Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 2

УДК 54.057 + 54.021

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ АЛЮМОМАГНИЕВЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИББСИТА

© А. В. Жужгов, В. Ю. Кругляков, Е. А. Супрун, Р. С. Проценко, Л. А. Исупова

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5 E-mail: faleks2010@gmail.com

> Поступила в Редакцию 4 августа 2020 г. После доработки 28 октября 2020 г. Принята к публикации 6 ноября 2020 г.

С использованием методов рентгеновского, термического, микроскопического, адсорбционного и химического анализа изучена возможность получения алюмината магния при взаимодействии продукта центробежной термической активации гиббсита и насыщенного водного раствора нитрата магния при комнатной температуре и 150°С. Показано, что взаимодействие при 150°С реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении по катионам, приводит к образованию фазы слоистого двойного гидроксида состава $MgAl_2(OH)_{1.85}(NO_3)_{0.88}$ ·0.13H₂O, термообработка которого при температуре 550°С обеспечивает формирование стехиометрической шпинели $MgAl_2O_4$ с удельной поверхностью ~150 $m^2 \cdot z^{-1}$. Традиционная пропитка продукта центробежной термической активации гиббсита по влагоемкости концентрированным раствором нитрата магния при комнатной температуре и последующая термообработка при 550°С приводит к образованию твердого раствора на основе низкотемпературной формы γ - Al_2O_3 с удельной площадью поверхности ~180 $m^2 \cdot z^{-1}$, содержащего ~4.55 мас% магния. Полученные образцы различаются морфологией частиц и содержанием магния на поверхности. По сравнению с традиционным методом соосаждения способ позволяет существенно сократить количество исходных реагентов, технологических стадий, а также минимизировать или полностью исключить образование сточных вод.

Ключевые слова: продукт центробежной термической активации гиббсита; алюминат магния; синтез

DOI: 10.31857/S0044461821020043

Катализаторы и носители на основе алюминатов щелочноземельных металлов, в частности, таких как алюминаты магния (MgAl₂O₄) со структурой шпинели, представляют значительный практический интерес благодаря нейтральным кислотно-основным характеристикам поверхности и очень высокой термической стабильности, что важно при разработке новых и усовершенствовании существующих катализаторов для процессов гидрирования/дегидрирования, а также катализаторов высокотемпературных окислительных процессов [1–7]. Алюминаты находят также широкое применение в качестве огнеупоров, структурированной керамики, обладают повышенной механической прочностью, термической и химической устойчивостью [1–3]. Традиционный метод приготовления алюмомагниевых шпинелей, основанный на способе высокотемпературного прокаливания механических смесей оксидов и (или) гидроксидов соответствующих металлов при температурах 1100–1300°С и выше в окислительной либо инертной атмосфере [8–10], энергозатратен и не позволяет готовить высокодисперсные порошки.

Распространенным способом приготовления алюминатов магния является метод совместного осаждения (золь-гель технология) гидроксокомплексов Al³⁺ и Mg²⁺ из смешанных водных растворов солей различной природы [1, 2, 4–6, 9–11]. Образующиеся осадки после соосаждения в виде гелей декантируют, фильтруют, промывают от примесей анионов, сушат в интервале температур 80–110°С и прокаливают при температурах 500-600°С и выше, в результате чего формируются алюминаты магния со структурой шпинели. В литературе существует многообразие вариантов приготовления Mg-алюминиевых систем с применением золь-гель технологии путем варьирования времени и температуры старения осадков, соотношения катионов магния и алюминия. использования стадии отмывки или ее исключения, изменения порядка и скорости приливания одного раствора к другому и т. д. Преимуществом метода соосаждения (и в целом осаждения), например, перед способом высокотемпературного спекания оксидно-гидроксидных смесей является более низкая температура образования алюминатов магния. Однако метод осаждения характеризуется многостадийностью и использованием большого количества растворов солей, кислот или щелочей. Соосажденные гели содержат примеси анионов (нитратов, сульфатов, хлоридов, карбонатов и т. д.), которые могут быть удалены только с использованием большого объема промывных вод.

Часто для модифицирования кислотно-основных свойств поверхности оксида алюминия используется метод пропитки растворами различных солей магния (нитратов, хлоридов, карбонатов, а также органических растворов этих солей) по влагоемкости предварительно подготовленных носителей или их предшественников — гидроксидов алюминия. После термообработки при температурах выше 600– 800°С это приводит к образованию магнийсодержащих шпинелеподобных структур («протошпинелей») [7, 12, 13]. Недостатком метода пропитки по влагоемкости является ограничение по вводимой концентрации катионов Mg²⁺, связанное с ограниченным влагопоглощением носителя и пределом растворимости соли в пропиточном растворе.

