

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Мостовая Ульяна Леонидовна

**Синтез и основные коллоидно-химические
свойства золь-гелей кислородсодержащих
соединений кобальта**

02.00.11 – Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
доцент О.В. Яровая

Москва – 2014

Оглавление

	Введение.....	4
1.	Литературный обзор.....	7
1.1.	Области применения кислородсодержащих соединений кобальта.....	7
1.2.	Физико-химические свойства кислородсодержащих соединений кобальта.....	11
1.3.	Методы получения кислородсодержащих соединений кобальта.....	21
1.4.	Оценка вероятности получения нанесенных слоев кислородсодержащих соединений кобальта на поверхности носителя.....	27
1.5.	Выводы из литературного обзора.....	35
2.	Характеристики исходных материалов и методики проведения экспериментов.....	36
2.1.	Объекты исследования.....	36
2.1.1.	Методики синтеза золей кислородсодержащих соединений кобальта.....	36
2.2.	Методики проведения экспериментов.....	37
2.2.1.	Определение концентрации растворов, содержащих ионы кобальта.....	37
2.2.2.	Определение концентрации золей.....	38
2.2.3.	Определение электропроводности и величины рН.....	38
2.2.4.	Измерение оптической плотности и спектров поглощения водных растворов и дисперсий.....	39
2.2.5.	Определение электрофоретической подвижности частиц золей.....	39
2.2.6.	Изучение гидролиза нитрата кобальта в присутствии водного раствора аммиака.....	40
2.2.7.	Расчет величины ионной силы дисперсионной среды золей.....	40
2.2.8.	Исследование агрегативной устойчивости золей.....	41
2.2.9.	Определение размеров частиц золей.....	42
2.2.10.	Термический анализ образцов и определение химического состава порошков.....	43
2.2.11.	Получение и подготовка ксерогелей.....	43
2.2.12.	Методика приготовления нанесенных катализаторов.....	44
2.2.13.	Методика определения содержания кобальта в нанесенных катализаторах.....	44
2.2.14.	Методика измерения удельной поверхности.....	45
2.2.15.	Методика исследования катализаторов сканирующей электронной микроскопией.....	45
2.2.16.	Определение каталитической активности образцов в реакции окисления СО.....	45

2.2.17.	Хроматографический анализ газов.....	46
3.	Результаты и обсуждение.....	48
3.1.	Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений кобальта.....	48
3.1.1.	Изучение гидролиза раствора нитрата кобальта водным раствором аммиака.....	48
3.1.2.	Выбор оптимальной концентрации исходной соли для синтеза золей кислородсодержащих соединений кобальта.....	54
3.1.3.	Разработка методики синтеза и некоторые коллоидно-химические свойства золей кислородсодержащих соединений кобальта, полученных методом конденсации.....	58
3.1.4.	Разработка методики синтеза и некоторые коллоидно-химические свойства золей кислородсодержащих соединений кобальта, полученных методом пептизации.....	67
3.1.5.	Разработка методики синтеза и некоторые коллоидно-химические свойства золей кислородсодержащих соединений кобальта, полученных методом пептизации при термообработке.....	76
3.2.	Расчет потенциальной энергии парного взаимодействия частиц золей.....	98
4.	Получение ксерогелей из золей кислородсодержащих соединений кобальта и определение их характеристик в зависимости от условий синтеза и режима термообработки.....	104
5.	Получение нанесенных катализаторов.....	108
6.	Выводы.....	129
7.	Список литературы.....	130
8.	Приложение.....	149

Введение

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 золь 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 золь оксидов, а также отсутствием данных об основных закономерностях использования золь оксидов 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 золь оксидов, гидроксидов, оксогидроксидов или основных солей кобальта. Разработка методик синтеза агрегативно устойчивых золь оксидов кислородсодержащих соединений кобальта откроет широкие возможности для получения каталитически 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.).

Целью работы данной работы являлась 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 поставленной 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 адгезии 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 взаимодействия частиц золей с поверхностью $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. С использованием классической теории ДЛФО проведена оценка агрегативной устойчивости

синтезированных золей, и оценка возможности протекания агрегации частиц на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с последующей экспериментальной проверкой.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработан способ синтеза золей 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.

1. Литературный обзор

1.1. Области применения кислородсодержащих соединений кобальта

Кобальт находится в первой триаде VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева и является типичным переходным металлом, с наиболее характерными степенями окисления +2 и +3. Под кислородсодержащими соединениями кобальта подразумевают в первую очередь оксиды и гидроксиды кобальта (II, III): CoO , Co_3O_4 , $\text{CoO}(\text{OH})$, $\text{Co}(\text{OH})_2$. Указанные соединения являются наиболее полно описанными в литературе по сравнению с другими кислородсодержащими соединениями, поскольку отличаются наибольшей стабильностью, постоянством состава и широко используются в технологии.

В данном разделе речь пойдет о применении кислородсодержащих соединений кобальта, а также композиций на их основе. Актуальность рассмотрения обоснована масштабностью применения указанных соединений в различных областях промышленности (Таблица 1.1).

Таблица 1.1

Применение соединений кобальта в различных областях промышленности

Состав	Область применения	Литературный источник
Индивидуальные соединения		
Co_3O_4	материалы для электродов	[1-10]
	магнитные материалы	[11, 12]
	оптические материалы	[13]
	материалы для сенсоров токсичных газов и этанола	[14-15]
	<u>катализаторы реакций:</u> окисления монооксида углерода	[16]
	окисления метанола	[16]
	окисления гексана	[16]
	фоторазложения красителей	[17, 18]
	окисления 1,2-дихлорэтана	[19]
	окисления фенола	[20]
окисления метана	[21]	
риформинга этанола	[22]	
окисления пропана	[23]	

CoO(OH)	материалы для сенсоров монооксида углерода	[24]
CoO(OH)	материалы для электродов	[25]
CoO	материалы для электродов	[26]
Co(OH) ₂	материалы для электродов	[27, 28]
Многокомпонентные системы		
Co ₃ O ₄ -SnO ₂	материалы для сенсоров монооксида углерода	[29]
Co ₃ O ₄ /SiO ₂	магнитные материалы	[30]
Co _x Cr _{1-x} /glass Co _x Cr _{1-x} /Si		[31]
Fe-Co-SiO ₂		[32]
CoFe ₂ O ₄		[33]
Co _{1-x} Al _x /LiOH		[34]
Co _x Ni(OH) ₂	материалы для электродов	[35]
Ni-Co(OH) ₂		[36]
LiCoO ₂		[37]
<u>катализаторы реакций:</u>		
CoO _x -CeO ₂	окисления нитрозных газов	[38]
Co ₃ O ₄ -SiO ₂	окисления метана	[39]
Co ₃ O ₄ -Pt-Al ₂ O ₃	окисления метана	[40]
CoO _x -SiO ₂	синтеза Фишера-Тропша	[41-43]
	окисления циклооктена	[44]
	окисления монооксида углерода	[45]
Co ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃	окисления метана	[46]
	окисления монооксида углерода	[47]
CoO _x -Al ₂ O ₃	окисления этилена	[48]
	окисления монооксида углерода	[45]
	синтеза Фишера-Тропша	[49]
	окисления пропана	[23]
CoO _x -CeO ₂	окисления нитрозных газов	[38]
Pd-Co ₃ O ₄	окисления метана	[50]
La-CoO _x Ce-CoO _x		[51]
Rh-Co-MgO Co-MgO		[52]
Pt-Co ₃ O ₄ Pt-Co ₃ O ₄ +SnO ₂	окисления монооксида углерода	[53]
Ce-Zr-Co _x O _y Ce-Zr-Co-Rh _x O _y	конверсии этанола	[54]
Co ₃ O ₄ -SiO ₂ - Al ₂ O ₃	окисления метанола окисления гексана окисления монооксида углерода парциального окисления фенола	[16]

LaCoO ₃	окисления монооксида углерода	[55-60]
	окисления углеводородов	[61-69]
LaCoO ₃	синтеза Фишера-Тропша	[70]
	риформинга дизельного топлива	[71, 72]

Кислородсодержащие соединения кобальта нашли свое применение как магнитные и электродные материалы [1-12, 25-28, 30-37], термочувствительные элементы сенсоров [14-15, 24, 29], катализаторы для гетерогенного катализа [16-23, 38-73]. Как видно из Таблицы 1.1, наиболее широко используются кислородсодержащие соединения кобальта в качестве катализаторов для гетерогенного катализа. Интенсификация исследований по разработке новых катализаторов и расширению их эффективности предполагает прежде всего развитие одного из перспективных в этом отношении направлений – нанотехнологии. Применение нанотехнологии позволяет увеличивать удельную поверхность катализаторов, контролировать размер и форму частиц.

Катализаторы на основе переходных металлов экономически выгодны и являются наиболее селективными (обладают способностью ускорять лишь одну из протекающих реакций окисления) по сравнению с универсальными катализаторами процессов окисления на основе благородных металлов.

Среди каталитических реакций, в которых кислородсодержащие соединения кобальта проявляют каталитическую активность, следует отметить окисление углеводородов [16, 19-21, 23, 39-40], спиртов [20, 22], монооксида углерода [53, 55-60], синтез Фишера-Тропша [41-43, 49, 70].

В большинстве каталитических процессов нашел применение смешанный оксид кобальта Co₃O₄ в индивидуальном виде и в композициях на его основе. Исследование катализаторов на основе Co₃O₄ показало, что они сохраняют работоспособность в широком интервале температур, проявляют высокую селективность по отношению к линейным углеводородам, присутствие воды и серосодержащих соединений незначительно влияет на селективность и активность этих катализаторов [16, 19, 21, 39, 46-47].

Смешанный оксид Co₃O₄ (p-тип полупроводникового керамического материала со структурой шпинели) используется как элемент термокаталитических сенсоров для

определения содержания H_2 и CO в газовых смесях [14-15, 29]. Было установлено, что катализаторы на основе Co_3O_4 могут приводить к быстрому окислению монооксида углерода при температурах ниже $200^\circ C$ [24]. В качестве материала для термокаталитических сенсоров наряду с оксидом Co_3O_4 используется оксогидроксид кобальта $CoO(OH)$, который показывает высокую проводимость и лучший отклик как сенсор по сравнению с Co_3O_4 при низких температурах и малых концентрациях CO [24].

Учитывая, что каталитическая активность и селективность индивидуальных соединений металлов может быть изменена в разной степени добавлением к ним других оксидов металлов, образующих твердые растворы или новые химические соединения, были исследованы смеси наиболее активных и селективных оксидов металлов (Mn , Co , Cu , Zr , Mo , Bi и других элементов), полученных в разных соотношениях. В работе [73] установлен следующий ряд активности оксидов металлов при окислении водорода:

$Co_3O_4 > MnO_2 > Cu_2O > SnO_2 > CuO > ZnO > CdO > Cr_2O_3 > Fe_3O_4 > V_2O_3 > Bi_2O_3$.

Показано, что каталитическая активность катализаторов на основе смеси оксидов при окислении горючих газов в большинстве случаев выше, чем у катализаторов на основе индивидуальных оксидов. Например, авторы [73] выбрали в качестве катализатора для чувствительного измерительного элемента оксида углерода системы $Co_3O_4-MnO_2$, $Co_3O_4-MoO_3$ и $MoO_3-Bi_2O_3-Co_3O_4$. Опыты показали, что наиболее селективными являются следующие катализаторы: $Co_3O_4-MnO_2$ (50-50 %), $Co_3O_4-MoO_3$ (25-75 %) и $MoO_3-Bi_2O_3-Co_3O_4$ (25-50-25 %). Изменение концентрации оксида от указанного значения приводит к снижению селективности.

Необходимо отметить повышенный интерес исследователей к смешанному оксиду со структурой перовскита $LaCoO_3$, обусловленный его многофункциональностью при проведении каталитических реакций [55-72]. Наличие на поверхности $LaCoO_3$ анионных вакансий, подвижности α -кислорода и основных центров позволяет кобальтиту лантана проявлять каталитическую активность в реакциях полного окисления органических соединений и легких углеводородов. Например, катализаторы на основе $LaCoO_3$ достаточно эффективны в реакции

полного окисления метана [61-69]. Как известно, очистка газовых смесей от примесей метана приобретает первостепенное значение, поскольку существует экологическая опасность накопления CH_4 в атмосфере, так как метан обладает парниковым эффектом, который почти в 10 раз превосходит действие CO_2 .

LaCoO_3 проявляет каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода, сопоставимую с активностью катализаторов на основе металлов платиновой группы. Однако это наблюдается только в смесях с высоким содержанием CO . Несмотря на это, LaCoO_3 представляет значительный интерес как катализатор полного окисления CO , благодаря своей термической стабильности, устойчивости к отравлению Pb , а также способности сохранять структуру перовскита в условиях окислительно-восстановительной атмосферы. В зависимости от природы образца LaCoO_3 полное окисление CO наблюдается при температурах 160-300 °C [58, 59, 63].

В литературе отмечается каталитическая активность LaCoO_3 при получении различных продуктов из синтез-газа (CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$, низшие спирты) [70] и окислительном риформинге дизельного топлива [71-72].

1.2. Физико-химические свойства кислородсодержащих соединений кобальта

В работе [74] было предложено классифицировать все кислородсодержащие соединения кобальта по следующему признаку – постоянство и определенность состава. Упомянутые выше соединения (CoO , Co_3O_4 , $\text{CoO}(\text{OH})$, $\text{Co}(\text{OH})_2$) и оксид кобальта (IV) CoO_2 как раз относятся к группе соединений постоянного состава. Остальные соединения формируют группу переменного состава и разделены на три класса в зависимости от степени окисления атома кобальта:

- α -фаза – продукты буро-зеленого цвета, образованные при окислении синего гидроксида, имеют слоистую ромбоэдрическую решетку, при нагревании выше 850°C переходят в CoO . Приблизительно состав соединений может соответствовать формулам от $\text{CoO}_{1,05}$ до $\text{CoO}_{1,25}$;

- β -фаза – продукты состава от $\text{CoO}_{1,33}$ до $\text{CoO}_{1,45}$. При нагревании в вакууме теряют кислород, превращаясь сначала в Co_3O_4 , а затем в CoO . При нагревании на воздухе переходят в γ -фазу;
- γ -фаза – продукты состава от $\text{CoO}_{1,50}$ до $\text{CoO}_{1,85}$, кристаллическая решетка которых подобна природному минералу штайнериту. Образуются при окислении на воздухе водных дисперсий гидроксида кобальта (II). При нагревании осуществляется переход до оксида кобальта (II).

Описываемые кислородные соединения кобальта имеют тенденцию к взаимопревращению под влиянием различных факторов, будь то воздействие температуры, окислительного или восстановительного агентов.

На рисунке 1.1 изображены результаты термопрограммированного разложения кислородсодержащего соединения кобальта (кобальт в высокой валентности - CoO_x) в атмосфере азота.

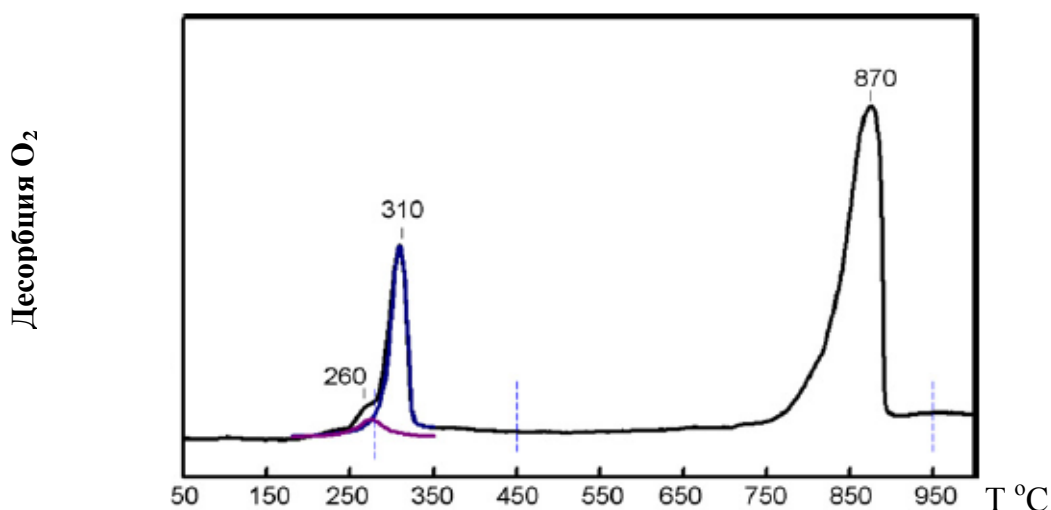


Рисунок 1.1 - Кривые термопрограммированного разложения соединений CoO_x в атмосфере азота [75].

Три пика десорбции кислорода на термограмме, представленной на рисунке 1.1, соответствуют образованию трех соединений кобальта в разных степенях окисления. В частности, при температуре 260°C формируется соединение состава $\text{CoO}(\text{OH})$, при 310°C осуществляется переход к соединению Co_3O_4 , а пик при температуре 870°C обусловлен образованием CoO . Таким образом, при нагревании в атмосфере азота исходного соединения возможно получение других соединений определенного состава [75].

Для идентификации и характеристики структур могут быть использованы такие методы, как дифракционный рентгеновский анализ, термогравиметрия-масс-спектрометрия, ИК-спектрометрия и Раман-спектрометрия.

На рисунке 1.2 представлены рентгенограммы трех соединений кобальта: $\text{CoO}(\text{OH})$, Co_3O_4 , CoO .

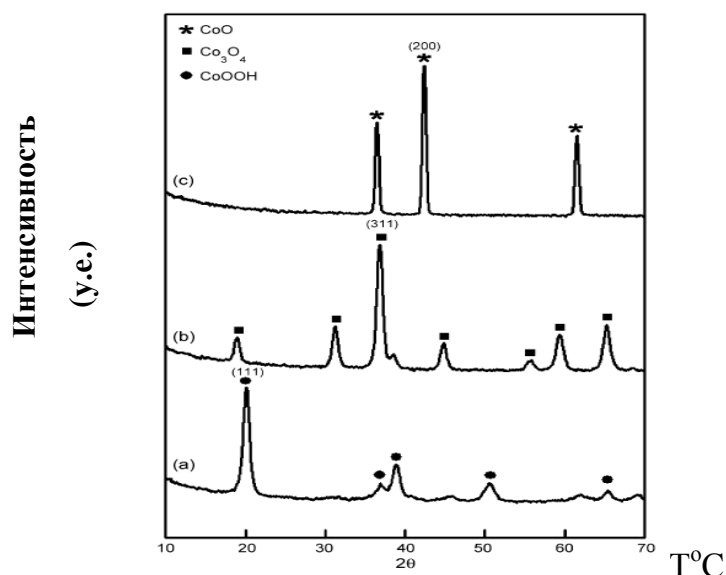


Рисунок 1.2 - Рентгенограммы кислородсодержащих соединений кобальта: (a) – $\text{CoO}(\text{OH})$, (b) – Co_3O_4 , (c) – CoO [75].

Далее будут более подробно рассмотрены химические свойства каждого из указанных выше соединений.

Гидроксид кобальта (II). Гидроксид кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ можно получить при взаимодействии растворов щелочей и солей этого металла. Реакция протекает через промежуточную стадию образования основных солей, загрязняющих осадок гидроксида кобальта. Чистый гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ удается получить при соблюдении ряда условий: прибавление разбавленного раствора соли к раствору щелочи, взятой с небольшим избытком, при интенсивном перемешивании растворов и исключении возможности окисления кобальта [74].

В работе [74] в качестве исходных соединений кобальта использовались его соли. Следует отметить, что в зависимости от выбранного прекурсора условия осаждения гидроксида кобальта могут варьироваться. Осаждение из растворов нитрата кобальта позволяет получить более агрегативно устойчивые системы, чем полученные аналогичным осаждением из растворов сульфатов и хлоридов кобальта.

В литературе отмечается [76], что при осаждении солей кобальта образуются не только гидроксиды металла, но и основные соли с определенным стехиометрическим составом. При $pH > 10$ образуется $\beta\text{-Co(OH)}_2$, а при $pH < 10$ получается высокодисперсный осадок основной соли кобальта [77-79]. В работе [80] указано, что осаждение Co(OH)_2 начинается при $pH = 6,8$ и заканчивается при $pH = 10$. Интервал значений pH , обеспечивающий минимальную растворимость гидроксида кобальта, составляет 10-12.

Гидроксид кобальта характеризуется некоторой амфотерностью и растворяется не только в кислотах, но и в избытке концентрированной щелочи. В этом случае образуется темно-синий раствор, содержащий ионы $[\text{Co(OH)}_4]^{2-}$ [81].

А.А. Палантом с соавторами [82-84] был изучен фазовый состав осадков, полученных при осаждении кобальта водным раствором аммиака из различных сред. Проведенные исследования показали, что при осаждении кобальта из нитратных сред водным раствором аммиака получается лишь одно малорастворимое соединение – Co(OH)_2 , в то время как при осаждении из хлоридных растворов осадок имеет более сложный состав $9\text{Co(OH)}_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а в случае осаждения из сульфатных растворов образуется сложная соль состава $3\text{Co(OH)}_2 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В Таблице 1.2 приведены составы твердых фаз, полученных при осаждении кобальта из различных сред.

Таблица 1. 2

Состав образующихся продуктов при аммиачном осаждении кобальта из различных сред [83].

Система	Мольное соотношение $[\text{Co}^{2+}]:[\text{OH}^-]$ в осадке	Состав соли
$\text{CoSO}_4\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$	1:1,5	$3\text{Co(OH)}_2 \cdot \text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$\text{Co(NO}_3)_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$	1:2,0	$\text{Co(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
$\text{CoCl}_2\text{-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}$	1:1,8	$9\text{Co(OH)}_2 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, из имеющихся данных следует, что наиболее целесообразным является осаждение из раствора нитрата кобальта (II), поскольку образующийся малорастворимый продукт реакции имеет наиболее простой состав – гидроксид

кобальта (II), а содержание непрореагировавшего кобальта в маточном растворе здесь минимально, то есть процесс осаждения протекает с наибольшей полнотой по сравнению с осаждением из других растворов солей кобальта (II) при прочих равных условиях [82].

$\text{Co}(\text{OH})_2$ существует в виде синей и розовой модификаций. Синяя модификация (α -форма) получается при действии щелочей на соли на холоду, при нагревании $\text{Co}(\text{OH})_2$ переходит в розовую модификацию (β -форма) [85]. Розовая модификация $\text{Co}(\text{OH})_2$ кристаллизуется по типу брусита и образует твердые растворы с другими гидроксидами, имеющими тот же тип решетки. Синяя модификация отличается от розовой более высокой степенью дисперсности и значительно меньшей упорядоченностью в расположении атомов в решетке. В 1936 году Файтнехт при рентгенографическом исследовании синей модификации $\text{Co}(\text{OH})_2$ установил, что она образует двухслойную решетку, причем «главные слои» имеют то же строение, что и у розовой модификации. Однако «промежуточные слои» образованы неупорядоченными гидроксильными группами и одновременно произвольно смещены относительно друг другу в направлении слоев. Такую структуру символизирует формула $[\text{Co}(\text{OH})_2]_4\text{Co}(\text{OH})_2$, из которой следует, что 80% атомов кобальта расположено в главных слоях и 20% - в промежуточных слоях. При действии кислорода на свежесозажденное соединение сначала окисляется кобальт промежуточных слоев с образованием $[\text{Co}(\text{OH})_2]_4\text{CoO}(\text{OH})_2$. Значительно медленнее происходит окисление кобальта в главных слоях, конечным продуктом которого является $\text{CoO}(\text{OH})$ или $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [86].

В отсутствие окисления, то есть без доступа воздуха, синяя форма переходит в розовую. Неустойчивая α -форма отличается нечеткой рентгенограммой, что связано с ее организацией из двумерных частиц, которые можно рассматривать в качестве начальной структуры гексагональной слоистой решетки, отвечающей стабильной мономорфной β -форме.

Частицы α -формы отличаются меньшими размерами и более низкой степенью совершенства кристаллической решетки по сравнению с частицами β -формы. Вероятно, указанные особенности отвечают за различия в термической устойчивости.

Так, синяя форма гидроксида кобальта (II) подвергается дегидратации уже при 170 °С, а розовая форма устойчива вплоть до 300°С [74].

Розовая модификация окисляется кислородом воздуха в $\text{Co}(\text{OH})_3$, меняя цвет с розового на бурый. Полагают, что $\text{Co}(\text{OH})_2$ на воздухе не окисляется, если осаждение проводят в недостатке щелочи, так как при этом вместе с $\text{Co}(\text{OH})_2$ образуются основные соли кобальта. Имеются данные, что ионы Ag^+ , Al^{3+} , Cr^{3+} и др. предотвращают окисление $\text{Co}(\text{OH})_2$ [74, 87, 88]. Окисление ускоряется добавлением хлора, брома, перекиси водорода и других окислителей [80]. При взаимодействии обеих модификаций гидроксида с кислотами происходит не образование солей Co^{3+} , а восстановление кобальта до двухвалентного состояния [88, 89].

По литературным данным [80] на дериватограмме $\text{Co}(\text{OH})_2$ наблюдается четыре эндотермических эффекта с температурными границами 140-230°С, 270-310°С, 750-850°С, 910-950°С соответственно. Предполагается, что при незначительном нагревании происходит превращение $\text{Co}(\text{OH})_2$ в HCoO_2 , затем в Co_3O_4 , при более высокой температуре Co_3O_4 превращается в CoO .

Гидроксид кобальта (II) практически не растворим в воде, произведение растворимости составляет $1,3 \cdot 10^{-15}$, $2,5 \cdot 10^{-12}$, $2,5 \cdot 10^{-16}$ [80, 85, 87].

Метагидроксид $\text{CoO}(\text{OH})$. Метагидроксид кобальта $\text{CoO}(\text{OH})$ представляет собой темно-коричневый аморфный (свежеосажденный) или черный кристаллический порошок. В литературе состав гидроксида кобальта (III) как продукта окисления $\text{Co}(\text{OH})_2$ выражается формулой $\text{Co}(\text{OH})_3$. Эту формулу можно признать правильной лишь формально, поскольку в ней число ОН-групп равно валентности кобальта.

Метагидроксид кобальта осаждается при одновременном воздействии на соли кобальта (II) окислителя и щелочного агента [90]. Осаждение начинается при $\text{pH} = 6$ и полностью протекает при $\text{pH} = 8-10$ [80]. Свежеосажденный гидроксид кобальта (III) состоит из высокодисперсных частиц. При старении осадка наблюдается упорядочение кристаллической структуры $\text{CoO}(\text{OH})$. Для дериватограмм осадков - свежеосажденного и постаревшего в гидротермальных условиях (250°С, 40 атм, 6 ч) – характерно наличие двух эндоэффектов. Первый эффект наблюдается при 108–110 °С и связан с уходом адсорбированных молекул воды, то есть включенных в межслоевые

пространства кристаллической решетки. Второй эндоэффект наблюдается при 287-335°C и является результатом ухода молекул воды из структуры соединения при его дегидратации до Co_3O_4 . Полученные таким образом данные хорошо коррелируют и с результатом описания термогравиметрических кривых, по которым первому эндоэффекту соответствует область 92 – 100°C, а второму – 287-326°C [24, 74].

Метагидроксид кобальта $\text{CoO}(\text{OH})$, как это уже отмечалось ранее, может быть получен окислением гидроксида кобальта (II) кислородом, перекисью водорода и другими окислителями. При этом осажденные из хлоридных или сульфатных растворов осадки гидроксида кобальта (III) не имеют кристаллической структуры и представляют собой гели [80]. По одним данным [80] даже будучи высушенными при 110°C осадки отличаются своей рентгеноаморфностью и лишь после нагревания до 200°C проявляется их кристаллическое строение, соответствующее формуле $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, по другим [86] – на рентгенограммах обнаруживается структура безводного Co_2O_3 .

Существование и индивидуальность моногидрата $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, встречающегося в виде природного минерала штайнерита, была доказана Хюттигом, причем структура его не отличается от структуры безводного оксида Co_2O_3 [86]. Установленная же рентгенографически кристаллическая структура $\text{CoO}(\text{OH})$, полученного окислением водной дисперсии β -формы гидроксида кобальта (II) при длительном кипячении на воздухе, соответствует рентгенограмме минерала штайнерита ($\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [74].

Метагидроксид кобальта практически не растворим в воде [90]. Растворимость осадка в горячей воде составляет $3,2 \cdot 10^{-4}$ мг/л, найденная же с применением радиоактивных изотопов величина составляет $5,6 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Произведение растворимости для рассматриваемого соединения составляет $2,5 \cdot 10^{-43}$, $3,2 \cdot 10^{-43}$ при 19°C и $3,2 \cdot 10^{-44}$ при 81°C [80].

Метагидроксид кобальта не реагирует со щелочами. При действии на него кислородсодержащих кислот соли кобальта (III) не образуются, поскольку простые ионы кобальта (III) не устойчивы в водных растворах вследствие своей значительной окислительной активности [80], а образуются соли кобальта (II) и выделяется молекулярный кислород [88].

При нагревании гидроксида кобальта (III), как известно [86], происходит дегидратация, при этом получение оксида кобальта (III) Co_2O_3 оказывается достаточно проблематичным, так как еще до завершения процесса полного обезвоживания протекает переход соединения в оксид состава Co_3O_4

Оксид и гидроксид кобальта (III). Оксид кобальта(III) Co_2O_3 представляет собой коричневый или темно-коричневый порошок. В литературе высказывались сомнения по поводу его существования в безводном виде. Известны гидраты $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, образующиеся во влажном воздухе.

Гидроксид кобальта $\text{Co}(\text{OH})_3$ бурого цвета образуется, как указывалось выше, при окислении солей двухвалентного кобальта в щелочном растворе. Гидроксид начинает выделяться при действии щелочи и окислителя при $\text{pH}=6$, полное осаждение происходит при $\text{pH}=8-10$. Состав гидроксида лучше всего выражается формулой $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Полученные гидраты нередко содержат больше кислорода, чем это соответствует формуле Co_2O_3 . При высушивании над серной кислотой или нагревании вода постепенно удаляется и получают гидраты с более низким содержанием воды [80].

Осадки $\text{Co}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, осажденные гипохлоритом из хлоридных или сульфатных растворов, не имеют кристаллической структуры, а представляют собой гели. Образец $\text{Co}(\text{OH})_3$, высушенный при 110°C , также рентгеноаморфен. При нагревании до 200°C обнаруживается кристаллическое строение, характерное для $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [80].

Оксид кобальта (II). Оксид кобальта (II) CoO получают при окислении металлического кобальта парами воды при температуре красного каления (700°C). Другой способ его получения состоит в нагревании гидроксида, карбоната или нитрата кобальта в отсутствие воздуха. Оксид кобальта CoO имеет серо-зеленый цвет с различными оттенками в зависимости от способа его получения. Окраска CoO зависит от степени упорядоченности атомов в кристаллической решетке и дисперсности. Оксид кобальта CoO устойчив на воздухе при комнатной температуре и при температуре выше 900°C , однако, при нагревании, например, до $600-700^\circ\text{C}$ он превращается в черный Co_3O_4 [81, 87].

Рассматриваемое соединение проявляет амфотерные свойства [85], причем преобладают основные: легко вступает в реакцию с разбавленными кислотами (азотной, соляной, серной, труднее – с уксусной, щавелевой, винной, фтористоводородной) с образованием солей кобальта (II) и концентрированными щелочами с образованием тетрагидроксикобальтатов (II) [80].

Оксид дикообальта (III)-кобальта (II). По одним источникам [86] в кристаллической решетке этого соединения атомы кобальта двух- и четырехвалентны, как и в аналогичном соединении Mn_3O_4 . По другим [85, 90, 91] атомы отвечают валентностям II и III, как и в смешанном оксиде железа Fe_3O_4 . Для кобальта валентность III более характерна, чем валентность IV (по этой причине оксид кобальта IV, частично образующийся при осаждении метагидроксида кобальта, нестабилен и разлагается с выделением кислорода [80]).

Смешанный оксид представляет собой серо-черный порошок, кристаллизуется по типу шпинели и магнетита [86, 90]. Может быть получен при осторожном нагревании нитрата кобальта (II) [91], при сгорании пирофорного кобальта на воздухе, при нагревании оксида кобальта (II), а также, как уже было показано выше, гидроксида кобальта (III) на воздухе [90, 92].

По результатам термографических исследований можно судить об образовании $HCoO_2$ из гидроксида кобальта (III) в области температур 120-190 °C и дальнейшем его превращении в Co_3O_4 при 240-300 °C [90].

Смешанный оксид кобальта устойчив вплоть до температур порядка 900 °C, а при более высоких температурах протекает переход к наиболее термически устойчивому соединению – CoO .

Оксид дикообальта (III)-кобальта (II) отличается ярко-выраженными окислительными свойствами: при взаимодействии с растворами кислот окисляет воду, в результате чего наблюдается выделение кислорода [85] (в случае взаимодействия с хлороводородной кислотой происходит выделение молекулярного хлора [90]); легко восстанавливается в токе водорода до CoO при достаточно невысокой температуре порядка 300°C, и далее до металлического кобальта [80, 90]. На рисунке 1.3 приведена рентгенограмма, соответствующая процессу

восстановления смешанного оксида кобальта под действием водорода, как функция температуры процесса.

Как видно на рисунка, изначально при температуре 293°С проявляются только те пики, которые соответствуют соединению Co_3O_4 : 36,7°; 38,4°; 44,7° (по оси 2θ). При увеличении температуры указанные пики постепенно исчезают, и появляются новые за счет образования CoO : 36,3°; 42,3° (по оси 2θ). Из рентгенограммы, полученной при 325°С, можно судить о максимальном присутствии CoO . При 350 °С начинается превращение оксида в металлический кобальт, которому соответствуют пики 44,1°; 51,3° (по оси 2θ) [22]. Результаты исследования этого постепенного процесса восстановления хорошо коррелируют с результатами эксперимента по термопрограммированному восстановлению, представленными на рисунке 1.4. Два максимума расходования водорода приходятся на значения температур 317 и 367°С вследствие двухстадийного протекания рассматриваемого процесса восстановления.

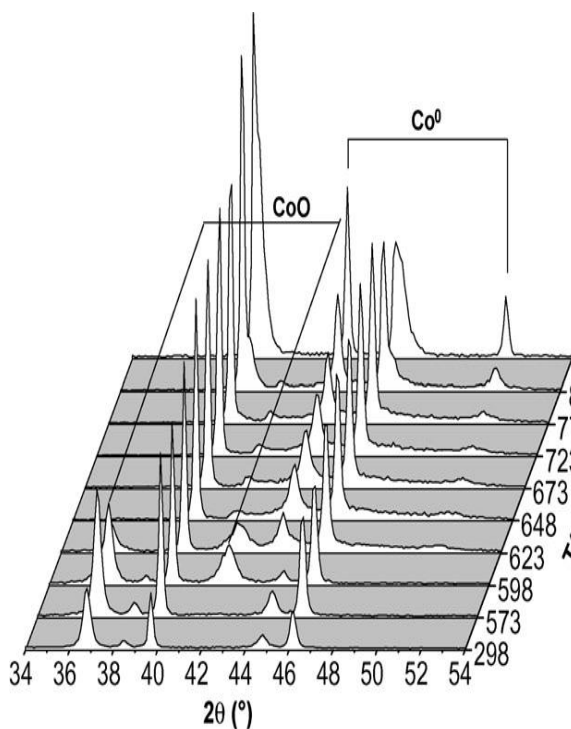


Рисунок 1.3- Рентгенограмма, полученная при восстановлении Co_3O_4 при разных температурах процесса [22].

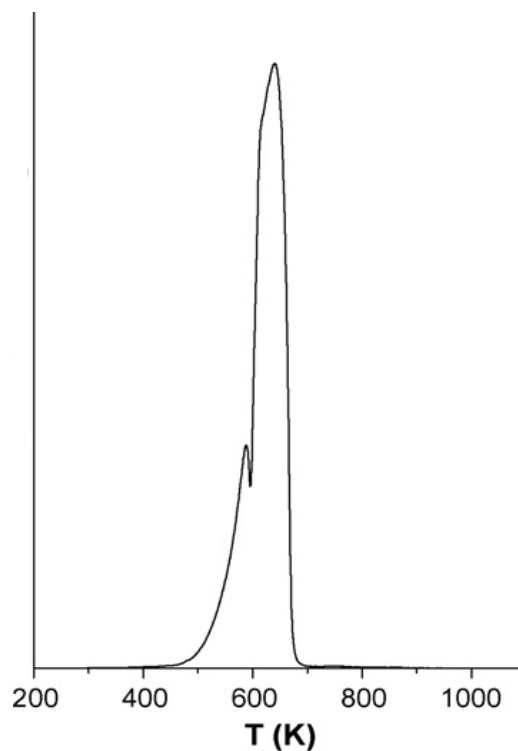


Рисунок 1.4 - Зависимость расхода водорода от температуры при восстановлении [22].

1.3. Методы получения кислородсодержащих соединений кобальта

Как уже отмечалось ранее (см. раздел 1.1), наиболее широко применяются кислородсодержащие соединения кобальта в качестве катализаторов реакций окисления. В данном разделе будут рассмотрены наиболее часто используемые варианты получения наноразмерных кислородсодержащих соединений кобальта (Co_3O_4 , $\text{CoO}(\text{OH})$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoO). Интерес к получению наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта обусловлен влиянием размера и морфологии частиц на физические и химические свойства материала [1, 14, 24].

К настоящему времени опубликованы различные методы получения кислородсодержащих соединений кобальта: химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [93-94], гидротермальный метод [2, 9, 11, 95], осаждение из солей [1, 19, 22, 23, 26-29, 31, 75, 96-99], электрохимическое окисление [38], получение Co_3O_4 при микроволновой обработке [15, 21, 100], золь-гель метод [13, 17, 19, 101-105]. Практически во всех работах внимание исследователей сфокусировано на получении высокодисперсных порошков. Необходимо отметить, что в зависимости от метода синтеза, полученные продукты различаются по своим характеристикам (размеру и форме частиц, степени кристалличности). Далее остановимся на некоторых способах получения соединений кобальта из жидкой фазы.

Одним из самых распространенных является метод осаждения из солей. Схематично процесс получения можно представить следующим образом:



Наиболее часто в качестве исходной соли используют нитрат, сульфат, хлорид или ацетат кобальта, растворы которых подвергаются гидролизу в присутствии оснований (см. Таблицу 1.3). Как было описано ранее в разделе 1.2, свежесосажденный гидроксид кобальта (II) в присутствии кислорода воздуха окисляется до соединений

кобальта (III). Таким образом, после проведения стадии гидролиза образуется высокодисперсная система, частицы которой представлены смесью кислородсодержащих соединений кобальта (II) и (III). Следует отметить, что наличие длительной стадии окисления осложняет получение воспроизводимых результатов синтеза. Для интенсификации процесса окисления соединений кобальта (II) используют дополнительные реагенты (пероксид водорода или кислород воздуха) [1, 19, 26, 75, 96].

Возможность варьирования параметров синтеза (условий проведения гидролиза и температурного режима прокаливания) позволяет получать материалы с требуемыми свойствами. Например, в зависимости от температуры прокаливания получают конечный продукт различного фазового состава (Co_3O_4 , $\text{CoO}(\text{OH})$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoO), см. Таблицу 1.3. Метод позволяет получать порошки с высокой удельной поверхностью, с частицами различной формы и размера. В Таблице 1.3 приведены некоторые характеристики образцов кислородсодержащих соединений кобальта, полученных осаждением из солей.

Таблица 1.3

Некоторые характеристики образцов кислородсодержащих соединений кобальта, полученных осаждением из солей.

Исходные реагенты	Осадитель / окисл. реагент	Условия проведения синтеза	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Размер частиц, нм	Фазовый состав	Источник
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH}/$ H_2O_2	50°C $T_{\text{прок.}} = 300,$ 500°C	53, 26	5, 10	Co_3O_4	[19]
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/ -$	80°C $T_{\text{прок.}} = 300,$ 500°C	78, 42	5, 9	Co_3O_4	[22]
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ NaNO_3	$\text{NaOH}/$ $\text{O}_{2\text{возд.}}$	105°C	-	20- 100*	Co_3O_4	[96]
$\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH}/ -$	25°C	-	3-30	Co_3O_4	[31]

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH}/$ H_2O_2	50°C $T_{\text{прок.}} = 450,$ 950°C	55	11	Co_3O_4	[75]
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Олеат натрия	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/$ H_2O_2	90°C	-	20	Co_3O_4	[1]
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH}/ -$	80°C $T_{\text{прок.}} = 450^\circ\text{C}$	44	21	Co_3O_4	[23]
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ NaNO_3	$\text{NaOH}/ -$	120°C $T_{\text{прок.}} = 550^\circ\text{C}$	-	56	Co_3O_4	[97]
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH}/ -$	35°C Сушка 80°C (вакуум)	-	-	$\text{Co}(\text{OH})_2$	[26]
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{KOH}/$ $\text{O}_{2\text{возд.}}$	100°C	-	-	$\gamma\text{-CoOOH}$	
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH}/$ H_2O_2	55°C Сушка 80°C	-	-	$\beta\text{-CoOOH}$	[26]
$\text{Co}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/ -$	10°C Сушка 100°C	85,4	-	$\text{Co}(\text{OH})_2$	[28]
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH}/ -$	25°C $T_{\text{прок.}} = 200^\circ\text{C}$	28,05 89,83	30 7	$\text{Co}(\text{OH})_2$ CoO	[27]
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH}/ -$	60°C Сушка 70°C	23,9	50-200	$\text{Co}(\text{OH})_2$	[98]
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3/ -$	$T_{\text{прок.}} = 320,$ $400, 500^\circ\text{C}$ (вакуум)	-	10, 20-40, 80-100	CoO	[99]

* - в зависимости от выдержки осадка

Хотелось бы отметить некоторые менее распространенные методы синтеза гидроксида кобальта, например, осаждение с помощью ионообменных смол. Авторы работ [77-79] получали гидроксид кобальта (II) следующим образом. Навеску анионита приводили в контакт с раствором соли кобальта (II) (CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$),

$\text{Co}(\text{Cl})_2$), концентрация которой варьировалась в интервале 0,1-0,5 М при фиксированной температуре. Следует отметить, что в осадках гидроксида кобальта (II), синтезированных с использованием анионита, не содержатся (в пределах ошибки определения) примеси соединений $\text{Co}(\text{III})$, несмотря на проведение синтеза в присутствии воздуха. Вероятно, это связано с проведением осаждения при низких значениях pH 6-7 в отличие от традиционного осаждения щелочью при $\text{pH} > 10$, где избежать окисления $\text{Co}(\text{II})$ не удастся.

Отдельно следует выделить гидротермальный синтез, в котором гидролиз проводится при повышенных температурах и давлении. Метод позволяет управлять морфологией порошков за счет варьирования параметров проведения процесса (температуры, концентрации раствора, продолжительности процесса). Образцы обладают низкой полидисперсностью, с размером частиц в единицы нанометров [2, 9, 11, 95].

В настоящее время получает распространение еще один способ получения соединений кобальта, который базируется на микроволновой обработке. Суть метода заключается в следующем: исходные реагенты растворяют в деионизированной воде, затем помещают в микроволновую печь, где происходит разложение соли и термическая обработка. В работе [100] в качестве исходных реагентов авторы использовали нитрат кобальта и мочевины. Согласно полученным с помощью рентгеновской дифракции данным, синтезированный оксид кобальта Co_3O_4 имеет кубическую структуру. Значение параметра решетки, рассчитанной по рентгеноструктурным данным, составило 0,8076 нм. Полученный оксид представлял собой пенисто-пористый продукт, поры в котором образуются за счет отходящих в процессе горения газов. В работе [15] использовали нитрат кобальта и олеат натрия в присутствии этанола и гексана, после микроволновой обработки получали оксид кобальта Co_3O_4 кубической формы с размером частиц 20 нм.

