

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Александрова Ольга Александровна**

**Получение и термическое разложение  
основных карбонатов никеля**

2.6.7 Технология неорганических веществ

1.4.4 Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов», экспериментальная часть на кафедре «Фундаментальная химия» Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель доктор химических наук, профессор **Добрыднев Сергей Владимирович**, профессор кафедры «Фундаментальная химия» Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель доктор химических наук, доцент **Новиков Александр Николаевич**, заведующий кафедрой «Общая и неорганическая химия» Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Новоселов Николай Петрович директор института прикладной химии и экологии, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

кандидат химических наук, доцент Макарушин Николай Анатольевич директор научной части ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет»

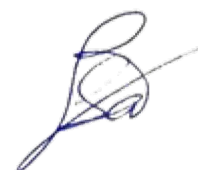
Защита диссертации состоится «26» сентября 2024 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.06 в конференц-зале (ауд. 344) Тушинского комплекса федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125480, г. Москва ул. Героев Панфиловцев, домовладение 20).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

[https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/)

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.06  
кандидат технических наук А.Д. Стоянова



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Из числа известных наноразмерных материалов особый интерес представляют ультрадисперсные оксиды металлов, в частности оксид никеля, который в настоящее время применяется в качестве полупроводников; сенсорных элементов газовых датчиков; компонентов ферритов; в качестве материалов анодов в электрохимических устройствах и твердооксидных топливных элементах; а также как каталитически активный компонент катализаторов в целом ряде химических синтезов. В настоящее время известны различные способы получения порошковых наноразмерных оксидов, одним из них является метод термического разложения кислородсодержащих неорганических соединений. Использование в качестве исходного реагента основных карбонатов металлов является предпочтительным, с экологической точки зрения, по сравнению с другими солями. Производство порошков ультрадисперсного оксида никеля путем термолиза основных солей не требует применения сложного оборудования, а возвращение диоксида углерода и паров воды обратно в цикл позволяет сделать технологическую схему малоотходной.

### **Степень разработанности темы исследования**

Исследованием способов получения основных карбонатов металлов, в частности никеля, несколько десятилетий занимались ряд ученых (Соболевский В.С., Голосман Е.З., Якерсон В.И., Обысов А.В.). Накоплен опыт в синтезе ультрадисперсных порошков оксида никеля различными методами (Килимник А.Б., Шабанова Н.А., Саркисов П.Д.), изучены свойства получаемых порошков и их применение. Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных получению основных карбонатов никеля, недостаточно исследованы процессы растворения грубодисперсного никельсодержащего сырья в аммиачно-карбонатных смесях и процессы выделения готового продукта (основного карбоната никеля), который имеет переменный состав.

**Цель работы:** получение основного карбоната никеля (ОКН) постоянного стехиометрического состава по аммиачно-карбонатной технологии и его последующее термическое разложение.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

– определение условий максимальной степени растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатных водных растворах в зависимости от начальных концентраций и мольных соотношений гидрокарбоната аммония и водного раствора аммиака в реакционной смеси и времени проведения растворения, температуры процесса;

– синтез основного карбоната никеля постоянного стехиометрического состава гидротермальным способом и исследование процесса его термического разложения с образованием ультрадисперсного оксида никеля методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии;

– получение эмпирических зависимостей стандартных энергий Гиббса процесса образования основных карбонатов металлов (ОКМ)  $\Delta_f G^\circ(298)$  от суммы стандартных энергий Гиббса образования  $\Sigma \Delta_f G^\circ(298)$  их структурных частей методом сравнительного расчета;

– разработка способа пропитки инертного носителя никельсодержащим раствором аммиакатных комплексов никеля для получения каталитически активного слоя оксида никеля заданной толщины;

– разработка технологической схемы стадий синтеза и термического разложения основного карбоната никеля с получением в качестве готового продукта порошков ультрадисперсного оксида никеля.

### **Научная новизна.**

1. Впервые исследована растворимость грубодисперсного гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном водном растворе в зависимости от начальных концентраций и мольных соотношений  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в реакционной смеси, а также времени (10-60 мин) и температуры (20, 30 и 40 °С).

