

УДК 544.7

Д. Е. Рощин\*, Н. Н. Гаврилова\*\*

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д.9

\* e-mail: [roschin.d.e@mail.ru](mailto:roschin.d.e@mail.ru)\*\* e-mail: [ngavrilova@muctr.ru](mailto:ngavrilova@muctr.ru)

## АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГИДРОЗОЛЯ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ НИКЕЛЯ

В данной работе приведены результаты исследований агрегативной устойчивости гидрозолей  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  в присутствии растворов солей никеля:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ . Было обнаружено, что в присутствии нитрата и хлорида никеля в области агрегативной устойчивости гидрозолей не наблюдается протекание коагуляции. Были определены пороги коагуляции гидрозолей в присутствии  $\text{NiSO}_4$  при различных значениях pH и концентрациях дисперсной фазы. Установлено, что в присутствии сульфата никеля протекает быстрая коагуляция по нейтрализационному механизму.

**Ключевые слова:** коагуляция, агрегативная устойчивость, гидрозоли  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , золь-гель метод.

Катализаторы на основе твердых растворов  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  широко применяются в различных реакциях: углекислотной конверсии метана, гидродеоксигенизации биодизеля, паровом реформинге этанола, димеризации этилена и многих других. Одним из самых распространенных компонентов в таких каталитических системах является оксид никеля. Содержание оксида никеля в зависимости от каталитического процесса варьируется от 1 до 60 % [1-4].

Перспективным методом получения катализаторов как порошкообразных, так и нанесенных является золь-гель метод. Он основан на использовании золей – устойчивых дисперсий наночастиц. В настоящее время существуют разработанные методики синтеза концентрированных агрегативно устойчивых гидрозолей  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  [5,6], которые могут быть использованы как основа для получения каталитических композиций.

Одним из вариантов создания каталитической системы  $\text{NiO-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  является введение в золи растворимых солей никеля. Важным условием получения высокодисперсного катализатора и равномерного распределения всех компонентов является сохранение агрегативной устойчивости гидрозолей. Поэтому изучение коагуляции золей в присутствии солей никеля является важной задачей.

В качестве солей никеля были использованы растворы  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{NiSO}_4$ . Гидрозоли  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  были получены пептизацией осадка, полученного осаждением из смеси растворов нитрата церия и оксинитрата циркония [5]. Исследование коагуляции проводилось с использованием спектрофотометра LEKI 552110UV. Измерение оптической плотности проводилось при длине волны, равной 500 нм. При данном значении отсутствовало поглощение и эффект рассеяния света. Измерения проводились в стеклянных кюветах толщиной 1 см. За критическую концентрацию электролита принималась концентрация, при которой значение оптической плотности не изменялось. Измерение pH

осуществлялось с использованием pH-метра HANNA 2211 со стеклянным электродом.

Перед исследованием влияния электролитов, была установлена область pH, в которой гидрозоли  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  сохраняют агрегативную устойчивость. Для этого была приготовлена серия образцов золей с различным значением pH дисперсионной среды. При этом концентрация золей во всех образцах была одинаковой и составляла 0,7 мас.% (определена термогравиметрически). Как показали проведенные исследования, в исследуемом диапазоне pH (от 0,5 до 3,5) оптическая плотность оставалась постоянной, что свидетельствует о неизменности размеров частиц во времени и агрегативной устойчивости гидрозолей.

Для установления влияния добавок растворов хлорида и нитрата никеля была приготовлена серия образцов гидрозолей с различным значением pH, в которые были добавлены растворы хлорида или нитрата никеля. Концентрация золей в исследуемых образцах составила 0,35 мас.%, концентрация вышеперечисленных солей 0,5 М. Измерения оптической плотности проводились в течение продолжительного времени (43 сут.). Полученные результаты приведены на рис. 1.

Как видно из представленных данных, в области pH от 0,5 до 2,5 оптическая плотность гидрозолей в присутствии хлорида или нитрата никеля практически не изменяется со временем, что говорит об отсутствии коагуляции в данных дисперсных системах. В области pH более 2,5 с течением времени (спустя 2 недели после начала эксперимента) наблюдается незначительный рост величины оптической плотности. Это свидетельствует о протекании медленной коагуляции. При этом в присутствии нитрата никеля спустя 25 дней наблюдается образование осадка. Интересно отметить, что увеличение концентрации добавляемого нитрата или хлорида никеля также не приводит к коагуляции частиц гидрозоля  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (в области pH агрегативной устойчивости).