Одним из перспективных методов получения кислородсодержащих соединений кобальта является золь-гель метод. В литературе золь-гель метод получения описан для многих соединений [106-111], он позволяет проводить процесс в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности процесса. Часть публикаций посвящена

синтезу золь-гель методом высокодисперсных порошков и/или многокомпонентных катализаторов [10, 13, 17, 19, 41, 44, 101-105]. В керамической технологии под золь-гель методом понимают получение однородного вязкого геля из смеси соединений, этот метод достаточно эффективен для получения высокодисперсных порошков [112-113]. Также существует золь-гель метод получения нанесенных слоев (функциональных, каталитически-активных), который базируется на использовании агрегативно устойчивых дисперсий наночастиц (золей). Возможность изменения условий проведения отдельных стадий процесса (температуры, pH, соотношение компонентов, их концентрация, время старения и т.д.) позволяет в широких пределах регулировать фазовый состав, размер и форму образующих частиц [114].

К сожалению, на настоящий момент информация в литературе о получении и применении индивидуальных зоей кислородсодержащих соединений кобальта встречается достаточно редко. В большинстве работ золь-гель метод базируется на образовании совместных комплексных соединений кобальта с органическими соединениями, чаще всего используют лимонную кислоту (цитратный метод). В результате реакции комплексообразования получается золь. Синтезированный золь переходит в гель, который прокаливают для получения конечного продукта и удаления органических загрязнителей. В некоторых работах лимонную кислоту заменяют пропионовой и лауриновой [13, 102]. В Таблице 1.4 представлены некоторые характеристики конечных продуктов, полученных золь-гель методом.

Таблица 1.4.

Некоторые характеристики порошков, полученных золь-гель методом.

Исходные реагенты	Условия проведения синтеза	$S_{уд}$, м ² /г	Размер частиц, нм	Фазовый состав	Источник
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O лимонная кислота	80°C T _{прок.} = 250°C	-	15-20	Шпинель Co ₃ O ₄	[17]
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O лимонная кислота	40°C T _{прок.} = 300, 500°C	65, 20	5, 13	Co ₃ O ₄	[19]

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	80°C $T_{\text{прок.}} = 450^\circ\text{C}$	-	45	Шпинель Co_3O_4	[104]
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, олеат натрия и гексан	$T_{\text{прок.}} = 150\text{-}250^\circ\text{C}$	-	3,5- 16	Co_3O_4	[103]

Для синтеза многокомпонентных катализаторов, содержащих соединения кобальта, в работах [10, 44, 115] используют реакцию гидролиза мономерных соединений кремния ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ или $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) в присутствии растворов солей кобальта (CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), в результате гидролиза и поликонденсации происходит образование золя. Для образцов катализаторов $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$, синтезированных данным методом, характерна высокая удельная поверхность (100-525 м²/г).

Информация о синтезе зольей из неорганических солей кобальта гидролизом с получением малорастворимых соединений отрывочна. Так, в работе [105] авторы получают оксид кобальта Co_3O_4 из различных солей (нитрата, сульфата и ацетата) гидролизом в присутствии гидроксида лития. Полученный осадок промывают в дистиллированной воде, пептизируют в присутствии уксусной кислоты. В результате получают золь, который затем прокаливают при температурах 300-500 °С. Одним из вариантов такого синтеза авторы предлагают перед прокаливанием наносить золь на никелевую подложку, чтобы после термообработки получить готовый нанесенный катализатор. В работе исследовано влияние прекурсора на величину электрокаталитической активности получаемого катализатора Co_3O_4 и показано, что образцы катализаторов, синтезированных при мольном соотношении $[\text{CoSO}_4]/[\text{LiOH}]$, равным 0,67-1,33, проявляют более высокую электрокаталитическую активность по сравнению с другими образцами [105].

1.4. Оценка вероятности получения нанесенных слоев кислородсодержащих соединений кобальта на поверхности носителя

Как было упомянуто ранее, большинство публикаций в литературе посвящено синтезу высокодисперсных порошков кислородсодержащих соединений кобальта и наибольшее распространение эти соединения получили в качестве катализаторов различных реакций окисления. В настоящее время все больший интерес вызывает получение нанесенных слоев на основе этих соединений на поверхности носителя [23, 45, 46, 49, 116, 117]. Например, использование нанесенных катализаторов в промышленности позволяет снизить расход активного компонента и увеличивает эффективность проведения процесса [116].

Одним из перспективных методов получения нанесенных слоев на поверхности носителей является золь-гель метод, который позволяет формировать слои с требуемыми свойствами (фазовый состав, удельная поверхность, пористость). Несмотря на то, что в литературе упоминание о золях кислородсодержащих соединений кобальта встречается редко, анализ химических свойств и способов получения кислородсодержащих соединений кобальта, описанных выше, показывает, что синтез золь-гелей соединений кобальта в водной среде возможен.

На основании работ [98, 109, 118-120] по синтезу наночастиц соединений *d*-элементов (CuO, ZnO) можно предположить, что в коллоидно-химических свойствах золь-гелей кислородсодержащих соединений кобальта будет прослеживаться сходство со свойствами золь-гелей этих соединений. Вероятно, величина pH дисперсионной среды золь-гелей будет находиться в «нейтральной области», для золь-гелей будут характерны невысокие значения электрокинетического потенциала и концентрации частиц дисперсионной фазы (см. Таблицу 1.5).

Поскольку величина изоэлектрической точки кислородсодержащих соединений кобальта находится в интервале $\text{pH} = 8-10$ [98, 121], то вероятно, частицы будут заряжены положительно (см. Таблицу 1.6, рисунок 1.5). Согласно литературным данным [121], на положение изоэлектрической точки носителя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{pH} = 8-10$) существенно влияет метод получения образца. В работе [123] определяли зависимость электрокинетического потенциала частиц суспензии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от

величины рН, изоэлектрическая точка образца находится в области рН = 9-10.

Таблица 1.5

Некоторые коллоидно-химические свойства зольей соединений *d*-элементов

Свойство	Золь CuO [109, 118]	Золь Cu ₂ (OH) ₃ NO ₃ [109, 118]	Золь ZnO [119, 120]
Концентрация гидрозоля, мас. % по оксиду металла	0,180	0,195	0,300
Концентрация частиц дисперсной фазы по оксиду металла, мас. %.	0,090	0,180	0,270
Величина рН дисперсионной среды зольей	32,6	5,7	8,1
Электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы, мВ	+55	+40	+40

Таблица 1.6

Изоэлектрические свойства кислородсодержащих соединений кобальта

Соединение	IEP	PZC	Литературный источник
Co(OH) ₂	11,4 10,5	- 7,34 7,5	[122] [98] [121]
CoO(OH)	6,2	-	[98]
Co ₃ O ₄	5,5	8,8; 8,9; 7,2	[121]
Co ₂ O ₃	6,9	-	[121]

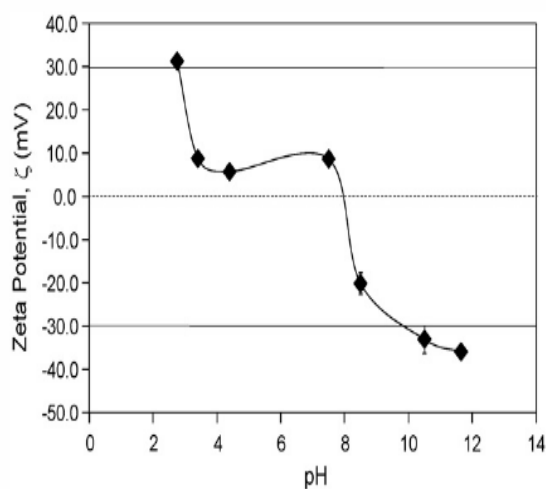


Рисунок 1.5 - Зависимость электрокинетического потенциала частиц суспензии Co₃O₄ от величины рН дисперсионной среды [98].

На стадии нанесения золь приводят в контакт с носителем. Образование слоя происходит при взаимодействии частиц дисперсной фазы с поверхностью носителя. В случае разноименного заряда частиц и поверхности носителя в системе будет протекать гетероадагуляция. Данное взаимодействие может быть обусловлено притяжением частиц к поверхности носителя и их последующей адагуляцией. При одноименном заряде необходимо оценить возможность протекания гетероадагуляции (наличие или отсутствие энергетического барьера на потенциальных кривых взаимодействия частиц золь и поверхности носителя будет определяться балансом сил притяжения и отталкивания).

Теория ДЛФО позволяет оценить агрегативную устойчивость золь и возможность протекания адагуляции частиц на поверхности носителя. Количественным критерием оценки является энергия парного взаимодействия частиц как функция расстояния между ними.

На основании рассчитанных потенциальных кривых энергии парного взаимодействия частиц (наличия или отсутствия энергетического барьера и вторичного минимума на потенциальной кривой и их величины) можно оценить возможность образования слоя (образование фазовых, атомных или коагуляционных контактов частиц с поверхностью носителя), а также предсказать эффективность использования того или иного носителя и состава системы для нанесения.

В классической теории ДЛФО рассматриваются две основные составляющие действующих сил – молекулярное и электростатическое взаимодействие [124-128]. Молекулярная составляющая (U_m) обусловлена силами Лондона–Ван-дер-Вальса [129, 130], электростатическая (U_e) возникает в результате перекрытия двойных электрических слоёв, формирующихся вокруг заряженных частиц [125, 126, 131-133]. Суммарная энергия взаимодействия частиц равна:

$$U = U_m + U_e \quad (1.1)$$

Выбор уравнения для расчёта молекулярной составляющей в первую очередь зависит от формы частиц [124]. В литературных данных указывается, что наиболее часто кислородсодержащие соединения кобальта получают сферической и кубической формы [13, 17, 19, 26-29, 100-105]. Взаимодействие кубических частиц можно рассматривать как взаимодействие эквивалентных сфер (при расчете

принимали объем частицы равным объему сферы). Молекулярной составляющую при взаимодействии двух частиц сферической формы можно рассчитывать по уравнению, предложенному Гамакером [124, 129]:

$$U_{m,сф} = -\frac{A_{131}}{6} \left[\frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h} + \frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 4a_1a_2} + \right. \\ \left. + \ln \left(\frac{h^2 + 2a_1h + 2a_2h}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 4a_1a_2} \right) \right] \quad (1.2)$$

где A_{131} – сложная константа Гамакера, характеризующая взаимодействие двух частиц определенной природы через прослойку вещества между ними, Дж (1 обозначает природу взаимодействующих частиц, 3 – прослойки; в случае, когда частицы имеют разную природу, второй частице присваивается индекс 2); h – расстояние между частицами, м; a_1 и a_2 – радиусы взаимодействующих частиц, м.

Для оценки возможности формирования слоя на стадии нанесения необходимо рассчитать молекулярную составляющую взаимодействия частицы с поверхностью носителя. Это значение в сумме со значениями других составляющих будет определять наличие или отсутствие энергетического барьера и вторичного минимума на потенциальной кривой, а, следовательно, позволит предсказать вероятность протекания адагуляции. При высоком энергетическом барьере адагуляция при взаимодействии частиц с носителем не происходит.

Если размер частиц, из которых состоит носитель, сопоставим с размерами частиц систем для нанесения, расчёт молекулярной составляющей можно также проводить по уравнению (1.2). Если же размер частиц носителя значительно больше размера частиц золь, взаимодействие частица-носитель можно рассматривать как взаимодействие частицы с полубесконечной пластиной. При выводе уравнения для молекулярной составляющей взаимодействия частицы с пластиной радиусы частиц в уравнениях для сферических частиц принимают следующими: $a_2 \rightarrow \infty$, $a_1 = a$ [124, 129]. Тогда молекулярная составляющая потенциальной энергии парного взаимодействия частиц различной формы с пластиной будет рассчитываться:

$$U_{m,сф-носитель} = -\frac{A_{132}}{6} \left[\frac{a}{h} + \frac{a}{h+2a} + \ln \left(\frac{h}{h+2a} \right) \right] \quad (1.3)$$

Для правильного расчёта молекулярной составляющей потенциальной энергии

парного взаимодействия между частицами необходимо знать значение сложной константы Гамакера. Она является одной из характеристик лиофильности поверхности частиц. Сложная константа Гамакера имеет размерность энергии, ее величина определяет, насколько сильно частицы притягиваются друг к другу. В литературе встречаются данные для некоторых кристаллических тел, однако даже для одного и того же тела константа Гамакера может существенно различаться и ее величина зависит от предистории образца [134].

Значение сложной константы Гамакера можно рассчитать на основе экспериментальных данных коллоидно-химических свойств золей. При ее расчёте опираются на то, что, согласно теории ДЛФО, при концентрации электролита, равной порогу быстрой коагуляции, потенциальная кривая дисперсной системы находится в области отрицательных значений, только ее максимум, отвечающий нулевому потенциальному барьеру, лежит на оси абсцисс. Точке касания потенциальной кривой оси абсцисс соответствуют два условия: равенства нулю суммарной энергии взаимодействия частиц и ее производной по расстоянию между частицами:

$$U = 0 \quad (1.4)$$

$$\frac{dU}{dh} = 0 \quad (1.5)$$

Расчет сложной константы Гамакера взаимодействия частиц золя с поверхностью носителя через прослойку дисперсионной среды можно проводить по уравнению [124, 134]:

$$A_{132} \approx A_{131}^{1/2} (A_{22}^{1/2} - A_{33}^{1/2}) \quad (1.6)$$

где A_{132} – сложная константа Гамакера, характеризующая взаимодействие частиц золей с поверхностью носителей через прослойку дисперсионной среды между ними, Дж; A_{131} – сложная константа Гамакера, характеризующая взаимодействие двух частиц определённой природы через прослойку вещества между ними, Дж; A_{22} , A_{33} – сложные константы Гамакера для частиц носителя и дисперсионной среды в вакууме.

Выбор уравнения для расчета электростатической составляющей зависит в первую очередь от величины потенциала частиц. Для частиц золей кислородсодержащих соединений кобальта применим случай малых потенциалов (<50 мВ), учитывая абсолютную величину электрокинетического потенциала частиц

суспензии Co_3O_4 [98], см. рисунок 1.5.

Для расчёта электростатической составляющей для случая малых потенциалов и малых расстояний для взаимодействия сферических частиц можно использовать уравнение Хогга [124, 126, 135]:

$$U_{e,cf} = 2\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} n_\infty \frac{z_1^2 \xi_1^2 + z_2^2 \xi_2^2}{\sum n_{i\infty} z_i^2} \left[\frac{2z_1 \xi_1 z_2 \xi_2}{z_1^2 \xi_1^2 + z_2^2 \xi_2^2} \cdot \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa h}) \right] \quad (1.7)$$

где n_∞ – численная концентрация ионов в объёме раствора, м^{-3} ; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, Ф/м ; z_i – заряд противоиона; ξ – электрокинетический потенциал, В (в многих работах потенциал диффузного слоя ДЭС φ_δ , присутствующий в исходном выражении, приравнивают к ξ -потенциалу [111, 112]); κ – величина, обратная толщине диффузной части ДЭС, м^{-1} .

Электростатическую составляющую, в случае когда носитель можно считать полубесконечной пластиной при взаимодействии с частицами золь, можно рассчитывать по уравнению:

$$U_{e,cf-\text{носитель}} = 2\pi\epsilon\epsilon_0 a n_\infty \frac{z_1^2 \xi_1^2 + z_2^2 \xi_2^2}{\sum n_{i\infty} z_i^2} \left[\frac{2z_1 \xi_1 z_2 \xi_2}{z_1^2 \xi_1^2 + z_2^2 \xi_2^2} \cdot \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa h}}{1 - e^{-\kappa h}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa h}) \right] \quad (1.8)$$

При получении нанесенных слоев на поверхности носителя большую роль в технологическом процессе будет играть скорость нанесения частиц дисперсной фазы на поверхность носителя. В настоящее время в литературе встречается достаточно большое количество публикаций, описывающих модели и механизмы нанесения коллоидных частиц на поверхность носителей различной природы и формы [124, 136-144]. Под скоростью нанесения подразумевают число эффективных столкновений частиц золь с гранулой носителя. При отсутствии потенциального барьера на кривой ДЛФО все столкновения считаются эффективными.

Рассчитать скорость нанесения частиц на поверхность носителя можно с помощью математического аппарата, предложенного Elimelech и соавторами [144, 145] в соответствии ячеечной моделью Хаппеля [137, 146]. Нанесение коллоидных частиц происходит при пропускании частиц через колонку со сферическими гранулами носителя (коллекторы). На рисунке 1.6 приведена иллюстрация к рассматриваемому процессу [144].

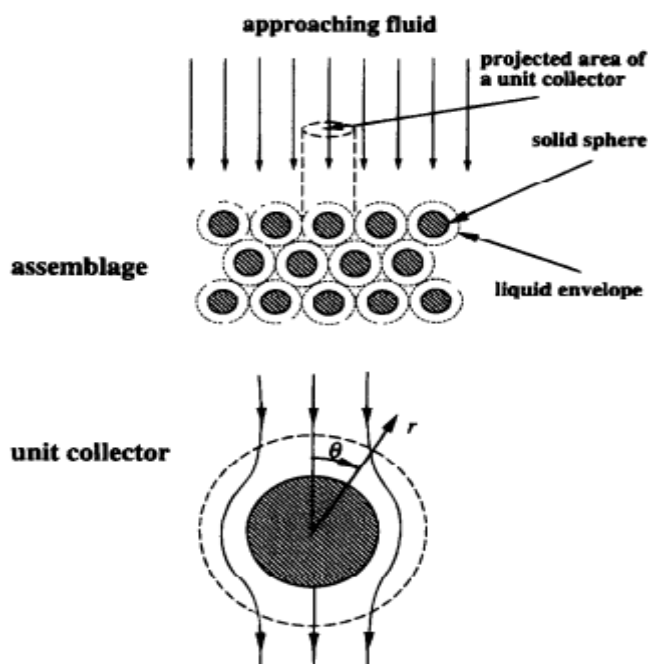


Рисунок 1.6 - Иллюстрация процесса нанесения коллоидных частиц на сферическую гранулу носителя [144].

В соответствии с предложенным авторами математическим аппаратом общая скорость нанесения рассчитывается по уравнению:

$$I = \eta \pi b^2 U c_0 \quad (1.9)$$

где η – эффективность единичного коллектора; b - параметр, учитывающий влияние пористости носителя; U – скорость потока, м/с; C_0 - частичная концентрация коллоидной системы.

Параметр b вычисляется по формуле:

$$b = a_c (1 - f)^{\frac{1}{3}} \quad (1.10)$$

где a_c – радиус сферической гранулы носителя (коллектора), м; f – пористость слоя носителя.

В работе [144] вводится понятие эффективности единичного коллектора, которая является безразмерной величиной и показывает отношение общей скорости нанесения частиц коллектором к конвективному транспорту частиц через площадь ячейки Хаппеля. Эффективность изолированного сферического единичного коллектора для частиц, участвующих в броуновском движении в отсутствие коллоидных и гидродинамических взаимодействий (отсутствие энергетического

барьера на кривой ДЛФО, ламинарный режим течения) может быть рассчитана по уравнениям:

$$\eta = 4A_s^{\frac{1}{3}} \left(\frac{D}{2Ua_c} \right) \quad (1.11)$$

$$A_s = \frac{2(1-p)^5}{w} \quad (1.12)$$

$$p = (1-f)^{\frac{1}{3}} \quad (1.13)$$

$$w = 2 - 3p + 3p^5 - 2p^6 \quad (1.14)$$

где η – эффективность единичного коллектора; A_s , p , w - параметры, учитывающий влияние пористости слоя носителя; U – скорость потока, м/с; D – коэффициент диффузии частиц, м²/с ; a_c – радиус сферической гранулы носителя (коллектора), м.

Несмотря на большое количество публикаций работ по данной тематике [136 - 154], только в небольшом количестве работ теоретические расчеты подтверждаются экспериментальными данными [138, 152-153]. Так в работе [138] проводят исследования электрокинетических свойств частиц суспензии латекса и нанесение частиц на поверхность различных носителей. В работе [154] авторы получали коллоидный кремнезем золь-гель методом, были определены его свойства, рассмотрен процесс нанесения на стеклянные подложки.

Незначительное количество публикаций не дает уверенности в достоверности использования математического аппарата, для подтверждения правомочности использования его для реальных систем необходимо провести экспериментальные исследования.

1.5. Выводы из литературного обзора

1. Кислородсодержащие соединения кобальта, в частности, Co_3O_4 и композиции на его основе, используются в различных каталитических реакциях окисления – окисление углеводородов и спиртов, синтез Фишера-Тропша, окисление монооксида углерода и др. Большинство современных методов получения Co_3O_4 ориентировано на получение высокодисперсных порошков с развитой удельной поверхностью, тогда как применение многих катализаторов в промышленности более эффективно при проведении реакции на нанесенных катализаторах.

2. Анализ основных химических свойств соединений кобальта показывает, что получение зольных кислородсодержащих соединений кобальта является принципиально возможным. Простейшим способом синтеза является перевод соединений $\text{Co}(\text{II})$ в нерастворимую форму с дальнейшим окислением в $\text{Co}(\text{III})$ в присутствии дополнительного окислителя. В качестве исходных реагентов наиболее целесообразно использовать нитрат кобальта (II) и водный раствор аммиака. Интенсификация перехода соединений $\text{Co}(\text{OH})_2$ в $\text{Co}(\text{OH})_3$ обычно осуществляется с использованием пероксида водорода и/или кислорода воздуха. В литературе обнаружены немногочисленные и отрывочные данные о влиянии условий синтеза на коллоидно-химические свойства синтезируемых дисперсий.

3. Классическая теория ДЛФО позволяет теоретически оценить возможность протекания гетероадагуляции частиц зольных на поверхности макропористого носителя. Существует математический аппарат, который может позволить теоретически оценить кинетические зависимости гетероадагуляции частиц зольных на поверхности макропористого носителя.

2. Характеристики исходных материалов и методики проведения экспериментов

2.1. Объекты исследования

В качестве исходных реактивов в работе использовались: нитрат кобальта (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, ч.д.а., ГОСТ 4528-78; аммиак водный концентрированный $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, осч., ГОСТ 24147-80; пероксид водорода H_2O_2 , осч., ТУ 6-02570-75; азотная кислота концентрированная HNO_3 , х.ч., ГОСТ 4461-77; нитрат натрия NaNO_3 , х.ч.; сульфат натрия Na_2SO_4 , х.ч., ГОСТ 21458-75.

При исследованиях каталитической активности использовалась модельная газовая смесь следующего состава (об. %): CO – 3,9, O_2 – 7,8, N_2 – 88,3. В качестве носителя катализатора использовали дробленную керамическую микрофльтрационную мембрану на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные мембраны были предоставлены кафедрой керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева. Для получения нанесенных катализаторов мембраны дробили и отбирали фракцию 0,5-2,5 мм. Основные характеристики носителя были определены в экспериментальной части в разделе 5.

2.1.1. Методики синтеза золей кислородсодержащих соединений кобальта

Золи кислородсодержащих соединений кобальта получали по трем методикам. Принципиальное отличие методик синтеза заключается в выборе окисляющего агента, температуре проведения синтеза и наличия стадии удаления избыточного электролита из дисперсионной среды. Первой стадией синтеза является проведение гидролиза нитрата кобальта (II) в присутствии водного раствора аммиака. По первой методике водный раствор аммиака добавляли к нитрату кобальта (II) при интенсивном перемешивании при комнатной температуре в мольном соотношении $[\text{Co}^{2+}]:[\text{OH}^-] = 1,0 : 1,2$ моль/моль. Затем в полученную суспензию вводили раствор пероксида водорода в мольном соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Co}^{2+}] = 0,45$ моль/моль и

проводили ультразвуковую обработку с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-А (25 кГц, 2 минуты).

По второй и третьей методике синтеза гидролиз нитрата кобальта в присутствии водного раствора аммиака проводили в мольном соотношении $[\text{Co}^{2+}]:[\text{OH}^-] = 1,0 : 3,0$ моль/моль. В дальнейшем полученный осадок отмывали от электролита на воронке Бюхнера до постоянного значения рН и электропроводности промывных вод (объем промывных вод – 700 мл). Далее полученный осадок диспергировали в требуемом количестве дистиллированной воды. Интенсификацию перехода Co^{2+} в Co^{3+} по второй методике осуществляли путем добавления раствора пероксида водорода при мольном соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Co}^{2+}] = 0,85$ моль/моль, далее систему выдерживали при быстром перемешивании в течение 2 часов; по третьей методике интенсификацию перехода Co^{2+} в Co^{3+} проводили путем термообработки дисперсий на водяной бане при температуре 90-100°C. Окислителем являлся кислород воздуха, который непрерывно барботировали с расходом 0,08 м³/ч в течение всего времени термообработки. Время термообработки варьировали от 1,5 до 5 часов.

2.2. Методики проведения экспериментов

2.2.1. Определение концентрации растворов, содержащих ионы кобальта

Содержание ионов кобальта в исходных растворах нитрата кобальта, а также дисперсионной среде зольей, отделенной методом ультрафильтрации, определяли двумя методами.

При малых концентрациях ионов кобальта (менее 0,01 моль/л) использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии, измерения проводили на приборе «КВАНТ-2А» в ЦКП РХТУ имени Д.И. Менделеева. Относительная погрешность измерения не более 1 %.

При концентрациях ионов кобальта более 0,01 моль/л использовали термогравиметрический метод. Исследуемый раствор (определенной массы, взвешенный на аналитических весах марки ВЛР – 200 г, 2 класса точности, ГОСТ 24104-88; $\pm 0,00005$ г) помещали в прокаленные до постоянной массы тигли из фарфора. После удаления влаги при температуре 110°C на воздухе тигли с твердым

веществом прокаливали в муфельной печи при температуре 600°C на воздухе в течение 1 часа. Согласно литературным данным [30], после термообработки при данной температуре все кислородсодержащие соединения кобальта переходят в Co_3O_4 . Концентрацию оксида кобальта в исследуемом растворе (мас. %) рассчитывали следующим образом:

$$x = \frac{m_1 - m_3}{m_2 - m_3} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

где m_1 – масса тигля с прокаленным образцом, г; m_2 – масса тигля с исследуемым образцом, г; m_3 – масса тигля, г.

В дальнейшем, при необходимости полученную концентрацию пересчитывали в моль/л. Относительная погрешность составляет 3 %.

2.2.2. Определение концентрации золей

Определение концентраций золей кислородсодержащих соединений кобальта проводили двумя методами. При использовании метода атомно-абсорбционной спектроскопии (см. раздел 2.2.1) частицы твердой фазы переводили в растворенную форму путем кипячения образца золя в присутствии азотной кислоты с концентрацией 4,8 моль/л (на 10 мл золя – 10 мл азотной кислоты).

При определении содержания оксида кобальта в золях термогравиметрическим методом использовали методику, аналогичную описанной в разделе 2.2.1.

2.2.3. Определение электропроводности и величины рН

Измерения удельной электропроводности водных растворов проводили на электронном кондуктометре Omega CDB-70. Калибровка прибора проводилась по 0,01 Н раствору хлорида калия. Погрешность измерения не превышала 0,1 мкСм/см.

Определение рН проводили на приборе рН-meter Checker1 фирмы «Hanna». Калибровку прибора проводили с использованием буферных растворов с рН=4,00; 6,86; 9,00. Точность определения составляла $\pm 0,01$ единицы рН. Все измерения проводились при перемешивании.

Для получения золей с требуемой величиной рН дисперсионной среды, величину рН регулировали добавками водного раствора аммиака и азотной кислоты.

Концентрация данных растворов выбиралась таким образом, чтобы разбавление исходной системы не превышало 1 об. %.

2.2.4. Измерение оптической плотности и спектров поглощения водных растворов и дисперсий

Измерение оптической плотности проводили на фотометре фотоэлектрическом КФК-3 в диапазоне длин волн 350-650 нм, в кюветах различной толщины: 1, 3, 5, 10, 20, 30 мм. При анализе данных все результаты приводили к одной толщине кюветы, поскольку экспериментально было подтверждено, что все исследованные системы подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера.

Спектры поглощения водных растворов снимали на приборе марки SPECORD UV-VIS M400 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя, равной 10 мм в диапазоне длин волн 200-800 нм.

2.2.5. Определение электрофоретической подвижности частиц золь

Электрофоретическая подвижность частиц определялась методом макроэлектрофореза [155]. Макроэлектрофорез золь осуществляли в U-образных трубках; в качестве контактной жидкости использовали дисперсионную среду, полученную ультрафильтрацией золь. Для предотвращения процессов, происходящих в приэлектродной области, медные электроды погружали в емкости, заполненные сульфатом меди, которые, в свою очередь, соединялись солевыми мостами с U-образной трубкой. Напряженность электрического поля составляла 465 В/м. В этих условиях скорость перемещения границы оставалась постоянной в течении всего времени эксперимента (45 мин). Определив сдвиг a границы раздела золь/контактная жидкость за время τ , электрофоретическую подвижность $U_{\text{эф}}$ рассчитывали по уравнению:

$$U_{\text{эф}} = \frac{a \cdot L}{\tau \cdot V} \quad (2.2)$$

где $U_{\text{эф}}$ – электрофоретическая подвижность, м²/(В·с); a – перемещение границы раздела золь/контактная жидкость, м; L – расстояние между электродами, м; E – напряженность электрического поля, В/м; τ - время, с.

Значение ζ – потенциала определяли по уравнению Гельмгольца – Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta U_{эф}}{\varepsilon_o} \quad (2.3)$$

где η - вязкость дисперсионной среды, Па·с; $U_{эф}$ - электрофоретическая подвижность, м²/(В·с); ε_o - диэлектрическая константа, $\varepsilon_o = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; ε - диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды.

Относительная погрешность определения величины электрофоретической подвижности составляла 4 %.

2.2.6. Изучение гидролиза нитрата кобальта в присутствии водного раствора аммиака

Для определения величины рН и мольного соотношения, достаточного для полного осаждения гидроксида кобальта, были получены кривые титрования раствора нитрата кобальта водным раствором аммиака («прямое титрование») при 25 °С. Полученные осадки титровались азотной кислотой. В дальнейшем процесс титрования осадков будет обозначаться как «обратное титрование». Исходная концентрация нитрата кобальта составляла 0,02, 0,04, 0,25 моль/л, концентрации водного раствора аммиака и азотной кислоты – 1,0 моль/л, объем исходного раствора соли составлял 50, 100 мл. Для нейтрализации свободной кислоты, в исходный раствор нитрата кобальта добавляли азотную кислоту до соотношения $[H^+]/[Co^{2+}] = 1$ и проводили титрование.

2.2.7. Расчет величины ионной силы дисперсионной среды зольей

Дисперсионную среду зольей отделяли методом ультрафильтрации и определяли содержание растворенных ионов методом атомно-абсорбционной спектроскопии (подробно см. п. 2.2.1.). Расчет величины ионной силы проводили по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2) \quad (2.4)$$

где c_i - молярные концентрации отдельных ионов (моль/л); z_i - заряд ионов.

Расчет величины ионной силы проводили с помощью диаграммы распределения гидролизованых форм ионов кобальта при величине рН дисперсионной среды зелей [156, 157]. На рисунке 2.1 представлена диаграмма распределения гидролизованых форм ионов кобальта.

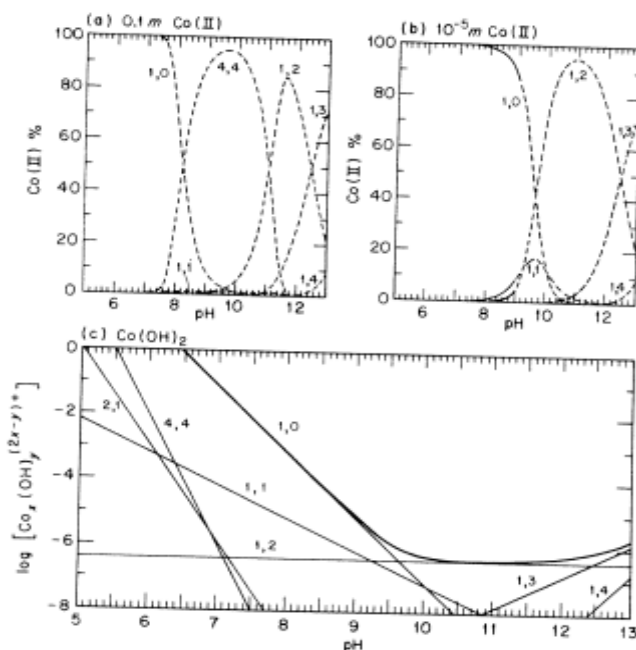


Рисунок 2.1 – Диаграмма распределения гидролизованых форм ионов кобальта [157].

2.2.8. Исследование агрегативной устойчивости зелей

Исследование агрегативной устойчивости зелей в присутствии электролитов проводили турбидиметрическим методом [155] с использованием фотометра фотоэлектрического КФК-3 при длине волны проходящего света 582 нм в кюветах толщиной 1-3 мм, в зависимости от оптической плотности исследуемых проб. Относительная погрешность метода составляла 4 %. Измерения оптической плотности системы проводили через одну минуту после смешения раствора электролита с гидрозолем. При переменной концентрации электролита находили такую концентрацию, при которой оптическая плотность достигает максимального

значения, а при дальнейшем добавлении электролита не изменяется. Эта концентрация является порогом быстрой коагуляции [158]. Пример определения порога быстрой коагуляции представлен на рисунке 2.2.

Для определения интервала значений рН, в котором синтезированные золи обладают агрегативной устойчивостью, измеряли оптическую плотность зольей, имеющих разное значение рН дисперсионной среды. Золи с более низкими и высокими значениями рН, по сравнению с исходными получали добавками растворов азотной кислоты и аммиака, соответственно.

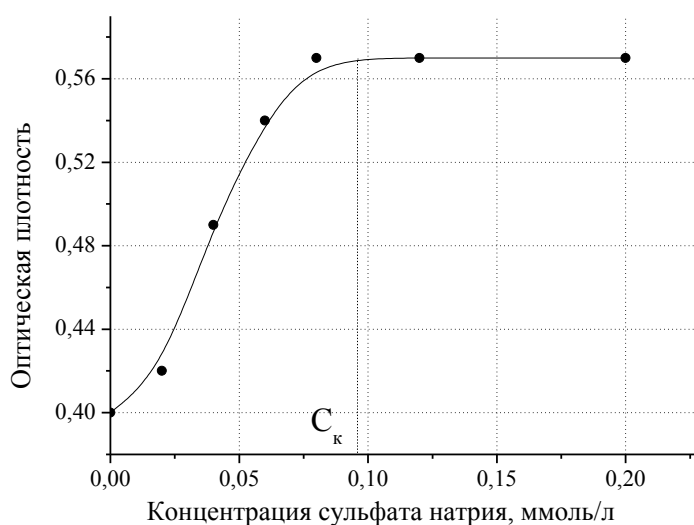


Рисунок 2.2 – Определение порога быстрой коагуляции.

2.2.9. Определение размеров частиц зольей

Определение размеров частиц гидрозольей осуществляли двумя методами: методом динамического светорассеяния и анализом микрофотографий, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Определение размеров частиц гидрозольей методом динамического светорассеяния (фотон-корреляционной спектроскопии) проводили на установке ФК-22, которая включает в себя He-Ne лазер с длиной волны света 632,8 нм и мощностью излучения 5 мВт, фотометр Ф-221 и цифровой коррелятор “UNICOR SP”, содержащий 128 быстродействующих канальных процессоров для вычисления корреляционной функции в реальном масштабе времени (до 100 нс). Сигнал от коррелятора поступал в компьютер, где

обрабатывался с помощью программного пакета Photocor. Выходными данными расчета являются коэффициент диффузии, средний гидродинамический радиус частиц и параметры полидисперсности.

Определение размеров частиц гидрозолей с помощью микрофотографий проводили на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB Omega (Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы готовили нанесением 1-2 мкл золя на покрытую формваром медную сетку ($d = 3,05$ мм), которую затем сушили на воздухе. Анализ микрофотографий и расчет гистограмм распределения частиц по размерам проводили с помощью программного обеспечения Image Tool v.3 и OriginPro 7.5.

2.2.10. Термический анализ образцов и определение химического состава порошков

Комплексный термический анализ образцов осуществляли на дериватографе Q – 1500 D фирмы «МОМ» (Венгрия) в воздушной среде в режиме линейного подъема температуры со скоростью 5 °/мин. Анализ проводили в открытых корундовых тиглях.

Химический состав частиц порошков определяли на основе рентгенограмм, полученных с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX 2500 с CuK_α -излучением. Идентификация фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки JCPDC.

2.2.11. Получение и подготовка ксерогелей

Для получения ксерогелей золи сушили при комнатной температуре в стеклянной или фарфоровой посуде, затем растирали в фарфоровой ступке до получения однородного порошка. При необходимости определения постоянной массы ксерогели сушили при температуре 110-150°C, поскольку по данным термогравиметрического анализа до температуры 180°C химический состав ксерогелей не претерпевает изменений. Для удаления водорастворимых соединений ксерогели промывали на стеклянном фильтре небольшими порциями дистиллированной воды до постоянного значения рН и электропроводности

промывных вод. Промытые ксерогели сушили и повторно растирали в фарфоровой ступке до получения однородного порошка.

2.2.12. Методика приготовления нанесенных катализаторов

В качестве носителя использовали пористую керамику на основе Al_2O_3 , которая применяется в качестве фильтрующих элементов (см. раздел 2.1). Образцы подвергались измельчению и фракционированию. В качестве рабочей использовалась фракция с размером гранул 0,5-2,5 мм.

Нанесенные катализаторы получали в «статическом» и «динамическом» режимах. Процедура приготовления нанесенных катализаторов в «статическом» режиме включала следующие стадии: 1) подготовка носителя, 2) погружение, выдержка и извлечение носителя из золя, 3) сушка при $110^\circ C$ в течение 8 часов, 4) термообработку при $600-900^\circ C$ в течение 1 часа.

При получении катализаторов в «динамическом» режиме носитель помещали в колонку с соотношением длина/диаметр равным 1,5. Формирование нанесенного слоя происходило при пропускании фиксированного объема золя с постоянной скоростью через слой носителя. По окончании процесса гранулы от жидкости отделяли на воронке Бунзена, промывали дистиллированной водой для удаления остаточного количества золя и сушили в течение 15 часов при температуре $110^\circ C$. На последней стадии проводили термообработку образцов при температуре $600^\circ C$ в течение 1 часа.

2.2.13. Методика определения содержания оксидов кобальта в нанесенных катализаторах

Содержание Co_3O_4 в нанесенных катализаторах определяли двумя методами: термогравиметрическим и атомно-абсорбционной спектроскопией (см. раздел 2.2.1). В случае метода атомно-абсорбционной спектроскопии частицы нанесенных оксидов переводили в растворенную форму путем кипячения образца нанесенного катализатора в присутствии азотной кислоты с концентрацией 4,8 моль/л (на 0,5 г образца – 30 мл азотной кислоты). В дальнейшем полученную величину содержания оксидов кобальта относили к единице массы нанесенного катализатора. Было

установлено, что для корректного определения содержания оксидов кобальта термогравиметрическим методом требуется не менее 30 г образца.

2.2.14. Методика измерения удельной поверхности

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini 2390t (Micrometrics, USA) [149]. Образцы, наибольший размер которых не превышал 3 мм, прогревали при температуре 350°C в течение 6 часов для удаления физически адсорбированной воды. Расчет удельной поверхности осуществлялся согласно методу БЭТ, коэффициент корреляции составлял 0,999. Погрешность метода не превышает 5 %.

2.2.15. Методика исследования катализаторов сканирующей электронной микроскопией

Образцы подложек и катализаторов с нанесёнными слоями исследовали с помощью сканирующего микроскопа «JEOL JSM-6480LV» с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа. Обработку результатов производили при помощи профессионального лицензионного программного обеспечения «SEM Control User Interface», версия 7.11 (Jeol Technics LTD).

2.2.16. Определение каталитической активности образцов в реакции окисления монооксида углерода CO

Испытания образцов проводили на кафедре технологии неорганических веществ РХТУ им. Д.И. Менделеева. Проточный реактор со стационарным слоем катализатора обогревался внешней печью сопротивления, намотанной на внешнюю стенку кварцевой трубки ($d = 0,4$ мм). Мощность нагревателя регулировалась подачей соответствующего напряжения с помощью лабораторного автотрансформатора (ЛАТР). Для определения температуры использовалась хромель-алюмелевая термопара, расположенная в слое катализатора. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.3. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об. %): CO – 3,9; O₂ – 7,8; N₂ – 88,3. Загрузка катализатора варьировалась от 0,5 до 4,0 г.

Испытания проводились при объемной скорости газовой смеси от 0,0018 до 0,0144 м³/ч в интервале температур 50-400°С.

Степень превращения или конверсия СО (x) рассчитывалась по формуле:

$$x = \frac{(C_{нач} - C_{кон})}{C_{нач}} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

где $C_{нач}$, $C_{кон}$ - концентрация СО на входе и на выходе из реактора, об. %.

Удельную каталитическую активность рассчитывали по формуле:

$$УКА = \frac{C_{нач} \cdot X \cdot W}{m \cdot S_{уд}} \cdot 100 \quad (2.6)$$

где $C_{нач}$, - концентрация СО на входе в реактор; X - степень конверсии СО при выбранной температуре; W - объемная скорость потока газа, м³/ч; m – загрузка катализатора, г; $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г.

Удельная каталитическая активность имела размерность м³/с·м² и представляла собой каталитическую активность, отнесенную к единице площади образца в единицу времени.

2.2.17. Хроматографический анализ газов

Газовая смесь для анализа содержала следующие компоненты: СО, СО₂, N₂, О₂. Анализ проводился методом газоадсорбционной хроматографии на хроматографе Chrom-5 (Чехия), снабженным детектором по теплопроводности - катарометром, газовым краном с объемом дозатора, равным 1 мл, хроматографическими колонками (длина колонок -1,5 м, внутренний диаметр 4 мм), заполненными полимерным сорбентом Porapak Q и молекулярными ситами 13X.

Рабочие условия хроматографа Chrom-5 при анализе газов были следующие: газ-носитель - гелий марки А, ток детектора – 80 мА, температура термостата колонки – изотермический режим 60°С.

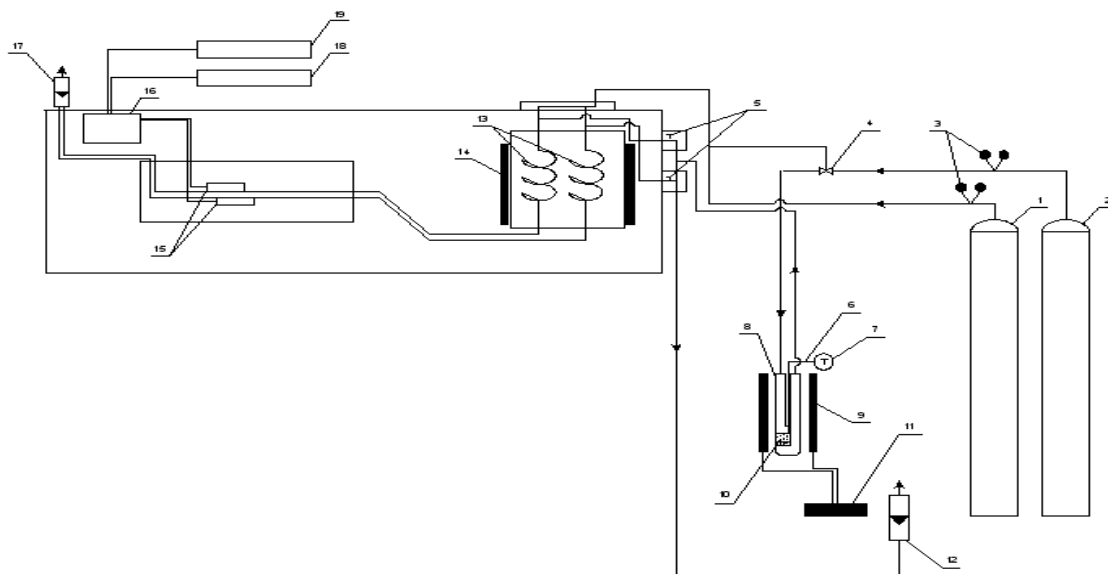


Рисунок 2.2 - Схема проточной экспериментальной установки.