2. Выполнены термодинамические расчеты количественно значимых равновесных форм:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  в реакционной смеси и предложено стехиометрическое уравнение реакции растворения  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в растворе  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

3. Предложен механизм и рассчитаны константы скорости и энергии активации процесса растворения  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в аммиачно-карбонатных водных растворах при температурах 20, 30 и 40 °С.

4. Получена эмпирическая зависимость стандартных энергий Гиббса образования основных карбонатов металлов  $\Delta_f G^\circ(298)$  и рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования основных карбонатов никеля различного стехиометрического состава, отсутствующие в термодинамических базах данных.

5. Разработаны научные основы синтеза  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  стехиометрического состава из растворов аква-аммиакатных комплексов никеля, обеспечивающие получение ультрадисперсного порошка  $\text{NiO}$  с узким распределением по размерам частиц сферической формы ( $d_n=10-11$  нм).

**Теоретическая и практическая значимость.** Определены условия синтеза по аммиачно-карбонатной технологии ОКН стехиометрического состава  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ . Установлен температурный интервал процесса термолиза ОКН, обеспечивающие

образование NiO со средним размером частиц 10–11 нм. Разработана технологическая схема получения ультрадисперсного оксида никеля, работающая в замкнутом цикле.

Результаты работы могут быть использованы в производстве оксидно-никелевых катализаторов на предприятиях: ООО «Экат», ООО «НИАП–КАТАЛИЗАТОР», ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», ЗАО "ЦТК–ЕВРО", «HaldorTopsoe», а также в аккумуляторных системах: ООО «ИнЭнерджи», ООО «Мир аккумуляторов», ООО «Курский аккумуляторный завод» и в производстве анодов для твердооксидных топливных элементов на ЗАО «НЭВЗ–КЕРАМИКС», ОАО «Чепецкий механический завод», ООО «Международная Энергосберегающая Корпорация», ООО «ИнтехГмбХ».

Практическая значимость работы подтверждена выдачей патента РФ на изобретение № 2630956, дата поступления: 06.09.2016 г, дата выхода: 15.09.2017 г.

**Методология и методы исследования.** Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по изучаемой проблеме и общепринятыми методами проведения лабораторных исследований. В работе использованы следующие основные методы исследования: ИК-спектроскопия, ПЭМ, ТГА, РФА, гравиметрический и спектрофотометрический методы анализа.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты физико-химических методов изучения процессов растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатных водных растворах в зависимости от начальных концентраций и мольных соотношений гидрокарбоната аммония и водного раствора аммиака в реакционной смеси, а также от времени проведения растворения и температуры процесса.

2. Результаты синтеза осадка основного карбоната никеля постоянного стехиометрического состава гидротермальным способом и изучение процесса его термического разложения с образованием ультрадисперсного оксида никеля методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

3. Способ пропитки инертного носителя никельсодержащим раствором аммиакатных комплексов никеля с получением каталитически активного слоя, заданной толщины и сформированный каталитически активный оксид никеля на поверхности инертного носителя.

4. Технологическая схема стадий синтеза и термического разложения основного карбоната никеля с получением в качестве готового продукта порошков ультрадисперсного оксида никеля.

**Степень достоверности результатов.** Результаты исследований подтверждаются их воспроизводимостью и корреляцией экспериментальных данных,

полученных с применением независимых взаимодополняющих методов, а также их согласованностью с известными литературными данными.

**Личный вклад автора.** Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, разработке, постановке и выполнении эксперимента, активно участвовал в обсуждении полученных результатов, подготовке и оформлении к публикации всех материалов в научных изданиях и докладах на конференциях.