В литературе описаны подходы к получению бинарных Al–Mg-соединений, основанные на физических методах интенсификации процессов. Например, в работах [14–16] описаны способы получения алюмината магния с микрометровым размером частиц обработкой в автоклаве при температурах 350–450°С смеси гидроксида алюминия и оксида магния в присутствии добавок или соосажденных гидроксидов. Полученный хорошо окристаллизованный алюминат магния перспективен для использования в качестве сырья при синтезе монокристаллов [14].

В работе [17] описан механохимический метод получения порошка однофазного алюмината магния, заключающийся в механохимической обработке смеси гидроксидов магния и алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении по катионам, и последующем ее прокаливании при 1000°С. Показано, что гидрохимическая обработка продуктов механической активации смеси гидроксидов магния и алюминия в воде при 20–95°С в течение 0.25-2 ч приводит к образованию слоистого двойного гидроксида магния и алюминия состава $[Mg_xAl_{(1-x)}(OH)_2](OH)_{(1-x)}$, дальнейшее термическое разложение которого при температуре не ниже 800°С позволяет получать алюминат магния при более низкой температуре синтеза по сравнению с термическим разложением механически активированной смеси, что обеспечивает более высокую удельную поверхность оксида.

В работах [18, 19] подробно исследованы процессы «старения» механически активированного гиббсита в водных растворах азотнокислых солей $M^{2+}(NO_3)_2$ (где M^{2+} — Zn, Cu, Ni, Co) при комнатной температуре и в условиях автоклавной обработки. Показано, что «старение» гиббсита при комнатной температуре не обеспечивает формирования сложных соединений алюминия с соответствующим катионом. Образование слоистых двойных гидроксидов наблюдается только при использовании механохимически активированных образцов гиббсита в условиях автоклава при температуре 150°C в течение 48 ч.

Механохимическая активация исходных реагентов перед спеканием позволяет снизить температуру прокаливания по сравнению с керамическим методом, а также исключить стадию осаждения и образования сточных вод, что характерно для метода осаждения. Вместе с тем механохимический метод требует специального оборудования и широкого распространения для получения материалов на промышленном уровне не получил.

Помимо механохимической активации порошка гиббсита среди известных способов, получивших наиболее широкое практическое применение в производстве носителей, катализаторов и осушителей, получил метод термоактивации. Разновидностями метода, в частности, являются методы термохимической активации [20, 21] и центробежной термоактивации, разработанные в ИК СО РАН [22]. Продукты термоактивации гиббсита по сравнению с исходным гиббситом характеризуются повышенной химической активностью по отношению к электролитам — более высокими степенями растворения в кислотах и щелочах [22, 23]. Благодаря этим свойствам продукты быстрого нагрева порошка гиббсита могут быть перспективными для получения алюмината магния со структурой шпинели. Можно было ожидать, что при взаимодействии продуктов термоактивации с растворами солей магния образуются двойные гидроксиды, что обеспечит получение алюмомагниевой шпинели в мягких условиях и без осаждения.

Цель работы — изучение возможности получения алюмината магния при взаимодействии продукта центробежной термоактивации гиббсита и раствора Mg(NO₃)₂ при нормальном и повышенном давлении.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для получения продукта центробежной термической активации гиббсита марки ИК-02-76 (ТУ 2175-040-03533913–2007) использовали гиббсит производства ОАО «Ачинский глиноземный комбинат» марки ГД 000 (ТУ 1711-99-039–2000). Содержание примесей в исходном гиббсите (мас%): Fe — 0.002, Na — 0.11, К — 0.033 и Si — 0.014. Величина удельной площади поверхности исходного порошка составляла не более 1 м²·г⁻¹. Потери при прокаливании при 850°С составили 34 мас%. В качестве исходного Мg-содержащего сырья использовали Mg(NO₃)₂·6H₂O (ч.д.а., ООО «Кемикал Елементс Юкрейн»).

Термоактивацию гиббсита проводили в центробежном флаш-реакторе барабанного типа (ЦЕФЛАР) при температуре теплоэлектронагревателей 540°С, скорости вращения барабана 60 об мин⁻¹ и расходе исходного порошка 50 кг·ч⁻¹. Потери при прокаливании полученного продукта термоактивации при 850°С составили 12.5 мас%. После проведения термоактивации порошок подвергали помолу на шаровой мельнице в течение 12 ч, что обеспечивало получение порошка со средним размером частиц около 50 мкм.