1 – баллон с гелием, 2 – баллон с модельной смесью, 3 - редуктор, 4 – четырехходовой кран, 5 – дозаторы, 6 – термопара, 7 – терморегулятор Овен-5, 8 – реактор, 9 – печка, 10 – слой катализатора, 11 – ЛАТР, 12, 17 – расходомер, 13 – хроматографические колонки, 15, 16 – катарометр, 18 – интегратор, 19 – самописец.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей кислородсодержащих соединений кобальта

3.1.1. Изучение гидролиза раствора нитрата кобальта водным раствором аммиака

Начальной стадией получения золей является формирование частиц новой фазы. Структура и свойства получаемых осадков зависят от ряда факторов: условий проведения гидролиза, концентрации реагирующих веществ, скорости смешения и перемешивания, температуры, порядка приливания реагентов. В качестве прекурсора для получения гидрозолей кислородсодержащих соединений кобальта был выбран нитрат кобальта (II). Анализ литературных данных показывает (см. раздел 1.2), что осаждение из растворов нитрата кобальта (II) протекает с наибольшей полнотой по сравнению с растворами хлорида и сульфата кобальта. В качестве осадителя был выбран водный раствор аммиака. В работах [82-84] показано, что при осаждении нитрата кобальта (II) водным раствором аммиака удается получить осадок гидроксида кобальта (II) с минимальным содержанием основных солей. Преимуществом использования водного раствора аммиака по сравнению с гидроксидами щелочных металлов является то, что при термообработке полученных продуктов соединения аммония разлагаются с образованием газообразных веществ и не загрязняют конечный продукт.

Для определения величины pH и мольного соотношения, достаточного для полного осаждения гидроксида кобальта (II), были получены кривые титрования раствора нитрата кобальта водным раствором аммиака (методика эксперимента подробно изложена в разделе 2.2.6).

На рисунке 3.1 представлены кривые титрования нитрата кобальта водным раствором аммиака. При добавлении водного раствора аммиака до мольного соотношения $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] \leq 0,5$ система окрашивается в буро-синий цвет, при

дальнейшем добавлении аммиака окраска становится интенсивнее и система темнеет. Синяя окраска обусловлена образованием основных солей кобальта и комплексных соединений с аммиаком. При мольном соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 2$ происходит образование гидроксида $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, это соответствует второму скачку титрования на рисунке 3.1. На рисунке 3.2 приведены кривая прямого титрования раствора нитрата кобальта водным раствором аммиака и кривая обратного титрования – изменение рН при добавлении к образовавшемуся осадку азотной кислоты. При проведении гидролиза во всем диапазоне мольных соотношений $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$ кривые прямого и обратного титрования не совпадают друг с другом. Это позволяет сделать вывод о том, что продукты гидролиза необратимы.

Так как пики на дифференциальной кривой титрования нитрата кобальта в присутствии водного раствора аммиака размыты и неярко выражены (см. рисунок 3.1), для более точного определения мольного соотношения $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$, при котором заканчивается вторая ступень гидролиза нитрата кобальта, было проведено титрование растворов нитрата кобальта других концентраций (см. рисунок 3.3-4).

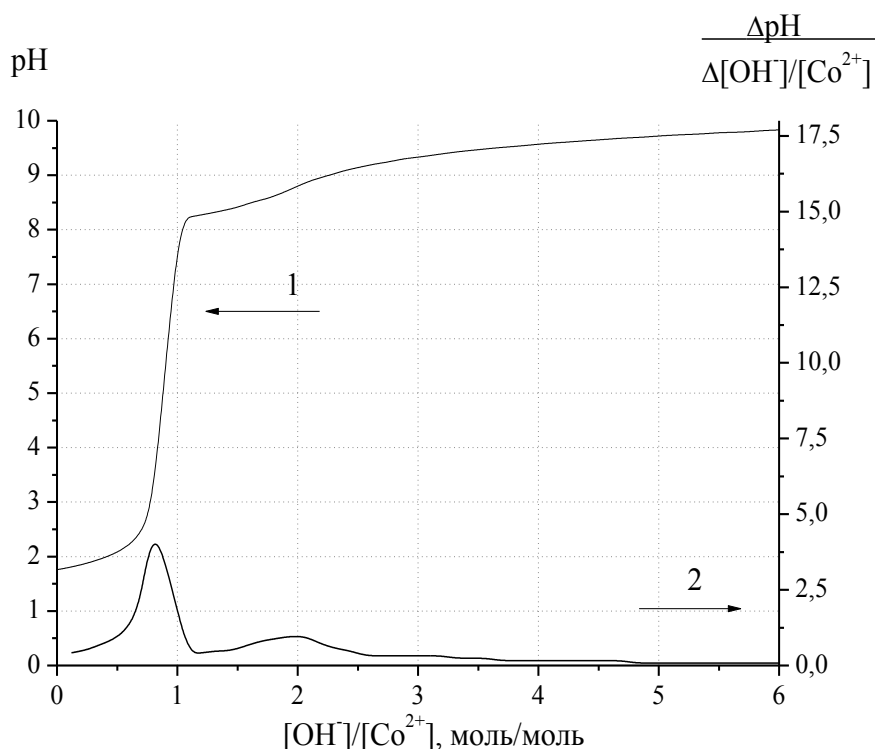


Рисунок 3.1 - Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования раствора нитрата кобальта водным раствором аммиака.

$[\text{Co}^{2+}] = 0,04$ моль/л, $[\text{OH}^-] = 1,00$ моль/л, $V(\text{исх. р-ра } \text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 100$ мл.

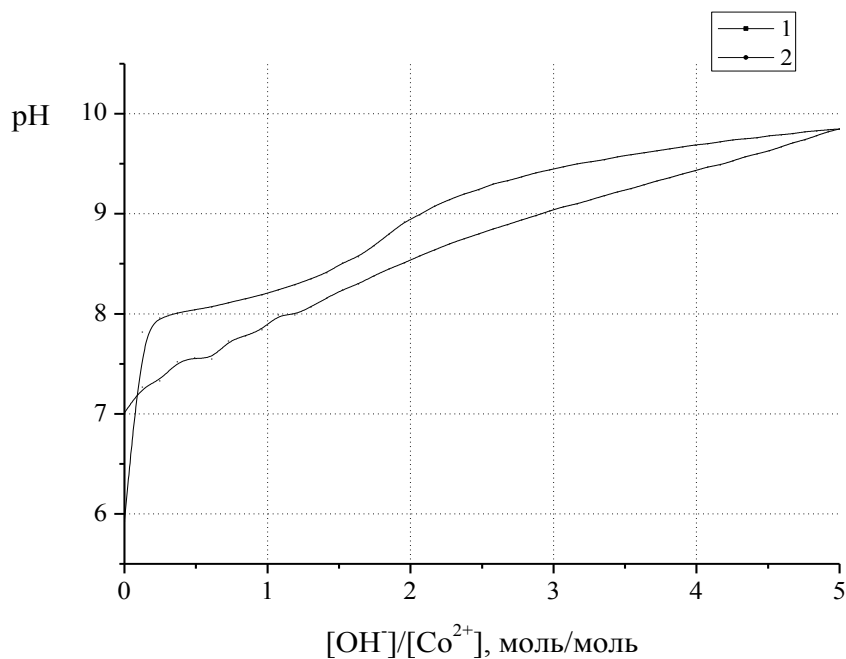


Рисунок 3.2 - Кривые титрования нитрата кобальта водными растворами аммиака и азотной кислотой. 1 – титрование $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 2 – обратное титрование HNO_3
 $[\text{Co}^{2+}] = 0,04$ моль/л, $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 1,00$ моль/л, $V(\text{исх. р-ра } \text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 100$ мл.

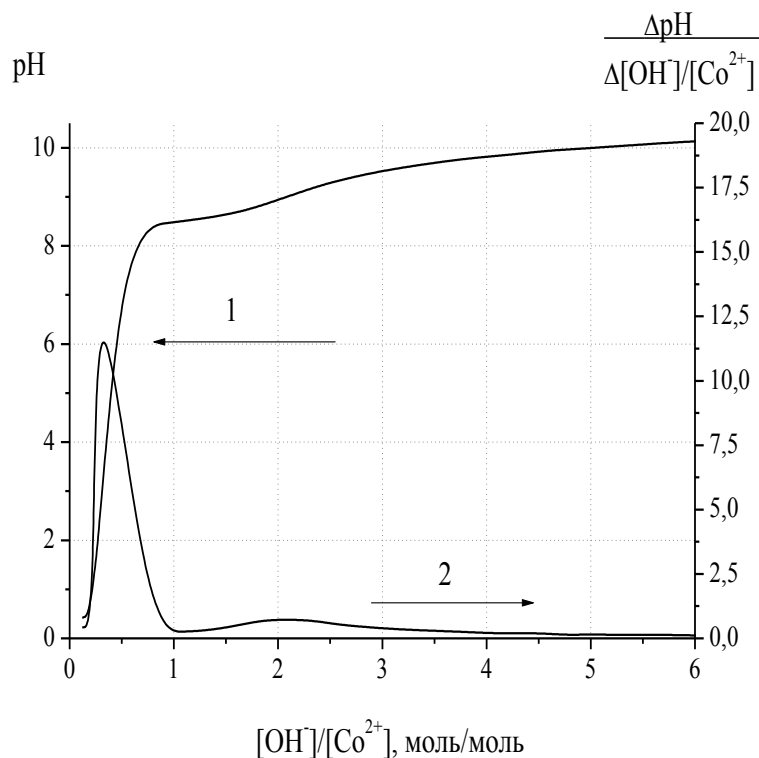


Рисунок 3.3 - Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования раствора нитрата кобальта водным раствором аммиака.
 $[\text{Co}^{2+}] = 0,02$ моль/л, $[\text{OH}^-] = 0,49$ моль/л, $V(\text{исх. р-ра } \text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 50$ мл.

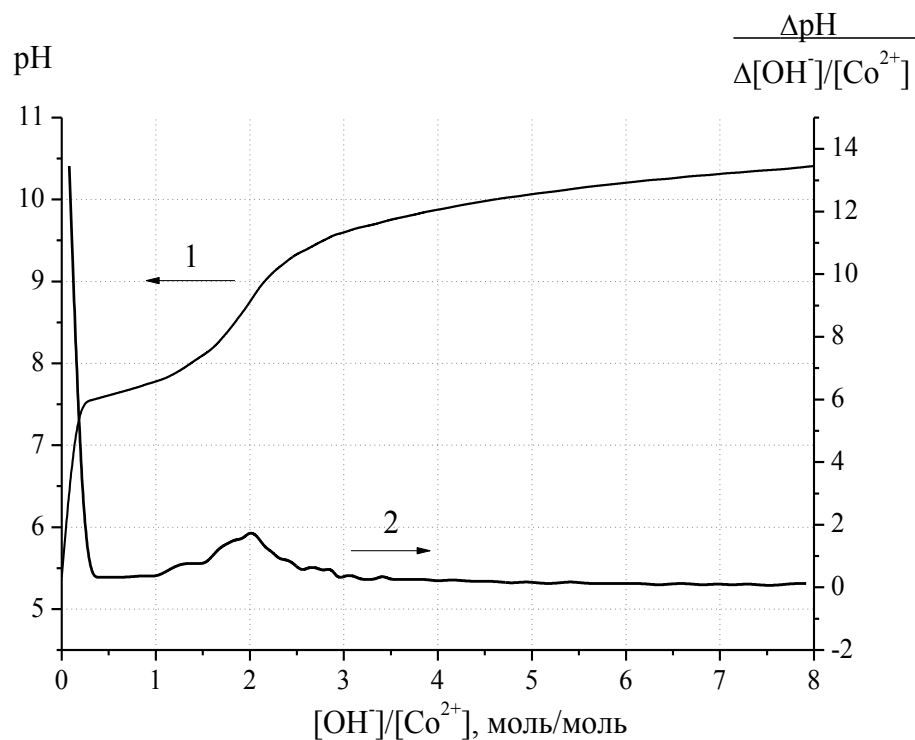


Рисунок 3.4 - Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования раствора нитрата кобальта водным раствором аммиака.
 $[Co^{2+}] = 0,25$ моль/л, $[OH^-] = 0,98$ моль/л, $V(\text{исх. р-ра } Co(NO_3)_2) = 50$ мл.

При титровании раствора нитрата кобальта с концентрацией 0,02 моль/л на кривой дифференциального титрования наблюдается небольшой размытый пик, соответствующий второй ступени гидролиза (диапазон соотношений $[OH^-]/[Co^{2+}]$ от 1 до (3,0-3,5), см. рисунок 3.3). Это хорошо согласуется с ранее полученными данными, для концентрации нитрата кобальта, равной 0,04 моль/л.

При титровании раствора нитрата кобальта намного большей концентрации (0,25 моль/л, см. рисунок 3.4) на дифференциальной кривой титрования наблюдается явный пик неправильной формы в диапазоне мольных соотношений от 1 до 3. Это может быть объяснено сложным характером протекания гидролиза нитрата кобальта, многоступенчатость которого можно зафиксировать только при анализе растворов больших концентраций, но так же и суспензионным эффектом. Анализ полученных данных показал, что в интервале концентраций нитрата кобальта от 0,02 до 0,25 моль/л вторая ступень гидролиза завершается при мольном соотношении $[OH^-]/[Co^{2+}]$ близком к 3 и величине pH более 9,5 единиц, что хорошо согласуется с литературными данными [80, 116].

Быстрое добавление реагентов влияет не только на полноту протекания осаждения, но и на структуру формирующегося осадка, и, следовательно, на его разделение. Для определения минимального соотношения $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$, достаточного для полного осаждения кобальта и быстрого отделения осадка, был проведен следующий эксперимент. Были приготовлены растворы нитрата кобальта, к которым добавляли различное количество водного раствора аммиака. При этом объем конечных проб равнялся 50 мл, концентрация нитрата кобальта являлась постоянной и составляла 0,04 моль/л, а мольное соотношение $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$ варьировали от 2 до 4. После добавления водного раствора аммиака полученную систему выдерживали 15 минут при интенсивном перемешивании для прохождения стадии формирования осадка. Затем полученные дисперсии переливали в мерные цилиндры и фиксировали изменение объема осадка во времени (см. рисунок 3.5).

Проведенные эксперименты показали, что скорость расслоения полученных суспензий не является пропорциональной мольному соотношению $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$, поэтому для получения дополнительных данных в дальнейшем надосадочную жидкость отделяли методом фильтрации и определяли содержание ионов кобальта (подробно методика определения концентрации ионов кобальта в водных растворах приведена в разделе 2).

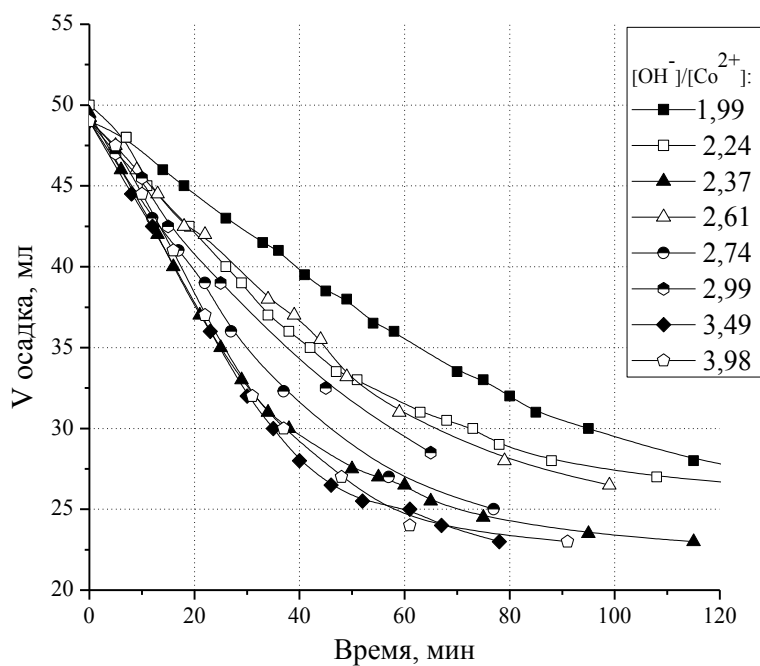


Рисунок 3.5 - Зависимость объема осадка от времени начала осаждения при различных мольных соотношениях $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$, $V_{\text{системы}} = 50$ мл, $[\text{Co}^{2+}] = 0.04$ моль/л.

На рисунке 3.6 представлена зависимость содержания ионов кобальта в надосадочной жидкости от мольного соотношения $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$. Как видно из рисунка, при мольном соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] < 3$ наблюдается уменьшение концентрации ионов кобальта в надосадочной жидкости и увеличение степени осаждения, при мольном соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] > 3$ концентрация ионов кобальта начинает возрастать, что связано с образованием комплексных соединений кобальта. Косвенно это подтверждают спектры поглощения надосадочной жидкости, полученной при различном мольном соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$ и нитрата кобальта (см. рисунок 3.7). Как видно из рисунка, с увеличением мольного соотношения $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$ выше 2, на спектрах поглощения не наблюдается ярко выраженного максимума, характерного для иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\lambda_2 = 510 \text{ нм}$), что свидетельствует об увеличении степени осаждения.

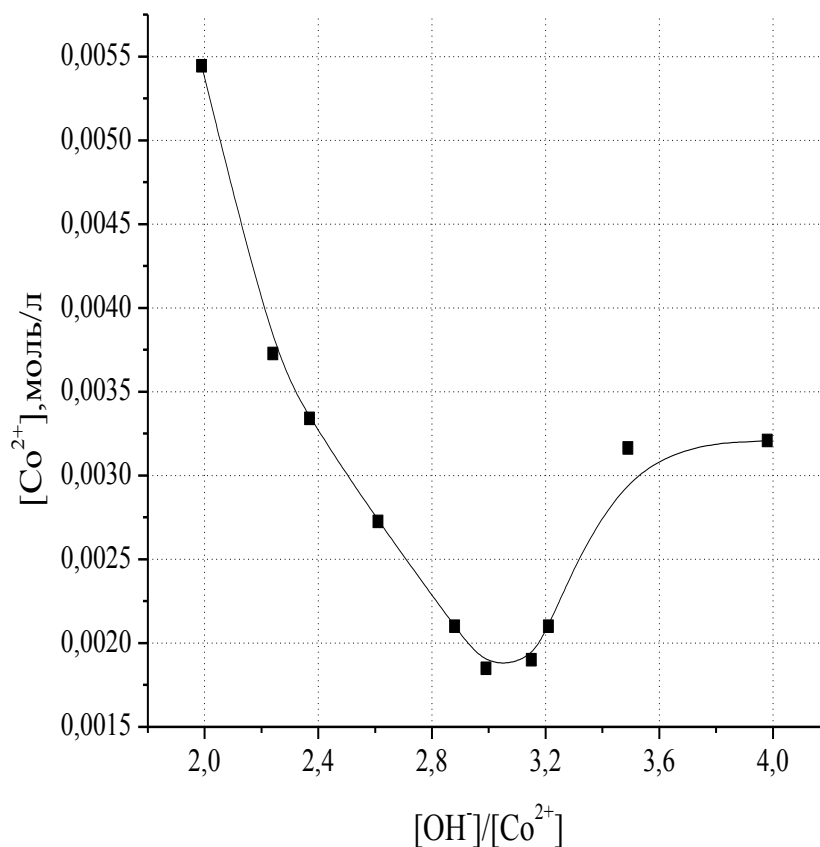


Рисунок 3.6 - Зависимость концентрации иона кобальта в надосадочной жидкости от мольного соотношения $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$.

$[\text{Co}^{2+}] = 0,04$ моль/л, $[\text{OH}^-] = 0,98$ моль/л, $V(\text{исх. р-ра } \text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 50$ мл.

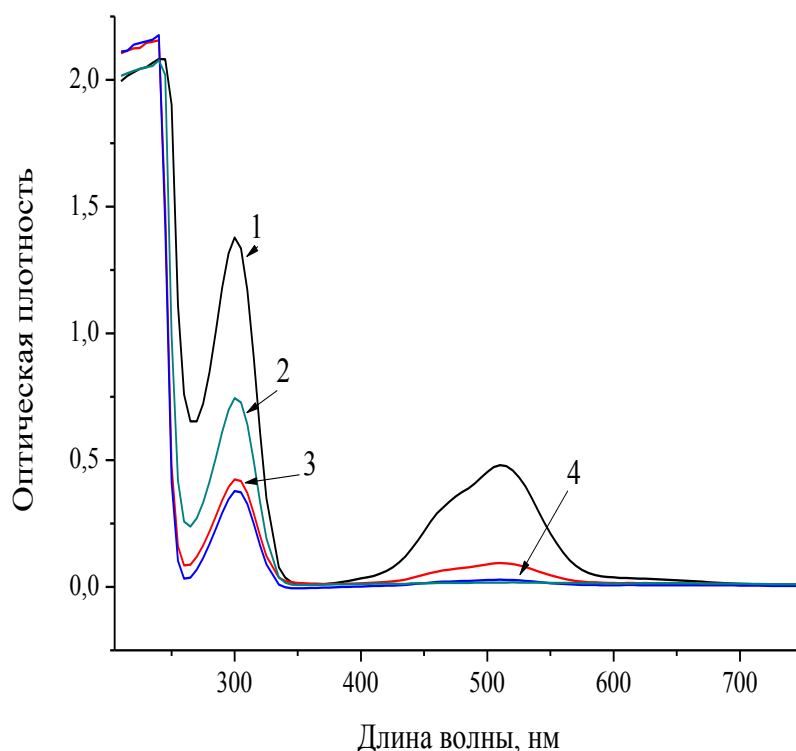


Рисунок 3.7 - Спектры поглощения раствора нитрата кобальта и надосадочной жидкости, полученной при различном мольном соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$: 1 – раствор нитрата кобальта (0,82 М); 2 - $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 1$; 3 - $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 2$; 4 - $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 3$ моль/моль.

Следует отметить, что добиться полного осаждения кобальта в присутствии водного раствора аммиака не удалось. Проведенные эксперименты показали, что полное осаждение нитрата кобальта с образованием чистого гидроксида кобальта (II) соответствует мольному соотношению $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 3$ при величине $\text{pH}=9-10$. Количество остаточных ионов кобальта составляло 0,23 ммоль/л (5,8% от общего содержания кобальта). При мольном соотношении выше $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]=3$ наблюдалось образование окрашенных комплексных соединений кобальта.

3.1.2. Выбор оптимальной концентрации исходной соли для синтеза золь-кислородсодержащих соединений кобальта

Известно, что в зависимости от исходной концентрации соли металла формируется осадок различной структуры [160, 161]. При больших концентрациях соли система может представлять собой вязкий гель, который трудно фильтруется.

При пониженных концентрациях, обычно, формируется осадок, который состоит из агрегатов первичных частиц. Такие осадки обычно имеют рыхлое строение и хорошо отделяются фильтрацией или центрифугированием.

В данной работе осуществлялось получение золь методом химической конденсации (синтез золя при проведении химической реакции, сопровождающейся образованием малорастворимых соединений) и, так называемым, «методом пептизации» (метод, при котором образование золя происходит из свежесажженных (рыхлых) осадков под действием веществ-пептизаторов). Принципиальные схемы методов представлены на рисунке 3.8.

Метод конденсации основан на контролируемом проведении неполного гидролиза водного раствора соли металла. При этом условия проведения гидролиза (концентрации, порядок и скорость смешения реагентов, температура и время проведения гидролиза и т.д.) подбираются таким образом, чтобы обеспечить формирование максимального количества частиц с минимальным размером. Основными преимуществами данного метода является практически полное отсутствие потерь по основному веществу при синтезе золь, простота аппаратного оформления и хорошая воспроизводимость свойств полученных систем. К недостаткам метода конденсации стоит отнести невысокие концентрации получаемых золь и достаточно большое содержание электролита в дисперсионной среде (в том числе и ионов металла, золь соединений которого требуется получить). Метод пептизации требует более сложного аппаратного оформления, и более длителен, но позволяет избежать недостатков характерных для метода конденсации. Метод основан на проведении полного гидролиза (в большинстве случаев) соли металла, удаления электролитов из дисперсионной среды и дальнейшей пептизации (редиспергирования) полученного осадка в присутствии различных пептизирующих агентов. В отличие от метода конденсации, на стадии гидролиза необходимо перевести в нерастворимое состояние максимальное количество ионов соли, и удалить из дисперсионной среды синтезированной суспензии остаточное содержание электролитов. При этом особое внимание обращается на то, чтобы в дальнейшем обеспечить дезагрегацию полученных частиц суспензии (агрегатов из первичных наночастиц) на стадии введения пептизирующего агента.

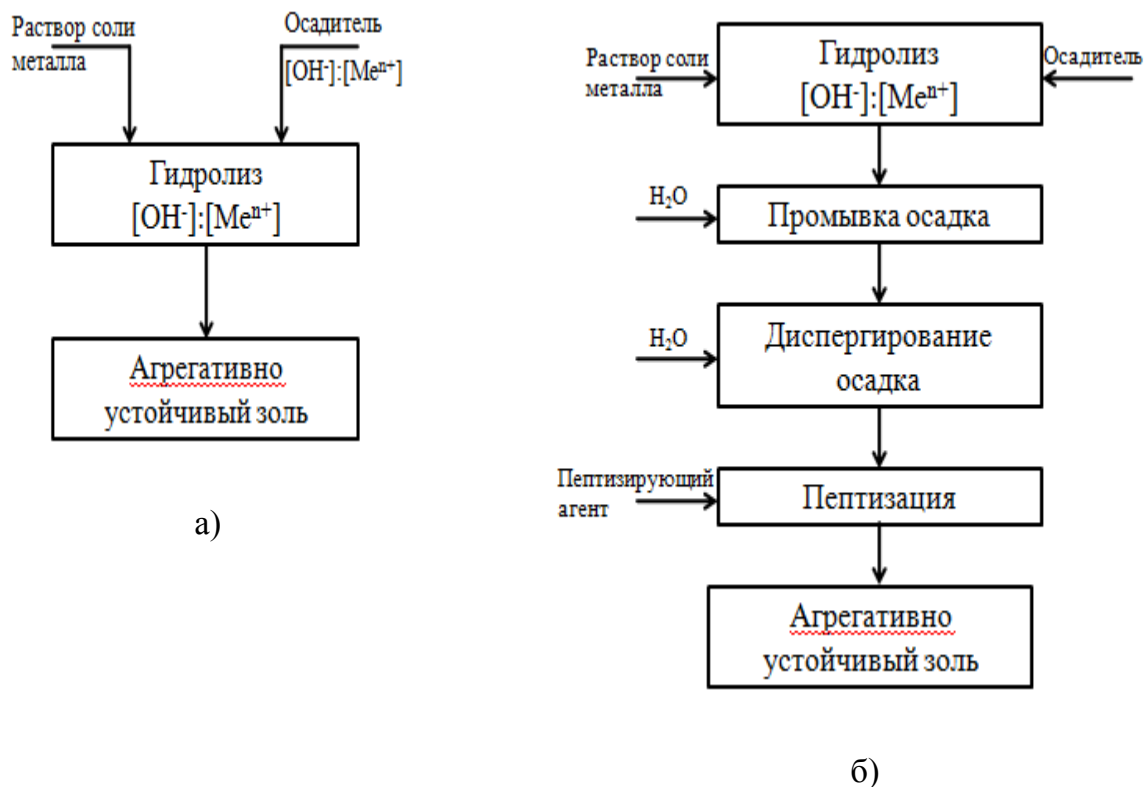


Рисунок 3.8 - Принципиальные методы синтеза золей:
 а) метод прямой химической конденсации, б) метод пептизации.

Представляло интерес определить область концентраций, в которых возможно образование первичных частиц без дальнейшей агрегации, и область, в которых можно получить высокодисперсный осадок, легко отделяющийся от дисперсионной среды, с минимальным содержанием остаточного электролита (нитраты кобальта и аммония) для легкого проведения дезагрегирования частиц.

Были приготовлены растворы нитрата кобальта различной концентрации, к которым добавляли водный раствор аммиака. При этом объем конечных проб был равен 50 мл, мольное соотношение $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}]$ оставалось постоянным и составляло 3 моль/моль, а концентрацию нитрата кобальта варьировали от 20 до 100 ммоль/л. После добавления водного раствора аммиака системы выдерживали 15 минут при интенсивном перемешивании для прохождения стадии формирования осадка. Затем полученные дисперсии переливали в мерные цилиндры и фиксировали изменение объема осадка во времени (см. рисунок 3.9).

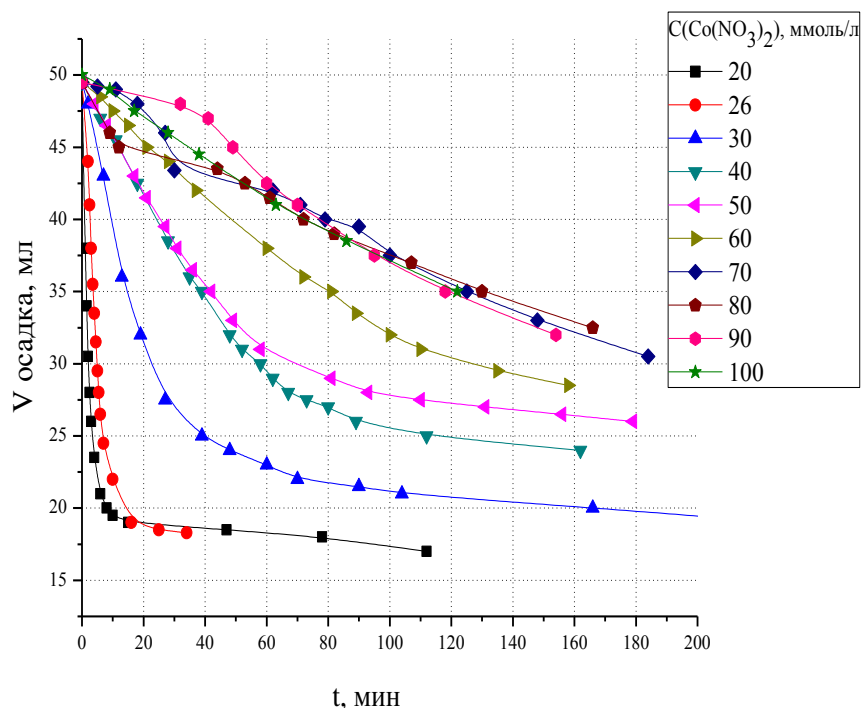


Рисунок 3.9 - Зависимость объема осадка от времени начала осаждения при различных концентрациях нитрата кобальта в системе:
 $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 3, V_{\text{системы}} = 50 \text{ мл.}$

Как видно из представленных на рисунке 3.9 зависимостей, в области концентраций нитрата кобальта от 26 до 100 ммоль/л синтезированные частицы осаждаются с большой скоростью и легко отделяются фильтрованием. При этом фильтрование желательно проводить при наибольшей скорости оседания осадка (наибольшая скорость наблюдается для концентрации нитрата кобальта 26 ммоль/л), так как при длительном фильтровании возможно химическое и физическое старение осадка. При концентрациях меньших 26 ммоль/л образуются высокодисперсные системы, сохраняющие свою седиментационную устойчивость при концентрациях < 12 ммоль/л.

Таким образом, можно сделать вывод, что для синтеза зелей методом конденсации максимальная начальная концентрация нитрата кобальта не должна превышать 12 ммоль/л, а для синтеза зелей по методикам, включающим в себя стадию отделения и промывки осадка, 26 ммоль/л.

3.1.3. Разработка методики синтеза и некоторые коллоидно-химические свойства золей кислородсодержащих соединений кобальта, полученных методом конденсации

Представляло интерес оценить возможность получения золя из осажденного гидроксида кобальта без добавления дополнительных реагентов. Для этого к раствору нитрата кобальта добавляли водный раствор аммиака, полученную дисперсию кислородсодержащих соединений кобальта оставляли на воздухе. Цвет системы менялся и становился буро-зеленым, что связано с частичным окислением гидроксида кобальта [74, 80]. При выдержке полученной дисперсии в течение 4 дней при комнатной температуре образуется светло-коричневый осадок, который можно пептизировать без добавления дополнительного пептизирующего агента, исключительно за счет ультразвуковой обработки (2 мин., 50 кГц). Было установлено, что при невысоких концентрациях исходных растворов нитрата кобальта осадок пептизируется полностью. При концентрации нитрата кобальта равной 12 ммоль/л осадок пептизируется полностью, при этом концентрация дисперсной фазы составляет 0,18 мас. % в пересчете на $[\text{Co}_3\text{O}_4]$. При увеличении исходной концентрации соли осадок пептизируется частично, при этом концентрация полученных золей не превышает 0,18 мас. %. Золи сохраняли свою агрегативную устойчивость в течение нескольких дней.

Для определения качественного состава золя проводили рентгенофазовый анализ ксерогеля, полученного сушкой золя при комнатной температуре. Рентгенограмма приведена на рисунке 3.10. Как видно из представленных данных, на рентгенограмме присутствует набор рефлексов, которые нельзя отнести к одной фазе, т.е. фазовый состав ксерогелей представлен несколькими соединениями. Анализ полученных рентгенограмм проводился с использованием данных картотеки JCPDC [162-165]. Анализ показал, что состав дисперсной фазы состоит из гидроксида $\text{Co}(\text{OH})_2$, оксигидроксида CoOOH , а в состав дисперсионной среды входит нитрат аммония NH_4NO_3 и незначительное количество исходной соли нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

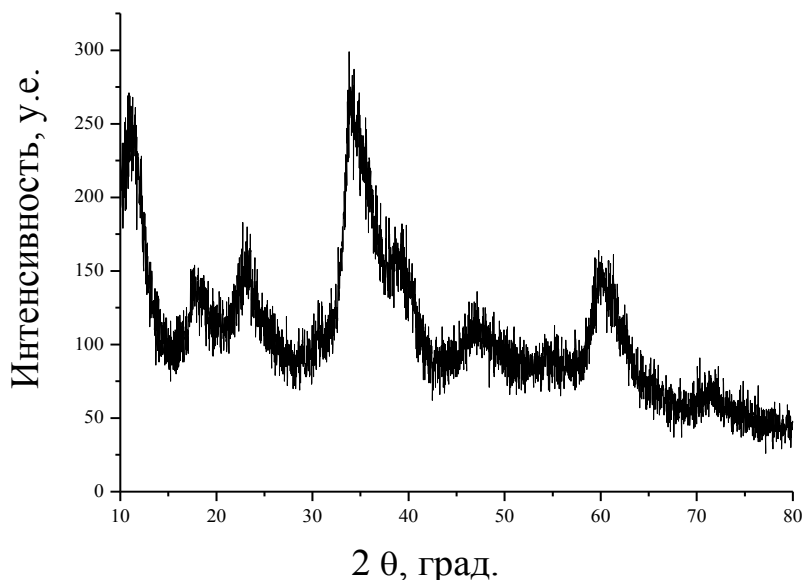


Рисунок 3.10 - Рентгенограмма порошка, полученного сушкой золя кислородсодержащих соединений кобальта при температуре 25 °С.

При использовании пероксида водорода синтез зольей кислородсодержащих соединений кобальта проводили следующим образом. Водный раствор аммиака добавляли к нитрату кобальта (12 ммоль/л) при интенсивном перемешивании в мольном соотношении $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 1,2$ (предварительными экспериментами было установлено, что при этом мольном соотношении возможно получить высокодисперсные системы). Далее к полученной суспензии добавляли определенное количество раствора пероксида водорода 3 мас. % и выдерживали в течение нескольких часов. После прекращения выделения газа система представляла собой темно-коричневый гидрозоль. В дальнейшем, данная методика синтеза будем обозначаться «Методика 1», золи, полученные по этой методике будут обозначаться для краткости как золи «Co1».

Для выбора оптимального количества пероксида водорода, были получены зависимости электропроводности, величины рН дисперсионной среды и оптической плотности синтезируемых дисперсий от мольного соотношения $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Co}^{2+}]$ (см. рисунки 3.11-3.13). Как видно по зависимости электропроводности дисперсий от мольного соотношения $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Co}^{2+}]$ (см. рисунок 3.11), достаточное количество пероксида водорода для протекания реакции окисления соответствует минимальному

и постоянному значению электропроводности дисперсионной среды и $[H_2O_2]/[Co^{2+}] = 0,42-0,45$ моль/моль. Косвенно это подтверждается зависимостью величины рН дисперсий от мольного соотношения $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$ (см. рисунок 3.12), на котором показано, что минимальные значения величины рН дисперсионной среды лежат в том же интервале мольных соотношений $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$.

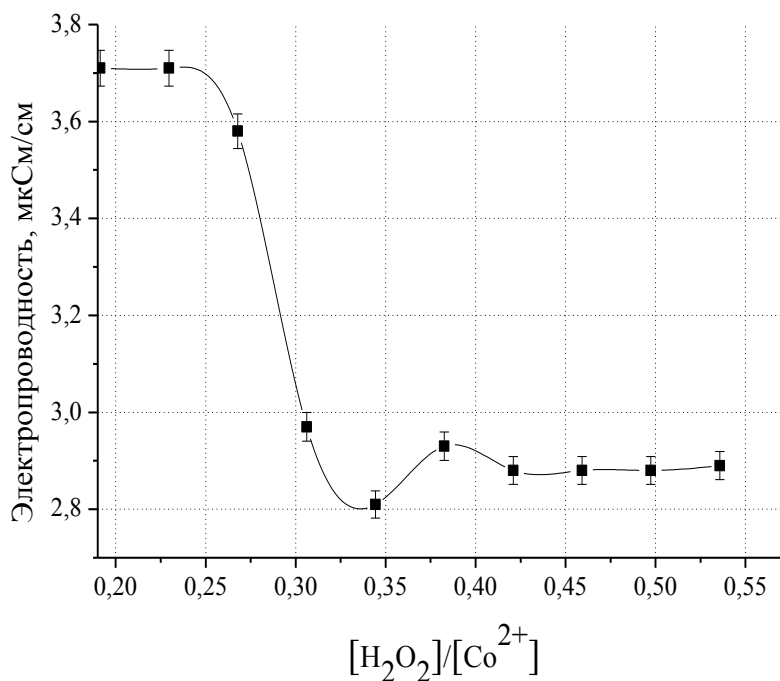


Рисунок 3.11 - Зависимость электропроводности зелей «Со1» от мольного соотношения $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$.

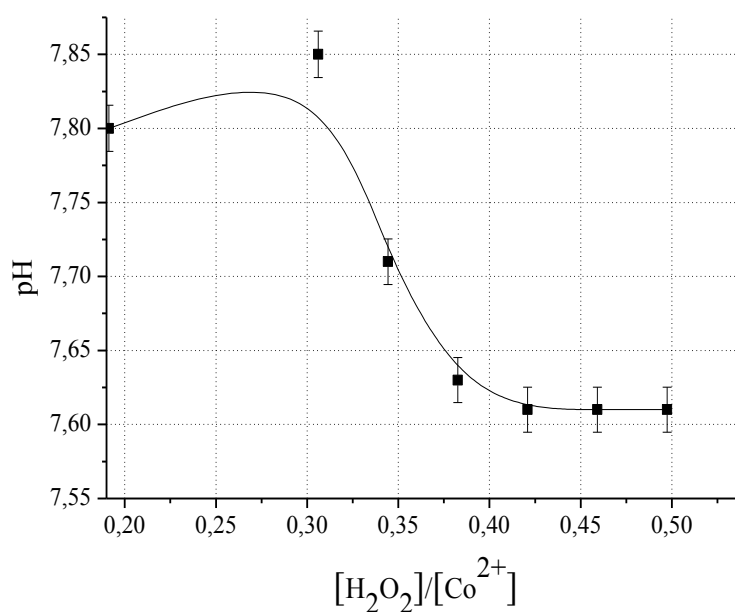


Рисунок 3.12 - Зависимость величины рН зелей «Со1» от мольного соотношения $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$.

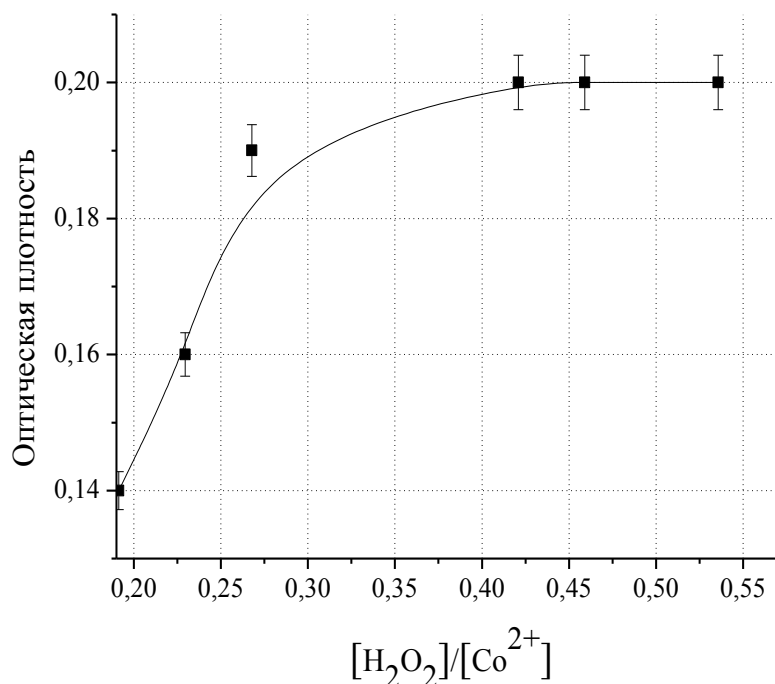


Рисунок 3.13 - Зависимость оптической плотности золей «Co1» от мольного соотношения $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$.

Из рисунка 3.13 видно, что оптическая плотность золей, синтезированных при мольных соотношениях $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$ до ~ 0.42 моль/моль, возрастает, в интервале 0,42-0,55 моль/моль имеет постоянное значение. Очевидно, это связано с тем, что с ростом мольного соотношения $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$ увеличивается полнота протекания реакций, и в системе образуется все большее количество наночастиц кислородсодержащих соединений трехвалентного кобальта. Постоянство значений оптической плотности свидетельствует о том, что реакция прошла полностью, и дальнейшее увеличение мольного соотношения $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$ не оказывает влияния на формирование наночастиц. В дальнейшем, золи кислородсодержащих соединений кобальта синтезировали при мольном соотношении $[H_2O_2]/[Co^{2+}] = 0,45$ моль/моль.

Для уточнения оптимального времени, необходимого для полного протекания реакции окисления, были получены дисперсии при различном времени перемешивания. Проведенный эксперимент показал, что системы, полученные при времени перемешивания менее 35-40 минут, теряют свою агрегативную устойчивость в течение нескольких часов. Очевидно, это связано с тем, что отсутствие интенсивного перемешивания при прохождении реакции ведет к агрегации частиц.

Выбор времени проведения реакции при интенсивном перемешивании, косвенно подтверждается зависимостью величины рН от времени перемешивания водных дисперсий кислородсодержащих соединений кобальта (см. рисунок 3.14).

Как видно из рисунка 3.14, при времени перемешивания водных дисперсий наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта больше 40 минут падение величины рН практически прекращается. Следовательно, 40 минут перемешивания достаточно для прохождения реакции окисления. В дальнейшем все дисперсии кислородсодержащих соединений кобальта, были получены при времени перемешивания 40 минут.