**Апробация работы.** Работа поддержана в рамках программы Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «У.М.Н.И.К.» (контракт № 8354ГУ/2015 от 16.12.2015 г.). Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: VII Международная научная конференция «Новые функциональные материалы и высокие технологии» (Черногория, 2019 г.), Foreign International Scientific Conference «Scientific in the Era of challenges and Global Changes» (Caracas, Venezuela, май 2023).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 1 статья в рецензируемом издании и 2 статьи в изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 8 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Получен 1 патент РФ.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы представлен на 144 страницах и включает: введение, 4 главы, выводы, список сокращений, список использованной литературы из 145 наименований, 4 приложения, 18 таблиц, 28 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** рассмотрены следующие вопросы: а) области применения ультрадисперсного оксида никеля; б) основные способы получения частиц ультрадисперсного оксида никеля; в) способы получения основного карбоната никеля; г) применение оксидно-никелевых катализаторов в химической промышленности и технологии пропитки инертных носителей; д) анализ никельсодержащего сырья для получения водных растворов аммиачно-карбонатных комплексов никеля.

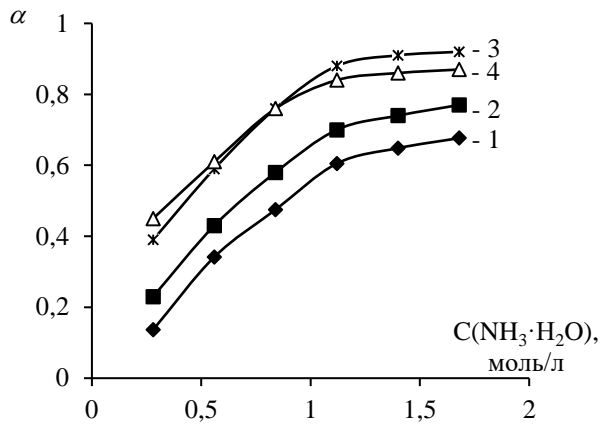


Рисунок 1 – Зависимость степени растворения Ni(OH)<sub>2</sub> от концентрации аммиака, при начальных концентрациях NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> в исходной смеси: 1 - 0,32 М, 2 - 0,64 М, 3 - 1,05 М, 4 - 1,10 М

Во второй главе приведены методики и результаты изучения процесса растворения грубодисперсного гидроксида никеля (ТУ 48-3-63-90) в аммиачно-карбонатной водной смеси в зависимости от концентрации и мольного соотношения компонентов смеси, времени проведения опыта и температуры. Для исследования физико-химических свойств основного карбоната никеля и продуктов его термического

разложения использовали комплекс физико-химических методов исследования. Спектрофотометрическим методом изучали изменение концентрации аммиакатных комплексов Ni<sup>2+</sup> в реакционной смеси в процессе растворения гидроксида никеля и упаривания растворов аква-аммиакатных комплексов. Стехиометрический состав синтезированного основного карбоната никеля определяли аналитически и идентифицировали методом рентгенофазового анализа с использованием базы данных JCPDS. Процесс термического разложения основного карбоната никеля был изучен с помощью термогравиметрического анализа. Основной карбонат никеля состава Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и продукт его термоллиза были исследованы методами ИК – спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопией.

В третьей главе исследовано растворение гидроксида никеля (II) в бинарном аммиачно-карбонатном водном растворе и количественно выражено степенью растворения  $\alpha$ , для чего массу прокаленного продукта пересчитывали на гидроксид никеля (II):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_{oc}}{m_0} = \frac{\Delta m}{m_0}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень растворения;  $m_0$  – масса начальной навески гидроксида никеля (II);  $m_{oc}$  – масса нерастворившегося осадка, в пересчете на гидроксид никеля (II).

Зависимость степени растворения гидроксида никеля (II) при различных концентрациях водного раствора аммиака и значениях концентраций гидрокарбоната аммония: 0,32 М, 0,64 М, 1,05 М и 1,10 М в аммиачно-карбонатном растворе представлены на рисунке 1. Как следует из данных, представленных на рисунке 1, степень растворения гидроксида никеля (II) максимальна при концентрации

$\text{NH}_4\text{HCO}_3$  1,05 М и возрастает с увеличением концентрации раствора аммиака до 1,32 М. Однако, при начальных концентрациях гидрокарбоната аммония 1,05 М и 1,10 М экспериментальные значения лежат в перекрывающихся доверительных интервалах.