Для синтеза в гидротермальных условиях была приготовлена суспензия из термоактивированного в реакторе ЦЕФЛАР гиббсита и раствора Mg(NO₃)₂, так, чтобы соотношение катионов соответствовало стехиометрическому алюминату магния. Суспензию с исходным значением рН около 5.0 подвергали гидротермальной обработке при 150 ± 1°С $(P = 3.5 \pm 0.1 \text{ атм})$ в течение 4 ч при перемешивании со скоростью 120 об мин⁻¹. После автоклавной обработки сформировавшийся гель сушили при 110°С в течение 12 ч до состояния ксерогеля. Последующую термообработку проводили на воздухе при температуре 550°С в течение 4 ч. Полученные образцы после сушки при 110°С и прокаливания при 550°С промаркированы как Мд-ЦТА-ГБ/110 и Мд-ЦТА-ГБ/550 соответственно.

Для сравнения приготовлен образец с использованием традиционного метода однократной пропитки по влагоемкости продукта центробежной термической активации гиббсита водным раствором Mg(NO₃)₂. Влагоемкость этого продукта составила около 0.45 мл·г⁻¹. К порошку продукта центробежной термической активации гиббсита массой 3 г по каплям прилили насыщенный раствор $Mg(NO_3)_2$ объемом 1.52 мл с содержанием Mg^{2+} 77 г·л⁻¹, что соответствовало расчетному содержанию Mg^{2+} в оксиде алюминия около 4.5 мас%, или массовому отношению $Al^{3+}/Mg^{2+} = 11.88$. Такое содержание магния в образце обусловлено, с одной стороны, растворимостью $Mg(NO_3)_2$, а с другой — объемом пор продукта центробежной термической активации гиббсита. После стадии пропитки образец сушили при 110°C в течение 12 ч и затем прокаливали на воздухе при температуре 550°C в течение 4 ч. Полученный образец обозначен как Mg-ЦТА-ГБ $_{\Pi}/550$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра D-500 (Siemens) с использованием Си_{*K*_α}-излучения и графитового монохроматора на отраженном пучке. Образцы сканировали с шагом 0.05° в области значений углов $2\theta = 10-70^{\circ}$ и временем накопления 3 с. Идентификацию фаз осуществляли путем сравнения экспериментальных дифрактограмм с дифрактограммами баз данных ICDD и PDF 2.

Термический анализ образцов выполняли на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch) в интервале температур 20–1200–1400°C со скоростью нагрева 10 град мин⁻¹ с использованием навесок 30 мг.

Морфологию поверхностного слоя образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV (JEOL) с энергией электронов зонда 20–25 кэВ. Микроскоп укомплектован рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 (Oxford Instruments), позволяющим определять элементный состав образцов в слое глубиной до 5 мкм.

Величину удельной площади поверхности $(S_{yg}, M^2 \cdot \Gamma^{-1})$ измеряли методом сорбции аргона при 77 К и последующей термодесорбции по четырем точкам сорбционного равновесия на приборе СОРБИ-М 4.1 (ЗАО «МЕТА») с использованием программы soft Sorbi-M Version 4.2. В качестве газа-носителя в смеси использовали гелий. Расчет значений S_{yg} проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера.

Химический состав образцов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer).

Обсуждение результатов

Согласно результатам рентгенофазового анализа, исходный гиббсит хорошо окристаллизован (рис. 1, *a*), наличие каких-либо других фазовых вклю-



Рис. 1. Дифрактограммы исходного гиббсита (*a*); продукта центробежной термической активации гиббсита (*б*); продукта центробежной термической активации гиббсита после его гидротермальной обработки в растворе Mg(NO₃)₂ и сушки при 110°C (*в*); исходного гиббсита после его гидротермальной обработки в растворе Mg(NO₃)₂ и сушки при 110°C (*c*); продукта центробежной термической активации гиббсита после его гидротермальной обработки в растворе Mg(NO₃)₂ и сушки при 110°C (*c*); продукта центробежной термической активации гиббсита после его гидротермальной обработки в растворе Mg(NO₃)₂, сушки при 110°C и прокаливания при 550°C (*l*) и продукта центробежной термической активации гиббсита после пропитки по влагоемкости раствором Mg(NO₃)₂, сушки при 110°C и термообработки при 550°C (*2*) (*d*).

чений в нем не обнаружено. На дифрактограмме продукта центробежной термической активации наблюдаются размытое «гало» в области углов 20 = 20–40°, свидетельствующее о наличии рентгеноаморфного продукта, рефлексы от кристаллического бемита (γ-AlOOH), образующегося в процессе термоакти-

вации в крупных частицах гиббсита, а также пики исходного недоразложившегося гиббсита (рис. 1, δ).