На следующем этапе работы был определен качественный и количественный состав дисперсионной фазы и дисперсионной среды синтезированных золей. Суммарная концентрация гидрозолей, определенная термогравиметрическим методом, не превышала 0,18 мас. % в пересчете на $[\text{Co}_3\text{O}_4]$. При этом содержание кобальта в ионной форме (в дисперсионной среде) составляло около 40% от суммарной концентрации золя в пересчете на $[\text{Co}_3\text{O}_4]$.

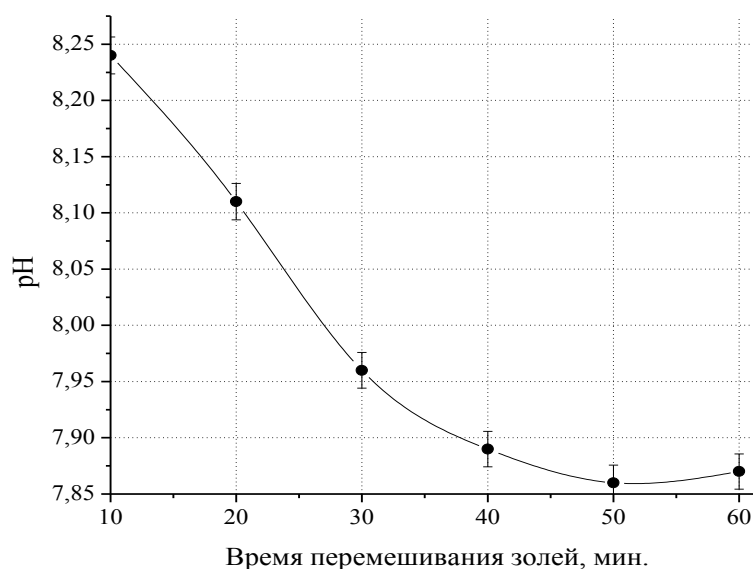


Рисунок 3.14 - Зависимость величины рН золей «Co1» от времени перемешивания.

Для определения качественного состава дисперсионной среды (водорастворимых соединений кобальта) был измерен спектр поглощения дисперсионной среды (см. рисунок 3.15, пунктирная линия).

Из сопоставления этого спектра со спектром поглощения раствора нитрата

кобальта (II) (сплошная линия на рисунке 3.15) следует, что число и положения полос поглощения в этих спектрах аналогичны. Максимум при $\lambda_1 = 300$ нм обусловлен присутствием нитрат-анионов, тогда как максимум в видимой области обусловлен присутствием ионов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Отсутствие иных полос поглощения позволяет сделать вывод о том, что водорастворимые соединения кобальта в дисперсионной среде исследуемого гидрозоля представлены только нитратом кобальта. Термогравиметрический анализ показал, что содержание Co^{2+} в дисперсионной среде составляет 0,08 мас. %, в пересчете на $[\text{Co}_3\text{O}_4]$.

Для определения качественного состава частиц дисперсионной фазы золи высушивали при 25°C на воздухе, затем для удаления водорастворимых соединений полученные ксерогели промывали дистиллированной водой до постоянного значения величины рН и электропроводности и повторно высушивали при аналогичных условиях. Рентгенограмма полученного порошка приведена на рисунке 3.16. Анализ этой рентгенограммы показал, что частицы синтезированных золь состоят из двух соединений кобальта: $\text{CoO}(\text{OH})$ и Co_3O_4 , причем преобладающим соединением является оксид кобальта.

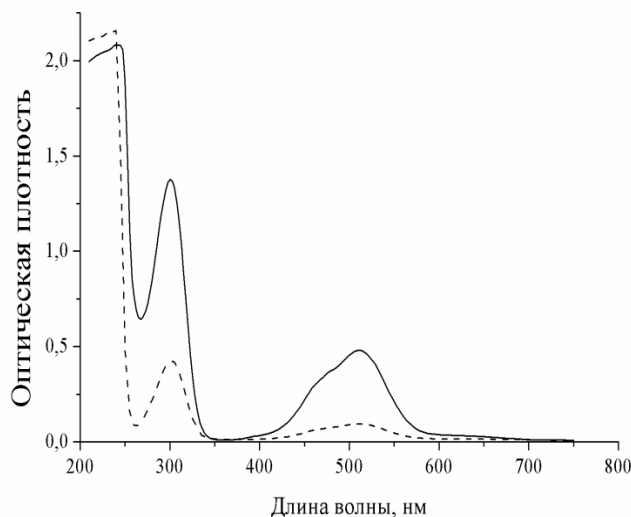


Рисунок 3.15 – Спектры поглощения: пунктирная линия - спектр поглощения дисперсионной среды золя «Co1»; сплошная линия - спектр поглощения раствора нитрата кобальта (II).

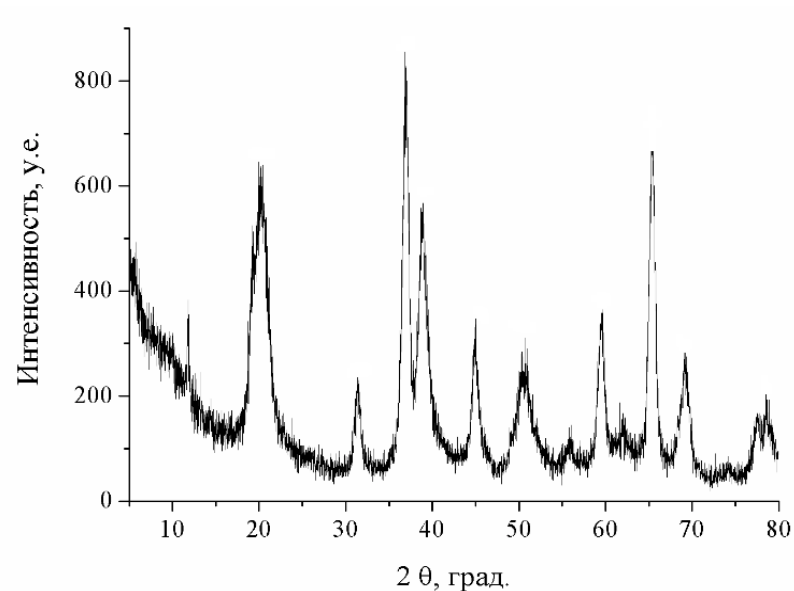


Рисунок 3.16 - Рентгенограмма ксерогеля, полученного сушкой золя «Со1».

Средний гидродинамический радиус частиц гидрозоля, определенный методом фотон-корреляционной спектроскопии, составил 80-90 нм. Однако следует уточнить, что средний гидродинамический радиус включает в себя толщины поверхностных слоев, в частности, двойного электрического слоя, гидратного слоя и др. Поэтому для уточнения формы и размеров частиц, а также расчета распределения частиц по размерам, полученные золи были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (см. рисунок 3.17).

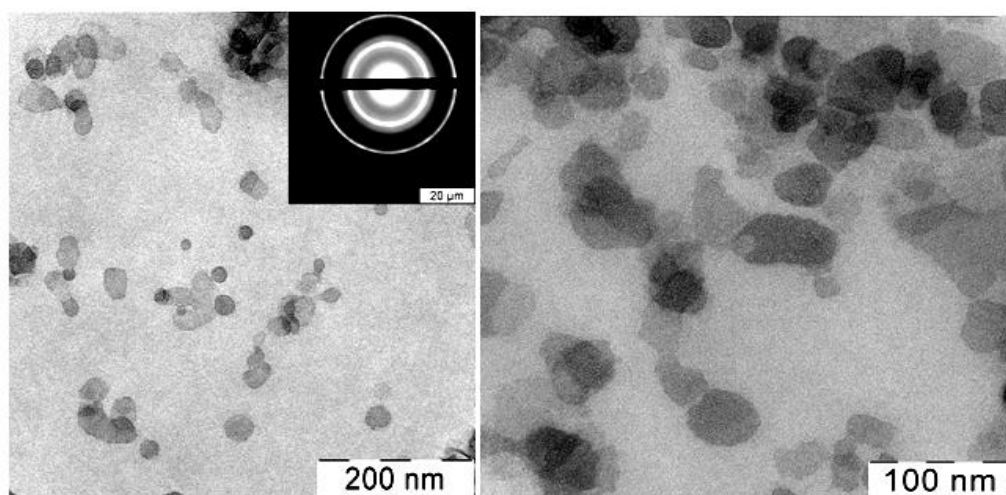


Рисунок 3.17 - Микрофотографии частиц зольей «Со1».

Из микрофотографий, приведенных на рисунке 3.17, следует, что дисперсная

фаза золей представлена частицами, форма которых близка к сферической. Диаметр частиц не превышает 100 нм. Наличие четких колец на электронограммах (см. вставку на рисунке 3.17) свидетельствует о том, что частицы являются кристаллическими (по крайней мере, частично). На основании статистической обработки нескольких фотографий (500 частиц) была построена гистограмма распределения частиц по диаметрам (см. рисунок 3.18).

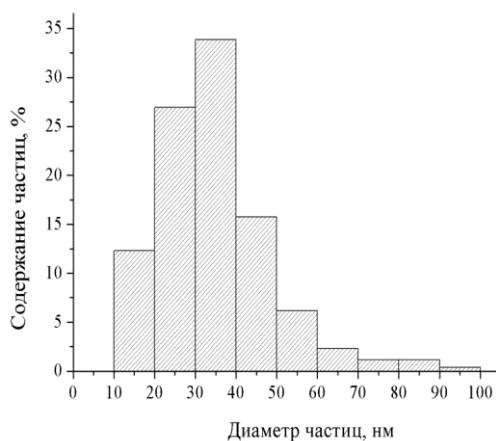


Рисунок 3.18 - Гистограмма распределения частиц золя «Со1» по диаметрам.

Из полученных данных следует, что преобладающая часть наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта имеет диаметр от 20 до 40 нм, при этом наивероятнейший диаметр частиц составляет около 30 нм.

Для определения агрегативной устойчивости полученных золей в качестве контролируемых параметров были выбраны интервал рН дисперсионной среды, в которых золи сохраняют свою агрегативную устойчивость, электрокинетический потенциал частиц и порог быстрой коагуляции.

Определение интервала значений рН, в котором синтезированные золи обладают агрегативной устойчивостью, проводили турбидиметрическим методом (см. раздел 2.2.8). На рисунке 3.19 приведена зависимость оптической плотности золя от величины рН дисперсионной среды. В качестве исходного использовали золь с величиной рН=7,5 и концентрацией 0,18 мас. %. Как видно из рисунка, при рН < 6,2 начинается рост оптической плотности, происходит коагуляция частиц, система становится агрегативно неустойчивой. При добавлении большого количества азотной кислоты растворение частиц золя не наблюдалось. При рН > 8,0 оптическая

плотность также начинает возрастать, вероятно, это связано с взаимодействием добавляемого аммиака и нитратом кобальта, содержащимся в дисперсионной среде золя. Оптимальная область, с точки зрения агрегативной устойчивости данного золя, лежит в пределах значений pH от 6,2 до 8,0. В этой области синтезированные дисперсии представляют собой опалесцирующие золи темно-коричневого цвета.

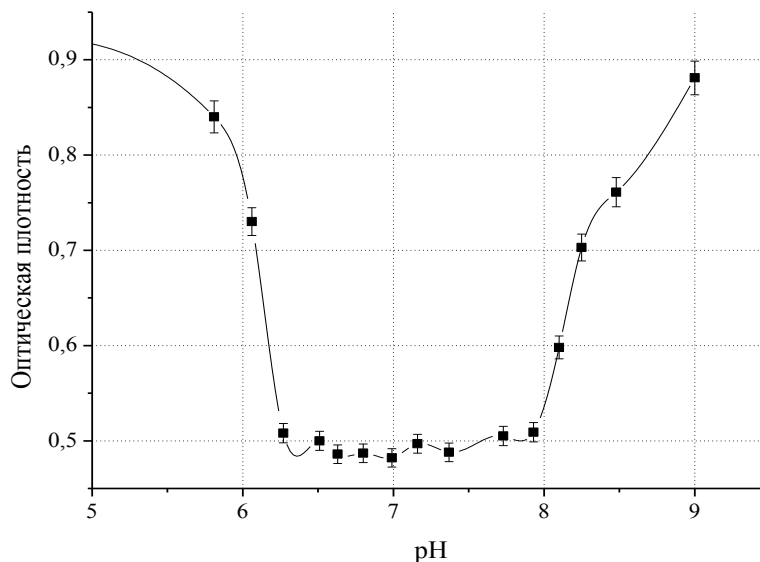


Рисунок 3.19 - Зависимость оптической плотности золя «Со1» от величины pH дисперсионной среды.

Электрокинетический потенциал частиц исследуемых зольей определяли методом макроэлектрофореза. Было установлено, что частицы заряжены положительно и величина электрокинетического потенциала частиц составляет +(5-7) мВ. Порог быстрой коагуляции определяли в присутствии индифферентного электролита NaNO_3 (методика эксперимента описана в разделе 2.2.7). Быстрая коагуляция начинается при концентрации электролита 6 ммоль/л.

Было выявлено, что синтезированные золи кислородсодержащих соединений кобальта сохраняют свою агрегативную устойчивость в течение нескольких дней. Вероятно, это связано с высоким содержанием электролита в дисперсионной среде (содержание кобальта в растворенной (ионной) форме составляет 0,08 мас. % по $[\text{Co}_2\text{O}_3]$, 9,64 ммоль/л). При таких концентрациях электролита в дисперсионной среде ионная сила достаточно высока (29 моль/м^3) и вызывает сжатие диффузной части ДЭС, и потерю агрегативной устойчивости зольей.

3.1.4. Разработка методики синтеза и некоторые коллоидно-химические свойства золей кислородсодержащих соединений кобальта, полученных методом пептизации

Как было указано ранее, в золях, полученных методом конденсации, довольно высокая ионная сила дисперсионной среды. Для повышения агрегативной устойчивости золей была разработана вторая методика синтеза, включающая в себя стадию промывки осадка (в дальнейшем будет обозначаться для краткости «Методика 2»), золи, полученные по этой методике будут обозначаться как «Со2», метод пептизации подробно описан в разделе 3.1.2).

Гидролиз нитрата кобальта водным раствором аммиака проводили при следующих условиях: мольное соотношение $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 3$, концентрация соли $\text{C}(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 26$ ммоль/л. При данном мольном соотношении и концентрации нитрата кобальта происходит наиболее полное осаждение ионов кобальта и быстрое оседание осадка (подробно о выборе условий синтеза см. раздел 3.1.1 и 3.1.2). Следующей стадией синтеза является удаление электролита из дисперсионной среды методом фильтрования. Для определения необходимого количества воды для наиболее полного удаления электролита был проведен следующий эксперимент. Полученный осадок промывали порционным количеством дистиллированной воды, фиксируя изменение величины рН и электропроводности промывных вод (см. рисунки 3.20-3.21). Как видно из рисунков, существенное снижение электропроводности промывных вод наблюдается уже при 300 мл дистиллированной воды, тогда как для достижения минимального значения рН требуется промыть осадок 600-800 мл. Следует отметить, что в дальнейшем наблюдается незначительное повышение величины рН. Вероятно, это связано с процессами старения осадка при длительном промывании его на воздухе. В дальнейшем, все полученные осадки промывали 700 мл воды. Затем осадки диспергировали в рассчитанном количестве дистиллированной воды и пептизировали в присутствии пероксида водорода. При добавлении пероксида водорода к дисперсии кислородсодержащих соединений кобальта, происходит быстрое окисление соединений Co^{2+} до Co^{3+} .

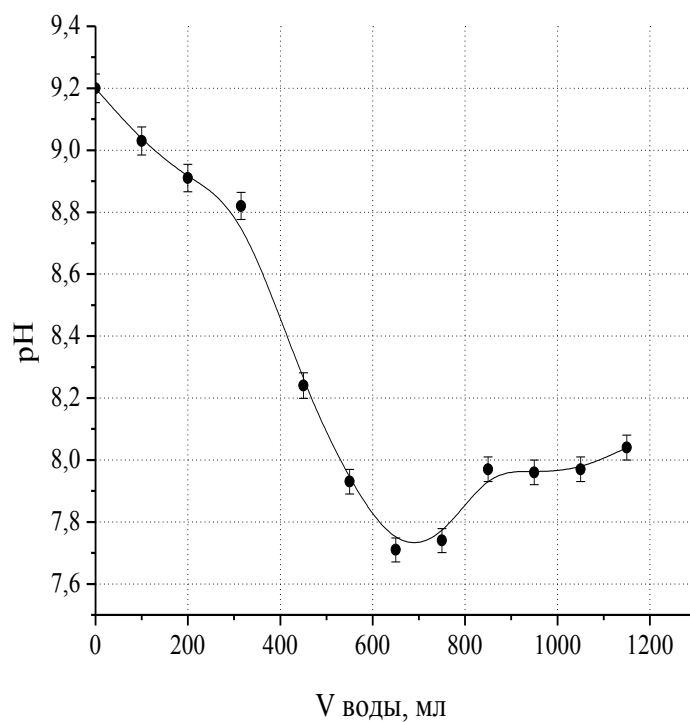


Рисунок 3.20 - Зависимость величины pH от объема промывных вод.
 $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 3$, $C(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 26$ ммоль/л.

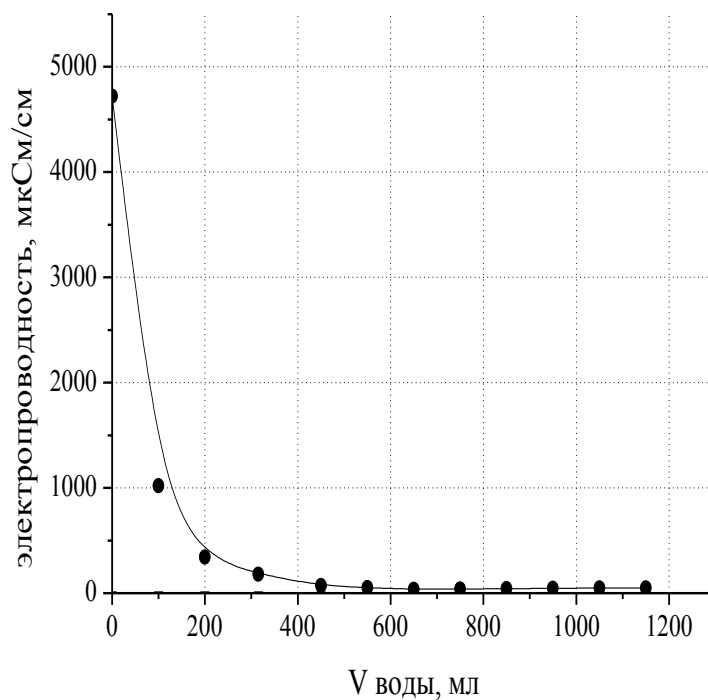


Рисунок 3.21 - Зависимость электропроводности от объема промывных вод.
 $[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 3$ моль/моль, $C(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 26$ ммоль/л.

На рисунках 3.22 и 3.23 приведены зависимости электропроводности и

величины рН дисперсионной среды от мольного соотношения $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$. Как видно из рисунка 3.22, зависимость электропроводности от мольного соотношения $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$ имеет сложный характер. Возможно, это обусловлено образованием различных продуктов окисления: метагидроксида кобальта, гидроксида кобальта (III) и перехода метагидроксида в Co_3O_4 . Полному переходу кислородсодержащих соединений кобальта (II) в соединения кобальта (III) соответствует постоянное и максимальное значение электропроводности, и постоянное и минимальное значение рН дисперсионной среды (см. рисунок 3.23), которое наблюдается при мольном соотношении $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$ большем 0,85 моль/моль. Таким образом, все золи кислородсодержащих соединений кобальта для дальнейших исследований были синтезированы при мольном соотношении $[H_2O_2]/[Co^{2+}]$ равном 0,85 моль/моль.

Для уточнения оптимального времени, необходимого для полного протекания реакции окисления, были получены дисперсии при различном времени перемешивания. Проведенный эксперимент показал, что системы, полученные при времени перемешивания менее 110-120 минут, теряют свою седиментационную устойчивость в течение нескольких часов. Очевидно, это связано с тем, что отсутствие интенсивного перемешивания при прохождении реакции ведет к агрегации частиц.

Выбор времени проведения реакции при интенсивном перемешивании, косвенно подтверждается зависимостью величины рН от времени перемешивания водных дисперсий кислородсодержащих соединений кобальта (см. рисунок 3.24).

Как видно из рисунка 3.24, при времени перемешивания водных дисперсий частиц кислородсодержащих соединений кобальта больше 120 минут падение величины рН практически прекращается. Следовательно, 120 минут перемешивания достаточно для прохождения реакции окисления. В дальнейшем золи, синтезированные по «Методике 2», были получены при времени перемешивания 120 минут.

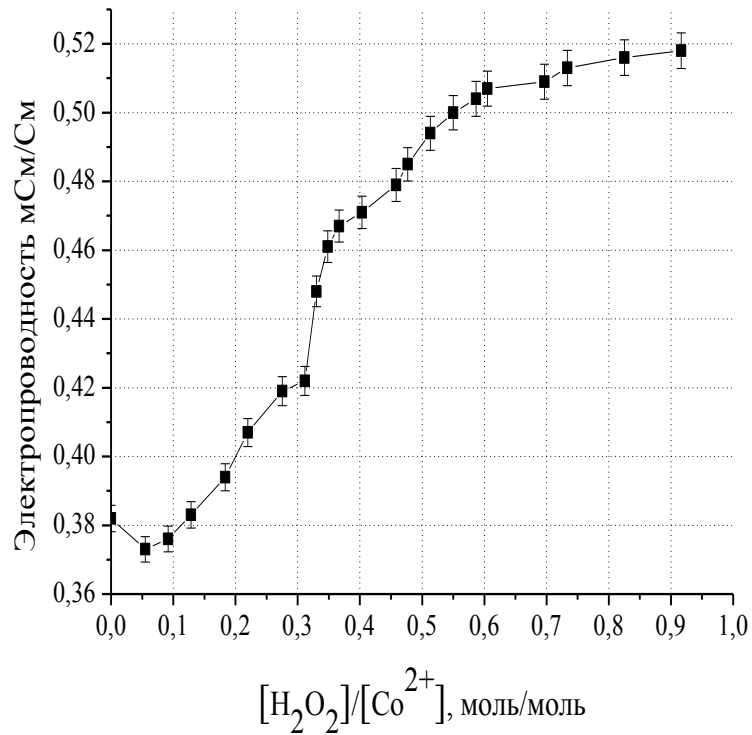


Рисунок 3.22 - Зависимость электропроводности дисперсий частиц кислородсодержащих соединений кобальта, синтезированных по «Методике 2», от мольного соотношения. [H₂O₂]/[Co²⁺].

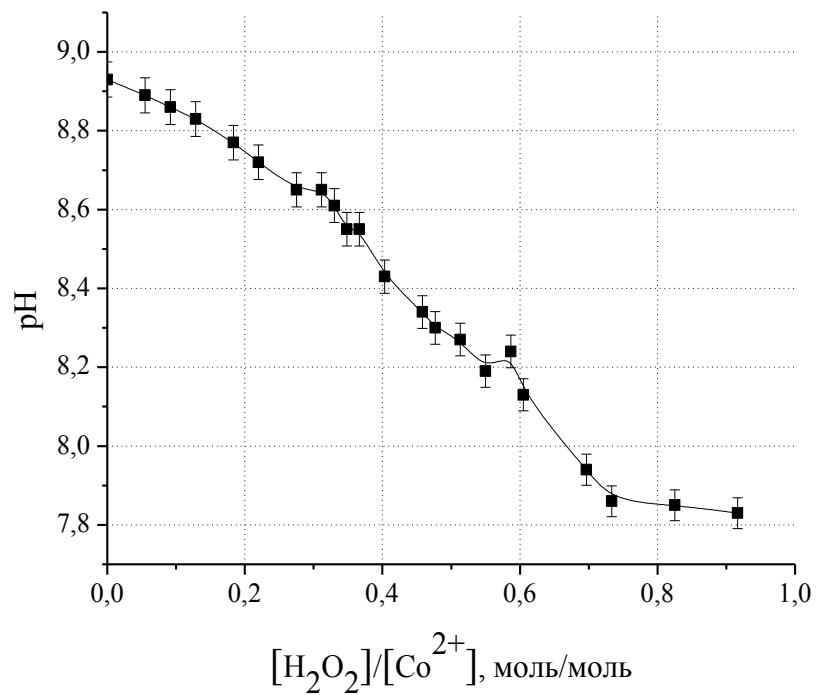


Рисунок 3.23 - Зависимость величины pH дисперсий частиц кислородсодержащих соединений кобальта, синтезированных по «Методике 2», от мольного соотношения [H₂O₂]/[Co²⁺].

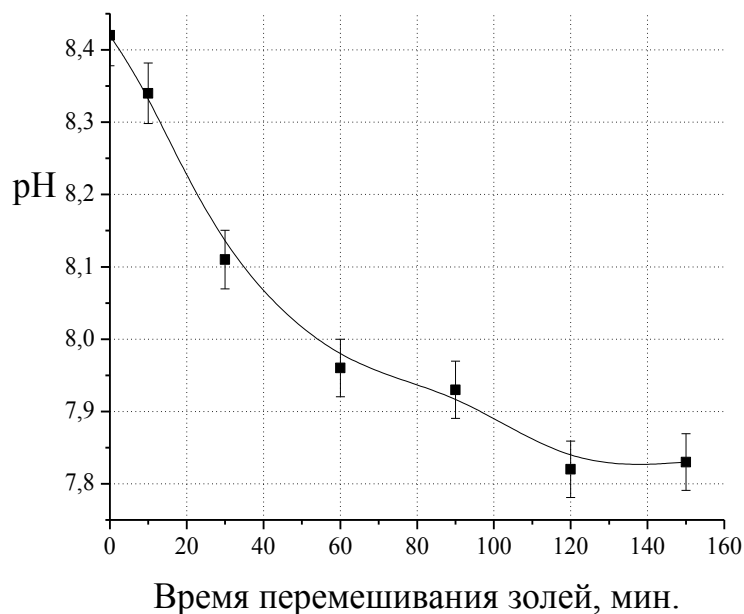


Рисунок 3.24 - Зависимость величины pH дисперсий кислородсодержащих соединений кобальта, синтезированных по «Методике 2», от времени перемешивания.

На следующем этапе работы были определены некоторые коллоидно-химические свойства золь, синтезированных по «Методике 2». Суммарная концентрация золь, определенная термогравиметрическим методом, не превышала 0,2 мас. % в пересчете на $[\text{Co}_3\text{O}_4]$. При этом содержание кобальта в ионной форме (в дисперсионной среде) составляло 2,4 ммоль/л, 0,02 мас. % по $[\text{Co}_2\text{O}_3]$.

Для определения качественного состава были измерены спектр поглощения дисперсионной среды, отделенной методом ультрафильтрации, золь и раствора нитрата кобальта (II) (см. рисунок 3.25).

Из сопоставления этого спектра поглощения, соответствующего дисперсионной среде золь (линия 3), со спектром поглощения раствора нитрата кобальта (II) (линия 1 на рисунке 3.25, $\lambda_1 = 300$ нм обусловлен присутствием нитрат-анионов, λ_2 обусловлен ионами $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.) следует, что в дисперсионной среде практически отсутствуют нитрат-ионы.

Как показал проведенный рентгенофазовый анализ ксерогелей, полученных сушкой золь при комнатной температуре, фазовый состав частиц представлен двумя соединениями кобальта: основным гидроксидом $\text{CoO}(\text{OH})$ и оксидом Co_3O_4 . При этом преобладающим соединением является оксид кобальта. Результаты идентификации представлены в Приложении.

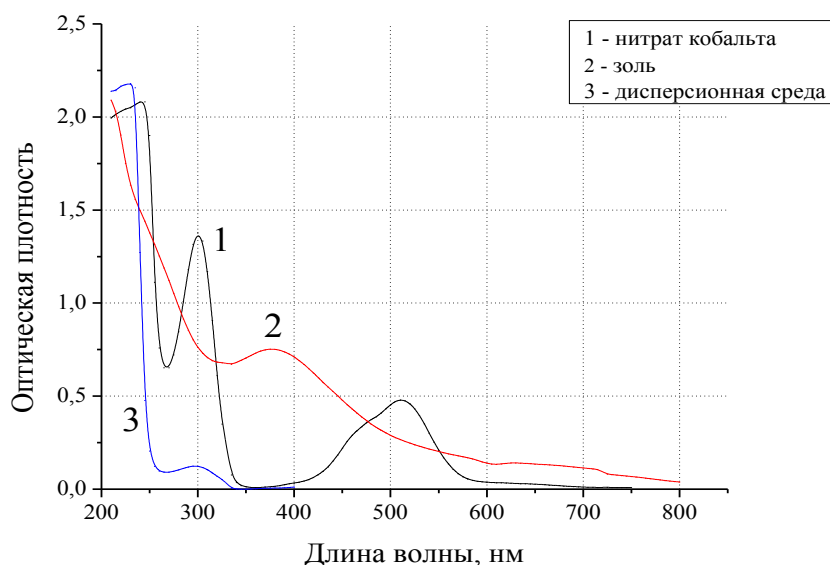


Рисунок 3.25 - Спектры поглощения: 1- раствор нитрата кобальта (II), 2- золя «Co₂», 3- дисперсионная среда золя «Co₂».

Для определения формы и размера частиц, были получены микрофотографии золя методом просвечивающей микроскопии. На рисунке 3.26 приведены микрофотографии частиц золя Co₃O₄. Как видно из этих данных, дисперсная фаза представлена частицами, форма которых близка к сферической.

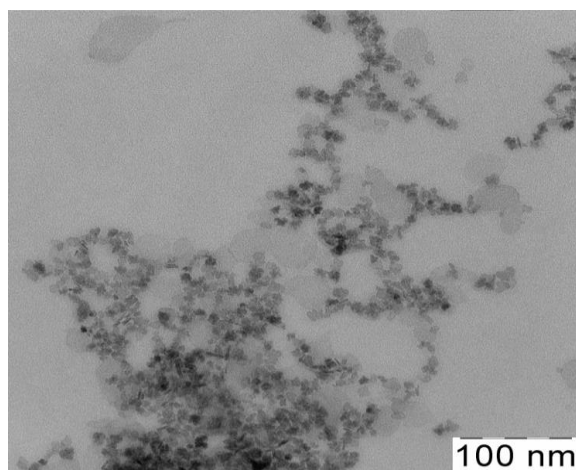


Рисунок 3.26 - Микрофотографии частиц зольей «Co₂».

На основании статической обработки нескольких фотографий (500 частиц) для золя были построены гистограмма распределения частиц по размерам (см. рисунок 3.27). Анализ полученных данных показал, что размер частиц колеблется от 4 до 24 нм, но преобладающим размером является 8-14 нм.

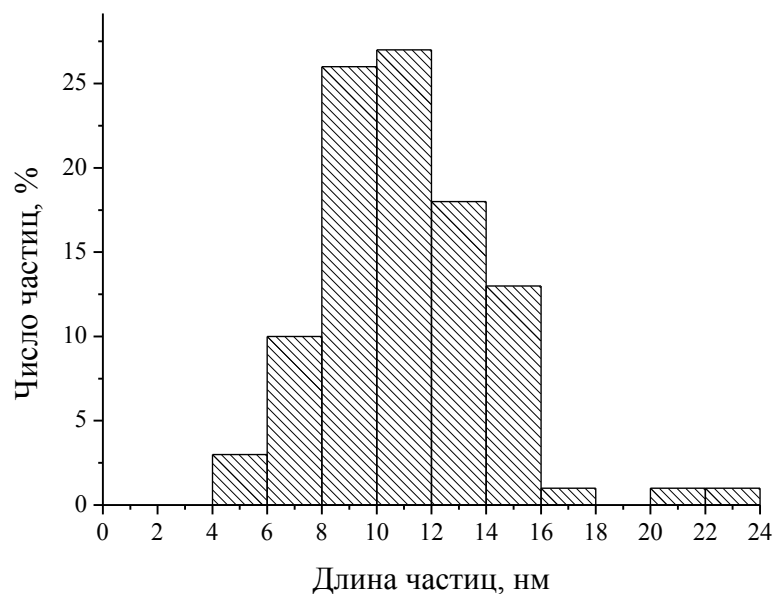


Рисунок 3.27 - Гистограмма распределения частиц золя «Со2» по диаметрам.

На рисунке 3.28 приведена зависимость оптической плотности золя кислородсодержащих соединений кобальта, синтезированной по «Методике 2», в зависимости от рН дисперсионной среды. Исходная дисперсия представляла собой систему с величиной рН=7,80 и концентрацией 0,2 мас. %. Методика проведения эксперимента изложена в разделе 2.2.8.

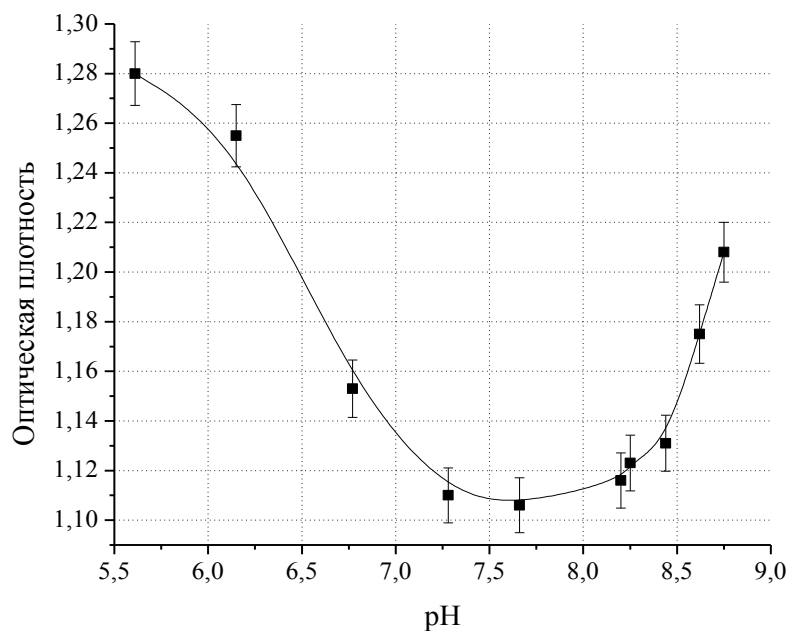


Рисунок 3.28 - Зависимость оптической плотности золя «Со2» от величины рН дисперсионной среды.

Как видно из рисунка 3.28, при $pH < 7,25$ начинается рост оптической плотности, происходит коагуляция частиц, система становится агрегативно неустойчивой. При добавлении большого количества азотной кислоты растворения наночастиц не наблюдалось. При $pH > 8,5$ оптическая плотность также начинает возрастать, вероятно, это связано приближением величины pH к значению изоэлектрической точки Co_3O_4 . По литературным данным [97, 98, 121, 122] изоэлектрическая точка для Co_3O_4 лежит в интервале от 7,2 до 11,4 (в зависимости от предыстории образцов), но наиболее часто встречающиеся значения лежат в области 8,9-8,9, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Для уточнения границ интервала величины pH , соответствующей агрегативной устойчивости золя, была получена зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц от величины pH дисперсионной среды (см. рисунок 3.29). Как видно из рисунка, в интервале величин pH от 7,0 и до 8,5 средний гидродинамический радиус частиц остается постоянным, а при выходе за границы этого интервала - резко возрастает. Таким образом, можно утверждать, что интервал агрегативной устойчивости зольей кислородсодержащих соединений кобальта, синтезированного по «Методике 2», достаточно узок и составляет 7,2–8,5 единиц pH .

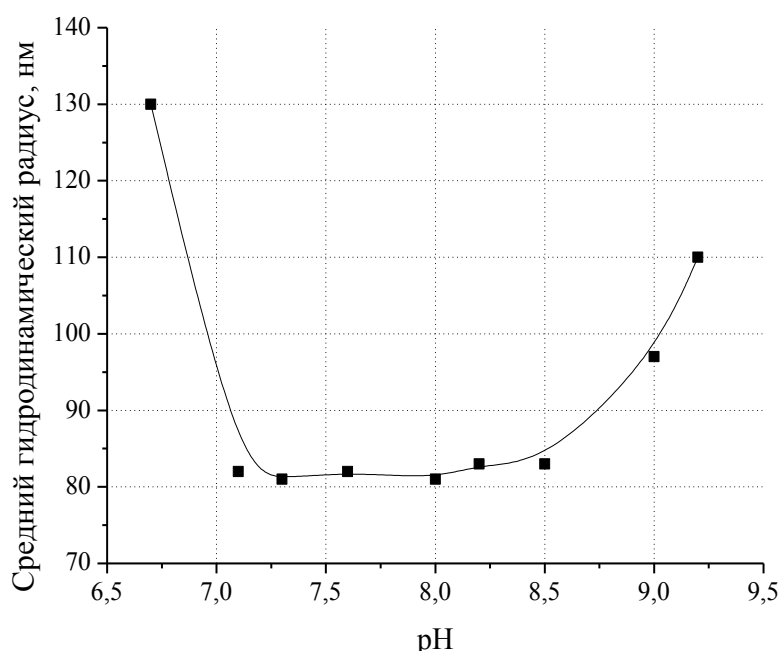


Рисунок 3.29 - Зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц зольей «Co2» от величины pH дисперсионной среды.

Данные золи 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. В исследованном интервале значений рН частицы заряжены положительно, а электрофоретическая подвижность частиц имеет вид, характерный для многих дисперсий наночастиц оксидов металлов [118-119].

Максимальные значения электрофоретической подвижности соответствуют интервалу рН от 7,5 до 8 единиц и совпадают с областью агрегативной устойчивости зольей (см. рисунок 3.30). При движении в кислую область происходит снижение электрофоретической подвижности, что вероятно связано с увеличением ионной силы дисперсионной среды. При движении в щелочную область, вероятно, значение подвижности частиц уменьшается из-за приближения рН к значению изоэлектрической точки. Величина электрокинетического потенциала частиц, оцененного по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, составляет +(5-10) мВ.

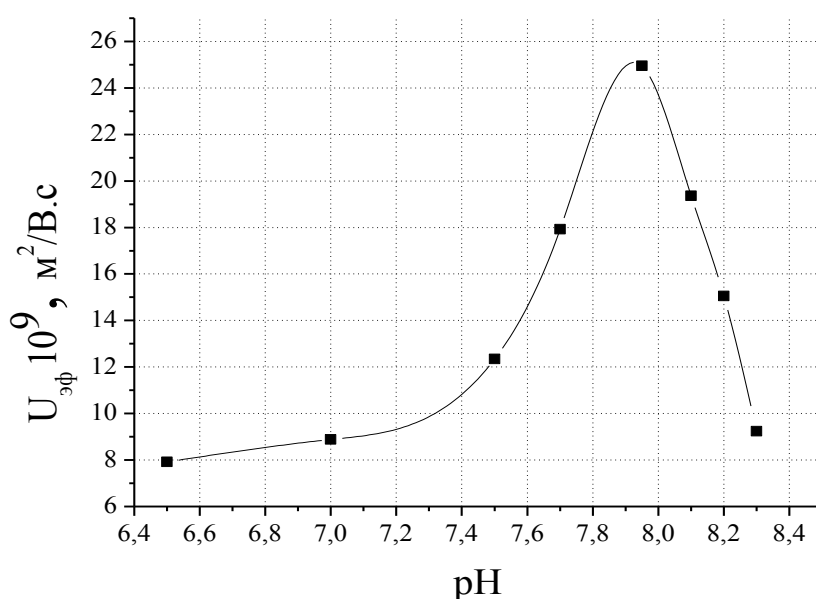


Рисунок 3.30 - Зависимость величины электрофоретической подвижности золя «Со2» от рН дисперсионной среды. $C_{золя}=0,2$ мас. %.

Для получения дополнительной информации, а также с целью выяснения влияния электролитов на агрегативную устойчивость исследуемых зольей были проведены измерения величины порога быстрой коагуляции. Порог коагуляции

измеряли турбидиметрическим методом (см. раздел 2.2.8). Проведенные эксперименты показали, что величина порога быстрой коагуляции не превышают 17,3 ммоль/л в присутствии электролита типа 1-1 (NaNO_3).

На основании полученных данных можно сделать вывод, что золи кислородсодержащих соединений кобальта, синтезированные по «Методике 2», сохраняют свою агрегативную устойчивость в узком интервале pH дисперсионной среды (7,2–8,5). Достаточно высокие значения электрофоретической подвижности в данном интервале pH (7,5-8,2) косвенно свидетельствуют о том, что основным фактором, обеспечивающим агрегативную устойчивость этих зольей, является электростатический фактор. Следует отметить, что, несмотря на снижение ионной силы дисперсионной среды почти в 3 раза, величина электрофоретической подвижности осталась практически неизменной по сравнению с золями «Co1». При этом значения порогов быстрой коагуляции в пересчете на суммарное содержание нитрат-аниона также практически совпадают. 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.

3.1.5. Разработка методики синтеза и некоторые коллоидно-химические свойства зольей кислородсодержащих соединений кобальта, полученных методом пептизации при термообработке

В предыдущих разделах 3.1.3-3.1.4. было рассмотрено использование пероксида водорода в качестве реагента, интенсифицирующего окисление соединений Co^{2+} в Co^{3+} . Еще одним способом интенсификации окисления является использование кислорода воздуха при повышенных температурах.

В литературе упоминается метод получения высокодисперсных порошков оксида Co_3O_4 , одной из стадий которого является термообработка суспензии

свежеосажденного гидроксида кобальта (II) при температурах от 70 до 100°C [1, 9, 22, 97]. Однако данные о коллоидно-химических свойствах этих дисперсных систем немногочисленны и отрывочны, поскольку основное внимание исследователи уделяли свойствам конечного продукта - порошкам Co_3O_4 , которые подвергались дополнительной термообработке при 300-600°C [9, 22, 97]. Поскольку указанный диапазон температур достаточно широк, на начальном этапе разработки методики синтеза было решено проводить окисление соединений кобальта кислородом воздуха при температуре кипения дисперсий при атмосферном давлении ($99\pm 1^\circ\text{C}$). В дальнейшем, для удобства данная температура будет обозначаться как 100°C.

Стадии гидролиза нитрата кобальта и удаления избыточного количества электролитов проводили аналогично «Методике 2» ($[\text{OH}^-]/[\text{Co}^{2+}] = 3$ моль/моль, $[\text{Co}^{2+}] = 0,026$ М, объем промывных вод – 700 мл, см. раздел 3.1.4.). Далее полученный осадок диспергировали в требуемом количестве дистиллированной воды (на 5 ммоль осажденного нитрата кобальта – 200 г дистиллированной воды). Время термообработки варьировали от 1,5 до 5 часов. Кислород воздуха подавали в реактор с помощью компрессора с расходом 0,08 м³/ч. В дальнейшем данная методика синтеза для краткости будет обозначаться как «Методика 3», а золи полученные по этой методике как «Co3».

Из литературных данных [1, 80, 85] известно, что при взаимодействии с кислородом воздуха при повышенных температурах свежеосажденный гидроксид кобальта (II) начинает окисляться и переходить в Co_3O_4 черного цвета через стадию образования коричневого оксогидроксида $\text{CoO}(\text{OH})$.

В предварительных опытах было установлено, что термообработка суспензии свежеосажденного и отмытого от электролита гидроксида кобальта (II) при температуре кипения в течение 6 часов приводит к образованию осадка высокодисперсных частиц Co_3O_4 . При этом в процессе синтеза в системе происходят следующие цветовые изменения: свежеосажденный гидроксид кобальта (II) начинает окисляться на воздухе уже в процессе промывки осадка на воронке Бюхнера и приобретает буро-зеленый цвет; при малых временах термообработки система обладает светло-коричневой окраской, с увеличением времени термообработки осадок приобретает темно-коричневый цвет. Корректно определить химический

состав частиц дисперсной фазы систем, полученных при времени термообработки менее 1,5 часов не удалось, поскольку процессы перехода Co(II) в Co(III) под действием кислорода воздуха продолжались во время сушки и подготовки образцов к анализу.