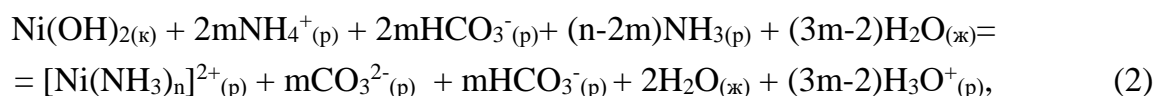
Для выяснения физико-химических причин растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном растворе были использованы результаты спектрофотометрических измерений, которые показали наличие двух максимумов интенсивности поглощения: в интервале длин волн 365–375 нм (обусловлено присутствием билигандных катионов  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ); в интервале длин волн 600–620 нм (смесь комплексных форм  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ). Таким образом, растворение гидроксида никеля (II) в водно-аммиачной и аммиачно-карбонатной средах происходит в результате интеркаляции молекул воды и аммиака в межслоевое пространство кристаллов гидроксида никеля образуется гидратированная форма гидроксида никеля, которая может быть представлена формулой –  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x](\text{OH})_2$ , ( $0,1 \leq x \leq 0,4$ ).

В главе 3.3 приведены количественные расчеты содержания равновесных форм:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  в аммиачно-карбонатной смеси (таблица 1) для объяснения влияния начального состава раствора на степень растворения гидроксида никеля (II). Как видно из таблицы 1, результаты расчета водородного показателя и экспериментальные данные согласуются между собой. Таким образом, с практической точки зрения, увеличение исходной концентрации гидрокарбоната аммония в реакционной смеси более 1,05 М является не целесообразным. В предположении, что количества моль ионов  $\text{HCO}_3^-$  и ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  после завершения растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатной смеси равно  $m$ .

**Таблица 1** – Результаты расчета равновесного состава и значений водородного показателя аммиачно-карбонатной смеси

Номер опыта		2	4	6	7	9
Концентрации равновесных форм в аммиачно-карбонатной смеси (расчет), М	$\text{C}(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$	0,12	0,53	0,80	1,05	1,19
	$\text{C}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32
	$\text{C}(\text{H}_2\text{CO}_3), \cdot 10^3$	0,13	0,48	0,73	0,97	1,11
	$\text{C}(\text{HCO}_3^-), \cdot 10^3$	4,24	18,74	28,28	37,12	42,07
	$\text{C}(\text{CO}_3^{2-})$	0,12	0,51	0,77	1,01	1,15
	$[\text{OH}^-], \cdot 10^3$	4,55	5,01	4,96	4,93	4,91
рН (расчет)		11,69	11,68	11,68	11,68	11,68
рН (эксперимент)		11,62	11,61	11,61	11,55	11,46

Процесс растворения можно описать стехиометрическим уравнением (2) (образованием аква-комплексов  $\text{Ni}^{2+}$  пренебрегали):





где  $n$  – число лигандов в аммиакатном комплексе никеля (II).

Кинетику растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе (гидрокарбонат аммония 1,05 М и водный раствор аммиака 1,32 М) исследовали при трех температурах: 20, 30 и 40 °С. Изменение массы твердого  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  при растворении в аммиачно-карбонатном растворе и времени опыта 60 минут для трех температур, представлены на рисунке 2. Масса  $\text{Ni}^{2+}$  ( $m_{\text{р-р}}$ ) в жидкой фазе в виде аква-аммиакатных комплексов (результаты спектрофотометрических измерений) в зависимости от времени и температуры опытов, представлена на рисунке 3.