Рентгеновская порошковая дифрактограмма продукта гидротермальной обработки термоактивированного гиббсита в растворе Mg(NO₃)₂ и последующей сушки полученного геля на воздухе при 110°С в течение 12 ч (образец Мд-ЦТА-ГБ/110) содержит рефлексы, характерные для псевдобемита и слоистого двойного гидроксида магния (см. таблицу, рис. 1, в). Сохраняются рефлексы от исходного гиббсита, не участвующего в процессе взаимодействия при указанных условиях гидротермальной обработки. Это обусловлено тем, что исходный гиббсит, как отмечено выше, инертен в химическом отношении, что подтверждается как литературными данными [18-23], так и проведенным нами экспериментом. Так, после автоклавной обработки исходного гиббсита в водном растворе Mg(NO₃)₂ при 150°С в течение 4 ч дифракционная картина этого образца (рис. 1, г) практически полностью идентична спектру исходного гиббсита (рис. 1, а). Не исключено, что в продукте взаимодействия помимо примесной фазы гиббсита сохраняется и примесь фазы бемита, выявить которую сложно из-за близости рефлексов фаз псевдобемита и бемита.

Рентгеновская порошковая дифрактограмма прокаленного продукта гидротермального взаимодействия (Mg-ЦТА-ГБ/550) (рис. 1, ∂ , спектр *I*) содержит характерные дифракционные пики, соответствующие алюминату магния MgAl₂O₄ с параметром решетки a = 8.093 Å, что несколько больше табличного значения для высокотемпературного MgAl₂O₄ (*a* = 8.080 Å, PDF № 21-1152). Увеличение относительно табличного значения параметра решетки может свидетельствовать, например, о возможном анионном модифицировании полученной нами низкотемпературной шпинели. Оценка среднего размера кристаллитов из данных рентгеновского анализа дает величину ~7 нм. Помимо пиков, соответствующих алюминату магния, на дифрактограмме наблюдаются малоинтенсивные пики, скорее всего присущие фазе MgO (см. таблицу, рис. 1, *д*, спектр *1*). Нельзя исключить возможное присутствие в образце фазы оксида алюминия, выявить которую в спектре на фоне алюмината магния не удается из-за перекрывания основных пиков, поскольку примесь гиббсита в продукте центробежной термической активации гиббсита не вступает во взаимодействие, и на рентгенограмме присутствуют пики оксида магния.

Образец, полученный пропиткой по влагоемкости продукта центробежной термической активации гиббсита раствором Mg(NO₃)₂ (Mg-ЦТА-ГБ_П/550), по данным РФА (см. таблицу, рис. 1, ∂ , спектр 2) представляет собой твердый раствор на базе низкотемпературной формы оксида алюминия, о чем свидетельствует увеличенный (a = 7.970 Å) относительно γ -Al₂O₃ (a = 7.915 Å, PDF № 47-1308) параметр решетки. Увеличение параметра связано с тем, что размер катиона магния больше размера катиона алюминия. Величина изменения зависит не только от содержания магния в твердом растворе, но и от способа его введения, что может быть обусловлено неоднородностью распределения магния в некоторых случаях [24, 25]. Определенное нами значение параметра для твердого раствора, содержащего ~5% магния, согласуется с описанным в литературе значением для однородного раствора на основе γ -Al₂O₃ с близким содержанием магния [24].

Термический анализ исходного гиббсита выявил следующие эндотермические эффекты: эндотермичекий эффект с минимумом при 97°С, обусловленный удалением слабосвязанной молекулярной воды; два эндотермических эффекта с минимумами при 238 и 256°С, свидетельствующие о начальной стадии разложения кристаллитов гиббсита пластинчатой формы с образованием бемита; основной эндотермический эффект дегидратации фазы гиббсита (с минимумом при 314°С) и эндотермический эффект разложения фазы бемита с минимумом при 536°С (рис. 2, *a*). При нагреве продукта центробежной термической активации гиббсита (рис. 2, б) появляется эндотермический эффект с минимумом при 103°С, обусловленный удалением молекулярной воды из рентгеноаморфной алюмооксидной составляющей продукта термоактивации. Сохраняются эндотермический эффект с минимумом при 267°С, обусловленный дегидратацией остаточной фазы гиббсита до χ-Al₂O₃, и эндотермический тепловой эффект с минимумом при 495°С, связанный с разложением бемита до у-Al₂O₃. Присутствие гиббсита и бемита в продукте центробежной термической активации гиббсита показано выше методом РФА (рис.1, б). Наличие экзотермического теплового эффекта с максимумом при 826°С может свидетельствовать о кристаллизации рентгеноаморфной фазы в низкотемпературные формы Al₂O₃ [20, 23].