В предварительных экспериментах было установлено, что существует такой промежуток времени термообработки, в пределах которого осадок полностью переходит в золь. Для выбора минимального времени термообработки, необходимого для синтеза золь с максимальной концентрацией дисперсной фазы, были синтезированы системы с различным временем термообработки (от 1,5 до 5 часов). После термообработки дисперсии охлаждали до комнатной температуры и фильтровали для удаления крупных частиц. В качестве контролируемых параметров были выбраны концентрация соединений кобальта в дисперсной фазе и дисперсионной среде, оптическая плотность полученных дисперсий и размер частиц.

Было установлено, что при малом времени термообработки (до 2 часов) пептизировать весь осадок не удается. При фильтровании охлажденных дисперсий на фильтре оставался рыхлый объемный осадок. Полная пептизация наблюдалась только при времени термообработки в интервале от 2,5 до 3 часов. Такие дисперсии представляли собой жидкости темно-коричневого цвета, опалесцирующие в тонком слое. При увеличении времени термообработки свыше 3 часов расслоение систем не происходило, однако в золях наблюдали образование темно-коричневого кристаллического осадка, который хорошо отделялся на фильтре.

Происходящие процессы при окислении кислородсодержащих соединений кобальта кислородом воздуха в водной среде при повышенной температуре можно представить в виде схемы (см. рисунок 3.31). Описанные процессы и наблюдения можно проиллюстрировать зависимостями концентрации дисперсной фазы и оптической плотности дисперсий от времени термообработки, представленными на рисунках 3.32-3.33. На рисунке 3.32 также приведена зависимость концентрации ионов Co(II) в дисперсионной среде золь (в пересчете на Co_3O_4) от времени термообработки (кривая 2). Как видно на рисунке 3.32, минимальная концентрация ионов кобальта в дисперсионной среде золь достигается примерно через 2,5 часа термообработки. Этот эффект вероятно обусловлен одновременно протекающими

процессами гидролиза ионов кобальта, их окисления и трансформацией гидроксидов и оксигидроксидов в оксид Co_3O_4 .

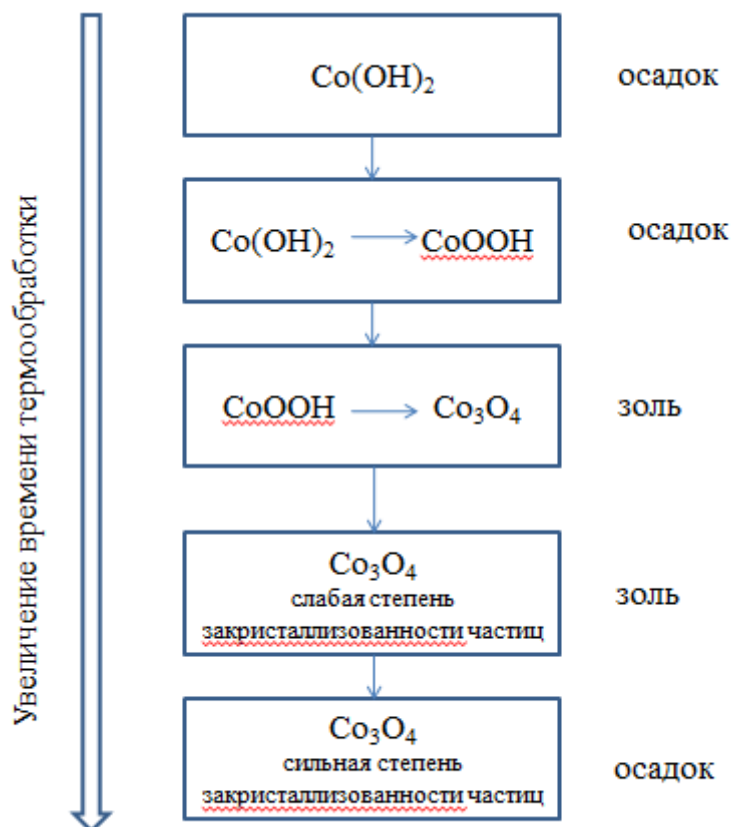


Рисунок 3.31 - Схема перехода соединений Co^{2+} в Co^{3+} при увеличении времени термообработки.

При этом очевидно идет и адсорбция остаточных ионов Co(II) из дисперсионной среды на поверхности частиц золь (вероятно в частично гидролизованном состоянии), что должно вести к положительному заряду частиц (см. далее). В целом, длительная термообработка золь обычно ведет к более полной поликонденсации, кристаллизации частиц, уплотнению поверхностных слоев частиц и их дегидратации [166]. Все это не может не приводить к снижению агрегативной устойчивости золь.

Полученные данные хорошо коррелируют с зависимостью концентрации дисперсной фазы в золях от времени термообработки (кривая 1 на рисунке 3.32). Максимальная концентрация дисперсной фазы наблюдается в интервале от 2,5 до 3,5 часов термообработки (кривая 1).

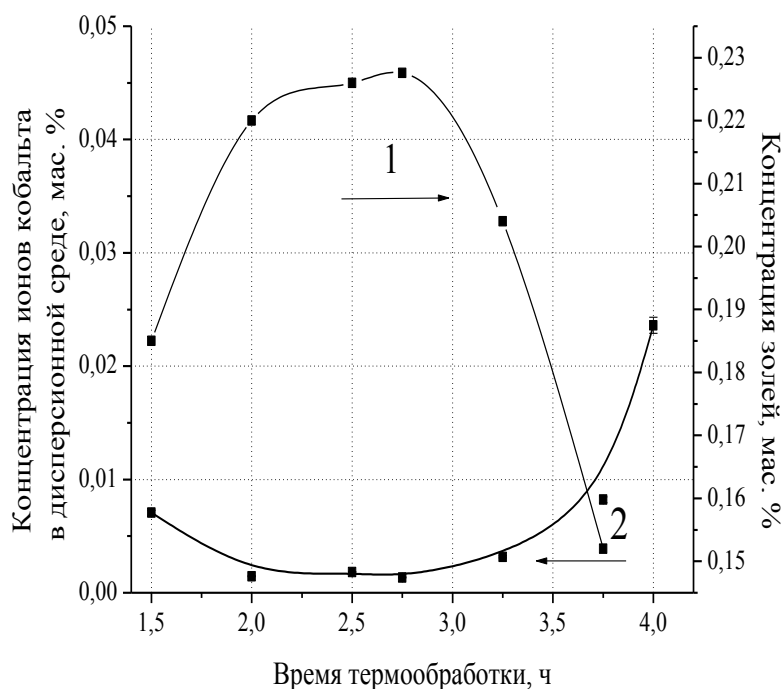


Рисунок 3.32 - Зависимость концентрации золь «Co3» (кривая 1) и ионов кобальта в дисперсионной среде (кривая 2) от времени термообработки (в пересчете на Co_3O_4).

Как следует из данных, приведенных на рисунке 3.33, максимальной концентрации золь соответствует и их максимальная оптическая плотность, что является вполне логичным при условии слабого изменения размеров частиц в процессе термообработки (см. далее).

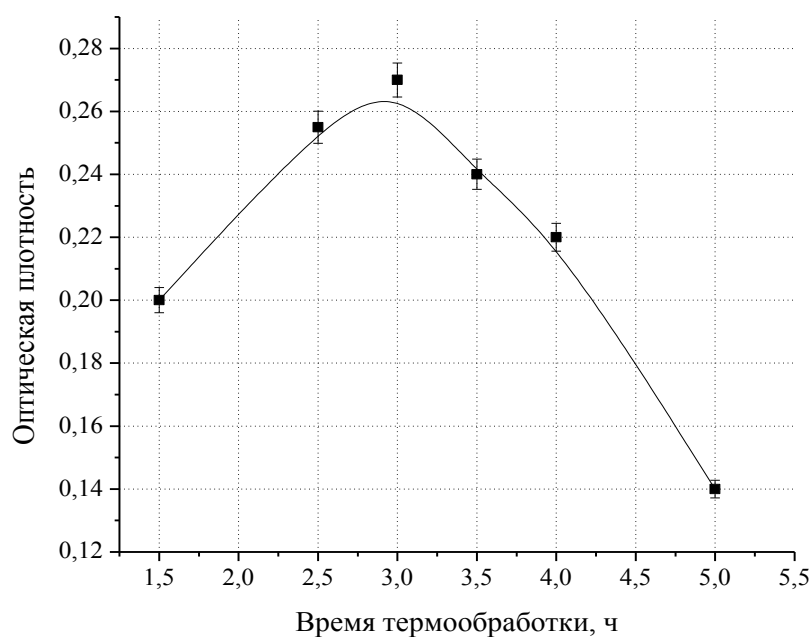
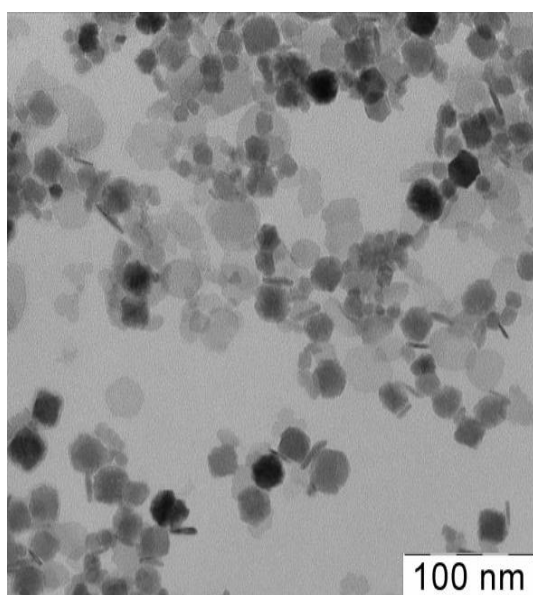


Рисунок 3.33 - Зависимость оптической плотности золь «Co3» от времени термообработки при 100°C .

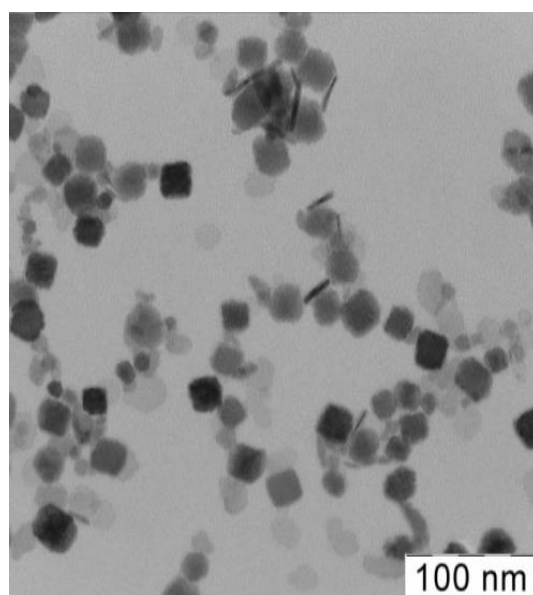
Известно, что оптическая плотность дисперсных систем является функцией двух параметров: концентрации дисперсной фазы и размера частиц [127]. Для оценки влияния времени термообработки на размер частиц были получены микрофотографии частиц дисперсной фазы нескольких зелей, полученных при различном времени термообработки (см. рисунок 3.34). Как видно из микрофотографий, при времени термообработки от 1,5 до 5 часов форма частиц кубическая и практически не зависит от времени термообработки, что хорошо согласуется с литературными данными о форме частиц высокодисперсных порошков, полученных при термообработке суспензий Co_3O_4 при аналогичной температуре [17].

Размеры частиц дисперсной фазы определяли на основании статистической обработки 500 частиц. Для репрезентативности проводили анализ нескольких фотографий. Были построены гистограммы распределения частиц по длине ребра куба, представленные на рисунках 3.35-3.38.

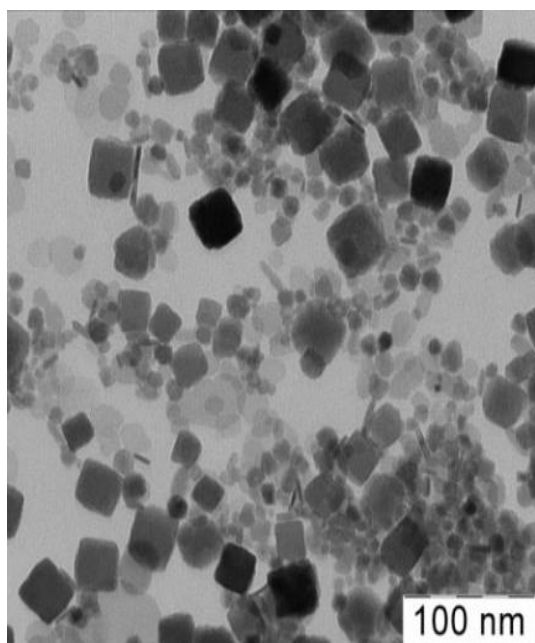
Из этих данных следует, что в процессе термообработки размер частиц слабо возрастает, что, вероятно, обусловлено их малой растворимостью [80, 85, 87]. Следует отметить, что дисперсный состав образца, синтезированного при времени термообработки 5 часов, мог быть изменен за счет коагуляции и седиментации крупных частиц, поскольку при этом времени термообработки формируются золи с малой агрегативной устойчивостью.



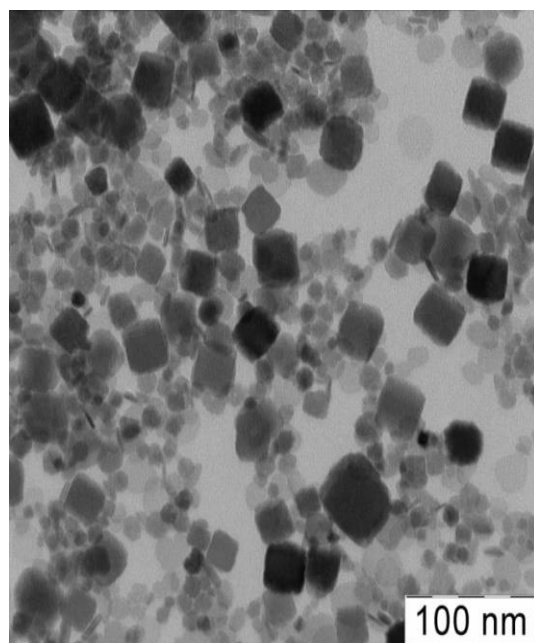
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.34 - Микрофотографии частиц золей «Co₃», полученных при различном времени термообработки: а) 1,5, б) 2, в) 3, г) 5 часов.

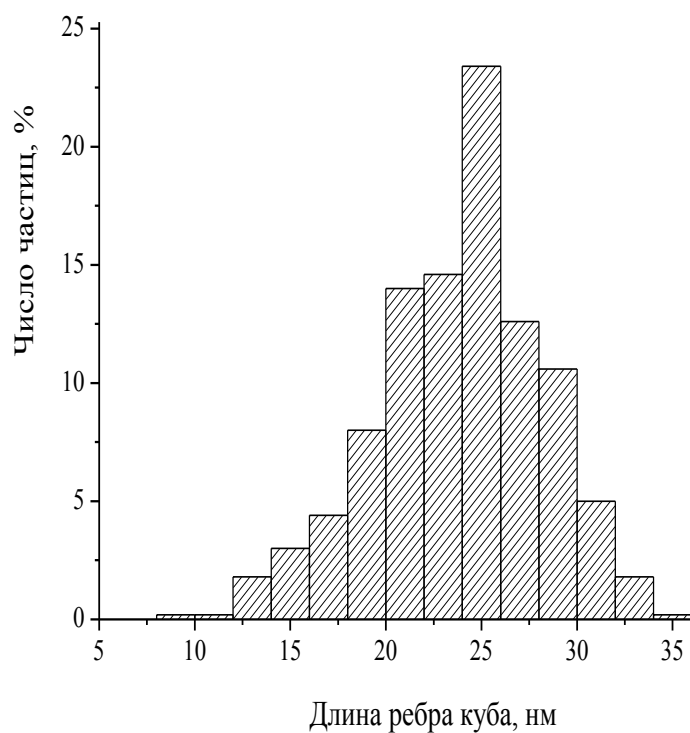


Рисунок 3.35 - Гистограмма распределения частиц золя «Co₃» по длине ребра куба, полученного при времени термообработки 1,5 часа при 100°C.

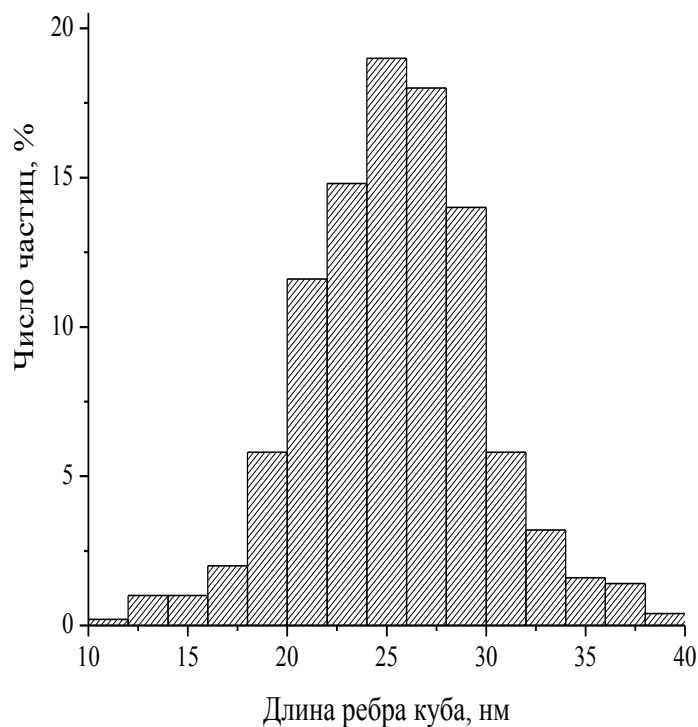


Рисунок 3.36 - Гистограмма распределения частиц золя «Со3» по длине ребра куба, полученного при времени термообработки 2 часа при 100°C.

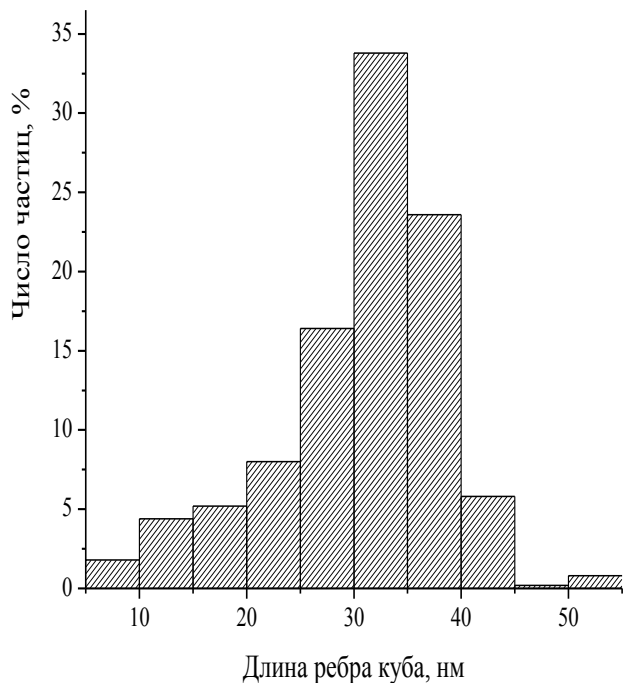


Рисунок 3.37 - Гистограмма распределения частиц золя «Со3» по длине ребра куба, полученного при времени термообработки 3 часа при 100°C.

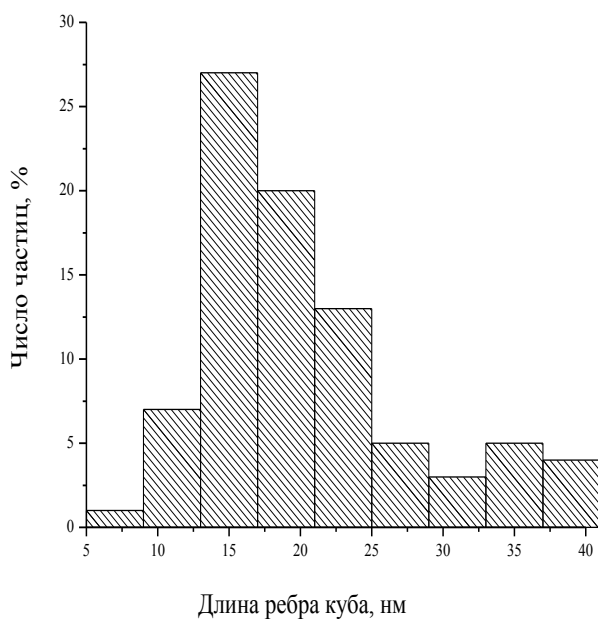


Рисунок 3.38 - Гистограмма распределения частиц золя « Co_3 » по длине ребра куба, полученного при времени термообработки 5 часов при 100°C .

Для определения влияния времени термообработки на качественный состав дисперсной фазы проводили рентгенофазовый анализ ксерогелей. Ксерогели получали сушкой зольей, синтезированных при различном времени термообработки. Рентгенограммы ксерогелей представлены на рисунке 3.39.

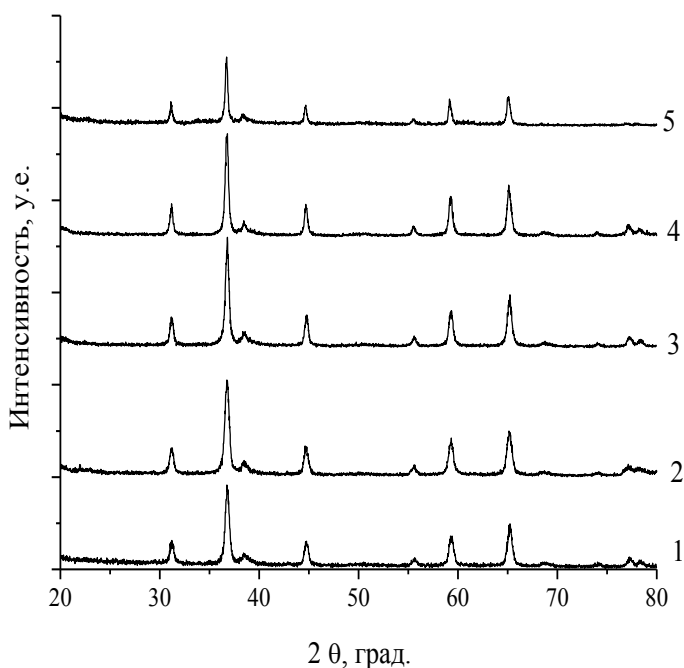


Рисунок 3.39 - Рентгенограммы ксерогелей, полученных сушкой зольей « Co_3 », синтезированных при различном времени термообработки при 100°C : 1) 1,5, 2) 2, 3) 2,5, 4) 3, 5) 5 часов.

Анализ рентгенограмм показал (см. рисунок 3.39), что во всем диапазоне времени термообработки (1,5-5 часов) фазовый состав золей представлен оксидом кобальта Co_3O_4 . После трех часов термообработки частицы становятся более закристаллизованными, о чем свидетельствует увеличение интенсивности пиков на рентгенограммах.

Для сравнения агрегативной устойчивости полученных золей в качестве контролируемых параметров были выбраны интервалы pH дисперсионной среды, в которых золи сохраняют свою агрегативную устойчивость, электрокинетический потенциал частиц и порог быстрой коагуляции в присутствии индифферентного электролита типа 1-1 (NaNO_3).

Определение интервала значений pH, в котором синтезированные золи обладают агрегативной устойчивостью, проводили турбидиметрическим методом (см. раздел 2.2.8). Проведенные эксперименты показали, что золи, полученные при малом времени термообработки (1,5-2,0 часа), крайне чувствительны к изменению величины pH. При добавлении кислоты и щелочи происходит быстрая коагуляция частиц, аналогичная ситуация наблюдалась и для золей, полученных при большом времени термообработки (3,75-4,0 часа). Вероятно, это связано с тем, что при малом времени термообработки в системе не установилось равновесие, процесс окисления и формирование наночастиц не завершен. При времени термообработки больше 3,5 часов вероятно происходит кристаллизация и агрегация частиц, что приводит к быстрой потере агрегативной устойчивости систем. Поэтому для данных систем корректно определить интервал pH, в котором золи сохраняют агрегативную устойчивость не удалось.

Для золей, синтезированных при времени термообработки от 2,5 до 3,5 часов были получены зависимости оптической плотности от величины pH дисперсионной среды. На рисунке 3.40 представлена такая зависимость для золя кислородсодержащих соединений кобальта, полученного при времени термообработки 2,5 часа (остальные зависимости выглядят аналогично, в работе не приводятся, результаты представлены в Таблице 3.1).

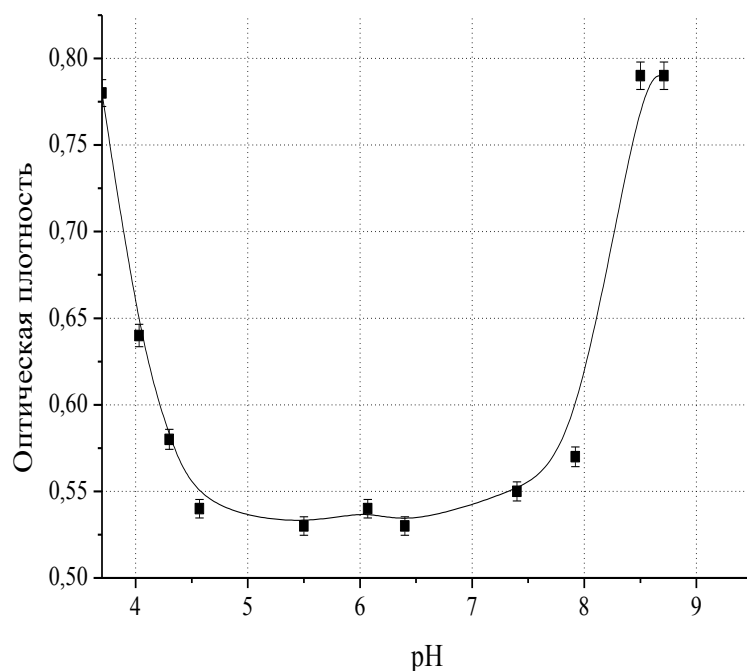


Рисунок 3.40 - Зависимость оптической плотности от pH дисперсионной среды для золя «СоЗ» (время термообработки 2,5 часа при 100°C), pH₀=7,4.

Как видно из рисунка, при pH < 4,5 начинается рост оптической плотности, система становится агрегативно неустойчивой, происходит коагуляция частиц. Вероятно коагуляция связана с увеличением ионной силы дисперсионной среды при добавлении азотной кислоты. Увеличение ионной силы вызывает сжатие двойного электрического слоя. При добавлении большого количества азотной кислоты растворение частиц золя не наблюдалось. При pH > 8,0 оптическая плотность также начинает возрастать, вероятно, это связано с реакцией добавляемого аммиака и нитратом кобальта, содержащимся в дисперсионной среде золя. Оптимальная область, с точки зрения агрегативной устойчивости данного золя, лежит в пределах значений pH от 4,5 до 8,0. В этой области синтезированные дисперсии представляют собой опалесцирующие темно-коричневые жидкости. Интервалы pH, в которых золи сохраняют свою агрегативную устойчивость, приведены в Таблице 3.1 (см. ниже).

Электрофоретическую подвижность частиц определяли методом макроэлектрофореза с подвижной границей (см. раздел 2.2.5). Было показано, что частицы дисперсной фазы для всех исследуемых зелей (pH = 7,5) заряжены положительно, а значения электрокинетического потенциала, рассчитанного по

уравнению Гельмгольца-Смолуховского, не превышают 23 мВ. На рисунке 3.41 представлена зависимость электрокинетического потенциала частиц золей, синтезированных при различном времени термообработки. Исходя из вышеизложенного логичным будет полагать, что потенциалопределяющими ионами двойного электрического слоя являются именно ионы кобальта (II). Наибольшие значения электрокинетического потенциала частиц у золей, полученных в интервале термообработки от 2,5 до 3,5 часов.

Определение порогов быстрой коагуляции исследуемых золей в присутствии однозарядного электролита нитрата натрия проводили турбидиметрическим методом (см. раздел 2.2.8). На рисунке 3.42 представлена зависимость величины порога быстрой коагуляции золей от времени термообработки. Как видно из рисунка, наибольшее значение порога быстрой коагуляции характерно у золя, синтезированного при времени термообработки 3 часа.

Для удобства сопоставления результатов полученные данные об агрегативной устойчивости для всей серии золей были обобщены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1

Оценка агрегативной устойчивости золей, полученных при различном времени термообработки

Время термообработки, ч	Область pH агрегативной устойчивости	Электрокинетический потенциал, мВ	Порог быстрой коагуляции по NaNO ₃ , ммоль/л
1,5	Не удалось получить корректную зависимость	20±2	9,1±0,1
2,0		22±2	9,5±0,1
2,5	4,5-8,0	23±2	11,0±0,1
2,75	2,5-8,0	23±2	13,0±0,1
3,0	4,0-8,0	25±2	14,5±0,1
3,25	4,0-7,5	19±2	11,5±0,1
3,75	Не удалось получить корректную зависимость	15±2	11,5±0,1
4,0		9±2	11,5±0,1

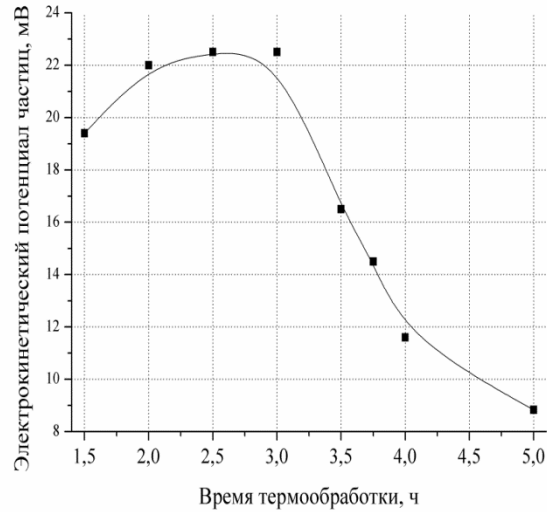


Рисунок 3.41 - Зависимость электрокинетического потенциала частиц золь «СоЗ» от времени термообработки.

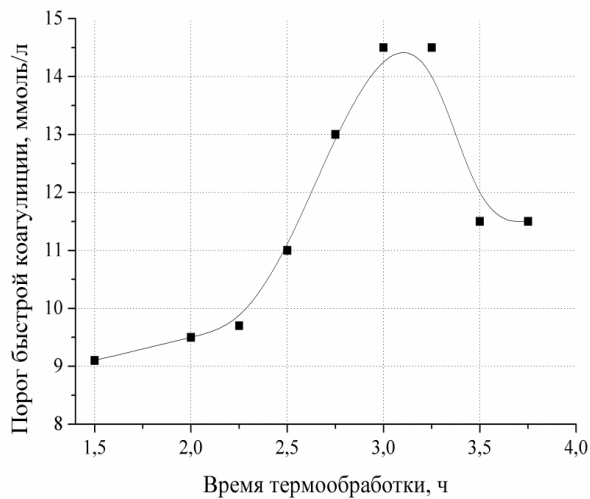


Рисунок 3.42 - Зависимость величины порога быстрой коагуляции золь «СоЗ» от времени термообработки.

Как видно из Таблицы 3.1, максимальной агрегативной устойчивостью обладают золи, синтезированные при времени термообработки от 2,5 до 3,5 часов. Для них характерен наиболее широкий интервал рН, в котором они сохраняют свою агрегативную устойчивость, большие значения электрокинетического потенциала частиц и порога быстрой коагуляции. Сопоставление данных об изменении электрокинетического потенциала, величины порога быстрой коагуляции, концентрации ионов кобальта в дисперсионной среде позволяет сделать вывод о том,

что агрегативная устойчивость данных систем в основном определяется электростатическим фактором.

В заключение было проведено сопоставление экспериментальных и расчетных данных об агрегативной устойчивости синтезированных систем с использованием данных о порогах быстрой коагуляции и уравнений классического варианта теории ДЛФО (более подробно см. ниже). При этом взаимодействие кубических частиц рассматривали как взаимодействие эквивалентных сфер (при расчете принимали объем частицы равным объему сферы). Молекулярную составляющую потенциальной энергии взаимодействия двух частиц сферической формы рассчитывали по уравнению (1.2), предложенному Гамакером [124, 129].

Выбор уравнения для расчета электростатической составляющей зависит от величины потенциала частиц. Для рассматриваемых частиц применим случай малых потенциалов (<50 мВ), поэтому для расчёта электростатической составляющей использовали уравнение (1.7) [124, 126, 135] (см. подробно раздел 1.4).

Необходимые для расчетов значения сложной константы Гамакера A_{131} были определены на основании экспериментальных данных о коллоидно-химических свойствах золей (см. таблицу 3.1), концентрация ионов кобальта в дисперсионной среде исследуемых систем составляла $1,3 \pm 0,2$ моль/м³, величину ионной силы рассчитывали с учетом гидролизированных форм ионов кобальта при $pH=7,5$ дисперсионной среды [156, 157].

Величину сложной константы Гамакера находили, используя условие (1.4-1.5) и принимая ионную силу дисперсионной среды равной сумме ионной силы дисперсионной среды золя и величины порога быстрой коагуляции в присутствии $NaNO_3$ (см. подробно раздел 1.4). Найденные таким путем значения констант Гамакера находятся в интервале, характерном для оксидов металлов: от $1 \cdot 10^{-20}$ до $6 \cdot 10^{-20}$ Дж [134].

На рисунке 3.43 представлены рассчитанные потенциальные кривые взаимодействия частиц для золей, синтезированных при различном времени термообработки (энергия взаимодействия приведена в единицах $k_B T$, где k_B – константа Больцмана). Как видно из рисунка, для золей, полученных при малом и длительном времени термообработки (1,5, 3,5-4 часа) характерно наличие очень

небольшого потенциального барьера. Наибольшей агрегативной устойчивостью должны обладать золи, синтезированные при времени термообработки, равном 3 часам, что соответствует экспериментальным наблюдениям.

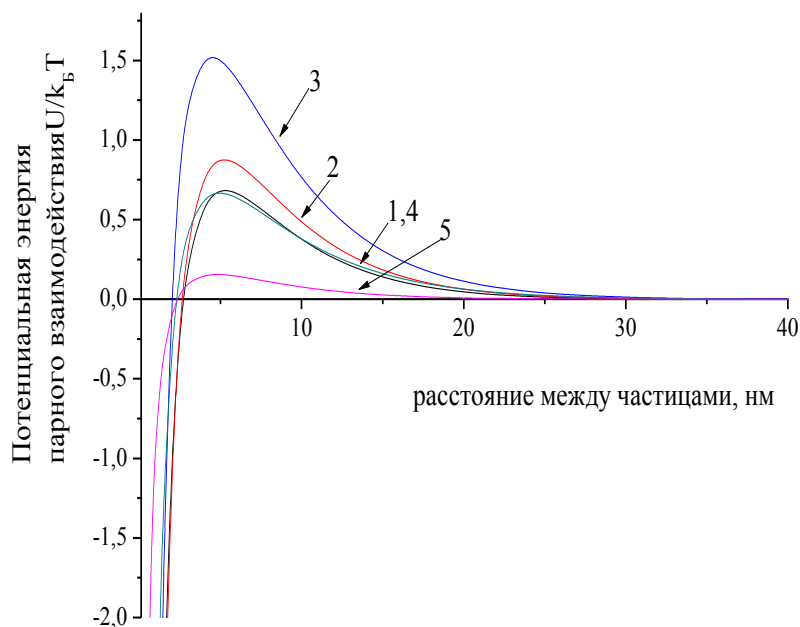


Рисунок 3.43 - Потенциальные кривые парного взаимодействия частиц золь, полученных с использованием кислорода воздуха в качестве окисляющего агента при различном времени термообработки (100°C):

1) 1,5, 2) 2, 3) 3, 4) 3,5, 5) 5 часов.

В дальнейших синтезах золь кислородсодержащих соединений кобальта подвергался трехчасовой термообработке при температуре 100°C . Проведенные эксперименты показали, что золи сохраняют свою агрегативную устойчивость в течение нескольких недель.

На следующем этапе работы была сделана попытка снизить температуру синтеза и оценить ее влияние на агрегативную устойчивость полученных золь. Было установлено, что золи, полученные при температуре термообработки 90°C и времени термообработки до 4 часов, представляют собой темно-коричневые жидкости, опалесцирующие в тонком слое, с величиной pH 6,8-7,5, и концентрацией не превышающей 0,2 мас. % в пересчете на $[\text{Co}_3\text{O}_4]$.

При этом поведение систем, полученных при различном времени термообработки при температуре 90°C аналогично поведению систем, полученных

при температуре кипения. В частности, на рисунке 3.44 представлены данные об изменении концентрации золь в ходе термообработки при 90°C.

Как видно из рисунка 3.44, время термообработки при 90°C, при котором формируется золь с максимальной концентрацией, составляет 2-3,5 часа. Эта область совпадает с областью максимальных значений оптической плотности синтезированных дисперсий (см. рисунок. 3.45).

Было установлено, что золи, синтезированные при температуре термообработки 90°C, сохраняют свою агрегативную и седиментационную устойчивость более длительное время, чем золи, синтезированные при температуре кипения. Для оценки вклада электростатической составляющей в обеспечение агрегативной устойчивости были определены значения электрокинетического потенциала и порога быстрой коагуляции для систем, полученных при различном времени термообработки при 90°C (рН свежеприготовленных золь лежал в интервале 6,5-6,8).

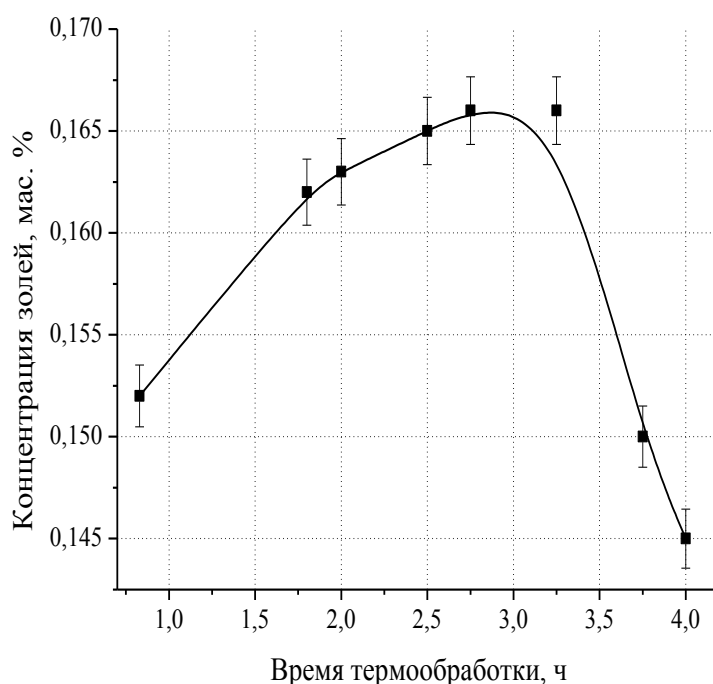


Рисунок 3.44 – Зависимость концентрации золь от времени термообработки при температуре 90°C.

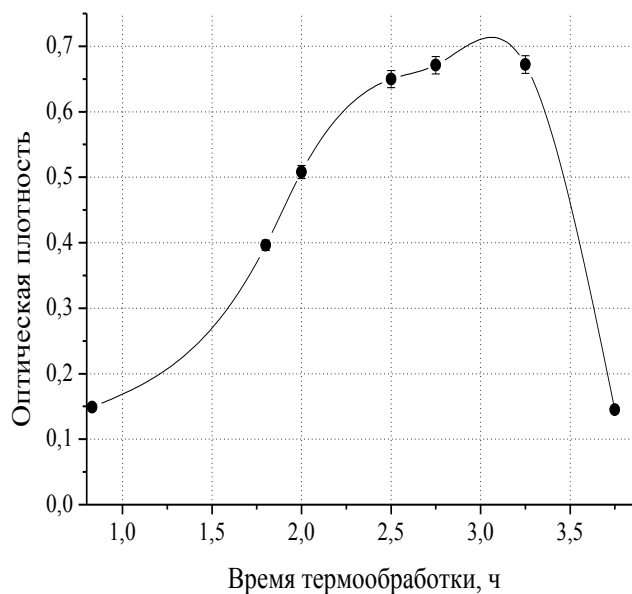


Рисунок 3.45 – Зависимость оптической золь от времени термообработки при температуре 90°C.

Было установлено, что при данном рН частицы всех исследуемых золь заряжены положительно и их электрокинетический потенциал составляет 45 ± 3 мВ. Следует отметить, что для золь с временем термообработки менее 1,5 часа корректно определить электрокинетический потенциал не удалось. Зависимость порогов быстрой коагуляции от времени термообработки представлена на рисунке 3.46. Согласно полученным данным, в интервале времени термообработки от 2,5 до 4,0 часов величина порога быстрой коагуляции практически не изменяется и составляет 23,8 ммоль/л.

На основании полученных результатов можно предположить, что снижение температуры термообработки с 100 до 90°C слабо влияет на время перехода Со(II) в Со(III), но существенно замедляет процессы, приводящие к потере агрегативной устойчивости. Рентгенофазовый анализ ксерогелей, полученных сушкой золь при комнатной температуре, показал, что химический состав представлен Co_3O_4 .

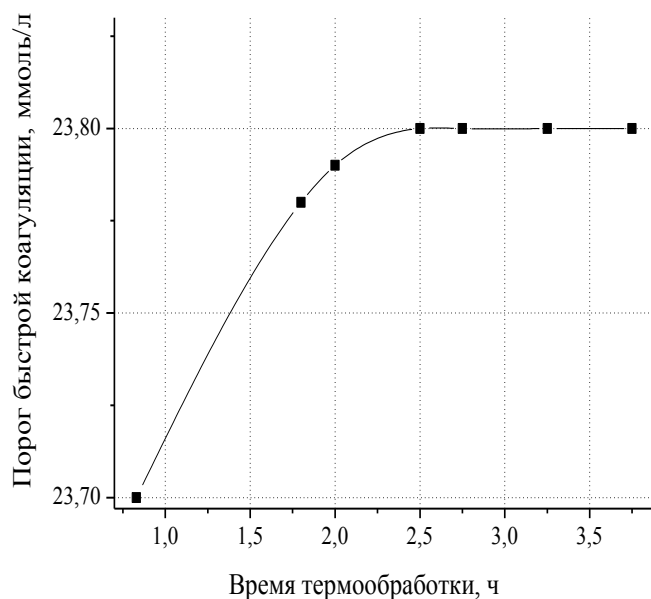


Рисунок 3.46 – Зависимость величины порога быстрой коагуляции золей от времени термообработки при температуре 90°C.

На следующем этапе работы были получены дисперсии при температуре термообработки 80°C. Было установлено, что дисперсии, полученные при времени термообработки от 1 до 4 часов, представляют собой мутные жидкости темно-коричневого цвета. После пропускания этих систем через фильтровальную бумагу наблюдается снижение интенсивности окраски системы (с темно-коричневой до коричневой). Это, очевидно, связано с более низким содержанием дисперсной фазы, по сравнению с золями, полученными при более высоких температурах термообработки (см. рисунок 3.47 – для золей, синтезированных при 80°C, рисунок 3.32 и 3.44 – для золей, синтезированных при 100 и 90°C, соответственно). Следует отметить, что для систем, полученных при температуре термообработки 80°C, характерен иной вид зависимости оптической плотности от времени термообработки (см. рисунок 3.48). Для золей, полученных при температуре 90 и 100°C, на подобных зависимостях наблюдается максимум, связанный с изменением концентрации дисперсной фазы при увеличении времени термообработки. Для систем, полученных при температуре термообработки 80°C, в начале синтеза наблюдается снижение оптической плотности, затем, в интервале от 2,0 до 2,5 часов термообработки,

оптическая плотность практически не меняется, после чего наблюдается ее резкий рост.

