Co3»; 4- «Co4». а) с исходным носителем, б) с носителем, на котором уже сформировался слой из тех же частиц.

Результатом быстрой гетероадагуляции будет являться поверхность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, покрытая слоем наночастиц Co_3O_4 . Подобный слой можно рассматривать как сплошную пластину (модель «сфера-пластина», см. рисунок 5б), или как слой из дискретных частиц (модель «сфера-сфера», вид потенциальных кривых аналогичен кривым на рисунке 4). Анализ потенциальных кривых позволил сделать предположение, что при использовании золей «Co1», «Co2» и «Co3» возможна гомоадагуляция, и как ее результат, формирование достаточно протяженных нанесенных слоев. Тогда как в случае золей «Co4» на поверхности носителя в результате гетероадагуляции вероятнее всего будет формироваться тонкий слой толщиной в одну или несколько частиц.

Следующий этап работы был посвящен получению нанесенных катализато-

ров с использованием синтезированных зольей. Носитель приводили в контакт с золею на фиксированное время, затем извлекали, сушили и подвергали термообработке на воздухе. Предварительные эксперименты показали, что при использовании зольей, полученных с использованием пероксида водорода в качестве окисляющего агента, время контакта с носителем, при котором они сохраняют свою агрегативную устойчивость, составляет не более трех часов. Золи «Co3» и «Co4» сохраняют свою агрегативную устойчивость при контакте с носителем в течение длительного времени, однако, за 6 часов удалось получить образцы с концентрацией нанесенного слоя не более 0,04 мас. %.

Для интенсификации процесса нанесения был предложен способ, заключающийся в пропускании золя через неподвижный слой носителя. Основными изменяемыми параметрами, влияющими на нанесение, являются время контакта носителя с золею и объемной скорости золя через слой носителя. В соответствии ячеечной моделью Хаппеля и математическим аппаратом, предложенным Elimelech¹, были рассчитаны теоретические значения скорости нанесения частиц на носитель и содержания активного компонента и получено несколько экспериментальных образцов (см. таблицу 2). Показано, что рассчитанные теоретические значения хорошо согласуются с результатами экспериментов. В исследованных условиях наибольшее содержание Co_3O_4 на носителе – 0,2 мас. % удалось получить при времени контакта 1500 секунд и скорости пропускания золя через носитель 11 cm^3/min .

Таблица 2

Условия синтеза образцов нанесенных катализаторов

№	Время контакта, с	Скорость, cm^3/min	$C_{\text{активного компонента}}$, мас. % (эксперимент)	$C_{\text{активного компонента}}$, мас. % (расчет)
1	660	4,54	0,060	0,072
2	1470	4,11	0,152	0,156
3	1500	10,86	0,212	0,219
4	1140	2,63	0,010	0,010
5	1800	5,00	0,198	0,204

¹ Elimelech M. Particle deposition and aggregation measurement, modeling and simulation. Elsevier: Butterworth-Heinemann, 1995. 443 p.

Для дальнейших исследований был выбран образец №3, с концентрацией Co_3O_4 0,212 мас. %. Удельная поверхность образца, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота составила $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$.

На следующем этапе работы образец №3 катализатора $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ был испытан в реакции окисления монооксида углерода, испытания проводились на кафедре технологии неорганических веществ РХТУ имени Д.И. Менделеева. На рисунке 6 приведена зависимость степени превращения CO от температуры при времени контакта 0,5 с, объемной скорости газовой смеси $0,0144 \text{ м}^3/\text{ч}$, масса катализатора Co_3O_4 4 мг. Полная конверсия CO при этих условиях достигается при 220°C .

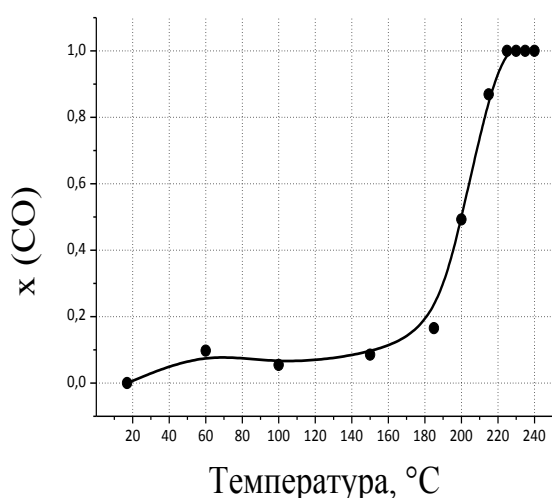


Рис. 6. Зависимость степени превращения CO от температуры.

Данных о каталитической активности слюев Co_3O_4 на поверхности макропористых носителей в литературе обнаружить не удалось, поэтому сопоставление проводили с катализаторами на мезопористых носителях. Для примера в таблице 3 приведены данные о температурах зажигания, и температурах, при которых конверсия CO достигает 50 и 100 %, для катализатора $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Как видно из таблицы 3, диапазон температур, в котором исследованный катализатор $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляет каталитическую активность, сопоставим с литературными данными для $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 3

Данные о каталитической активности образцов нанесенных катализаторов

	Носитель	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	CO, об. %	Масса Co_3O_4 , мг	W , $\text{см}^3/\text{с}$	$S_{\text{уд}}$ обр.	T_{50}	T_{100}	$T_{\text{зж}}$	Источник
1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,28	3,9	4,2	4	0,7	200	220	150	данная работа
2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	158,24	1,6	50,0	1	-	240	300	175	[1] ²

²[1] Zhang L. at all // Journal of Colloid and Interface Science. 2011. Vol. 355. P. 464-471.