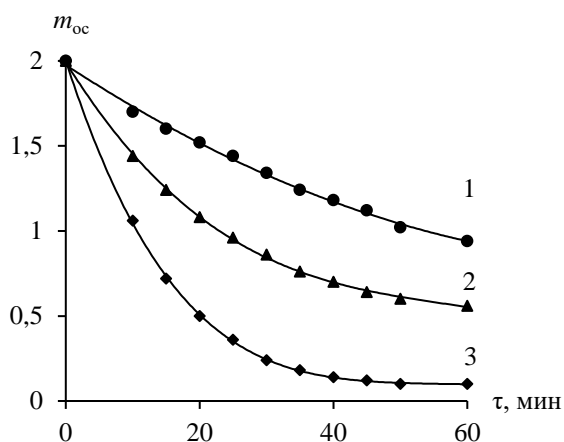


Рисунок 2 – Изменение массы гидроксида никеля от времени и температуры:  
1 – 20°C, 2 – 30°C, 3 – 40°C

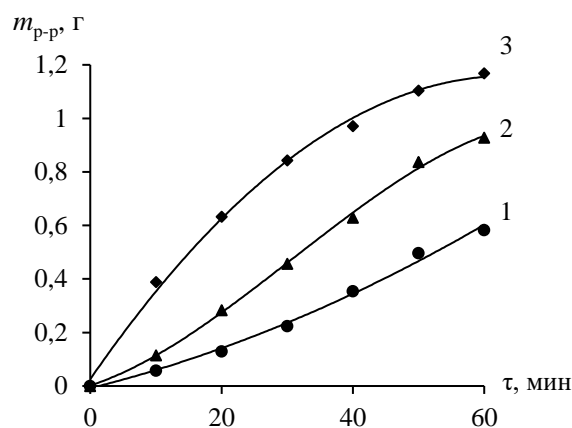


Рисунок 3 – Масса  $\text{Ni}^{2+}$  в виде аква-аммиакатных комплексов (жидкая фаза), в зависимости от времени и температуры опытов:  
1 – 20°C, 2 – 30°C, 3 – 40°C

Из литературных данных известно, что в результате интеркаляции молекул воды и аммиака в межслоевое пространство кристаллов гидроксида никеля образуется гидратированная форма гидроксида никеля, массу гидратированной формы рассчитывали  $m_{\text{гидр. форм}}$  рассчитывали по уравнению (3):

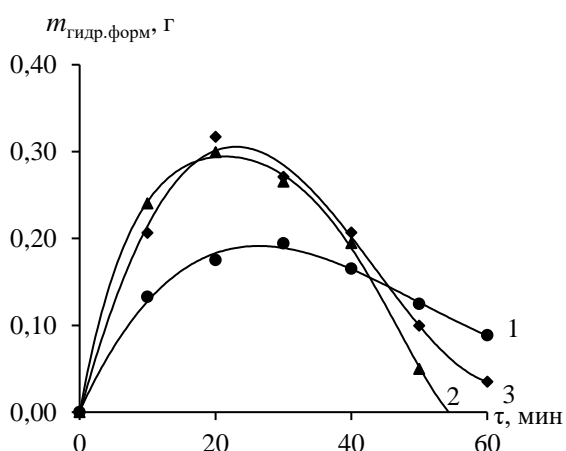
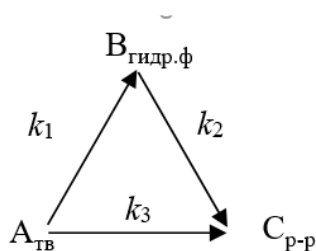


Рисунок 4 – Изменение массы гидратированной формы гидроксида никеля в зависимости от времени и температуры опытов:  
1 – 20°C, 2 – 30°C, 3 – 40°C

$$m_{\text{гидр. форм}} = m_0 - m_{\text{ос}} - m_{\text{р-р}}, \quad (3)$$

где  $m_0$  – масса начальной навески гидроксида никеля (II),  $m_{\text{ос}}$  – масса осадка гидроксида никеля (II),  $m_{\text{р-р}}$  – масса растворенного гидроксида никеля (II).

Зависимости от времени и температуры опытов, представлены на рисунке 4. Таким образом, механизм процесса растворения гидроксида никеля в аммиачно-карбонатном растворе можно представить схемой.