Термограмма продукта гидротермального взаимодействия после термообработки при 110°С (образец Mg-ЦТА-ГБ/110) существенно отличается от термограммы продукта центробежной термической активации гиббсита наличием эффектов, обусловленных разложением слоистых двойных гидроксидов (рис. 2, ε). При термическом анализе слоистого двойного гидроксида, получаемого методом совместного осаждения Al³⁺ и Mg²⁺, на термограммах можно выделить три области потери веса [1, 2, 6]: низкотемпе-

			•	4	
Образец	Способ обработки гиббситта	Удельная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Содержание* Мg, мас%	Отношение** Аl ³⁺ /Мg ²⁺	Фазовый состав
Mg-L(TA-FB/110	Гидротермальная обработка в pacтворе Mg(NO ₃) ₂ , сушка при 110°C	Не определяли	16.90	2.26	Двойной гидроксид состава MgAl ₂ (OH) _{1.85} (NO ₃) _{0.88} ·0.13H ₂ O, псев- добемит, бемит, гиббсит
Mg-L[TA-F]550	Гидротермальная обработка в растворе Mg(NO ₃)2, сушка при 110°С, прокаливание при 550°С	152	16.90	2.26	Высокодисперсная шпинель MgAl ₂ O ₄ с возможными следами MgO
Mg-ЦТА-ГЪ _П /550	Пропитка по влагоемкости раствором Mg(NO ₃) ₂ , сушка при 110°С, прокаливание при 550°С	188	4.55	11.88	Твердый раствор на основе шпинельной структуры низкотемпературной формы γ-Al ₂ O ₃
÷ L					

Физико-химические характеристики продуктов центробежной термической активации гиббситта

* Рассчитано по данным химического анализа. ** Рассчитано по данным энергодисперсионной спектрометрии. Жужгов А. В. и др.





а — исходный кристаллический гиббсит, *б* — продукт центробежной термической активации гиббсита, *в* — высушенный при 110°С продукт гидротермальной обработки суспензии термоактивированного гиббсита в растворе Mg(NO₃)₂ (Mg-ЦТА-ГБ/110).

ратурная область (до 150°С) соответствует удалению физически адсорбированной воды, в интервале температур 200-300°С происходит удаление межслоевой воды, а высокотемпературную область 350-500°С относят к дегидроксилированию бруситоподобных слоев и удалению межслоевых анионов (А)^{*n*}. В нашем случае термограмма высушенного продукта гидротермальной обработки (Мд-ЦТА-ГБ/110) характеризуется набором следующих тепловых эффектов: в области температур 45-103°С происходит удаление слабосвязанной воды; эндотермический эффект с минимумом при 166°С связан с началом процесса удаления межслоевой воды из структуры слоистого двойного гидроксида; эндотермический эффект с минимумом при 271°С обусловлен дегидратацией примесной фазы гиббсита, присутствующей в продукте термоактивации до его гидротермальной обработки в растворе Mg(NO₃)₂ (рис. 2, в); эндотермический эффект с минимумом при 377°С соответствует процессу дегидроксилирования бруситоподобных слоев и удалению межслоевых анионов NO³⁻; широкий размытый экзотермический эффект в области 500–600°С соответствует кристаллизации фазы шпинели. Это согласуется с данными рентгенофазового анализа, так как после прокаливания высушенного продукта гидротермальной обработки (Mg-ЦТА-ГБ/110) при 550°С образуется алюминат магния (рис. 1, *д*, спектр *1*).

Согласно результатам микроскопического анализа, образец Mg-ЦТА-ГБ $_{\Pi}$ /550, полученный пропиткой по влагоемкости продукта центробежной термической активации гиббсита водным раствором Mg(NO₃)₂ и прокаленный при 550°С, состоит из кубических частиц преимущественным размером 30–40 мкм, кроме того, присутствуют и частицы размерами 10–15 мкм (рис. 3, *a*). Напротив, образец Mg-ЦТА-ГБ/550, полученный автоклавной обработкой этих исходных реагентов и прокаленный при 550°С, в основном состоит из частиц размерами



Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения образцов Mg-ЦТА-ГБ_П/550 (*a*, *b*, *d*) и Mg-ЦТА-ГБ/550 (*б*, *c*, *e*).

10–15 мкм с встречающимися в незначительном количестве частицами размером 30–40 мкм (рис. 3, б). Приготовленные образцы различаются также морфологией поверхности частиц (рис. 3, *в–е*). Так, если Мg-ЦТА-ГБ_П/550 больше напоминает по морфологии

частицы исходного гиббсита (рис. 3, e, d), то образец Mg-ЦТА-ГБ/550 образован вытянутыми иглоподобными частицами (рис. 3, e, e), что более характерно для шпинели, получаемой из двойных гидроксидов [1, 2, 8].

Близкие размеры кристаллитов, определенные из данных об уширении линий рентгеновской дифракции (~7 нм) и данных о величине удельной площади поверхности образцов (~9–10 нм), позволяют рассматривать их как монокристаллические. Поскольку размер частиц, определенный из данных микроскопии, намного превышает размер таких монокристаллитов, можно сделать вывод, что частицы состоят из кристаллитов и содержат открытые поры.