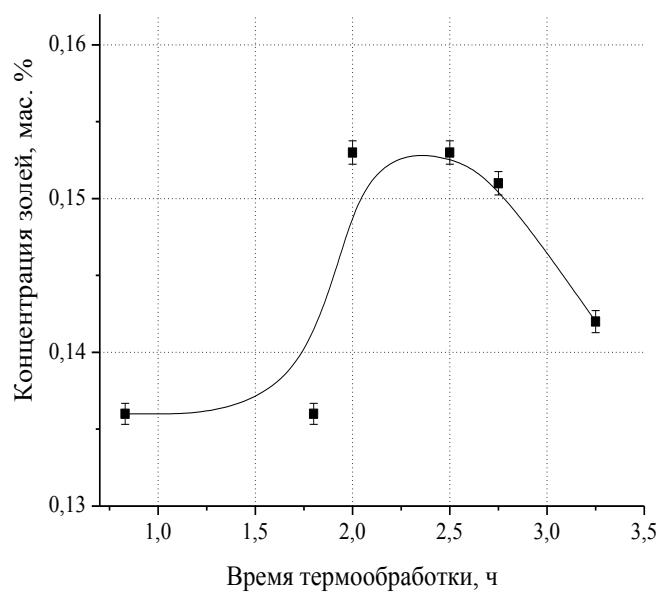


Рисунок 3.47 – Зависимость концентрации золей от времени термообработки при температуре 80°C.

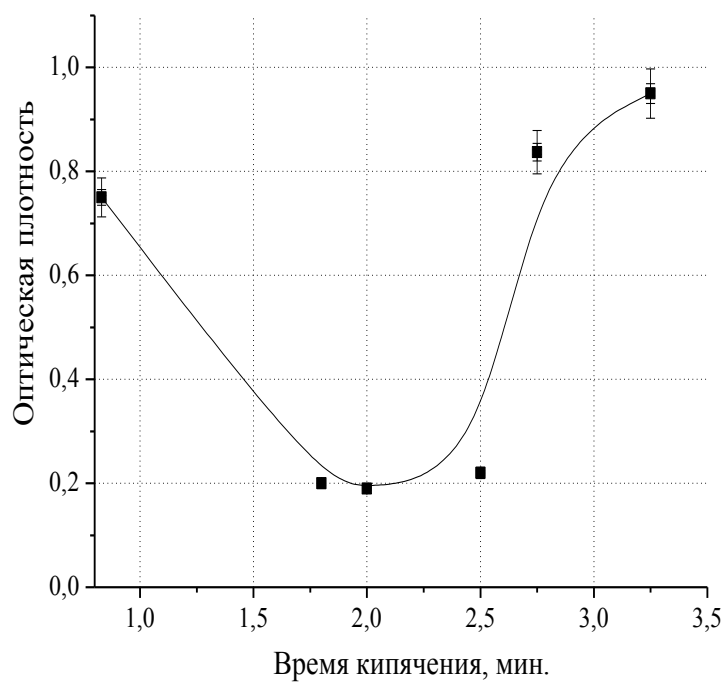


Рисунок 3.48 – Зависимость оптической плотности золей от времени термообработки при температуре 80°C.

Сопоставляя полученные данные с данными о концентрации дисперсной фазы можно предположить, что в первые 1,5 часа после начала синтеза проходят процессы перехода Co(II) в Co(III) , что приводит к снижению размеров частиц (снижению оптической плотности) и увеличению концентрации дисперсной фазы золя. После 2,5 часов термообработки в системе наблюдается агрегация частиц, что приводит к резкому увеличению оптической плотности. При этом образующиеся агрегаты либо седиментационно неустойчивы, либо задерживаются фильтровальной бумагой, что отражается в снижении концентрации дисперсной фазы.

Корректно оценить влияние времени термообработки на основные коллоидно-химические свойства синтезированных дисперсий не удалось. Для зольей характерна крайне низкая агрегативная и седиментационная устойчивость, за исключением систем, синтезированных при времени термообработки 2,0-2,5 часов, в которых образование осадка и/или полное расслоение системы наблюдается через несколько суток.

Дальнейшее снижение температуры термообработки до 70°C приводит к тому, что синтезированные дисперсии представляют собой мутные светло-коричневые системы, теряющие свою седиментационную устойчивость в течение нескольких часов после охлаждения. Фильтрация систем приводит к полному отделению дисперсной фазы от дисперсионной среды. С учетом крайне низкой агрегативной устойчивости дисперсий, синтезированных при температурах 80 и 70°C , а также дальнейшего изменения их состава во времени, их более подробное изучение не проводилось.

Таким образом, на основании комплекса полученных данных можно сделать следующие выводы:

– снижение температуры термообработки со 100 до 90°C практически не влияет на переход Co(II) в Co(III) , но приводит к замедлению процессов агрегации и/или кристаллизации Co_3O_4 ; полученные системы агрегативно устойчивы, их свойства хорошо воспроизводятся;

– снижение температуры термообработки до 80°C оказывает влияние как на процессы перехода Co(II) в Co(III) и CoOОН в Co_3O_4 , так и на дальнейшую агрегацию частиц; седиментационно устойчивые системы можно получить только в узком

интервале времени термообработки, свойства полученных систем плохо воспроизводятся;

– снижение температуры термообработки до 70°C не позволяет за 5 часов осуществить полный переход Co(II) в Co_3O_4 , и получить высокодисперсную систему.

Представляло интерес оценить агрегативную устойчивость золей, синтезированных при температуре термообработки 90°C (время термообработки 3 часа) и сопоставить полученные результаты с данными для золей, синтезированных по ранее описанным методикам.

Была оценена стабильность свойств полученных систем при их длительной выдержке. Для этого золи хранили в течение трех месяцев при температуре 25-27°C без попадания прямых солнечных лучей. В системах, полученных при температуре термообработки 90°C, видимых изменений не наблюдалось. Однако при фильтровании на фильтровальной бумаге задерживалось достаточно большое количество частиц, в отличие от свежеприготовленных золей. В Таблице 3.2 приведены значения концентрации отфильтрованных свежеприготовленных золей и образцов после трехмесячной выдержки (температура термообработки 90°C).

Таблица 3.2.

Концентрация отфильтрованных свежеприготовленных золей и образцов после трехмесячной выдержки (температура термообработки 90 °C)

Время термообработки, ч	Концентрация свежеприготовленного золя, мас. %	Концентрация золя после трехмесячной выдержки, мас. %	Остаточное содержание, %
1	0,152	0,021	13,8
2	0,163	0,039	24,4
2,5	0,165	0,036	24,0
3	0,166	0,040	24,5

Как видно из Таблицы 3.2, при температуре 90°C и времени термообработки 3 часа удается синтезировать золь с наибольшей концентрацией дисперсной фазы и агрегативной устойчивостью. В дальнейшем золи, полученные при этом времени и температуре термообработки для удобства будут обозначаться как золи «Co4».

Для сравнения в Таблице 3.3 приведены некоторые коллоидно-химические свойства зелей кислородсодержащих соединений кобальта, полученным по разработанным методикам синтеза.

Таблица 3.3

Некоторые коллоидно-химические свойства зелей кислородсодержащих соединений кобальта

Свойство	«Со1»	«Со2»	«Со3»	«Со4»
Форма частиц дисперсной фазы золя	сфера	сфера	куб	куб
Концентрация золя, мас. % по оксиду металла	0,18	0,20	0,23	0,16
Концентрация частиц дисперсной фазы по оксиду металла, мас. %.	0,080	0,020	0,015	0,010
Ионная сила дисперсионной среды*, моль/м ³	28,9	7,2	3,7	3,3
Концентрация ионов Co ²⁺ в дисперсионной среде*, моль/м ³	9,6	2,4	1,3	1,1
Средний размер частиц дисперсной фазы*, нм (метод просвечивающей электронной микроскопии)	15	10	20	20
Средний гидродинамический радиус дисперсной фазы, нм (метод ФКС)	80-100	80-100	80-100	80-100
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
Фазовый состав дисперсной фазы	Co ₃ O ₄ , CoOOH			
Время с момента синтеза до образования осадка	1 неделя	1-2 недели	1-2 месяца	5-6 месяцев

3.2. Расчет потенциальной энергии парного взаимодействия частиц золей

Синтезированные системы будут использованы в качестве прекурсоров для получения нанесенных слоев на поверхности керамического носителя. Необходимым условием для успешного применения данных систем является их агрегативная устойчивость. Она позволит транспортировать и хранить золи в течение длительного времени, получать нанесенные слои кислородсодержащих соединений кобальта на поверхности носителей без потери стабильности системы, вводить в исходные системы допирующие добавки в виде водорастворимых солей. Представляло интерес оценить агрегативную устойчивость золей, синтезированных по различным методикам синтеза: с использованием в качестве окисляющего агента пероксида водорода (см. раздел 3.1.3-3.1.4) и кислорода воздуха при температуре термообработки 100 и 90°C (см. раздел 3.1.5).

Агрегативная устойчивость золей обеспечивается несколькими факторами [127]. Как было рассмотрено ранее, выбор уравнения для расчёта молекулярной составляющей в первую очередь зависит от формы частиц [124]. Частицы золей, синтезированные с использованием в качестве окисляющего агента пероксид водорода, имеют сферическую форму, а частицы золей, синтезированные при термообработке в присутствии кислорода воздуха, имеют кубическую форму (см. раздел 4.1-3). Взаимодействие кубических частиц рассматривали как взаимодействие эквивалентных сфер (при расчете объем частицы принимали равным объему сферы). Молекулярную составляющую при взаимодействии двух частиц сферической формы рассчитывали по уравнению (1.2), предложенному Гамакером [124, 129].

Расчёт электростатической составляющей для случая малых потенциалов и малых расстояний для взаимодействия сферических частиц проводили по уравнению Хогга (1.7) [124, 129, 135].

Для расчета потенциальной энергии парного взаимодействия частиц в золях необходимо определить значение сложной константы Гамакера. Величина сложной константы Гамакера определяет, насколько сильно частицы притягиваются друг к другу. В литературных данных отсутствуют данные о значения сложной константы

Гамакера для кислородсодержащих соединений кобальта. Ее значение можно рассчитать на основе экспериментальных данных коллоидно-химических свойств золей. При расчёте сложной константы Гамакера исходили из того, что, согласно теории ДЛФО, при концентрации электролита, равной порогу быстрой коагуляции, потенциальная кривая дисперсной системы находится в области отрицательных значений, только ее максимум, отвечающий нулевому потенциальному барьеру, лежит на оси абсцисс. Точке касания потенциальной кривой оси абсцисс соответствуют два условия: равенства нулю суммарной энергии взаимодействия частиц и ее производной по расстоянию между частицами (см. подробно раздел 1.4).

Величину сложной константы Гамакера для исследуемых золей определяли графически, принимая ионную силу дисперсионной среды равной сумме ионной силы свежеприготовленного золя и величины порога быстрой коагуляции в присутствии индифферентного электролита типа 1-1 (NaNO_3). Пример определения значения сложной константы Гамакера для сферических частиц золя, синтезированного по «Методике 1», приведен на рисунке 3.49. Для остальных систем расчет сложной константы Гамакера проводили аналогично. Данные, использованные для расчета, приведены в Таблице 3.4.

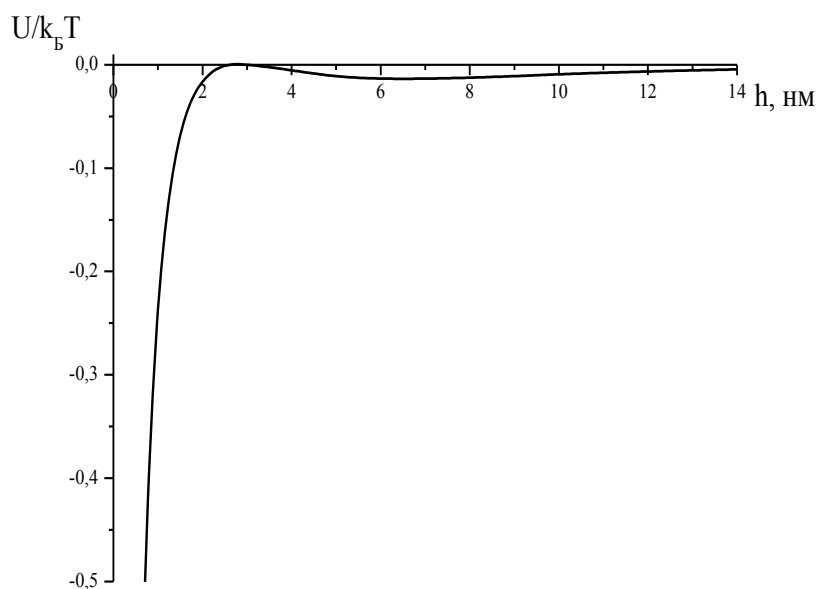


Рисунок 3.49 - Потенциальная кривая парного взаимодействия частиц золя, синтезированного по «Методике 1», для определения сложной константы Гамакера.

Таблица 3.4

Параметры для определения сложной константы Гамакера для золей
кислородсодержащих соединений кобальта

Золь	Методика/ окисляющий агент	Размер частиц		$\xi_{\text{дисп.}}$ фазы, мВ	рН среды	$C_{\text{дисп.}}$ среды, МОЛЬ/М ³	$I_{\text{дисп.}}$ среды, МОЛЬ/М ³	C_b , ММОЛЬ/Л
		a^* , НМ	$r_{\text{эф}}$, НМ					
«Со1»	1/ H ₂ O ₂	15	15	7	7,5	9	28,9	6
«Со2»	2/ H ₂ O ₂	10	10	7	7,5	2,4	7,2	17
«Со3»	3/ O ₂ 100 °С	20	13	25	7,5	1,3	3,7	15
«Со4»	3/ O ₂ 90 °С	20	13	45	7,5	1,1	3,3	24

*- определяющий размер частиц

Определенные при данных граничных условиях значения сложной константы Гамакера для исследуемых систем приведены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5

Значения сложной константы Гамакера, рассчитанные на основании
экспериментальных данных о коллоидно-химических свойствах золей

Золь	Методика/ окисляющий агент	A_{131} , Дж
«Со1»	1/ H ₂ O ₂	$3 \cdot 10^{-21}$
«Со2»	2/ H ₂ O ₂	$5 \cdot 10^{-21}$
«Со3»	3/ O ₂ 100 °С	$58 \cdot 10^{-21}$
«Со4»	3/ O ₂ 90 °С	$159 \cdot 10^{-21}$

С использованием рассчитанных значений сложных констант Гамакера были построены зависимости потенциальной энергии парного взаимодействия частиц от расстояния между ними для исследуемых систем. На рисунке 3.50 представлены потенциальные кривые взаимодействия частиц для золей «Со1» и «Со2», синтезированных с использованием пероксида водорода в качестве окисляющего агента. Для золей «Со1» характерно практически полное отсутствие потенциального

барьера ($0,03 kT$). В данной системе вероятно протекает коагуляция частиц из-за высокой ионной силы дисперсионной среды, что косвенно подтверждается малым «временем жизни» зольей (см. раздел 3.1.3).

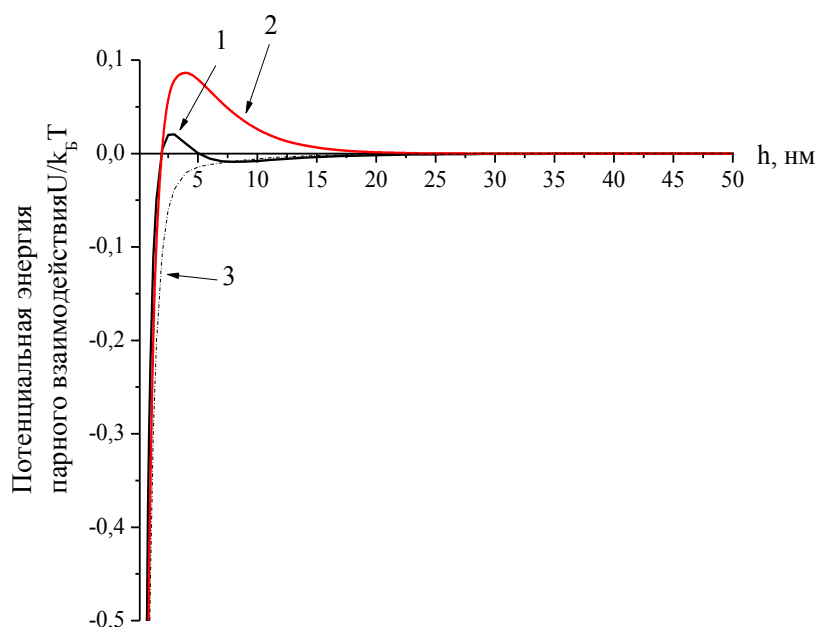


Рисунок 3.50 - Потенциальные кривые парного взаимодействия частиц зольей «Со1» (кривая 1) и «Со2» (кривая 2), золь «Со2» со значением ионной силы 29 моль/м³ (кривая 3).

Для зольей «Со2», синтезированных по методике, включающей в себя стадию промывки осадка и удаления избыточного количества электролита, величина энергетического барьера также очень мала ($\approx 0,09 kT$). При этом потенциальная кривая взаимодействия частиц лежит в положительной области. Таким образом можно сделать вывод, что стадия удаления избыточного содержания электролита в дисперсионной среде позволяет увеличить агрегативную устойчивость зольей, но даже введение этой стадии синтеза не позволяет получать агрегативно устойчивые системы.

Это подтверждается зависимостью потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними, построенной с использованием значения ионной силы зольей полученных методом конденсации (29 моль/м³). Как видно из рисунка 3.50 на кривой 3 не наблюдается наличие потенциального барьера, следовательно в системах «Со2» введение стадии удаления избыточного электролита позволяет увеличить агрегативную устойчивость систем.

Полученные расчетные данные хорошо согласуются с результатами экспериментов: золи «Со1» сохраняют свою агрегативную устойчивость меньше недели, тогда как золи «Со2» в течение 1-2 недель.

На рисунке 3.51 представлены потенциальные кривые парного взаимодействия частиц для золь «Со3» и «Со4» при температуре термообработки 100 и 90°C. Как видно из представленных данных, эти системы обладают гораздо большей агрегативной устойчивостью, чем описанные выше. Для золь, синтезированных при температуре 100°C, величина барьера составляет $\approx 1,5 kT$, а при температуре 90°C $\approx 8 kT$ (см. рисунок 4.44). Согласно литературным данным, энергетический барьер, обеспечивающий агрегативную устойчивость частиц дисперсных систем, должен быть не менее 10-15 kT [167, 168].

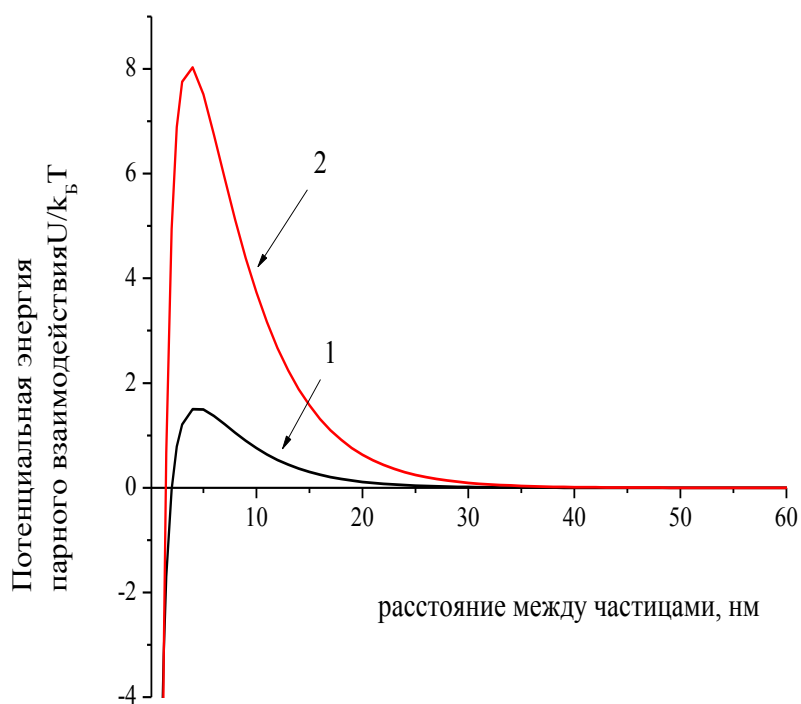


Рисунок 3.51 - Потенциальные кривые парного взаимодействия частиц золь «Со3» при 100°C (кривая 1) и «Со4» при 90°C (кривая 2).

Следовательно, в данных системах возможна медленная коагуляция, в то же время вторичный минимум для сферических частиц отсутствует, что говорит об отсутствии обратимой коагуляции частиц золь через прослойку среды. Для золь, полученных с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя при температуре 90°C («Со4»), характерна более высокая агрегативная устойчивость.

Вероятно это связано с тем, что окисление кислородсодержащих соединений кобальта проходит в более мягких условиях, позволяющих получить частицы с более развитым двойным электрическим слоем и меньшей степенью кристалличности.

На основании проведенных расчетах энергии парного взаимодействия частиц можно сделать вывод, что на агрегативную устойчивость зольей кислородсодержащих соединений кобальта влияет природа окисляющего агента, температура проведения синтеза и содержание электролита в дисперсионной среде. Наибольшей агрегативной устойчивостью обладают золи «Co4», полученные при температуре 90°C и времени термообработки 3 часа с использованием кислорода воздуха в качестве окисляющего агента.

4. Получение ксерогелей из зольей кислородсодержащих соединений кобальта и определение их характеристик в зависимости от условий синтеза и режима термообработки

Золи кислородсодержащих соединений кобальта планировалось использовать для получения нанесенных катализаторов на поверхности макропористого керамического носителя. Одной из стадий синтеза конечного продукта является стадия термообработки. Для выбора режима термообработки были определены некоторые характеристики порошков, полученных сушкой водных дисперсий наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта, и их дальнейшей термообработкой при различных температурах.

Как было показано ранее, частицы ксерогелей систем «Co1», «Co2» представлены оксидом кобальта Co_3O_4 с примесью оксогидроксида CoOОН , частицы ксерогелей «Co3» и «Co4» представлены оксидом кобальта Co_3O_4 (см. раздел 3.1.3-3.1.5). Как показали проведенные эксперименты, при термообработке в интервале температур от 400 до 900°C химический состав ксерогелей претерпевал одинаковые изменения для всех исследуемых систем. На рисунке 4.1 в качестве примера представлены рентгенограммы ксерогелей, полученных сушкой зольей «Co2» и прокаленных при различной температуре (см. Приложение).

Анализ полученных данных показал, что после термообработки при температурах от 400 до 900°C частицы представлены оксидом кобальта Co_3O_4 [164]. При увеличении температуры прокаливания порошков на рентгенограммах (см. рисунок 4.1) наблюдается сужение основных рефлексов, что, вероятно, связано с увеличением размера частиц исследуемого образца.

На рисунке 4.2 приведена дериватограмма ксерогеля, полученного сушкой золя «Co2» (синтез золя проводили с использованием пероксида водорода в качестве окисляющего агента). Дериватограмма ксерогеля (в работе не приводится), полученная сушкой золя «Co1», аналогична дериватограмме на рисунке 4.2.

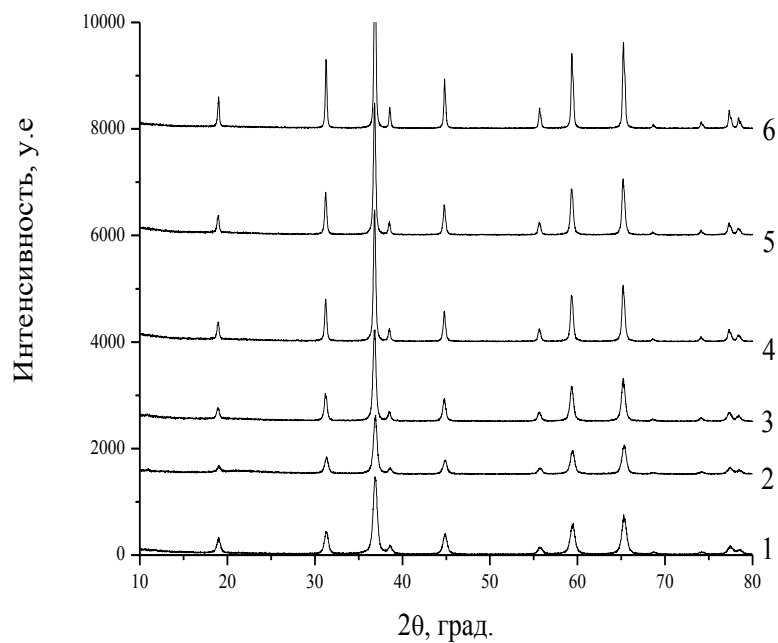


Рисунок 4.1 - Рентгенограммы ксерогелей, полученных сушкой золя «Со2» и термообработкой при различных температурах. Температура прокаливания (°C): 1) 400; 2) 500; 3) 600; 4) 700; 5) 800; 6) 900.

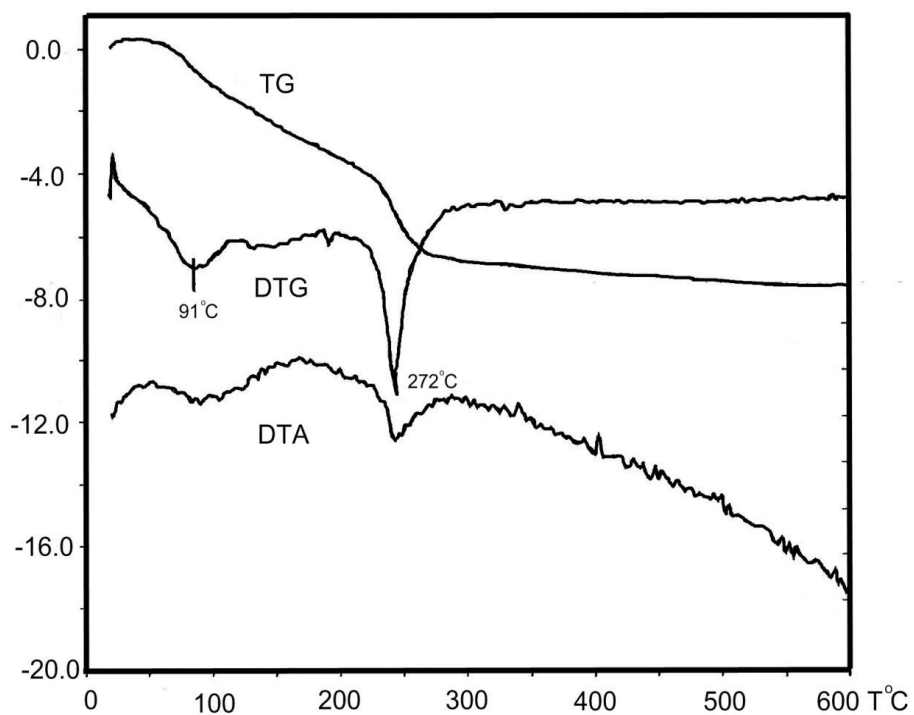


Рисунок 4.2 - Дериватограмма ксерогеля, полученного сушкой золя «Со2».

Как видно из представленных данных, при нагреве наблюдается двухступенчатая потеря массы. При температуре 91°C наблюдается эндотермический эффект, который обусловлен удалением капиллярной и слабосвязанной воды. Согласно литературным данным [24, 74, 80], второй эндотермический эффект, наблюдаемый при 272°C, является результатом удаления молекул воды из структуры соединения CoOОН при его дегидратации до Co_3O_4 , а также может быть отнесен к дегидратации и разложению остаточного содержания нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Как показало комплексное исследование Корзанова с соавторами [169, 170], термическое разложение нитрата кобальта обладает сложным характером из-за трудности разделения этих процессов. Все изменения завершаются при температурах 350-400°C, поэтому при получении нанесенных катализаторов с использованием золей, синтезированных с использованием пероксида водорода в качестве окисляющего агента, необходима температура термообработки не менее 400°C.

На рисунке 4.3 представлена дериватограмма ксерогеля, полученного сушкой золя «Co3» с использованием кислорода воздуха в качестве окисляющего агента при температуре 100°C. Дериватограмма ксерогеля (в работе не приводится), полученная сушкой золя «Co4» с использованием кислорода воздуха в качестве окисляющего агента при температуре 90°C, аналогична дериватограмме на рисунке 4.3.

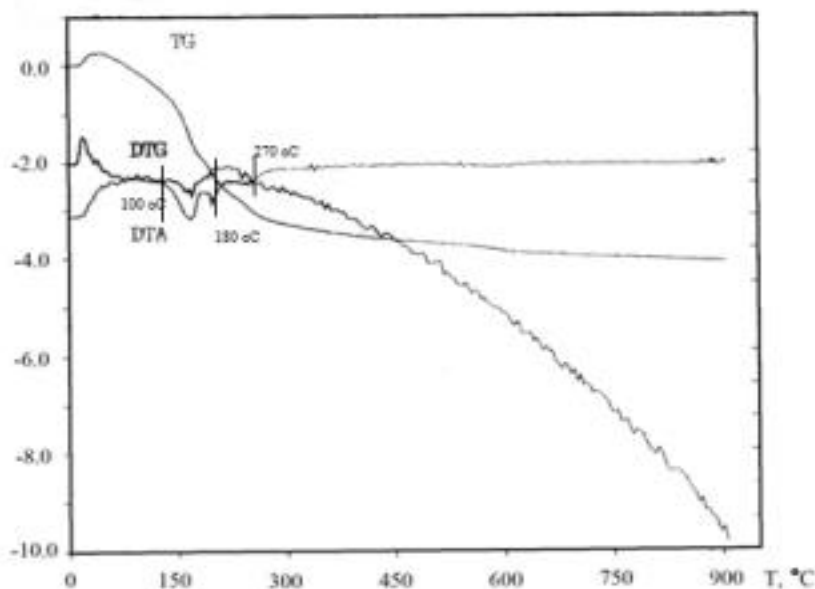


Рисунок 4.3 - Дериватограмма ксерогеля, полученного сушкой золя «Co3».

Как видно из представленных данных, наблюдается трехступенчатая потеря массы. При температуре 100°C наблюдается эндотермический эффект, который обусловлен удалением капиллярной и слабосвязанной воды. Второй эндотермический эффект, наблюдаемый при 180°C, и третий при 270°C, объясняются структурным превращением CoOON в Co_3O_4 и разложением нитрата кобальта [24, 74, 84, 169, 170]. Все изменения завершаются при температурах 350-400°C, поэтому при получении нанесенных катализаторов с использованием золь, синтезированных с использованием пероксида водорода в качестве окисляющего агента, необходима температура термообработки не менее 400°C.

5. Получение нанесенных катализаторов

Большое внимание исследователей уделяется получению нанесенных катализаторов, так как проведение многих каталитических реакций в промышленности более эффективно с их использованием [16, 44, 46, 47, 55, 171]. В настоящее время ведутся работы по получению высокодисперсных порошков Co_3O_4 [19, 22, 27], в том числе, для их дальнейшего использования в качестве катализаторов и электродных материалов. Однако в литературе практически не встречается упоминаний о получении нанесенных слоев, состоящих из высокодисперсных частиц Co_3O_4 на поверхности макропористых носителей.

Формирование слоев из водных дисперсий наночастиц (золей) успешно применяется в случае нанесения на протяженные носители (обычно геометрически правильной формы), непрерывные в одном или двух направлениях [172-174]. Еще одним методом получения нанесенных слоев с использованием наночастиц является аналог метода пропитки, который предпочтителен в случае мезопористых носителей [175, 176]. В литературе упоминаются катализаторы на основе Co_3O_4 , нанесенные на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 [47, 171, 177]. Широкое применение в промышленности макропористые носители (керамические мембраны, высокопористые ячеистые керамические материалы (ВПЯКМ) [178, 179]), для которых характерны невысокие величины удельной поверхности и небольшой объем мезопор. Для таких носителей метод пропитки растворами солей малоэффективен, а его аналог – метод пропитки золями позволит получить нанесенные слои при наличии гетероадагуляции частиц золей с поверхностью.

На первом этапе работы необходимо было определить основные характеристики носителя для выбора условий проведения процесса нанесения. В качестве носителя использовали измельченную керамическую микрофильтрационную мембрану на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные мембраны были предоставлены кафедрой керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева.

По данным SEM, частицы, из которых состоит носитель, имеют неправильную форму, однако значения длины, ширины и толщины данных частиц соизмеримы (см. рисунок 5.1). На основании статистической обработки 500 частиц были рассчитаны

гистограммы распределения частиц по длине (см. рисунок 5.2), наивероятнейшая длина составила 15 мкм.

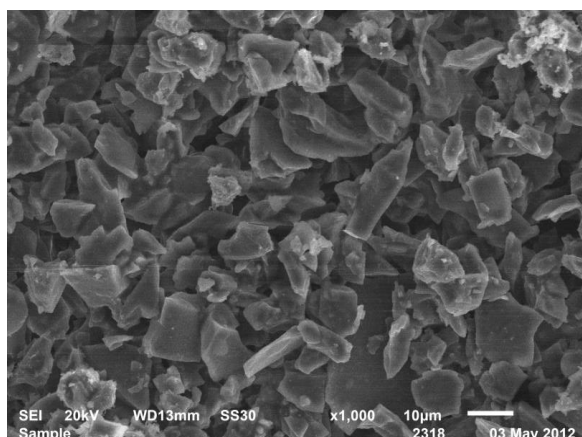


Рисунок 5.1 – Микрофотография поверхности носителя, полученная методом SEM.

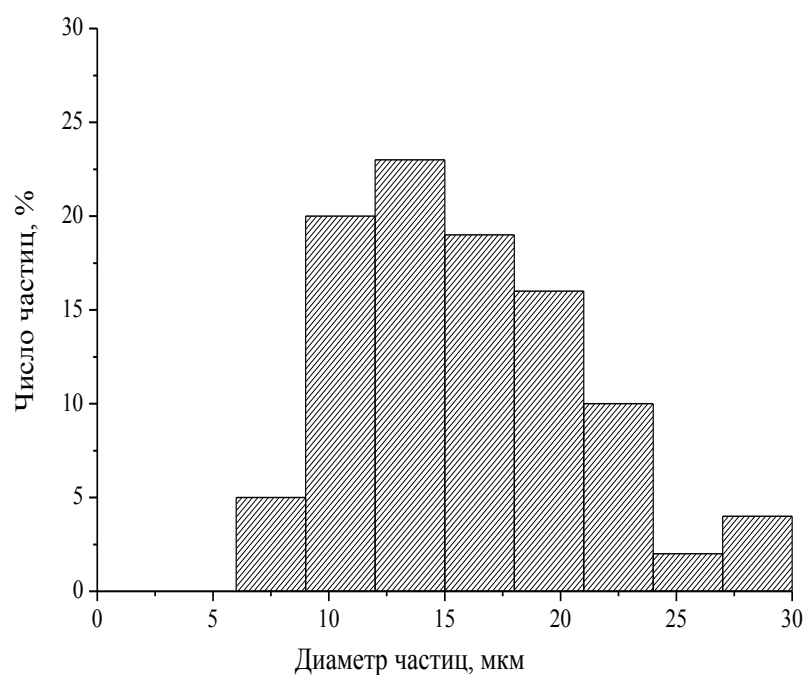


Рисунок 5.2 - Распределение частиц, из которых состоит носитель, по длине.

Значение ζ -потенциала поверхности носителя в дисперсионной среде золя определяли методом макроэлектрофореза. Для этого носитель измельчали и выдерживали в дисперсионной среде золь в течение 24 часов, затем отделяли высокодисперсную седиментационно устойчивую фракцию, после чего методом

макроэлектрофореза определяли электрофоретическую подвижность частиц и рассчитывали ζ -потенциал по уравнению Гельмгольца-Смолуховского. Проведённые эксперименты показали, что в дисперсионной среде золь (pH=7,0-7,5), полученных по различным методикам, поверхность носителя заряжена положительно, ζ -потенциал отличается незначительно и составляет около 10-12 мВ. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым при наличии электролитов концентрацией до 15 мМ ζ -потенциал α -Al₂O₃, а также частиц, содержащих α -Al₂O₃ с примесями соединений кремния (SiO₂, Al₂SiO₅), может находиться в районе 10 мВ [180, 181].

Удельная поверхность носителя, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, составила 0,28 м²/г (фракция 0,5-2,5 мм).

Представляло интерес теоретически оценить возможность гетероадагуляции частиц дисперсной фазы золь с поверхностью носителя на основе α -Al₂O₃. Оценку возможности протекания гетероадагуляции проводили с использованием классической теории ДЛФО.

Расчет сложной константы Гамакера A_{132} взаимодействия частиц золь с поверхностью носителя через прослойку дисперсионной среды проводили по уравнению (1.6) (см. раздел 1.4). Для α -Al₂O₃ значение константы Гамакера брали равным $14,8 \cdot 10^{-20}$ Дж, для дисперсионной среды (воды) – $14,8 \cdot 10^{-20}$ Дж [134]. Рассчитанные на основании этих данных по уравнению (1.6) сложные константы Гамакера для взаимодействия частиц с носителем приведены в Таблице 5.1.

Таблица 5.1

Расчетные значения сложной константы Гамакера взаимодействия частиц золь с носителем

Золь	Методика/ окисляющий агент	A_{131} , Дж	A_{132} , Дж
«Со1»	1/ H ₂ O ₂	$3 \cdot 10^{-21}$	$1,1 \cdot 10^{-20}$
«Со2»	2/ H ₂ O ₂	$5 \cdot 10^{-21}$	$1,5 \cdot 10^{-20}$
«Со3»	3/ O ₂ 100°C	$58 \cdot 10^{-21}$	$4,8 \cdot 10^{-20}$
«Со4»	3/ O ₂ 90°C	$159 \cdot 10^{-21}$	$7,9 \cdot 10^{-20}$

Для определения размеров структурных частиц носителей, при которых их можно считать полубесконечной пластиной при взаимодействии с частицами золь, были рассчитаны кривые изменения потенциальной энергии парного взаимодействия частицы и пластины по уравнениям (1.3) и (1.8).

Также по уравнениям (1.2) и (1.7) были рассчитаны кривые изменения потенциальной энергии парного взаимодействия для двух сферических частиц. При этом радиус второй частицы варьировался от значения радиуса частиц золя до нескольких микрометров.

Основные параметры, использованные для расчета, приведены в Таблице 5.2. Радиус, при котором частицы носителя можно считать полубесконечными пластинами, выбирали равным значению, при котором потенциальная кривая взаимодействия частица-частица совпадала с кривой частица-пластина. Кривые изменения потенциальной энергии взаимодействия частица-частица и частица-пластина, для всех четырех исследуемых систем, приведены на рисунках 5.3-5.6.

Таблица 5.2

Основные параметры для определения радиуса частиц носителя, при котором носитель можно считать полубесконечной пластиной

Золь	Методика/ окисляющий агент	a_1 , нм	a_2 , нм	ζ_1 , мВ	ζ_2 , мВ	A_{132} , Дж
«Со1»	1/ H ₂ O ₂	15	15-10000	+7	+10	$1,1 \cdot 10^{-20}$
«Со2»	2/ H ₂ O ₂	10	10-10000	+7	+10	$1,5 \cdot 10^{-20}$
«Со3»	3/ O ₂ 100°C	13	13-10000	+25	+10	$4,8 \cdot 10^{-20}$
«Со4»	3/ O ₂ 90°C	13	13-10000	+45	+10	$7,9 \cdot 10^{-20}$

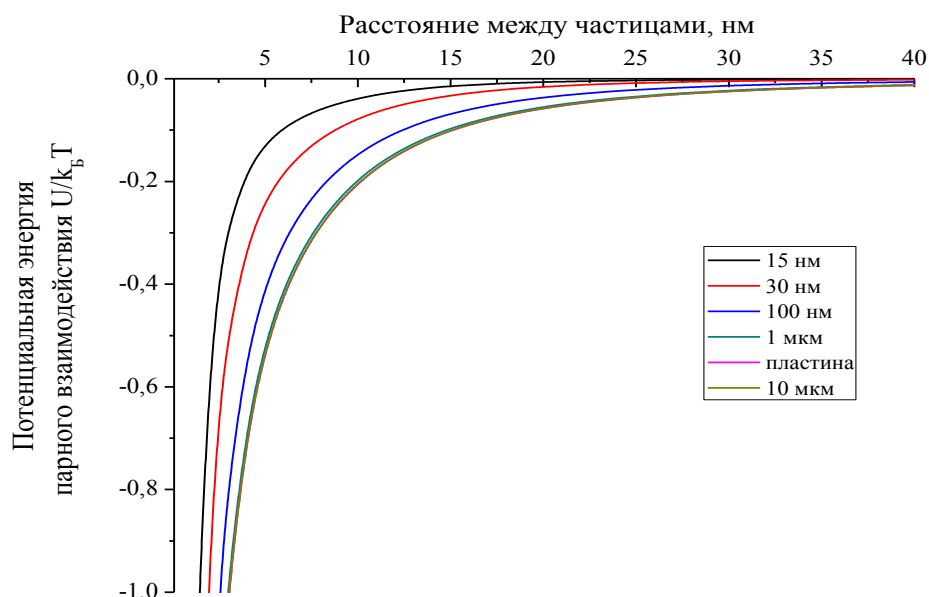


Рисунок 5.3 - Кривые изменения потенциальной энергии взаимодействия для определения радиуса частицы носителя, при котором носитель можно считать полубесконечной пластиной при взаимодействии со сферической частицей золя «Co1».

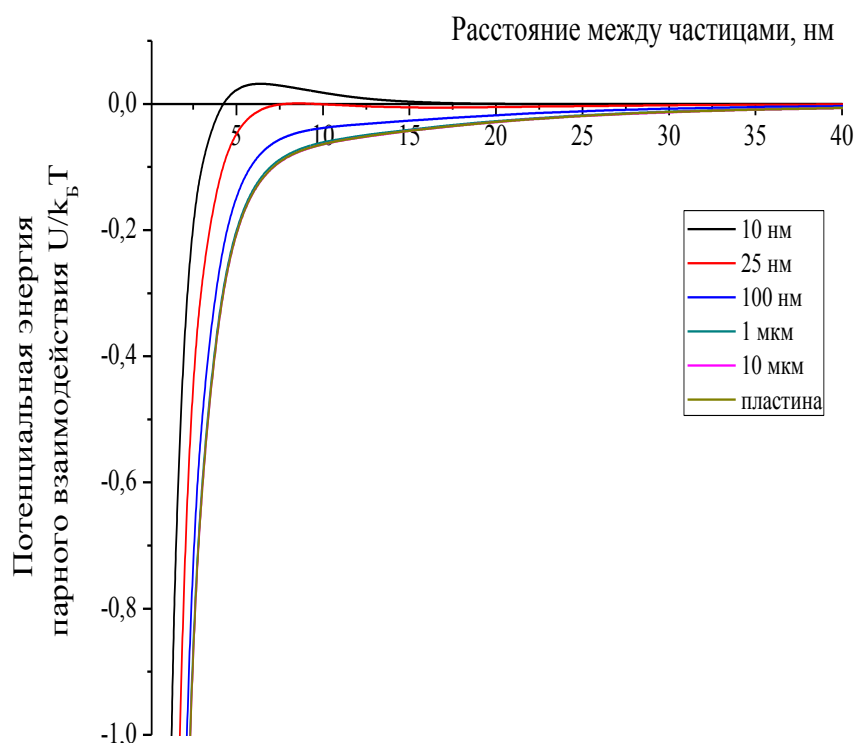


Рисунок 5.4 - Кривые изменения потенциальной энергии взаимодействия для определения радиуса частицы носителя, при котором носитель можно считать полубесконечной пластиной при взаимодействии со сферической частицей золя «Co2».