где  $A_{(тв)}$  – твердый гидроксид никеля;  $B_{(гидр.форм)}$  – гидратированная форма гидроксида никеля;  $C_{(р-р)}$  – раствор аммиачно-карбонатных комплексов никеля

Скорости изменения массы реагентов  $A_{(тв)}$  ( $\alpha$ ) и  $B_{(гидр. форм)}$  ( $\beta$ ) и  $C_{(р-р)}$  ( $\gamma$ ) в процессе растворения были выражены уравнениями (4–6):

$$\alpha(t) = \exp(-(k_1 + k_3)t), \quad (4)$$

$$\beta(t) = \frac{k_1}{(k_1 + k_3 - k_2)} (\exp(-k_2 t) - \exp(-(k_1 + k_3)t)), \quad (5)$$

$$\gamma(t) = (\exp(-(k_1 + k_3)t) - \frac{k_1}{k_2 - k_1 - k_3} (\exp(-(k_1 + k_3)t) - \exp(-k_2 t))) \quad (6)$$

где  $k_1, k_2, k_3$  – константы скорости реакций.

Значения постоянных констант скорости  $k_1, k_2, k_3$ , рассчитанные на основе экспериментальных данных для трех изученных температур представлены в таблице 2.

**Таблица 2** – Значения постоянных  $k_1, k_2, k_3$  при температурах: 20, 30, 40 °С

Температура процесса растворения, °С	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$k_3, \text{мин}^{-1}$
20	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$6,49 \cdot 10^{-2}$	0
30	$2,69 \cdot 10^{-2}$	$7,70 \cdot 10^{-2}$	0
40	$3,61 \cdot 10^{-2}$	$4,86 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$

Как видно из данных, представленных в таблице 2, при температуре 20 °С константа  $k_3 = 0$ , т.е. на втором этапе реакция практически не идет. Однако, при температуре 40 °С значение  $k_3$  равно  $0,031 \text{ мин}^{-1}$ , что уже соизмеримо с константами  $k_1$  и  $k_2$ . Среднее значение кажущейся энергии активации, рассчитанное по уравнению Аррениуса в интегральной форме в интервале температур 20–30 °С, составило  $\sim 51,3 \text{ кДж/моль}$ , а на второй стадии  $\sim 12,6 \text{ кДж/моль}$ . В интервале температур 30–40 °С значение кажущейся энергии активации для реакции уменьшилось и составило  $\sim 23,0 \text{ кДж/моль}$ . Это доказывает, что механизм протекания процесса растворения меняется и проходит без образования промежуточного продукта. Различие в значениях кажущихся энергий активации  $51,3 \text{ кДж/моль}$  и  $23,0 \text{ кДж/моль}$ , в процессе растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе, при увеличении температуры от 30 до 40 °С обусловлено переходом кинетического режима к смешанному типу. Тогда как на второй стадии процесса (растворение промежуточного продукта), с увеличением температуры наблюдается значительное

повышение роли фактора диффузионного торможения реакции образования аквааммиакатных комплексов никеля.

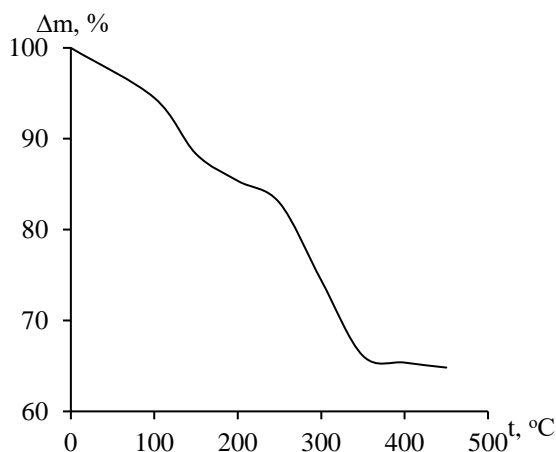
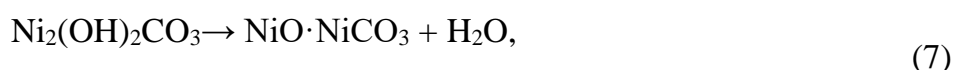