Анализ результатов элементного состава различных участков поверхности образцов Мg-ЦТА-ГБ_П/550 и Mg-ЦТА-ГБ/550, полученных методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при энергии электронов зонда до 25 кэВ, что соответствует толщине анализируемого слоя до 5 мкм, показал, что среднее массовое отношение катионов Al/Mg в образце Mg-ЦТА-ГБП/550 составляет около 11, а в образце Mg-ЦТА-ГБ/550 — 2.26 (см. таблицу). Это соответствует массовому отношению этих металлов по условиям приготовления и также может свидетельствовать о равномерном распределении магния по глубине частиц в обоих образцах. По данным химического анализа содержание магния в образцах Mg-ЦТА-ГБ $_{\Pi}$ /550 и Mg-ЦТА-ГБ/550 составляет 4.55 и 16.90 мас% (см. таблицу) соответственно, что согласуется с данными, полученными методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также с рассчитанным при приготовлении содержанием этих элементов.

Слоистая структура двойных гидроксидов сформирована из бруситоподобных пакетов, состоящих из двух слоев плотноупакованных ОН-групп, между которыми расположен слой катионов Al³⁺ и Mg²⁺. Общая формула слоистого двойного гидроксида может быть представлена следующей формулой [1, 2]:

$[M^{2+}M^{3+}(OH)_2]^{q+}(A)^{n-} mH_2O,$

где M^{2+} — катионы двухвалентных металлов Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} и т. д.; M^{3+} — катионы трехвалентных металлов Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} . Положительный заряд пакетов компенсируется слоем отрицательно заряженных частиц $(A)^{n-}$, например, OH^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и т. д. На основании данных термического анализа, а также фазового анализа и электронной микроскопии, сформированный на стадии гидротермальной обработки при синтезе Mg-ЦТА-ГБ/550 слоистый двойной гидроксид алюминия и магния может быть представлен составом MgAl₂(OH)_{1.85}(NO₃)_{0.88}·0.13H₂O. Отметим, что содержание NO₃⁻ рассчитано из общего количества растворенного Mg(NO₃)₂, используемого для приготовления водного раствора.

Выводы

Гидротермальная обработка продукта центробежной термической активации гиббсита в растворе нитрата магния при 150°С приводит к образованию слоистого двойного гидроксида, который может быть представлен составом MgAl₂(OH)_{1.85}(NO₃)_{0.88}·0.13H₂O. Термообработка полученного слоистого двойного гидроксида при температуре 550°С обеспечивает формирование высокодисперсной шпинели MgAl₂O₄ с удельной поверхностью ~150 м²·г⁻¹. Вычисленный параметр ячейки a = 8.093 Å несколько превышает значение для высокотемпературной шпинели MgAl₂O₄ (a = 8.080 Å). Взаимодействие гиббсита с раствором соли магния в данных условиях не происходит.

Пропитка продукта центробежной термической активации гиббсита по влагоемкости водным раствором Mg(NO₃)₂ при температуре окружающей среды с последующей термообработкой при 550°C не приводит к образованию MgAl₂O₄. Наблюдается образование твердого раствора на основе низкотемпературной формы Al₂O₃ с содержанием магния 4.55 мас%, параметром ячейки a = 7.970 Å и удельной поверхностью ~180 м²·г⁻¹.

Полученные образцы различаются морфологией частиц и содержанием магния на поверхности, что представляет интерес для различных приложений. Если частицы твердого раствора сохраняют размеры и форму частиц продукта центробежной термической активации гиббсита и, следовательно, гиббсита, то частицы шпинели образованы кристаллитами, форма которых соответствует двойным гидроксидам. Данные свидетельствуют о пористом характере этих частиц.

Проведенные исследования демонстрируют широкие возможности получения смешанных оксидов различного состава и морфологии в зависимости от условий взаимодействия продуктов термоактивации гиббсита и растворов солей, что представляет интерес для приготовления Mg-содержащих носителей и катализаторов с необходимыми свойствами. По сравнению с традиционным методом соосаждения это позволяет существенно сократить количество исходных реагентов, технологических стадий, а также минимизировать или полностью исключить образование промывных вод.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект АААА-А21-121011490008-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. В. Жужгов и В. Ю. Кругляков разработали методику эксперимента, участвовали в приготовлении образцов, анализе полученных результатов и подготовке текста статьи; Е. А. Супрун выполнил электронно-микроскопическое исследование образцов; Р. С. Проценко участвовал в проведении экспериментов по гидротермальному синтезу; Л. А. Исупова сформулировала цель работы и заключение, участвовала в подготовке окончательного варианта статьи.