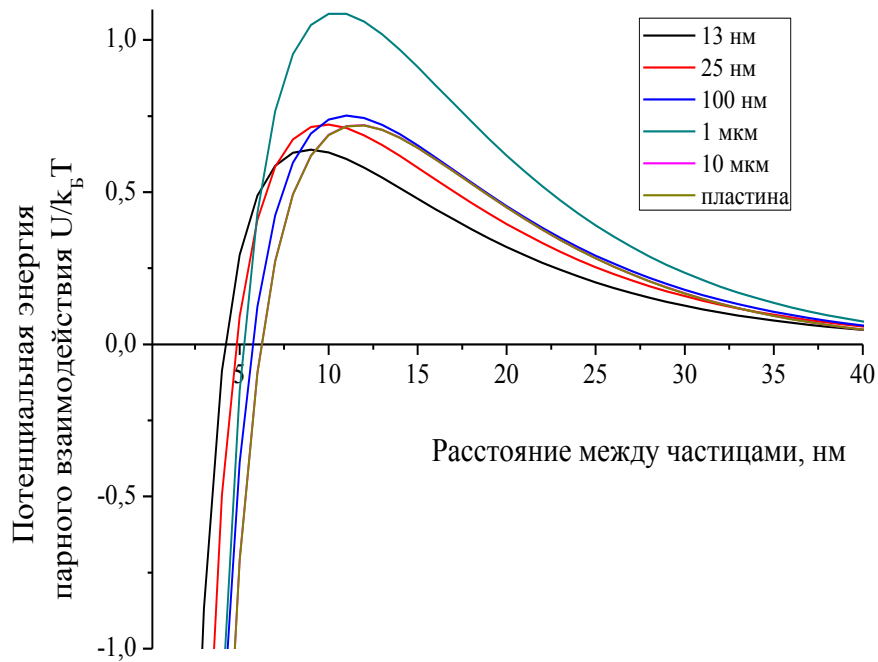


Рисунок 5.5 - Кривые изменения потенциальной энергии взаимодействия для определения радиуса частицы носителя, при котором носитель можно считать полубесконечной пластиной при взаимодействии с частицей золя «Со3», синтезированного при 100°C.

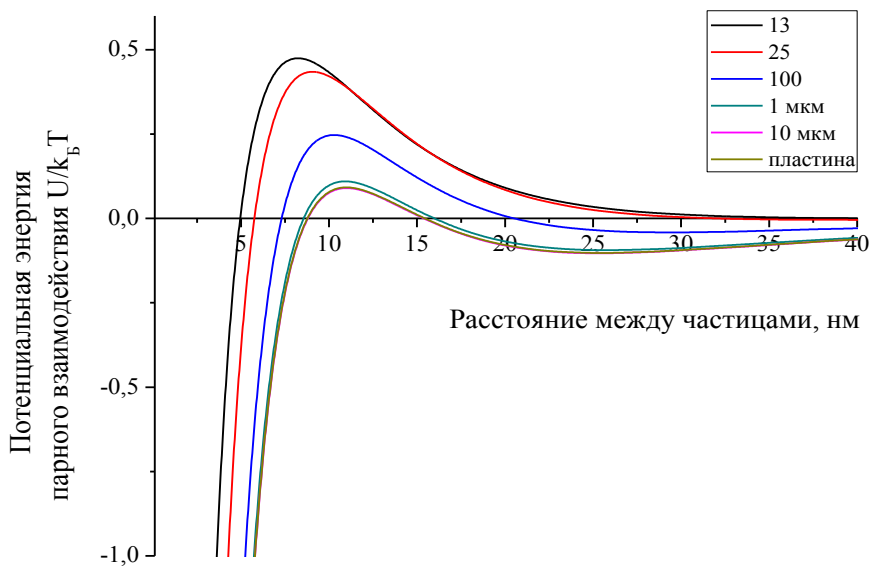


Рисунок 5.6 - Кривые изменения потенциальной энергии взаимодействия для определения радиуса частицы носителя, при котором носитель можно считать полубесконечной пластиной при взаимодействии с частицей золя «Со4», синтезированного при 90°C.

Анализ данных, приведенных на рисунках 5.3-5.6, показал, что для всех золей потенциальные кривые взаимодействия частиц дисперсной фазы золей с частицей носителя и с полубесконечной пластиной совпадают, если радиус частиц, из которых состоит носитель, превышает 1 мкм. В дальнейшем, потенциальную энергию взаимодействия частиц золей с поверхностью носителя рассчитывали по уравнениям (1.3) и (1.8). Свойства частиц золей и носителя, необходимые для расчета, представлены в Таблице 5.3.

Таблица 5.3

Данные для расчета потенциальных кривых парного взаимодействия частиц золей с поверхностью носителя

Золь	Методика/ окисляющий агент	a_1 , нм	a_2 , мкм	ζ_1 , мВ	ζ_2 , мВ	A_{132} , Дж
«Со1»	1/ H ₂ O ₂	15	7,5	+7	+10	$1,1 \cdot 10^{-20}$
«Со2»	2/ H ₂ O ₂	10	7,5	+7	+10	$1,5 \cdot 10^{-20}$
«Со3»	3/ O ₂ 100°C	13	7,5	+25	+10	$5,8 \cdot 10^{-20}$
«Со4»	3/ O ₂ 90°C	13	7,5	+45	+10	$7,9 \cdot 10^{-20}$

Зависимости изменения потенциальной энергии от расстояния между частицей и поверхностью носителя приведены на рисунке 5.7 для золей «Со1» и «Со2» (данные зависимости совпадают друг с другом). Аналогичные зависимости для золей «Со3» и «Со4» представлены на рисунке 5.8.

Анализ полученных данных показал, что при контакте носителя с золями возможно протекание гетероадагуляции. Так как все потенциальные кривые лежат в отрицательной области (то есть на всех расстояниях наблюдается притяжение частиц золей к поверхности носителя), в системе наиболее вероятна быстрая гетероадагуляция.

На следующем этапе работы представляло интерес оценить взаимодействие частиц золей и поверхности носителя, когда процесс гетероадагуляции завершен и поверхность носителя покрыта слоем из частиц золя толщиной в одну или несколько

частиц (далее для краткости будем обозначать такой нанесенный слой как «монослой Co_3O_4 »).

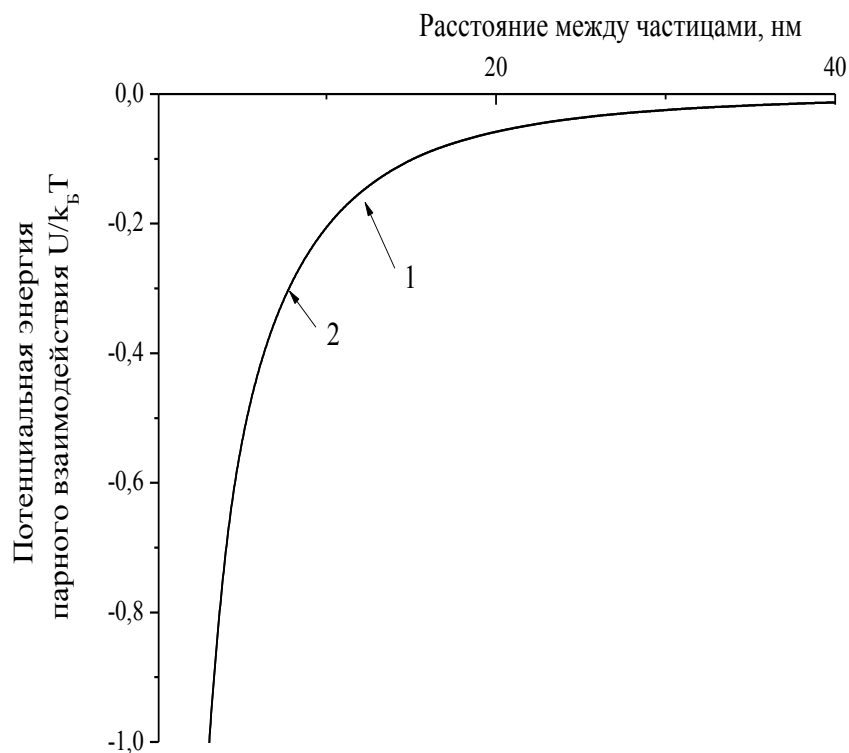


Рисунок 5.7 - Кривые изменения потенциальной энергии взаимодействия частиц золь с поверхностью носителей, кривая 1-золь «Co1», кривая 2 – золь «Co2» .

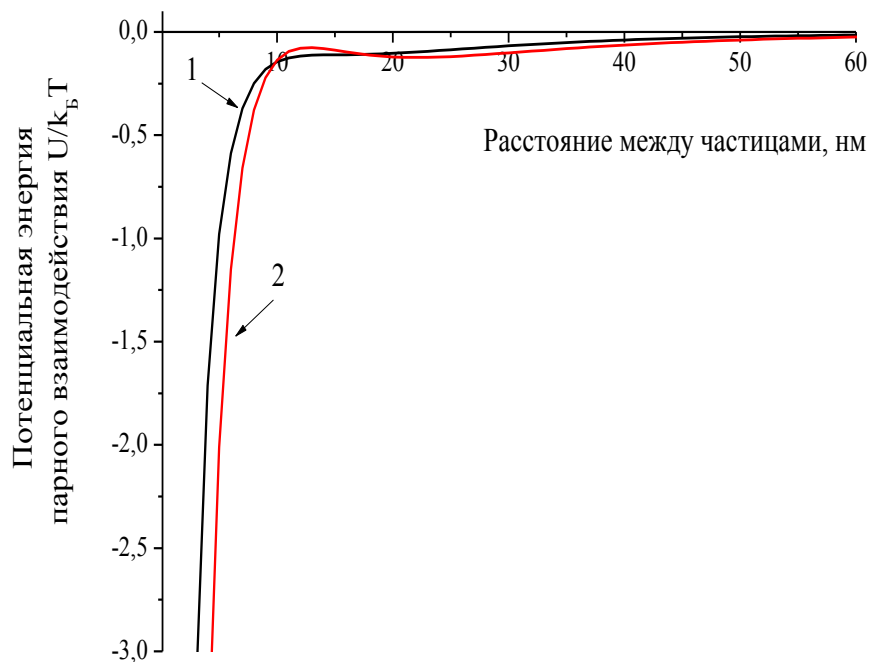


Рисунок 5.8 - Кривые изменения потенциальной энергии взаимодействия частиц золь «Co3», синтезированных при 100°C (кривая 1), и золь «Co4», синтезированных при 90°C (кривая 2), с поверхностью носителя.

Первоначально проводили расчет, принимая монослой как сплошную поверхность, используя модель сфера-пластина. Можно предположить, что монослой Co_3O_4 будет обладать практически теми же свойствами, что и частицы исследуемых золей, в частности, ζ -потенциалом и сложной константой Гамакера A_{132} . При расчете принимали сложную константу Гамакера A_{132} равной сложной константе A_{131} для частиц дисперсной фазы золя, а электрокинетический потенциал пластины равным потенциалу частиц.

Были построены потенциальные кривые парного взаимодействия частиц с поверхностью носителя с уже сформированным слоем из частиц Co_3O_4 (см. рисунки 5.9-5.10). Данные, которые использовали для расчета, представлены в Таблице 5.4.

Таблица 5.4

Данные для расчета потенциальных кривых парного взаимодействия частиц золей с носителем, на котором сформирован монослой из частиц данного золя

Золь	Методика/ окисляющий агент	a_1 , нм	a_2 , мкм	ζ_1 , мВ	ζ_2 , мВ	A_{131} , Дж
«Co1»	1/ H_2O_2	15	7,5	+7	+7	$3 \cdot 10^{-21}$
«Co2»	2/ H_2O_2	10	7,5	+7	+7	$5 \cdot 10^{-21}$
«Co3»	3/ O_2 100°C	13	7,5	+25	+25	$58 \cdot 10^{-21}$
«Co4»	3/ O_2 90°C	13	7,5	+45	+45	$159 \cdot 10^{-21}$

Анализ графических данных показал, что для золей «Co1» характерно отсутствие потенциального барьера на зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц с поверхностью носителя с уже сформированным монослоем Co_3O_4 . Поскольку потенциальная кривая лежит в отрицательной области (то есть на всех расстояниях наблюдается притяжение частиц золей к поверхности носителя), в системе вероятна быстрая гетероадагуляция. Для других золей на зависимостях присутствует потенциальный барьер от 0,5 до 8 kT (см. рисунок 5.9-5.10), в системах вероятно протекание медленной гетероадагуляции.

Исходя из сопоставления размеров частиц золя и расстояния, на котором проявляется потенциальная энергия взаимодействия, был сделан вывод, что

взаимодействие частиц золей с монослоем более корректно рассматривать как частица-частица (сфера-сфера), потенциальные кривые будут аналогичны приведенным ранее (см. рисунки 3.50-3.51). На рисунке 3.50 для золей «Со1» и «Со2» характерно практически полное отсутствие потенциального барьера, в системах вероятно протекание медленной гетероадагуляции.

На рисунке 3.51 для золей «Со3» присутствует энергетический барьер величиной $\approx 1,5 kT$, для золей «Со4» величина барьера не превышает $8 kT$. Можно предположить, что при приведении в контакт золей и носителя с уже нанесенным слоем Co_3O_4 (или при длительной выдержке носителя в золе), в системах вероятно медленная гетероадагуляция. Таким образом, теоретическая оценка позволяет предположить, что при приведении носителя на основе $\alpha-Al_2O_3$ в контакт со всеми рассматриваемыми золями Co_3O_4 будет проходить достаточно интенсивная гетероадагуляция, однако для золя «Со3», после формирования тонкого нанесенного слоя толщиной в одну или несколько частиц Co_3O_4 процесс гетероадагуляции будет существенно замедляться.

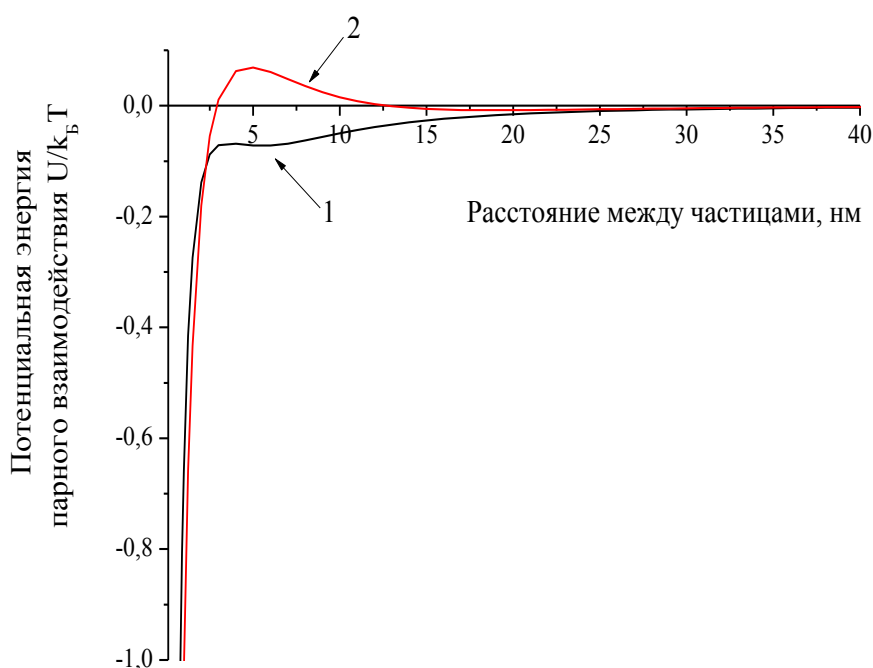


Рисунок 5.9 - Потенциальные кривые взаимодействия частиц с носителем, на котором сформировался монослой из частиц: 1- для золя «Со1»; 2- для золя «Со2».

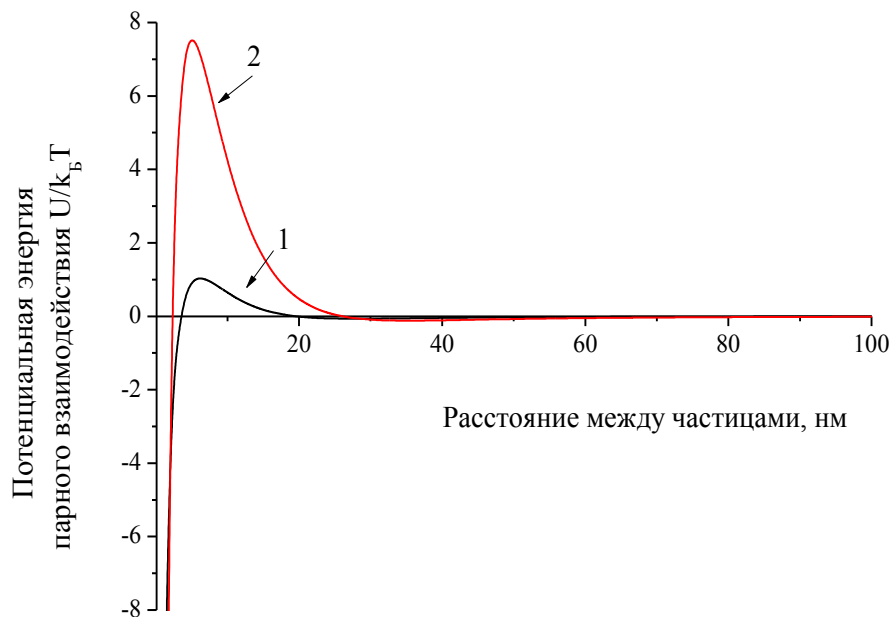


Рисунок 5.10 - Потенциальные кривые взаимодействия частиц с носителем, на котором сформировался монослой из частиц: 1- для золя «Со3», синтезированного при 100°С; 2- для золя «Со4», синтезированного при 90°С.

Представляло интерес оценить время, необходимое для формирования слоев Co_3O_4 на поверхности носителя. Корректно рассчитать скорость медленной гетероадагуляции довольно затруднительно. Под скоростью гетероадагуляции понимают число эффективных взаимодействий частиц золя с поверхностью носителя площадью в 1 м^2 в единицу времени или в расчете на одну гранулу носителя (еще используется термин «скорость нанесения» [140, 141, 144, 145]). Поэтому на следующем этапе была проведена грубая оценка скорости нанесения частиц в случае быстрой гетероадагуляции. Следует учитывать, что для золь «Со3» и «Со4» при таком допущении должно получаться заниженное значение времени, необходимого для формирования слоя.

При приведении носителя в контакт с золем, после наступления равновесия в системе, скорость нанесения в первую очередь будет зависеть от таких величин, как частичная концентрация дисперсной фазы и размер частиц (коэффициент диффузии).

В Таблице 5.5 представлены данные, которые использовали для расчетов, а также значения скорости нанесения и времени контакта, необходимого для

формирования слоя 0,2 мас. % от нанесенного катализатора для золей, синтезированных по различным методикам.

Таблица 5.5

Время контакта, необходимого для нанесения слоя Co_3O_4 с использованием золей

Золь	Методика/ окисляющий агент	Размер частиц		Частичная концентрация, шт/м ³	Скорость нанесения шт/ед.	Время контакта, ч	С _{акт. ком-та} , мас. %	С _{акт. ком-та} , мас. %	Время контакта, ч
		a*, нм	r _{эф} , нм						
«Со1»	1/ H ₂ O ₂	15	15	2·10 ¹⁹	1,9·10 ⁶	6	0,04	0,2	34
«Со2»	2/ H ₂ O ₂	10	10	8·10 ¹⁹	10,7·10 ⁶		0,06		20
«Со3»	3/ O ₂ 100°С	20	13	4·10 ¹⁹	4,3·10 ⁶		0,05		25
«Со4»	3/ O ₂ 90°С	20	13	3·10 ¹⁹	3,0·10 ⁶		0,04		33

*- определяющий размер частиц

На первом этапе экспериментальных исследований была сделана попытка получения слоев Co_3O_4 на поверхности носителя путем погружения носителя в золь на фиксированное время. Как видно из представленных данных (см. Таблицу 5.5) для формирования нанесенного слоя требуется длительное время контакта золей с носителем. Предварительные эксперименты показали, что при времени контакта золей «Со1» и «Со2» с носителем больше трех часов в системах наблюдалась коагуляция частиц и потеря агрегативной устойчивости. Поэтому в дальнейшем все эксперименты проводили с золями «Со3» и «Со4».

С учетом концентрации золей «Со3» и «Со4» было рассчитано, что для формирования нанесенного слоя с содержанием Co_3O_4 0,2 % массы носителя, достаточно массового соотношения золь/носитель равного 1,0-1,3. Для обеспечения постоянства диффузионного потока нанесение проводили в 100-кратном избытке золей по отношению к носителю, а сам носитель распределяли по дну сосуда слоем толщиной в одну гранулу. Носитель приводили в контакт с золями и выдерживали 2, 4, 6 часов. После окончания стадии нанесения носитель отделяли на воронке Бунзена,

сушили и подвергали термообработке согласно выбранному режиму (режим сушки и термообработки приведен в разделе 2.2.12 и обоснован в разделе 4).

Содержание активного компонента на носителе определяли термогравиметрическим методом и по данным атомно-абсорбционной спектроскопии (подробно методики проведения экспериментов изложены в разделе 2.2.1, 2.2.13). Эксперименты показали, что корректно термогравиметрическим методом можно определить содержание активного компонента, только используя большое количество образца (около 30 г).

При малом времени контакта (2-4 часа) были получены образцы катализаторов с незначительным содержанием активного компонента ($< 0,01$ мас. %). При времени контакта, равном 6 часов, удалось получить образцы с содержанием активного компонента 0,04 мас. %. Это достаточно хорошо согласуется с рассчитанными данными, согласно которым за 6 часов должно наноситься 0,05 мас. % Co_3O_4 . Аналогично рассчитанное время контакта, необходимое для формирования слоя с концентрацией 0,2 мас. %, составило 33 часа (см. Таблицу 5.5), а для формирования слоя 1 мас. % потребуется 7 суток. Методика синтеза катализаторов, включающая в себя столь продолжительную стадию нанесения, явно является нецелесообразной.

Для интенсификации нанесения активного компонента была предложена следующая методика получения катализаторов. Носитель помещали в проточный реактор, формирование слоя происходило при пропускании фиксированного объема золя с постоянной скоростью через слой носителя. Предполагается [124], что наложение дополнительных гидродинамических условий позволяет интенсифицировать процесс нанесения, особенно при наличии невысокого потенциального барьера, или при его отсутствии.

После окончания стадии нанесения носитель отделяли на воронке Бунзена, сушили и подвергали термообработке согласно выбранному режиму (режим сушки и термообработки приведен в разделе 2.2.12). В результате экспериментов были получены образцы нанесенных катализаторов при различном времени контакта и объемной скорости золя « Co_4 ». В Таблице 5.6 приведены данные о содержании активного компонента на носителе в зависимости от условий нанесения.

Таблица 5.6

Условия синтеза образцов нанесенных катализаторов

№	Золь	Методика/ окисляющий агент	Время контакта, с	Объемная скорость, мл/мин	$C_{\text{акт. компонента,}}мас. \%$
1	«Co4»	3/ O ₂ 90°C	660	4,54	0,06
2			1140	2,63	0,01
3			1470	4,11	0,17
4			1500	10,86	0,21
5			1800	5,00	0,29

Оценить скорость нанесения в динамическом режиме позволяет математический аппарат, предложенный Elimelech (см. раздел 1.4). По уравнениям (1.9-14) были рассчитаны теоретические значения скорости нанесения частиц на носитель и содержание активного компонента при различном времени контакта и объемной скорости. Данные, которые использовались для расчета, представлены в Таблице 5.7.

Таблица 5.7

Данные для расчета скорости нанесения частиц на носитель в динамическом режиме

Золь	Методика/ окисляющий агент	Размер частиц		Частичная концентра- ция, шт/м ³	Коэффициент диффузии, м ² /с	Размер гранулы, м
		a^* , нм	$\Gamma_{\text{эф}}$, нм			
«Co4»	3/ O ₂ 90 °C	20	13	$3 \cdot 10^{19}$	$1,67 \cdot 10^{-11}$	0,0005

* a - определяющий размер частиц

В таблице 5.8 приведены данные о теоретически рассчитанном и экспериментально определенном содержании активного компонента на катализаторе при различных условиях нанесения. Было установлено, что при постоянной объемной скорости золя увеличение времени контакта приводит к увеличению содержания активного компонента (образцы №1 и №2). На рисунке 5.11 приведена теоретически рассчитанная зависимость содержания активного компонента от времени контакта золя с носителем при объемной скорости золя 4,1 см³/мин, на которой отмечены

экспериментально полученные результаты. Как видно из рисунка, данная зависимость линейная и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными.

Таблица 5.8

Результаты получения образцов катализаторов

№	Время контакта, с	Скорость, см ³ /мин	С _{активного компонента} , мас. % (эксперимент)	С _{активного компонента} , мас. % (расчет)
1	660	4,54	0,06	0,072
2	1470	4,11	0,152	0,156
3	1500	10,86	0,212	0,219
4	1140	2,63	0,010	0,01
5	1800	5,00	0,198	0,204

Было установлено, что при постоянном времени контакта увеличение объемной скорости золя также приводит к увеличению содержания активного компонента (образцы №2 и №3). На рисунке 5.12 приведена теоретически рассчитанная зависимость содержания активного компонента от объемной скорости золя при времени контакта золя с носителем 1500 с, на которой отмечены экспериментально полученные результаты. Как видно из рисунка, данная зависимость также линейная и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с расчетными.

Анализ данных, полученных при одновременном изменении двух параметров (времени контакта и объемной скорости), показал, что экспериментальные результаты также хорошо совпадают с теоретически рассчитанными (Таблица 5.8, образцы №4 и №5). Проведенное сравнение позволяет сделать предположение о том, что в исследуемых условиях выбранный математический аппарат позволяет удовлетворительно оценить влияние основных условий нанесения на содержание активного компонента в нанесенном слое. Однако для корректного выбора значений объемной скорости и времени контакта, а также оценки их влияния на морфологию нанесенного слоя необходимо провести многофакторный эксперимент, что не входило в цели данной работы.

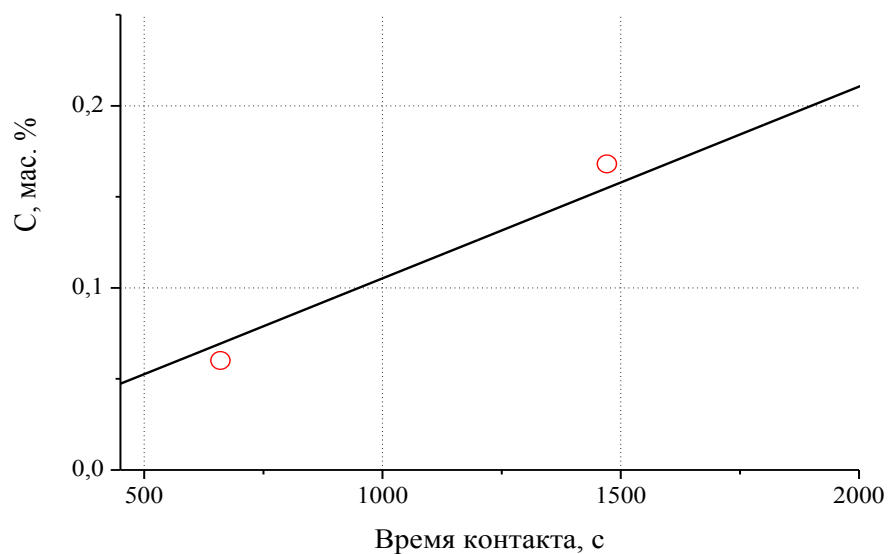


Рисунок 5.11 - Зависимость содержания активного компонента от времени контакта золя с носителем. Объемная скорость пропускания золя - $4,1 \text{ см}^3/\text{мин}$.

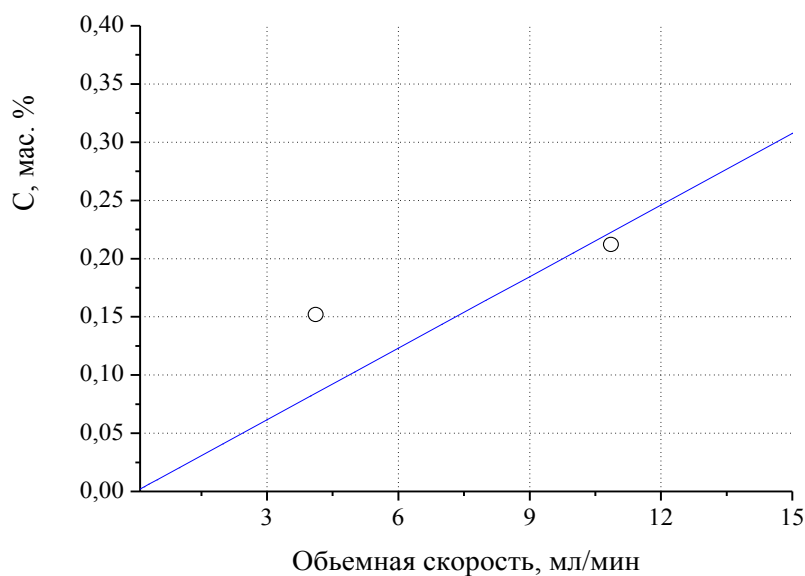


Рисунок 5.12 - Зависимость содержания активного компонента от объемной скорости пропускания золя через носитель. Время контакта золя с носителем: 1500 с.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что предложенный способ позволяет значительно сократить время стадии нанесения (с 6 часов до нескольких минут) и увеличить содержание активного компонента практически в 5 раз по сравнению с методом, основанным на формировании слоя

только за счет диффузионного потока.

Представляло интерес оценить, может ли повышение концентрации золя оказать существенное влияние на содержание активного компонента при нанесении в аналогичных условиях. Поскольку провести концентрирование синтезированных золей Co_3O_4 без добавления дополнительных стабилизаторов не удалось, то была теоретически рассчитана зависимость содержания нанесенного компонента от концентрации частиц дисперсной фазы в золях (рисунок 5.13). При расчетах принимали объемную скорость золя равной $10,86 \text{ см}^3/\text{мин}$, время контакта – 1500 с . На график также нанесено экспериментально полученное значение, которое хорошо согласуется с расчетным. Содержание нанесенного компонента меняется линейно, причем при увеличении концентрации золя с $0,2$ до $1,0 \text{ мас. \%}$ содержание нанесенного компонента должно увеличиться с $0,2$ до $1,6 \text{ мас. \%}$.

Проведенные теоретические расчеты показали, что достичь аналогичного увеличения содержания активного компонента можно за счет изменения размера гранул носителя (рисунок 5.14). Как видно из рисунка, при использовании гранул носителя с размерами около 2 мм , можно в аналогичных условиях (время контакта золя с носителем 1500 с , объемная скорость $10,86 \text{ см}^3/\text{мин}$) достичь содержания нанесенного компонента $1,6 \text{ мас. \%}$.

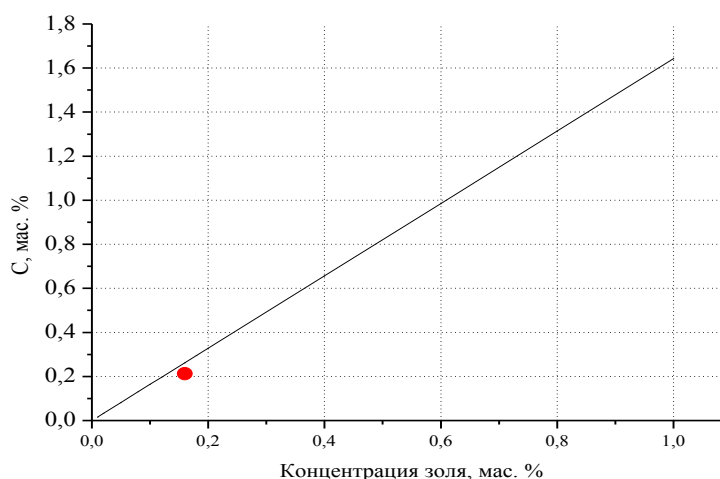


Рисунок 5.13 - Зависимость содержания активного компонента от концентрации золя. Время контакта золя с носителем 1500 с , объемная скорость $10,86 \text{ см}^3/\text{мин}$. (на график нанесен образец №3 - $0,212 \text{ мас. \%}$, $10,86 \text{ см}^3/\text{мин}$, 1500 с)

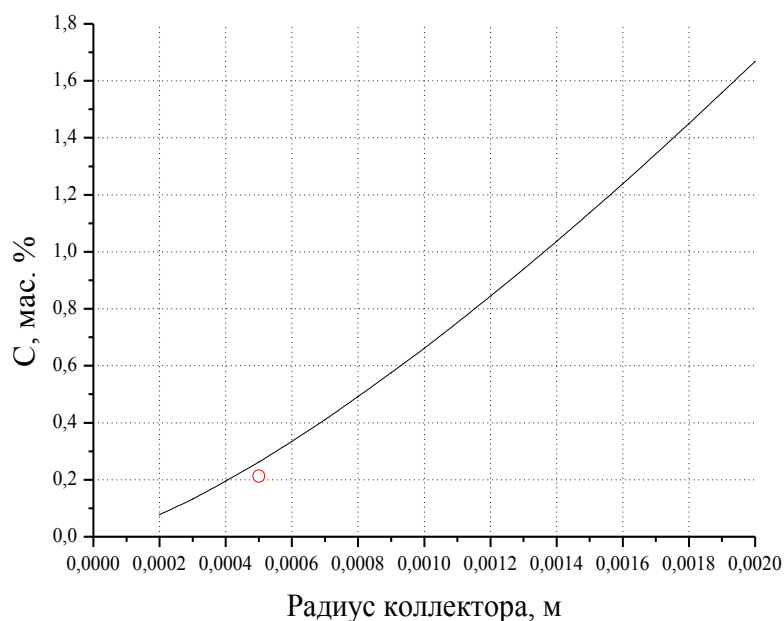


Рисунок 5.14 - Зависимость содержания активного компонента от размера гранулы носителя.

(время контакта золя с носителем 1500 с, объемная скорость 10,86 см³/мин.)

Для дальнейших исследований был выбран образец $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с содержанием активного компонента 0,212 мас. %, полученный при времени контакта золя с носителем 1500 с и объемной скорости 10,86 см³/мин (образец №3 в Таблице 5.8). На основании данных о плотности частиц дисперсной фазы ($\rho=6072$ кг/м³), концентрации активного компонента (0,212 мас. %), удельной поверхности носителя (0,28 м²/г), была проведена оценка толщины нанесенного слоя по уравнению (5.1).

$$h_{\text{сл}} = \frac{m_{\text{сл.}}}{\rho \cdot (1 - f) \cdot S_{\text{уд}}} \quad (5.1)$$

где $m_{\text{сл.}}$ - масса нанесенного слоя, кг; ρ - плотность Co_3O_4 , кг/м³, $S_{\text{уд}}$ - удельная поверхность, м²/кг; f - пористость (при расчете принимали равным 0,4).

Оценочная величина толщины слоя составила менее 1 нм, что позволяет предположить, что при данных условиях нанесения поверхность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не закрыта полностью слоем Co_3O_4 . При размере частиц 30 нм (см. раздел 3.1.5), нанесение монослоя из наночастиц Co_3O_4 должно обеспечивать прирост массы около 3 мас. % от массы носителя.

Удельная поверхность образца, определенная методом низкотемпературной

адсорбции азота составила $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$. С учетом предположения о том, что поверхность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не закрыта полностью слоем Co_3O_4 , корректно оценить удельную поверхность непосредственно слоя не удалось.

На следующем этапе работы образец нанесенного катализатора $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ был испытан в реакции окисления монооксида углерода. Объемную скорость газовой смеси варьировали от $0,0018$ до $0,0144 \text{ м}^3/\text{ч}$, массу образца $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – от $0,5$ до 4 г. Было установлено, что в диапазоне времени контакта от $0,25$ до 2 с конверсия практически не зависит от него.

На рисунке 5.15 приведена зависимость степени превращения CO от температуры для образца, исследованного при следующих условиях: объемная скорость газовой смеси $0,0144 \text{ м}^3/\text{ч}$, масса катализатора Co_3O_4 4 мг, время контакта $0,5$ с.

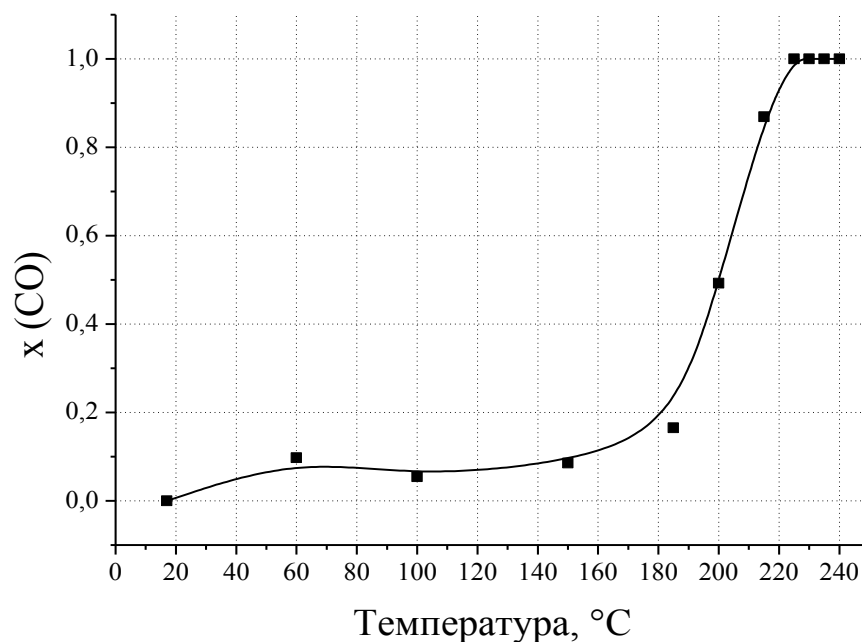


Рисунок 5.15 - Зависимость степени превращения CO от температуры на катализаторе $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Представляло интерес сопоставить полученные результаты с литературными данными. Данных о каталитической активности слоев Co_3O_4 на поверхности макропористых носителей на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции окисления CO в литературе обнаружить не удалось.

В Таблице 5.9 приведены данные о температурах зажигания, и температурах, при которых конверсия СО достигает 50 и 100 %, для нанесенного катализатора $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Как видно из таблицы, 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 $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Важно отметить, что для мезопористых носителей характерна гораздо большая удельная поверхность, чем для макропористых, разница в этих величинах для синтезированного образца и для литературных аналогов достигает 3 порядков [47, 171, 177]. В силу этого, содержание Co_3O_4 на катализаторах, описанных в литературе, достигает единиц или десятков массовых процентов [16, 47, 169, 116, 171, 177, 182], тогда как содержание Co_3O_4 на исследуемом образце составляет 0,2 мас. %.

Для корректного сравнения была рассчитана величина удельной каталитической активности (УКА) – объем прореагировавшего СО, отнесенный к единице поверхности катализатора, за единицу времени, которая составила $27,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с} \cdot \text{м}^2$ (данные, которые использовались для расчетов, приведены в Таблице 5.9, методика расчета подробно приведена в разделе 2.2.16).

Таблица 5.9

Данные о каталитической активности образцов нанесенных катализаторов

	Носитель	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	СО, 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	[47]

К сожалению, ни в одной из опубликованных работ, посвященных испытанию нанесенных катализаторов Co_3O_4 в реакции полного окисления СО, не приведен полный набор данных, необходимый для расчета УКА. В качестве грубой оценки был сделан расчет удельной каталитической активности, как объем прореагировавшего СО, отнесенный к единице массы катализатора, за единицу времени (УКА*). Проведенные расчеты показали, что подобным образом рассчитанная УКА* для

$\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на 2-3 порядка превышает УКА* для катализаторов, нанесенных на мезопористые носители. Вероятно, такое значительное расхождение обусловлено существенной разницей в удельной поверхности катализаторов. Таким образом, на основании проведенных расчетов можно сделать вывод, что каталитическая активность синтезированного в ходе данной работы катализатора $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не только сопоставима, но превышает литературные аналоги.

Следует уточнить, что целью данной работы не являлся выбор оптимальных условий получения нанесенного катализатора или оптимальных условий проведения каталитических испытаний. В ходе диссертационной работы была разработана методика синтеза золя Co_3O_4 , и экспериментально было показано, что с его использованием можно получить нанесенный катализатор $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающий достаточно высокой каталитической активностью в реакции окисления монооксида углерода. Использование золь Co_3O_4 позволило сократить содержание активного компонента на один-два порядка при практически аналогичных температурах проведения процесса. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что дальнейшие разработки в данной области являются достаточно перспективными.

6. 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. С использованием классической теории ДЛФО проведена оценка агрегативной устойчивости золей, и оценка возможности агрегации частиц на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с последующей экспериментальной проверкой.

4. На основе синтезированных золей получены и испытаны образцы нанесенного катализатора $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что полученный образец $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляет высокую каталитическую активность в реакции полного окисления СО.

7. Список литературы

1. Li, Y. Low temperature aqueous synthesis of highly dispersed Co_3O_4 nanocubes and their electrocatalytic activity studies / Y. Li, J. Zhao, Y. Dan, D. Ma, Y. Zhao, S. Hou, H. Lin, Z. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 166. – p. 428-434.
2. Zhu, T. Preparation and characterization of mesoporous Co_3O_4 electrode material / T. Zhu, Y. Liu, Zh. Hu, Ch. Wang, Z. Wen // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2011. – Vol. 22. – №11. - P. 1649-1655.
3. Wang, L. Electrochemical capacitance study on Co_3O_4 nanowires for super capacitors application / L. Wang, X. Liu, X. Wang, X. Yang, L. Lu // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2011. – Vol. 22. – № 6. – P. 601-606.
4. Xu, R. Porous cobalt oxide (Co_3O_4) nanorods: Facile syntheses, optical property and application in lithium-ion batteries / R. Xu, J. Wang, G. Sun, E. Wang, S. Li, J. Gu, M. Ju // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – Vol. 182. – P. 3177-3182.
5. Cao, D. Catalytic behavior of Co_3O_4 in electroreduction of H_2O_2 / D. Cao, J. Chao, L. Sun, G. Wang // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 179. – P. 87-91.
6. Mendoza, L. Electrochemical deposition of Co_3O_4 thin layers in order to protect the nickel-based molten carbonate fuel cell cathode / L. Mendoza, V. Albin, M. Cassir, A. Galtayries // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 548. – P. 95-107.
7. Liu, B. Converting cobalt oxide subunits in cobalt metal-organic framework into agglomerated Co_3O_4 nanoparticles as an electrode material for lithium ion battery / B. Liu, X. Zhang, H. Shioyama, T. Mukai, T. Sakai, Q. Xu // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195. – № 6. – P. 857-861.
8. Liu, H. Nano-sized cobalt oxide/mesoporous carbon sphere composites as negative electrode material for lithium-ion batteries / H. Liu, S. Bo, W. Cui, F. Li, C. Wang, Y. Xia // *Electrochimica Acta*. – 2008. – № 22. – Vol. 53. – P. 6497-6503.
9. Rahman, M.M. Hydrothermal synthesis of nanostructured Co_3O_4 materials under pulsed magnetic field and with an aging technique, and their electrochemical performance as anode for lithium-ion battery / M.M. Rahman, J. Wang, X. Deng, Y. Li, H. Liu // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 55. – № 2. – P. 504-510.