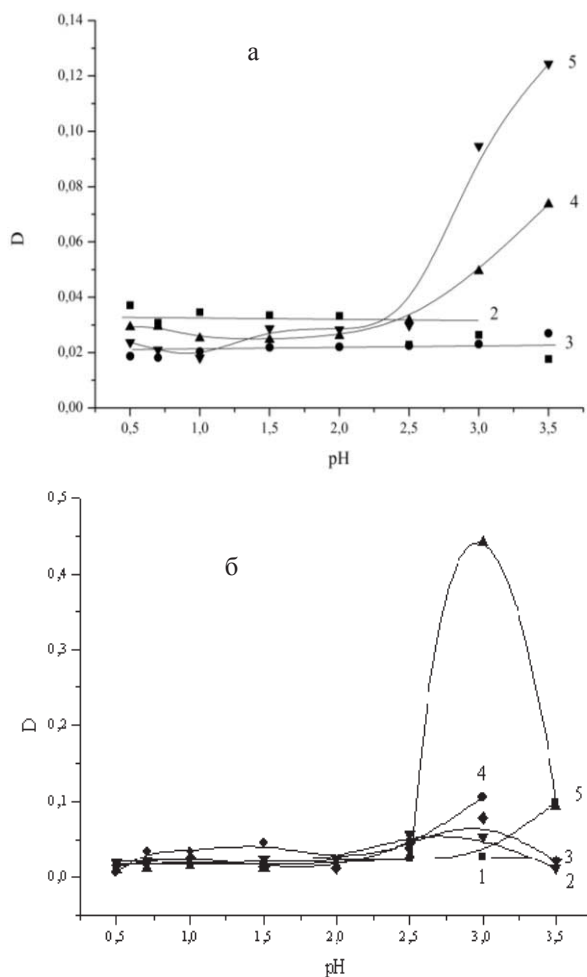


Рис. 1. Зависимости оптической плотности от pH гидрозолей  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  в присутствии солей никеля: хлорида никеля (а), нитрата никеля (б). Кривая 1 – 1 сутки, 2 – 7 суток, 3 – 17 суток, 4 – 25 суток, 5 – 43 суток

Исследование влияния добавок раствора  $\text{NiSO}_4$  проводилось аналогичным образом. Однако было отмечено, что в присутствии сульфата никеля коагуляция происходит практически мгновенно. Для данного электролита были определены пороги быстрой коагуляции гидрозоля в зависимости от pH. Полученные результаты приведены на рис. 2.

Для определения механизма, по которому протекает коагуляция золь в присутствии сульфата никеля, были определены пороги быстрой коагуляции для гидрозолей с различной концентрацией дисперсной фазы. Значение pH для данной серии составляло 0,8. Результаты исследований приведены на рис. 2.

Как видно из представленных данных, зависимость  $C_{\text{кр}}=f(C_{\text{дисп. фаза}})$  представляет собой прямую с тангенсом угла наклона к оси, отличным от нуля, т.е. порог быстрой коагуляции прямо

пропорционален концентрации дисперсной фазы. Это свидетельствует о нейтрализационном механизме коагуляции. Это означает, что при введении сульфата никеля потенциалобразующие ионы нейтрализуются, что приводит к уменьшению потенциала диффузной части двойного электрического слоя.