Информация об авторах

Жужгов Алексей Викторович, к.х.н.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3085-2867 Кругляков Василий Юрьевич, к.т.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6880-2152 Супрун Евгений Александрович, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1599-2888 Проценко Роман Станиславович,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0874-3015 Исупова Любовь Александровна, д.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6221-1060

Список литературы

- Evans D. G., Slade R. C. T. Structural aspects of layered double hydroxides // Struct. Bond. 2006. V. 119. P. 1–87. http://doi.org/10.1007/430_005
- [2] Li F., Duan X. Applications of layered double hydroxides // Struct. Bond. 2006. V. 119. P. 193–223. https://doi.org/10.1007/430_007
- [3] Gareth R., O'Hare W., O'Hare D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 3065–3074. https://doi.org/10.1039/B604895A
- [4] Боканегра С. А., Гуэото-Руи А., Селза О. А., де Мигуэль С. Р. Шпинель MgAl₂O₄, приготовленная методом механохимического синтеза, как носитель полиметаллических катализаторов дегидрирования парафинов // Катализ в пром-сти. 2012. № 5. С. 63–74 [Bocanegra S. A., Guerrero-Ruiz A., Scelza O. A., de Miguel C. P. MgAl₂O₄ spinel prepared by mechanochemical synthesis used as a support of multimetallic catalysts for paraffin dehydrogenation // Catal. Ind. 2013. N 5. P. 61–73.

https://doi.org/10.1134/S2070050413010030].

- [5] Панкина Г. В., Чернавский П. А., Лунин В. В. Биметаллические катализаторы Со–Fе/носитель: динамика гидрирования СО // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 10. С. 1647–1652.
 http://doi.org/10.7868/S0044453713100208
 [Pankina G. B., Chernavsky P. A., Lunin V. V. Dynamics of hydrogenation for bimetallic Co–Fe/Carrier catalysts // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. N 10. P. 1622–1626.
 https://doi.org/10.1134/S0036024413100154].
- [6] Бельская О. Б., Степанова Л. Н., Гуляева Т. И., Голинский Д. В., Белый А. С., Лихолобов В. А. Исследование катализаторов Pt/MgAlO_x в реакции дегидрирования н-декана // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. С. 663–671. https://doi.org/10.7868/S0453881115050019
 [Belskaya O. B., Stepanova L. N., Gulyaeva T. I., Golinskii D. V., Belyi A. S., Likholobov V. A. Study of Pt/MgAlO_x catalysts in n-decane dehydrogenation // Kinet. Catal. 2015. V. 56. N 5. P. 655–662. https://doi.org/10.1134/S0023158415050018].
- [7] Sadykov V. A, Chub O. V., Chesalov Yu. A., Mezentseva N. V., Pavlova S. N., Arapova M. V., Rogov V. A., Simonov M. N., Roger A. C., Parhomenko K. V., Veen A. C. V. Mechanism of ethanol steam reforming over Pt/(Ni + Ru)-promoted oxides by FTIRS in situ // Top. Catal. 2016. V. 59. P. 1332– 1342. https://doi.org/10.1007/s11244-016-0659-y
- [8] Иванова А. С., Скрипченко Е. В., Мороз Э. М., Литвак Г. С., Кустова Г. Н., Криворучко О. П. Исследование твердофазных превращений при термообработке индивидуальных и смешанных гидроксидов магния и алюминия // Изв. СО АН СССР. 1989. Т. 6. № 6. С. 116–122.
- [9] Thesis F. L., Ayoko G. A., Frost R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods — A review // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 134. P. 1481–1492.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150

- [10] Othman M. R., Helwani Z., Martunus F., Fernando W. J. N. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: A review // App. Organometal. Chem. 2009. V. 23. P. 335–346. https://doi.org/10.1002/aoc.1517
- [11] Криворучко О. П., Буянов Р. А., Парамзин С. М., Золотовский Б. П. Взаимодействие механохимически активированных гидроксидов Al³⁺ с кристаллическими оксидами двухвалентного металла // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 1. С. 252–253 [Krivoruchko O. P., Buyanov R. A., Paramsin S. M., Zolotovskii B. P. Reaction of mechanochemically activated hydroxides of Al(III) with crystalline oxides of divalent metals// Kinet. Catal. 1988. V. 29. N 1–2. P. 223–224].