Для корректного сравнения была рассчитана величина удельной каталитической активности (количество, прореагировавшего СО при данной температуре, отнесенное к единице массы образца в единицу времени), которая оказалась не только сопоставима, но даже превысила литературные аналоги.

ВЫВОДЫ

1. Впервые разработаны способы синтеза водных дисперсий наночастиц (золей) кислородсодержащих соединений кобальта, основанные на проведении гидролиза раствора нитрата кобальта с введением пероксида водорода или кислорода воздуха в качестве окисляющего агента при различных температурах. Исследовано влияние условий синтеза на некоторые коллоидно-химические свойства золей, в частности, на химический состав, форму, размер, электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы.

2. Получен комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах синтезированных золей, необходимый для управляемого получения нанесенных катализаторов.

3. На основании полученных экспериментальных данных определены сложные константы Гамакера для взаимодействия двух частиц золей, а также для взаимодействия частиц золей с поверхностью α -Al₂O₃. С использованием классической теории ДЛФО проведена оценка агрегативной устойчивости золей, и оценка возможности адагуляции частиц на поверхности α -Al₂O₃, с последующей экспериментальной проверкой.

4. На основе синтезированных золей получены и испытаны образцы нанесенного катализатора Co₃O₄/ α -Al₂O₃. Установлено, что полученный образец Co₃O₄/ α -Al₂O₃ проявляет высокую каталитическую активность в реакции полного окисления СО.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Яровая О.В., Мостовая У.Л., Шабальникова А.Д., Киенская К.И., Назаров В.В. Синтез гидрозолей кислородсодержащих соединений кобальта // Коллоидный журнал. 2012. Т.74. № 4. С. 543-548.

2. Яровая О.В., Мостовая У.Л., Канделаки Г.И., Назаров В.В. Синтез водных

дисперсий Co_3O_4 с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 3. С. 20-30.

3. Мостовая У.Л., Киенская К.И., Яровая О.В., Назаров В.В. Получение смешанных зольей кислородсодержащих соединений кобальта и лантана // III Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения): сб. науч. тр., Т.1, 2008. С. 113.

4. Мостовая У.Л., Киенская К.И., Яровая О.В., Назаров В.В. Влияние условий синтеза на некоторые свойства смешанных гидрозолей кислородсодержащих соединений лантана и кобальта // Четвёртая всероссийская конференция «Химия поверхности и нанотехнология». Тез. докл. Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2009. С. 148-149.

5. Мостовая У.Л., Киенская К.И., Яровая О.В., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Синтез смешанных зольей La-Co-O для получения нанесенных слоев // XXI Всероссийское совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям. Тез. докл. Санкт-Петербург: «Адмирал», 2010. С. 48-49.

6. Мостовая У.Л., Шабальникова А.Д., Махова Н.И., Яровая О.В., Киенская К.И., Назаров В.В. Разработка методик синтеза и некоторые коллоидно-химические свойства водных дисперсий наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта // Всеукраинская конференция с международным участием «Актуальные проблемы химии и физики поверхности»: Программа и авторефераты докладов. Киев: «Допомога» УСИ, 2011. С. 336-337.

7. Мостовая У.Л., Шабальникова А.Д., Яровая О.В., Киенская К.И., Назаров В.В. Получение и некоторые коллоидно-химические свойства водных дисперсий наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 4 т. Т. 2: тез. докл. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. С. 452.

8. Мостовая У.Л., Яровая О.В., Киенская К.И., Назаров В.В. Разработка методики синтеза гидрозолей кислородсодержащих соединений кобальта // Международная конференция по химической технологии ХТ'12. Сбор. тез. докл. в 4 т. Т. 2. Москва, 2012. С. 107.

9. Мостовая У.Л., Киенская К.И., Яровая О.В., Назаров В.В. Синтез нанесенных катализаторов La-Co-O золь-гель методом // XXII Всероссийское совещание по темпера-

турустойчивым функциональным покрытиями. Тез. докл. Санкт-Петербург: СПбГИ(ТУ), 2012. С. 92-94.

10. Мостовая У.Л., Киенская К.И., Яровая О.В., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства зольей кислородсодержащих соединений кобальта // XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии 2012» / Мос. гос. ун. тонк. хим. технологий им. М.В. Ломоносова. Тез. докл. М: МИТХТ, 2012. С. 345.

11. Мостовая У.Л., Андрущак И.А., Киенская К.И., Яровая О.В., Назаров В.В. Оценка возможности гетероадагуляции при получении слоев на основе Co_3O_4 золь-гель методом // Вторая конференция стран СНГ «Золь-гель-2012». Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем. Программа и тезисы конференции. Киев: ИХП им. А.А. Чуйко, 2012. С. 73.

12. Yarovaya O.V., Kalmykov A.G., Mostovaya U.L., Andrushak I.A., Saveleva V.A., Nazarov V.V. On the role of adagulation in sol-gel synthesis of CuO and Co_3O_4 supported catalysts // The 44th IUPAC World Chemistry Congress. Materials Science. Istanbul. Turkey, 2013. P. 1323.