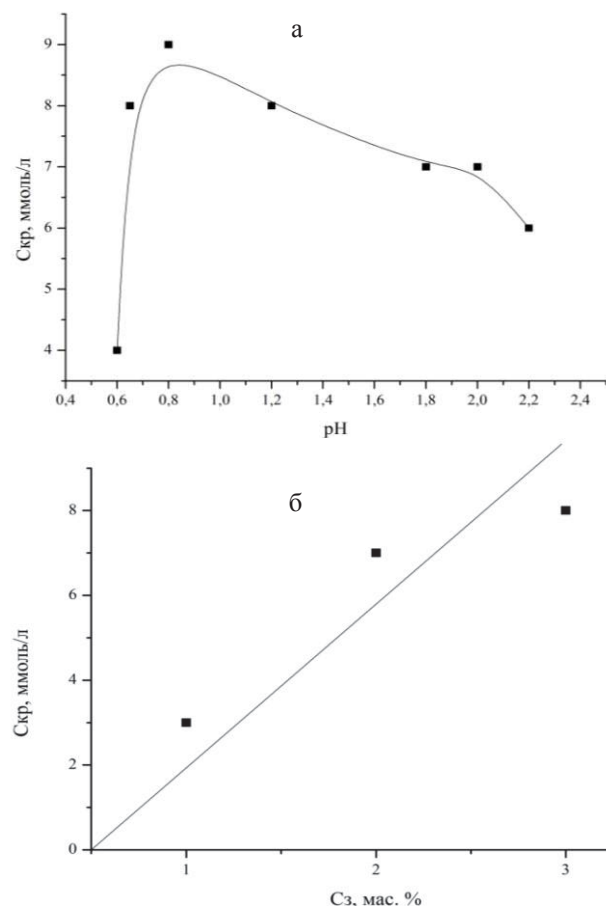


Рис.2 Зависимость критической концентрации электролита от pH (а) и концентрации дисперсной фазы (б).

Таким образом на основании проведенной работы было установлено, что гидрозоли  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  устойчивы по отношению к введению хлорида и нитрата никеля, что позволяет вводить добавки перечисленных солей в требуемом количестве при получении различных каталитических композиций. В присутствии сульфата никеля наблюдается быстрая коагуляция по нейтрализационному механизму. Количество вводимого электролита, не вызывающего коагуляции золь, зависит как от значения pH так и от концентрации дисперсной фазы.

*Рошин Дмитрий Евгеньевич*, студент 2 курса факультета Нефтегазохимии и полимерных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

*Гаврилова Наталья Николаевна*, к.х.н, доцент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

### Литература

1. Chunlin Li, Yilu Fu, Guozhu Bian. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by hydrothermal synthesis Method // Journal of Natural Gas Chemistry – 2003. V. 12 p. 167 – 177.
2. В. О. Дундич, С. А. Хромова, Д. Ю. Ермаков, М. Ю. Лебедев, В. М. Новопашин, В. Г. Систер, А. И. Ямчук, В. А. Яковлев. Исследование никелевых катализаторов реакции гидродеоксигенизации биодизеля // Кинетика и катализ – 2010. № 5. с. 728–734.
3. D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, H.S. Potdar, P. Ratnasamy. Structural studies on NiO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of ethanol // Applied Catalysis – 2003. p. 323 – 334.
4. Jong Rack Sohn, Jong Soo Han, Hae Won Kim, and Young Il Pae. Preparation and Characterization of NiO/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Catalyst for Ethylene Dimerization: Effect of CeO<sub>2</sub> Doping and WO<sub>3</sub> Modifying on Catalytic Activity // Bull. Korean Chem. Soc.- 2005. V. 26, p.755-762.
5. Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. Синтез гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> методом пептизации при комнатной температуре // Коллоидный журнал – 2010. Т. 72, № 4, с. 465–472.
6. Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров. Синтез гидрозолей CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> с использованием пептизации при повышенной температуре // Коллоидный журнал. – 2010. Т.72, №6. с.748-754.

*Roschin Dmitry Evgenyevich, Gavrilova Natalia Nickolaevna*

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.  
E-mail: roschin.d.e@mail.ru, ngavrilova@muctr.ru

## AGGREGATIVE STABILITY OF CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> HYDROSOL IN THE PRESENCE OF NICKEL SOLUTIONS

### Abstract

The aggregative stability of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> hydrosol in the presence of nickel solutions (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub>) was studied. It has been found that the rapid coagulation in the presence of nickel nitrate or chloride was not observed in the pH region of aggregate stability of hydrosols. Critical concentration of coagulation of hydrosols in the presence of NiSO<sub>4</sub> at different values pH and concentration of the dispersed phase were determined. Neutralization mechanism in the presence of NiSO<sub>4</sub> solution was established.

**Keywords:** coagulation, aggregative stability, hydrosol CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, sol-gel method