- [12] Koo K. Y., Roh H. S., Seo Y. T., Seo D. J., Yoon W. L., Park S. B. Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process // Appl. Catal. A: General. 2008. V. 340. P. 183–190. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.009
- [13] Arbag H. Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane // Appl. Catal. A: Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 6561–6574. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.063
- [14] Пат. РФ 2630112 (опубл. 2017). Способ получения мелкокристаллического алюмината магния.
- [15] Комлев А. А., Гусаров В. В. Механизм формирования нанокристаллов со структурой шпинели в системе MgO-Al₂O₃-H₂O в гидротермальных условия // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 1769-1717 [Komlev A. A., Gusarov V. V. Mechanism of the nanocrystals formation of the spinel structure in the MgO-Al₂O₃-H₂O system under hydrothermal conditions // Russ. J. Gen. Chem. 2011. V. 81. N 11. P. 2222-2230.
- https://doi.org/10.1134/S1070363211110028].
- [16] Xu Z. P., Lu G. Q. Hydrothermal synthesis of layered hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al₂O₃: LDH formation mechanism // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 1055–1062. https://doi.org/10.1021/cm048085g
- [17] *Карагедов Г. Р.* Механохимически стимулированный синтез алюмомагниевой шпинели и ее низкотемпературное спекание в плотную керамику // Химия в интересах устойчив. развития. 2020. Т. 28. № 1. С. 10–17.

https://doi.org/10.15372/KhUR2020196 [*Karagedov G. R.* Mechanochemically stimulated synthesis and low temperature sintering of MgAl₂O₄ // Chem Sus. Dev. 2020. N 1. P. 8–15. https://doi.org/10.15372/CSD2020196].

- [18] Williams G. R., Moorhouse S. J., Timothy J. P., Fogg A. M., Rees N. H., O'Hare D. A. New insights into the intercalation chemistry of Al(OH)₃ // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 6012–6022. https://doi.org/10.1039/c0dt01790f
- [19] Fogg A. M., Williams G. R., Chester R., O'Hare D. A. Novel family of layered double hydroxides — [MAl₄(OH)₁₂](NO₃)₂·xH₂O (M = Co, Ni, Cu, Zn) // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2369–2371. http://doi.org/10.1039/B409027F
- [20] Ingram-Jones V. J., Davies R. C. T., Southern J. C., Salvador S. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: Study of differences between soak and flash calcinations and of particle-size effects // J. Mater. Chem. 1996. V. 6. N 1. P. 73–79. https://doi.org/10.1039/JM9960600073

- [21] Буянов Р. А., Криворучко О. П., Золотовский Б. П. О природе термохимической активации кристаллических гидроксидов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. № 11. Вып. 4. С. 39–44.
- [22] Танашев Ю. Ю., Мороз Э. М., Исупова Л. А., Иванова А. С., Литвак Г. С., Амосов Ю. И., Рудина Н.А., Шмаков А.Н., Степанов А.Г., Харина И.В., Кулько Е.В., Данилевич В.В., Балашев В. А., Кругляков В. Ю., Золотарский И. А., Пармон В. Н. Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флаш-реакторе. Физико-химические свойства продуктов центробежной термоактивации гидраргиллита // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 161-170 [Tanashev Yu. Yu., Moroz E. M., Isupova L. A., Ivanova A. S., Litvak G. S., Amosov Yu. I., Rudina N. A., Shmako A. N., Stepanov A. G., Kharina I. V., Kul'ko E. V., Danilevich V. V., Balashov V. A., Kruglyakov V. Yu., Zolotarskii I. A., Parmon V. N. Synthesis of aluminum oxides from the products of the rapid thermal decomposition of hydrargillite in a centrifugal flash reactor. Physicochemical properties of the products obtained by the centrifugal thermal activation of hydrargillite // Kinet. Catal. 2007. V. 48. N 1. P. 153–161.

https://doi.org/10.1134/S002315840701020X].

- [23] Воробьев Ю. К., Шкрабина Р. А., Мороз Э. М., Фенелонов В. Б., Заграфская Р. В., Камбарова Т. Д., Левицкий Э. А. Синтез алюмооксидных соединений-носителей и компонентов катализаторов. Физико-химическое исследование продуктов термического диспергирования гиббсита // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 6. С. 1595– 1602 [Vorobev Yu. K., Shkrabina R. A., Moroz E. M., Fenelonov V. B., Zagrafskaya R. V., Kambarova T. D., Levitskii E. A. Synthesis of aluminum-oxides-catalyst and constituents-physicochemical study of the products of the thermal dispersion of gibbsite // Kinet. Catal. 1981. V. 22. N 6. P. 1275–1281].
- [24] Arapova M. V., Pavlova S. N., Larina T. V., Glazneva T. S., Rogov V. A., Krieger T. A., Sadykov V. A., Smorygo O., Parkhomenko K., Roger A.-C. Hydrogen and syngas production via ethanol steam reforming over supported nickelates // Proc. of the Energy and Mater. Res. Conf. (EMRS 2015) / Ed. A. Mendes-Vilas. Boca Raton, USA: Brown Walker Press, 2015. P. 131–135.
- [25] Penkova A., Bobadilla L. F., Romero-Sarria F., Centeno M. A., Odriozola J. A. Pyridine adsorption on NiSn/MgO–Al₂O₃: An FTIR spectroscopic study of surface acidity //Appl. Surf. Sci. 2014. V. 317. P. 241– 251. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.093