10. Svegl, F. Structural and electrochromic properties of Co-oxide and Co/Al/Si-oxide films prepared by the sol-gel dip coating technique / F. Svelg, B. Orel // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 1997. – Vol. 8. – P. 765-769.
11. Zhang, Y. Synthesis and magnetic properties of nanoporous Co_3O_4 nanoflowers / Y. Zhang, Y. Chen, T. Wang, J. Zhou, Y. Zhao // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 114. – P. 257-261.
12. Salavati-Niasari, M. Synthesis of cobalt nanoparticles from [bis(2-hydroxyacetophenato)cobalt(II)] by thermal decomposition / M. Salavati-Niasari, Z. Fereshteh, F. Davar // *Polyhedron*. – 2009. – Vol. 28. – P. 1065-1068.
13. Barrera-Calva, E. Ellipsometric spectroscopy study of cobalt oxide thin films deposited by sol-gel / E. Barrera-Calva, J.C. Martinez-Flores, L. Huerta, A. Avila, M. Ortega-Lopez // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2006. – Vol. 90. – P. 2523-2531.
14. Choi, K. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sensing characteristics of various Co_3O_4 nanostructures prepared by solvothermal reaction / K. Choi, H. Kim, D. Liu, G. Cao, J. Lee // *Sensors and Actuators B*. – 2010. – Vol. 146. – P. 183-189.
15. Sun, Ch. Synthesis of nearly monodisperse Co_3O_4 nanocubes via a microwave-assisted solvothermal process and their gas sensing properties / Ch. Sun, X. Su, F. Xiao, Ch. Niu, J. Wang // *Sensors and Actuators B*. – 2011. – Vol. 157. – P. 681-685.
16. Маерле, А.А. Синтез и свойства катализаторов окисления на основе наноструктурированных оксидов железа и кобальта / А.А. Маерле // Автореф. дисс. ... к.х.н.: Москва. - 2012. – 24 с.
17. Binitha, N.N. Simple synthesis of Co_3O_4 nanoflakes using a low temperature sol-gel method suitable for photodegradation of dyes / N.N. Binitha, P.V. Suraja, Z. Yaakob, M.R. Resmi, P.P. Siliya // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2010. – Vol. 53. – P. 466-469.
18. Chen, Y. Self-assembled Co_3O_4 porous nanostructures and their photocatalytic activity / Y. Chen, L. Hu, M. Wang, Y. Min, Y. Zhang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2009. – Vol. 336. – P. 64-68.
19. De Rivas, B. Synthesis, characterisation and catalytic performance of nanocrystalline Co_3O_4 for gas-phase chlorinated VOC abatement / B. de Rivas, R. Lopez-

Fonseca, C. Jimenez-Gonzalez, J. Gutierrez-Ortiz // *Journal of Catalysis*. – 2011. – Vol. 281. – P. 88-97.

20. Lai, T.-L. Microwave-assisted rapid fabrication of Co_3O_4 nanorods and application to the degradation of phenol / T.-L. Lai, Y.-L. Lai, C.-C. Lee, Y.-Y. Shu, C.-B. Wang // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 131. – P. 105–110.

21. Ren, L. Synthesis of $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanorods and their thermal decomposition to Co_3O_4 nanoparticles / L. Ren, P. Wang, Y. Han, Ch. Hu, B. Wei // *Chemical Physics Letters*. – 2009. – Vol. 476. – P. 78–83.

22. O'Shea, V. X-ray diffraction study of Co_3O_4 activation under ethanol steam-reforming / V. O'Shea, N. Homs, E. Pereira, R. Nafria, P. Piscina // *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 126. – P. 148–152.

23. Solsona, B. Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts / B. Solsona, Th. Davies, T. Garcia, I. Vazquez, A. Dejoiz, S. Taylor // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – Vol. 84. – P. 176–184.

24. Wu, R.-J. Use of cobalt oxide CoOOH in a carbon monoxide sensor operating at low temperatures / R.-J. Wu, J.-G. Wu, T.-K. Tsai, Ch.-T. Yeh // *Sensors and Actuators B*. – 2006. – Vol. 120. – P. 104-109.

25. Chang, Zh. Synthesis of $\gamma\text{-CoOOH}$ and its effects on the positive electrodes of nickel batteries / Zh. Chang, H. Li, H. Tang, X. Yuan, H. Wang // *International journal of Hydrogen energy*. – 2009. – Vol. 34. – P. 2435-2439.

26. Do, J.-Sh. Electrochemical and charge/discharge properties of the synthesized cobalt oxide as anode material in Li-ion batteries / J.-Sh. Do, Ch.-H. Weng // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 159. – P. 323-327.

27. Kong, L.-B. Facile approach to prepare loose-packed cobalt hydroxide nano-flakes materials for electrochemical capacitors / L.-B. Kong, J. Lang, M. Liu, Y. Luo, L. Kang // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 194. – P. 1194-1201.

28. Liang, Y. Synthesis of $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{USY}$ composite and its application for electrochemical supercapacitors / Y. Liang, L. Cao, L. Kong, H. Li // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 136. – P. 197-200.

29. Wu, R.-J. Promotive effect of CNT on $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$ in a semiconductor-type CO sensor working at room temperature / R.-J. Wu, Jh.-G. Wu, M.-R. Yu, T.-K. Tsai, Ch.-T. Yeh // *Sensors and Actuators B*. – 2008. – Vol. 131. – P. 306-312.
30. Ichiyanagi, Y. The size-dependent magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles / Y. Ichiyanagi, S. Yamada // *Polyhedron*. – 2005. – Vol. 24. – P. 2813-2816.
31. Kharmouche, A. Structural studies of evaporated $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}/\text{Si}$ (100) and $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}/\text{glass}$ thin films / A. Kharmouche, I. Djouada // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 254. – P. 5732-5735.
32. Costacurta, St. Confined growth of iron cobalt nanocrystals in mesoporous silica thin films: FeCo-SiO_2 nanocomposites / St. Costacurta, L. Malfatti, Pl. Innocenzi, H. Amenitsch, A. Masili, A. Corrias, M. Fr. Casula // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 115. – P. 338-344.
33. Kashevsky, B. Study of cobalt ferrite nanosuspensions for low-frequency ferromagnetic hyperthermia / B. Kashevsky, Vl. Agabekov, S. Kashevsky, K. Kekalo, El. Manina, Ig. Prokhorov, Vl. Ulashchik // *Particuology*. – 2008. – Vol. 6. – P. 322-333.
34. Wang, Y. Fabrication and electrochemical characterization of cobalt-based layered double hydroxide nanosheet thin-film electrodes / Y. Wang, W. Yang, Ch. Chen, D. Evans // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 184. – P. 682-690.
35. Tronel, Fr. Study of the electro-oxidation of CoO and Co(OH)_2 at $90\text{ }^\circ\text{C}$ in alkaline medium / Fr. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, L. Goubault, P. Bernard, Cl. Delmas // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 179. – P. 837-847.
36. Ramesh, T. N. The effect of cobalt on the electrochemical performance of β -nickel hydroxide electrodes / T.N. Ramesh, P. Kamath // *Electrochimica Acta*– 2008. – Vol. 53. – P. 8324-8331.
37. Douin, M. Improvement by heating of the electronic conductivity of cobalt spinel phases, electrochemically synthesized in various electrolytes / M. Douin, L. Guerlou-Demourgues, M. Ménétrier, E. Bekaert, L. Goubault, P. Bernard, C. Delmas // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2009. – Vol. 182. – P. 1273–1280.
38. Liu, J. The highly active catalysts of nanometric CeO_2 -supported cobalt oxides for soot combustion / J. Liu, Zh. Zhao, J. Wang, Ch. Xu, A. Duan, G. Jiang, Q. Yang // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – Vol. 84. – P. 185–195.

39. Laugel, G. Co_3O_4 and Mn_3O_4 Nanoparticles Dispersed on SBA-15: Efficient Catalysts for Methane Combustion / G. Laugel, J. Arichi, H. Guerba, M. Molie`re, A. Kiennemann, F. Garin, B. Louis // *Catalysis Letters*. – 2008. – Vol. 125. – № 1-2. – P. 14–21.
40. Ходжиева, А. Катализатор для глубокого окисления метана / А. Ходжиева, У. Норкулов // *Горный вестник Узбекистана*. – 2005. – том. 22. – № 3. – С. 99–100.
41. Bianchi, Cl. Co/SiO_2 sol-gel catalysts for Fischer-Tropsch synthesis / Cl. Bianchi, F. Martini, P. Moggi // *Catalysis Letters*. – 2001. – Vol. 76. – № 1-2. – P. 65–69.
42. Dalai, A. Fischer-Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts / A. Dalai, B. Davis // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 348. – P. 1–15.
43. Pankina, G. The influence of Ru and Re admixtures on the size of Co particles in Co/SiO_2 catalysts of the Fischer-Tropsch synthesis / G. Pankina, P. Chernavski, A. Khodakov, G. Girardon, V. Lunin // *Russian journal of physical chemistry*. – 2006. – Vol. 80. – № 5. – P. 732–737.
44. Fan, B. Liquid-phase epoxidation of cyclooctene with O_2 over $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$ catalyst prepared by sol-gel method / B. Fan, H. Qi, X. Shi, R. Li // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2011. – Vol. 60. – P. 91-97.
45. Oleksenko, L. Characteristics of active site formation in Co-containing catalysts for CO oxidation on chemically different supports / L. Oleksenko // *Theoretical and experimental chemistry*. – 2004. – Vol. 40. – P. 331-336.
46. Zavyalova, U. Influence of cobalt precursor and fuels on the performance of combustion synthesized $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for total oxidation of methane / U. Zavyalova, P. Scholz, B. Ondruschka // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 323. – P. 226–233.
47. Zhang, L. Effect of cobalt precursors on the dispersion, reduction, and CO oxidation of $\text{CoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts calcined N_2 / L. Zhang, L. Dong, W. Yu, L. Liu, Y. Deng, B. Liu, H. Wang, F. Gao, K. Sun, L. Dong // *Journal of colloid and interface Science*. – 2011. – Vol. 355. – P. 464-471.

48. Ayari, F. Ammoxidation of ethylene to acetonitrile over chromium or cobalt alumina catalysts prepared by sol-gel method / F. Ayari, M. Mhamdi, G. Delahay, A. Ghorel // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2009. – Vol. 49. – P. 170-179.

49. Rojanapipatkul, S. Synthesis of cobalt on cobalt-aluminate via solvothermal method and its catalytic properties for carbon monoxide hydrogenation / S. Rojanapipatkul, B. Jongsomjit // *Catalysis Communications*. – 2008. – Vol. 10. – № 2. – P. 232–236

50. Hoflund, G. Surface characterization study of a Pd/Co₃O₄ methane oxidation catalyst / G. Hoflund, Zh. Li // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 253. – P. 2830–2834.

51. Lucredio, Al. Cobalt catalysts promoted with cerium and lanthanum applied to partial oxidation of methane reactions / Al. Lucredio, Gr. Jerkiewicz, El. Assaf // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – Vol. 84. – P. 106–111.

52. Naito, S. Promoting effect of Co addition on the catalytic partial oxidation of methane at short contact time over a Rh/MgO catalyst / S. Naito, H. Tanaka, Sh. Kado, T. Miyao, Sh. Naito, K. Okumura, K. Kunimori, K. Tomishige // *Journal of Catalysis*. – 2008. – Vol. 259. – P. 138–146.

53. Gurdag, G. Room temperature carbon monoxide oxidation over Pt/Co₂SnO₄ and Pt/(Co₃O₄+SnO₂) catalysts / G. Gurdag, Is. Boz, S. Ebiller, M. Gurkaynak // *Catalysis Letters*. – 2004. – Vol. 83. – № 1. – P. 47–54.

54. Virginie, M. Comparative study of H₂ production by ethanol steam reforming on Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.5}O_{8-δ} and Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.47}Rh_{0.07}O_{8-δ}: Evidence of the Rh role on the deactivation process / M. Virginie, M. Araque, A. Roger, J. Vargas, Al. Kiennemann // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 138. – P. 21–27.

55. Галанов, С.И. Катализаторы перовскитной структуры на металлокерамическом носителе / С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Ю.И. Максимов, А.И. Кирдяшкин, А.Н. Гуцин // *Известия Томского политехнического университета*. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 77-81.

56. Rhee, C.K. CO Oxidation on LaCoO₃ perovskite / C.K. Rhee, H.-I. Lee // *Korean Journal of Chem. Eng.* - 1994. - Vol. 11. - № 1. - P. 48-54.

57. Sharma, A.K. Synthesis and Characterization of Non-noble Metal-based Catalysts for Vehicular Exhaust Purification / A.K. Sharma // *IE (I) Journal – CH.* – 2004. – Vol. 84. – P. 83-87.
58. Teng, F. Carbon nanotubes-templated assembly of LaCoO₃ nanowires at low temperatures and its excellent catalytic properties for CO oxidation / F. Teng, S. Liang, B. Gaugeu, R. Zong, W. Yao, Y. Zhu // *Catalysis Communications.* – 2007. - № 8. - P. 1748–1754.
59. Colonna, S. Zirconia supported La, Co oxides and LaCoO₃ perovskite: Structural characterization and catalytic CO oxidation / S. Colonna, S. De Rossi, M. Faticanti, I. Pettiti, P. Porta // *Journal of Molecular Catalysis.* - 2002. - № 180. - P. 161-168.
60. Seyfi, B. Modified LaCoO₃ nano-perovskite catalysts for the environmental application of automotive CO oxidation / B. Seyfi, M. Baghalha, H. Kazemian // *Chemical Engineering Journal.* – 2009. - № 148. – P. 306-311.
61. Боровских, Л.В. Сложные оксиды кобальта: синтез, структура, транспортные и каталитические свойства / Л.В. Боровских // Автореф. дисс. ... к.х.н.: Москва. - 2008. - 24 с.
62. Levasseur, B. Effects of iron and cerium in La_{1-y}Ce_yCo_{1-x}Fe_xO₃ perovskites as catalysts for VOC oxidation / B. Levasseur, S. Kaliaguine // *Applied Catalysis B: Environmental.* - 2009. - Vol. 88. — P. 305–314.
63. Campagnoli, E. Effect of preparation method on activity and stability of LaMnO₃ and LaCoO₃ catalysts for the flameless combustion of methane / E. Campagnoli, A. Tavares, L. Fabbrini, I. Rossetti, Yu.A. Dubitsky, A. Zaopo, L. Forni // *Applied Catalysis B: Environmental.* - 2005. - № 55. - P. 133–139.
64. Nguyen, S.V. Mesoporous silica supported LaCoO₃ perovskites as catalysts for methane oxidation / S.V. Nguyen, V. Szabo, D. Trong On, S. Kaliaguine // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2002. - Vol. 54. – P. 51–61.
65. Yi, N. Nanocrystalline LaCoO₃ perovskite particles confined in SBA-15 silica as a new efficient catalyst for hydrocarbon oxidation / N. Yi, Y. Cao, Y. Su, W.-L. Dai, H.-Y. He, K.-N. Fan // *Research Note, Journal of Catalysis.* - 2005. - Vol. 230 – P. 249–253.

66. Trong On, D. New SO₂ resistant mesoporous La–Co–Zr mixed oxide catalysts for hydrocarbon oxidation / D. Trong On, S. V. Nguyen, S. Kaliaguine // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2003. - Vol. 5. - P. 2724–2729.
67. Civera, A. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion / A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia // *Catalysis Today.* - 2003. - Vol. 83. - P. 199-211.
68. Chiarello, G. L. Preparation by flame spray pyrolysis of ABO_{3-d} catalysts for the flameless combustion of methane / G. L. Chiarello, I. Rossetti, P. Lopinto, G. Migliavacca, L. Forni // *Catalysis Today.* - 2006. - Vol. 117. - P. 549–553.
69. Chiarello, G.L. Solvent nature effect in preparation of perovskites by flame-pyrolysis: 1. Carboxylic acids / G.L. Chiarello, I. Rossetti, L. Forni, P. Lopinto, G. Migliavacca // *Applied Catalysis B: Environmental.* - 2007. - Vol. 72. - P. 218–226.
70. Bedel, L. Co⁰ from partial reduction of La(Co,Fe)O₃ perovskites for Fischer–Tropsch synthesis / L. Bedel, A.C. Roger, C. Estournes, A. Kiennemann // *Catalysis Today.* - 2003. - Vol. 85. - P. 207–218.
71. Navarro, R.M. Effect of Ru on LaCoO₃ perovskite-derived catalyst properties tested in oxidative reforming of diesel / R.M. Navarro, M.C. Alvarez-Galvan, J.A. Villoria, I.D. Gonzalez-Jimenez, F. Rosa, J.L.G. Fierro // *Applied Catalysis B: Environmental.* - 2007. - Vol. 73. - P. 247–258.
72. Villoria, J.A. Zirconia-supported LaCoO₃ catalysts for hydrogen production by oxidative reforming of diesel: Optimization of preparation conditions / J.A. Villoria, M.C. Alvarez-Galvan, R.M. Navarro, Y. Briceño, F. Gordillo Alvarez, F. Rosa, J.L.G. Fierro // *Catalysis Today.* - 2008. - Vol. 138. - P. 135–140.
73. Хамракулов, Т. Термокаталитическое непрерывное определение водорода и оксида углерода в газовых / Т. Хамракулов, Р. Самсонов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* - 2007. – Т. 73. - №3. - С. 24–27.
74. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов/ В.П. Чалый. – К.: Наукова думка, 1972. – 141 с.
75. Tang, C.-W. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS / C-W. Tang, C.-B. Wang, S.-H. Chien // *Thermochimica Acta.* – 2008. – Vol. 473. – P. 68 – 73.

76. Святохина, В.П. Исследование реагентного метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / В.П. Святохина // Автореф. дисс. ... к.х.н.: Уфа. - 2002. – 23 с.
77. Пантелеева, М.В. Анионообменный синтез гидроксида кобальта (II) / М.А. Пантелеева // Автореф. дисс. ... к.х.н.: Сибирь. - 2007. – 20 с.
78. Сайкова, С. В. Изучение продукта, образующегося в системе « раствор соли кобальта (II) – анионит АВ-17-8 в ОН-форме» / С.В. Сайкова, В.М. Пантелеева, Р.Б. Николаева // Вестник КГУ. Естественные науки. – 2005. - №2. – С. 11-14.
79. Сайкова, С. В. Исследование возможности очистки гидроксида кобальта (II) от примесных анионов с помощью анионита АВ-17-8 в ОН-форме / С.В. Сайкова, В.М. Пантелеева, Р.Б. Николаева, Г.Л Пашков // Вестник КГУ. Естественные науки. – 2004. - №2. – С. 4-7.
80. Пятницкий, И.В. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий. – М.: Наука, 1965. – 256 с.
81. Гринвуд, Н. Химия элементов: в 2 т. Т.2 / Н. Гринвуд, А. Эрншо; пер. с англ. В.А. Михайлова, Е.В. Санинкиной, Ю.И. Азимовой и др. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 670 с.
82. Палант, А.А. Взаимодействие сульфата кобальта (II) с гидроксидом аммония в водных растворах/ А.А. Палант, В.П. Щавинская // Журнал неорган. Химии. – 2001. - Т. 46. - №12. – С. 2101 – 2103.
83. Палант, А.А. Взаимодействие сульфата кобальта (II) с гидроксидом аммония в водных растворах/ А.А. Палант, В.П. Щавинская // Журнал неорган. Химии. – 2001. - Т. 46. - №12. – С. 2101 – 2103.
84. Палант, А.А. О взаимодействии нитрата кобальта (II) с гидроксидом аммония в водных растворах/ А.А. Палант, А.В. Иванова, В.А. Резниченко // Журнал неорг. Химии. – 1994. – Т. 39. - №5. – С. 859 – 861.
85. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2001. – 743 с.
86. Реми, Г. Курс неорганической химии: в 2 т. Т.2 / Г. Реми. – М.: Мир, 1966. – 833 с.

87. Некрасов, Б.В. Основы общей химии: в 2 т. Т.2 / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – 688 с.
88. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1988. - 702 с.
89. Некрасов, Б.В. Основы общей химии: в 2 т. Т.2 / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – 688 с.
90. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 1997. – 480 с.
91. Неницеску К.Д. Общая химия/ К.Д. Неницеску; пер. с рум. Д.А. Батыра, И.М. Рейбея, Х.Ш. Харитона, науч. ред. А.В. Аблова. – М.: Мир, 1968. – 816 с.
92. Брауэр, Г. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 т. Т.4 / Г. Брауэр. – М.: Мир, 1985. – 447 с.
93. Xia, X. H. Enhanced electrochromics of nanoporous cobalt oxide thin film prepared by facile chemical bath deposition / X. H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X. H. Huang, X. L. Wang, W. K. Zhang, H. Huang // *Electrochemistry Communications*. – 2008. - Vol. 10. - № 11. - P. 1815–1818.
94. Hosono, E. Synthesis of the CoOOH fine nanoflake film with the high ratecapacitance property / E. Hosono, Sh. Fujihara, Ir. Honma, M. Ichihara, H. Zhou // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 158. – P. 779-783.
95. Li, H. Synthesis of urchin-like Co₃O₄ hierarchical micro/nanostructures and their photocatalytical activity / H. Li, G. Fei, M. Fang, P. Cui, X. Guo, P. Yan, L. Zhang // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – P. 6527-6530.
96. Qu, Y. Recognition of melting of nanoparticle catalysts with cubically shaped Co₃O₄ nanoparticles / Y. Qu, D.J. Masiel, N.N. Cheng, A.M. Sutherland, J.D. Carter, N.D. Browning, T. Guo // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2008. – Vol. 321. – P. 251–255.
97. Vickers, D. Synthesis and characterization of cubic cobalt oxide nanocomposite fluids / D. Vickers, L. Archer, T. Floyd-Smith // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2009. – Vol. 348. – P. 39-44.
98. Xu, Zh. Catalytic efficiency and stability of cobalt hydroxide for decomposition of ozone and p-chloronitrobenzene in water /Zh. Xu, Zh. Chen, C. Joll, Y. Ben, J. Shen, H. Tao // *Catalysis Communications*. – 2009. - № 10. - P. 1221–1225.

99. Wu, J. Synthesis of nanoscale CoO particles and their effect on the positive electrodes of nickel–metal hydride batteries / J. Wu, J.P. Tu, X .L. Wang, W. K. Zhang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32. – P. 606-610.
100. Ai, L.-H. Rapid synthesis of nanocrystalline Co₃O₄ by a microwave-assisted combustion method / L.-H. Ai, J. Jiang // *Powder Technology*. – 2009. – Vol. 195. – P. 11–14.
101. Barrera, E. Synthesis of black cobalt and tin oxide films by the sol-gel process: surface and optical properties / E. Barrera, L. Huerta, S. Muhl, A. Avila // *Solar Energy materials and Solar Cells*. – 2005. – Vol. 88. – P. 179–186.
102. Santos, G. Sol-gel synthesis of silica-cobalt by employing Co₃O₄ colloidal dispersions / G. Santos, C. Santos, S. Silva, Er. Urquieta-Gonzalez, P. Sortaratto // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2012. – Vol. 395. – P. 217-224.
103. Park, J. Fischer–Tropsch catalysts deposited with size-controlled Co₃O₄ nanocrystals: Effect of Co particle size on catalytic activity and stability / J. Park, Y. Lee, Pr. Karandikar, K. Jun, K. Ha, H. Park // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 411-412. – P. 15-23.
104. Luisetto, I. Preparation and characterization of nano cobalt oxide / I. Luisetto, Fr. Bemporad // *Journal of nanoparticle research*. – 2008. – Vol. 10. – P. 59-67.
105. Singh, N. Sol–gel-derived spinel Co₃O₄ films and oxygen evolution: Part II. Optimization of preparation conditions and influence of the nature of the metal salt precursor / N.K. Singh, J.P. Singh, R.N. Singh // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2002. – Vol. 27. – P. 895-903.
106. Thammachart, M. Catalytic activity of CeO₂–ZrO₂ mixed oxides catalysts via sol–gel technique: CO oxidation / M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Riskomboon, S. Osuwan // *Cat. Today*. – 2001. – V. 68. – P. 53–61.
107. Антонова, А. Синтез и некоторые свойства гидрозолей диоксида церия / А. Антонова, О. Жилина, Г. Каграманов, К. Киенская, В. Назаров, И. Фанасюткина // *Коллоидный журнал*. – 2001. – Т. 63. – № 6. – С. 728–734.

108. Юань, Доу Шен. Синтез и исследование коллоидно–химических свойств гидрозоля диоксида циркония: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 защищена 16.05. 1991 / Доу Шен Юань. – М., 1991. – С. 196.

109. Яровая О.В. Синтез и основные коллоидно–химические свойства гидрозолей $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ и CuO : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 защищена 14.11.2007 / О.В. Яровая. – М., – 2007. – С. 190.

110. Дибцева, Н.М. Синтез и некоторые коллоидно-химические свойства золей, полученных гидролизом нитрата лантана / Н.М. Дибцева, К.И. Киенская, В.В. Назаров // Коллоидный журнал. – 2001. - Т.63. - №2. – С. 150-153.

111. Назаров, В.В. Влияние некоторых электролитов на агрегативную устойчивость гидрозоля бемита / В.В. Назаров, Е.К. Валесян, Н.Г. Медведкова // Коллоидный журнал. – 1999. - Т. 61. -№1. - С. 91-94.

112. Гузман, И.Я. Химическая технология керамики / И.Я. Гузман. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.

113. Jones, R.W. Sol-gel preparation of ceramic and glasses / R.W. Jones // Metal Materials. – 1988. – Vol. 4. – P. 748-751.

114. Шабанова, Н.А. Химия и Технология нанодисперсных оксидов: учебное пособие для вузов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.

115. Oye, G. Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol–gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics / G. Oye, W. Glomm, T. Vralstad, S. Volden, H. Magnusson, M. Stocker, J. Sjoblom // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 123-126. – P. 17-32.

116. Marban, G. Highly active structured catalyst made up of mesoporous Co_3O_4 nanowires supported on a metal wire mesh for the preferential oxidation of CO / G. Marban, I. Lopez, T. Valdes-Solis, A. B. Fuertes // International journal of hydrogen energy. – 2008. – Vol. 33. – P. 6687–6695.

117. Zhanga, L. Effect of cobalt precursors on the dispersion, reduction, and CO oxidation of $\text{CoO}_x/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ catalysts calcined in N_2 / L. Zhanga, L. Donga, W. Yua, L. Liua, Yu Deng, B. Liua, H. Wan, F. Gao, K. Sun, L. Dong // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 355. – P. 464-471.

118. Яровая, О.В. Синтез и некоторые коллоидно-химические свойства гидрозолей, полученных гидролизом нитрата меди (II) / О.В. Яровая, К.И. Киенская, В.В. Назаров // Коллоидный журнал. – 2004. - Т. 66. -№3. - С. 414-418.
119. Кузовкова А.А. Синтез и коллоидно–химические свойства гидрозолей оксида цинка: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.11 защищена 21.05.2013 / А.А. Кузовкова. – М., – 2013. – С. 136.
120. Кузовкова, А.А. Влияние условий синтеза на свойства гидрозоля оксида цинка / А.А. Кузовкова, А.П. Большаков, А.Г. Калмыков, О.В. Яровая, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко, В.В. Назаров, А.В. Хорошилов // Химическая технология. – 2012. - №5. - С. 268-271.
121. Kosmulski, M. Compilation of PZC and IEP of sparingly soluble metal oxides and hydroxides from literature / Marek Kosmulski // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 152. – P. 14–25.
122. Parks, G. A. Isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex system / G. A. Parks // *Chemistry Rev.* – 1965. – P. 177-198.
123. Grespan Setz, L. F. Rheological analysis of ceramics suspensions with high solids loading / L. F. Grespan Setz, L. Koshimizu, S. R. Homem de Mello-Castanho, M. R. Morelli // *Materials Science Forum Vols.* – 2012. – V. 727-728. – P. 646-651.
124. Elimelech M. Particle Deposition and Aggregation Measurement, Modelling and Simulation / M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R. A. Williams. - Elsevier: Butterworth-Heinemann, 1995. – 443 p.
125. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности: Учебник-монография / В.И. Ролдугин. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2011. – 568 с.
126. Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science (FICS). V. IV. Particulate colloids / J. Lyklema. – Elsevier: Ac. Press., 2005. – 692 P.
127. Фролов, Ю.Г, Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов. – 3-е издание, стереотипное, испр. Перепеч. с изд. 1989г. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 464 с.
128. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. - М.: Наука, 1985. – 399 с.

129. Hamaker H.C., The London-van der Waals attraction between spherical particles / H.C. Hamaker // *Physica* – 1937. – Vol. IV. - № 10. – P. 1058-1070.
130. Дзялошинский И.Е. Общая теория Ван-дер-Ваальсовых сил / И.Е. Дзялошинский, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // *Успехи физических наук*. – 1961. – Т. LXXIII. - № 3. – С. 381-422.
131. Ohshima H. Theory of colloid and interfacial electric phenomena / H. Ohshima. - Elsevier: Ac. Press., 2006. – 490 P.
132. Зонтаг Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зонтаг, К. Штрэнге; пер. с нем. О.Г. Усырова. – Издательство «Химия»: Ленинград, 1973. – 152 с.
133. Israelachvili J.N. Intermolecular and Surface Forces. – London, UK: Academic Press, 1992. – 470 p.
134. Visser, J. On Hamaker Constants: A Comparison Between Hamaker Constants and Lifshitz-van der Waals Constants / J. Visser // *Advan. Colloid Interface Sci.* – 1972. – V.3. – P. 331-363.
135. Hogg, R. Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions / R. Hogg, T.W. Healy, D.W. Fuerstkau // *Trans Faraday SOC.* – 1966. – V. 62. – P. 1638-1651.
136. Sun, N. A novel two-dimensional model for colloid transport in physically and geochemically heterogeneous porous media / N. Sun, M. Elimelech, N. Sun, J.N. Ryan // *Journal of Contaminant Hydrology*. – 2001. – V. 49. – P. 173-199.
137. Васин С.И. Моделирование процессов фильтрации коллоидных дисперсий в композитных пористых средах: дис. ... док. физ.-мат. наук: 02.00.11 защищена 01.03.2012 / С.И. Васин. – М., – 2012. – С. 280.
138. Lefevre, G. A turbidimetric method to measure isoelectric points and particles deposition onto massive substrates / G. Lefevre, A. Hamza, M. Fedoroff, F. Carrette, H. Cordier // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2006. – V. 280. – P. 32-38.
139. Adamczyk, Z. Colloid particle deposition on heterogeneous surfaces produced by polyelectrolyte adsorption / Z. Adamczyk, A. Brateka, E. Szelag, A. Bastrzyk, A. Michna, J. Barbasz // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2009. – V. 343. – P. 111-117.

140. Adamczyk, Z. Deposition of colloid particles at heterogeneous and patterned surfaces / Z. Adamczyk, M. Natticha, J. Barbasz // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2009. – V. 147-148. – P. 2-17.
141. Elimelech, M. Dynamics of colloid deposition in porous media: blocking based on random sequential adsorption // Ph. Johnson, M. Elimelech // *Langmuir*– 1996. – V. 11. – P. 801-812.
142. Tufenkji, N. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media / N. Tufenkji, M. Elimelech // *Environmental Science and Technology*. – 2004. – V. 38. – P. 529-536.
143. Song, L. Kinetics of colloid deposition onto heterogeneously charged surfaces in porous media / L. Song, Ph. Johnson, M. Elimelech // *Environmental Science and Technology*. – 1994. - V.28. – P. 1164- 1171.
144. Elimelech, M. Particle deposition on ideal collectors from dilute flowing suspensions: Mathematical formulation, numerical solution, and simulations / M. Elimelech // *Sep. Technology*. – 1994. - V. 4. – P. 186-212.
145. Chinju, H. Effect of flow field on colloid deposition in filtration process of polystyrene latex particles through columns packed with glass beads / H. Chinju, S. Nagasaki, S. Tanaka, Y. Sakamoto, S. Takebe, H. Ogawa // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2001. - V. 38. - №8. – P. 645-654.
146. Хаппель Дж. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса / Дж. Хаппель, Г. Бреннер; пер. с англ. В.С. Бермана, В.Г. Маркова. – М.: Мир, 1976. – 623 с.
147. Li, Y. Effective medium approximation and deposition of colloidal particles in fibrous and granular media / Y. Li, C.-W. Park // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2000. - V. 87. – P. 1-74.
148. Weronki, P. Novel numerical method for calculating initial flux of colloid particle adsorption through an energy barrier / P. Weronki, M. Elimelech // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. - V. 319. – P. 406-415.
149. Weronki, P. Application of the extended RSA models in studies of particle deposition at partially covered surfaces / P. Weronki // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2005. - V. 118. – P. 1-24.

150. Adamczyk, Z. Application of the DLVO theory for particle deposition problems / Z. Adamczyk, P. Weronski // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 1999. - V. 83. – P. 137-226.
151. Chang, Y. The deposition morphology of Brownian particles onto a spherical collector / Y. Chang, L. Rong-Shin, C. Wei-You // *Separation and Purification Technology*. – 2006. - V. 52. – P. 126-135.
152. Zhuang, J. Comparison of hanford colloids and kaolinite transport in porous media / J. Zhuang, Y. Jin, M. Flury // *Vodase Zone Journal*. – 2004. - V. 3. – P. 395-402.
153. Tufenkji, N. Transport of cryptosporidium oocysts in porous media: role of straining and physicochemical filtration / N. Tufenkji, G. Miller, J. Ryan, R. Harvev, M. Elimelech // *Enviromental Science and Technology*. – 2004. – V. 38. – P. 5932-5938.
154. Liu, B. Antireflective surface fabricated from colloidal silica nanoparticles / B. Liu, W. Yeh // *Collids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – V. 356. – P. 145-149.
155. Назаров В.В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов / В.В. Назаров, А.С. Гродский, А.Ф. Моргунов, Н.А. Шабанова, А.Ф. Кривощепов, А.Ю. Колосов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.
156. Kishi, Y. Study on the hydrolysis of cobalt ions in aqueous solution / Y. Kishi, S. Shigemi, S. Doihara, M.G. Mostafa, K. Wase // *Hydrometallurgy*. – 1998. – Vol. 47. – P. 325-328.
157. Baes Charles. The hydrolysis of cations / Charles Baes, Jr. Robert E. Mesmer. – New York: «Wiley», 1976. - 489 с.
158. Фролов Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский. - М.: Химия, 1986. – 215 с.
159. Конькова Т.В. Техника экспериментальных исследований / Т.В. Конькова, Е.Ю. Каратеева, Н.В. Нефедова. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2001. – 48 с.
160. Фольмер М. Н. Кинетика образования новой фазы / М. Н. Фольмер; Пер. с нем. К.М. Горбуновой и А.А. Чернова / Под ред. К.М. Горбуновой и А.А. Чернова. – М.: Наука, – 1986. – 208 с.

161. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. – М.: Атомиздат, – 1979. – 192 с.
162. JCPDC – International Centre for Diffraction Data – 43-1003.
163. JCPDC – International Centre for Diffraction Data – 43-0673.
164. JCPDC – International Centre for Diffraction Data – 42-1467.
165. JCPDC – International Centre for Diffraction Data – 47-0861.
166. Медведкова, Н.Г. Влияние условий синтеза на размер и фазовый состав частиц гидрозоля диоксида циркония / Н.Г. Медведкова, В.В. Назаров, Е.В. Горохова // Коллоидный журнал. – 1993. - Т. 55. -№5. - С. 114-119.
167. Bendersky, M. DLVO interaction of colloidal particles with topographically and chemically heterogeneous surfaces / M. Bendersky, J.M. Davis // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – V. 353. – P. 87–97.
168. Chrysikopoulos, C.V. Attachment of bacteriophages MS2 and ΦX174 onto kaolinite and montmorillonite: Extended-DLVO interactions / C.V. Chrysikopoulos, V.I. Syngouna // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2012. – V. 92. – P. 74– 83.
169. Корзанов, В.С. Исследование термического поведения соединений кобальта / В.С. Корзанов, А.А. Кетов // Вестник пермского университета. Серия «химия». – 2012. - выпуск 2. -№6. - С. 48-54.
170. Sten, K. High temperature properties and decomposition of inorganic salts. Part 3. Nitrates and nitrites / Kurt Sten // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1972. – V. 1. -№3 – P. 747–771.
171. Sun, S. Influence of textural parameters on the catalytic behavior for CO oxidation over ordered mesoporous Co_3O_4 / S. Sun, Q. Gao, H. Wang, J. Zhu, H. Guo // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – V. 97. – P. 284–291.
172. Burggraaf, A.J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology. 4 ed. / A.J. Burggraaf, L. Cot – Amsterdam: ELSEVIER, 1996. – 709 p.
173. Shao, Z. Synthesis, oxygen permeation study and membrane performance of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen-permeable dense ceramic reactor for partial oxidation of methane to syngas / Z. Shao, G. Xiong, H. Dong, W. Yang, L. Lin // Separation and Purification Technology. – 2001. – V. 25. – P. 97–116.

174. Haihui, W. Partial oxidation of methane to syngas in tubular oxygenpermeable reactor / W. Haihui, C. You, Y. Weishen // Chinese Science Bulletin. – 2002. – V. 47. – № 7. – P. 534-537.

175. Рысев, А.П. Синтез и исследование катализаторов типа Фентона для процессов окисления в водной фазе / А.П. Рысев, Т.Ф. Садыков, Т.В. Конькова, Е.Ю. Либерман // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. XXIV. - №9(114). - С.80-85.

176. Савиных, Д.С. Синтез и исследование катализаторов для жидкофазного окисления веществ/ Д.С. Савиных, Т.В. Конькова, Е.Ю. Либерман, И.А. Почиталкина, О.П. Перешивко // Успехи в химии и химической технологии.- 2008. - Т. XXII. - №9(89).- С.87-91.

177. Мамонтов, Г.В. Влияние добавок оксидов переходных металлов на активность катализатора Ag/SiO₂ в реакции окисления СО / Г.В. Мамонтов, В.В. Дутов, В.И. Соболев, О.В. Водянкина // Кинетика и катализ. – 2013. –Т. 54. - №4. - С. 513-518.

178. Либерман, Е.Ю. Высокопористые ячеистые катализаторы для решения экологических проблем / Е.Ю. Либерман, Т.В. Конькова, В.Н. Грунский, А.В. Малютин, А.Г. Кошкин, А.И. Михайличенко, О.В. Румянцева // Экология и промышленность России. – 2013. - №4. - С. 16-19.

179. Анциферов, В.Н. Блочные ячеистые катализаторы для нейтрализации выхлопных газов/ В.Н. Анциферов, М.Ю. Калашникова, А.М. Макаров // Экология и промышленность России. – 1997. - №6. - С. 17-20.

180. Das, M.R. Ion specificity of the zeta potential of α -alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the α -alumina–water interface / M.R. Das, J.M. Borah, W. Kunz, B.W. Ninham, S. Mahiuddin // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – V. 344. – P. 482-491.

181. Garcia-Perez, P. Heterocoagulation between SiO₂ nanoparticles and Al₂O₃ submicronparticles; influence of the background electrolyte / P. Garcia-Perez, C. Pagnoux, F. Rossignol, J.-F. Baumard // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2006. – V. 281. – P. 58–66.

182. Федеряева В.С. Исследование процессов очистки газовых выбросов на базальтово и стекловолокнистых оксидных катализаторах/ В.С. Федеряева // Автореф. дисс. ... к.х.н.: Санкт-Петербург. - 2012. – 16 с.

8. Приложение

Таблица 1 – Идентификация фаз, входящих в состав исходного ксерогеля, полученного сушкой водной дисперсии наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта «Co2» при температуре 25°C.

Исходный образец		Co ₃ O ₄ [43-1003]		CoO(OH) [14-0673]	
2θ, град.	Интен., у.е.	2θ, град.	Интен., у.е.	2θ, град.	Интен., у.е.
20,0	74	19,0	33	20,1	100
31,3	27	31,2	33	-	-
36,8	100	36,8	100	36,9	50
38,9	65	38,5	9	38,8	80
45,0	39	44,8	20	45,8	40
50,6	35	-	-	50,5	70
55,8	16	55,6	9	-	-
59,6	41	59,3	32	61,7	40
65,4	86	65,2	38	65,3	60
69,1	32	69,7	1	69,2	50
78,5	23	78,4	4	78,6	40

Таблица 2 – Идентификация фаз, входящих в состав порошка, полученного сушкой водной дисперсии наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта «Co2» при температуре 400°C.

Исходный образец		Co ₃ O ₄ [42-1467]	
2θ, град.	Интенсивность, у.е.	2θ, град.	Интенсивность, у.е.
19,02	22	19,000	19
31,24	30	31,271	34
36,86	100	36,852	100
38,54	13	38,541	9
44,92	27	44,808	19
55,68	10	55,655	8
65,28	4	59,357	29
77,44	12	65,236	34
78,56	7	77,338	7

Таблица 3 – Идентификация фаз, входящих в состав порошка, полученного сушкой водной дисперсии наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта «Co2» при температуре 500°C.

Исходный образец		Co ₃ O ₄ [42-1467]	
2θ, град.	Интенсивность, у.е.	2θ, град.	Интенсивность, у.е.
18,96	16	19,000	19
31,32	30	31,271	34
36,96	100	36,852	100
38,62	12	38,541	9
44,94	25	44,808	19
55,70	12	55,655	8
59,42	41	59,357	29
65,38	50	65,236	34
77,48	13	77,338	7
78,44	8	78,403	4

Таблица 4 – Идентификация фаз, входящих в состав порошка, полученного сушкой водной дисперсии наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта «Co2» при температуре 600°C.

Исходный образец		Co ₃ O ₄ [42-1467]	
2θ, град.	Интенсивность, у.е.	2θ, град.	Интенсивность, у.е.
18,92	15	19,000	19
31,18	31	31,271	34
36,86	100	36,852	100
38,46	8	38,541	9
44,80	25	44,808	19
55,70	10	55,655	8
59,34	38	59,357	29
65,22	47	65,236	34
77,32	10	77,338	7
78,42	7	78,403	4

Таблица 5 – Идентификация фаз, входящих в состав порошка, полученного сушкой водной дисперсии наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта «Co2» при температуре 700°С.

Исходный образец		Co ₃ O ₄ [42-1467]	
2θ, град.	Интенсивность, у.е.	2θ, град.	Интенсивность, у.е.
19,00	15	19,000	19
31,24	32	31,271	34
36,82	100	36,852	100
38,52	10	38,541	9
44,76	23	44,808	19
55,62	10	55,655	8
59,30	35	59,357	29
65,22	43	65,236	34
77,32	9	77,338	7
78,36	5	78,403	4

Таблица 6 – Идентификация фаз, входящих в состав порошка, полученного сушкой водной дисперсии наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта «Co2» при температуре 800°С.

Исходный образец		Co ₃ O ₄ [42-1467]	
2θ, град.	Интенсивность, у.е.	2θ, град.	Интенсивность, у.е.
19,00	15	19,000	19
31,24	32	31,271	34
36,82	100	36,852	100
38,52	10	38,541	9
44,76	23	44,808	19
55,62	10	55,655	8
59,30	35	59,357	29
65,22	43	65,236	34
77,32	9	77,338	7
78,36	5	78,403	4

Таблица 7 – Идентификация фаз, входящих в состав порошка, полученного сушкой водной дисперсии наночастиц кислородсодержащих соединений кобальта «Co2» при температуре 900°C.

Исходный образец		Co ₃ O ₄ [42-1467]	
2θ, град.	Интенсивность, у.е.	2θ, град.	Интенсивность, у.е.
19,00	15	19,000	19
31,28	32	31,271	34
36,86	100	36,852	100
38,56	10	38,541	9
44,82	23	44,808	19
55,68	10	55,655	8
59,30	35	59,357	29
65,26	40	65,236	34
77,32	9	77,338	7
78,38	5	78,403	4