Рисунок 5 – Термогравиметрическая кривая образца основного карбоната никеля состава  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

В процессе упаривания аквааммиакатных комплексов никеля при концентрации  $C(\text{Ni}^{2+}) = 0,22 \text{ М}$  происходило выделение твердой фазы дигидрокарбоната диникеля из раствора, что было вызвано разрушением аммиакатных комплексов никеля в результате отгонки аммиака и воды. Количество образовавшегося осадка оценивали по зависимости степени превращения от степени упаривания. Полученные расчеты показали, что, с практической точки зрения, процесс упаривания целесообразно вести до степени упаривания  $\beta_{\text{упаривание}} = 0,8-0,85$ . Полученный осадок высушивали при  $t = 100^\circ\text{C}$  в течение 2 часов и идентифицировали методом РФА с использованием базы данных JCPDS (№ 3807-14).

По результатам термогравиметрических исследований, представленных на рисунке 5, было выявлено три этапа разложения ОКН. На первой стадии происходило удаление химически несвязанной воды (до  $100^\circ\text{C}$ ).

На втором этапе, в интервале температур  $100-250^\circ\text{C}$ , происходил процесс удаления воды из гидроксидной части образца:



потеря массы образца при этом составляет приблизительно 8,5%.

На третьем этапе происходило удаление оксида углерода (IV) из карбонатной части образца  $\text{NiO} \cdot \text{NiCO}_3$ :



Этот процесс протекает в интервале  $250-350^\circ\text{C}$ . Потеря массы образца от начальной составляет  $\sim 29,9\%$  (по массе). Процесс разложения ОКН при температуре  $400^\circ\text{C}$  практически завершается и при более высоких температурах потеря массы образца составляет менее 1%. Конечным продуктом разложения основного карбоната никеля является оксид никеля. Идентификацию синтезированных соединений осуществляли методом РФА с использованием базы данных JCPDS. Определение среднего размера частиц ультрадисперсного оксида никеля проводили методом

Селякова-Шеррера по уширению формы рентгеновского дифракционного профиля. Зависимость среднего размера частиц оксида никеля от температуры разложения приведена на рисунке 6.

Как видно из рисунка 6, с повышением температуры разложения основного карбоната никеля средний размер частиц ультрадисперсного оксида никеля сначала уменьшается, а затем начинает увеличиваться, что связано с последовательной агрегацией частиц. Изучение морфологии частиц порошков основного карбоната никеля и ультрадисперсного оксида никеля

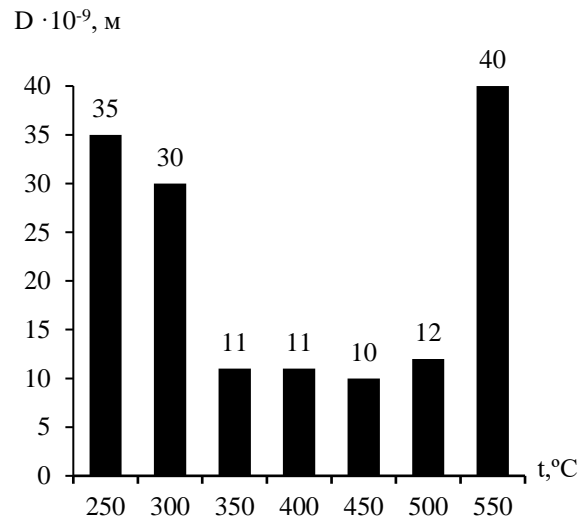


Рисунок 6 – Зависимость среднего размера частиц от температуры разложения

проводили с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунке 7 представлены результаты ПЭМ основного карбоната никеля и ультрадисперсного оксида никеля.

Из рисунка 7 можно видеть, что частицы основного карбоната никеля представляют собой агрегаты, которые не имеют строго определенной структуры, тогда как форма отдельных частиц ультрадисперсного оксида никеля близкая к сферической.

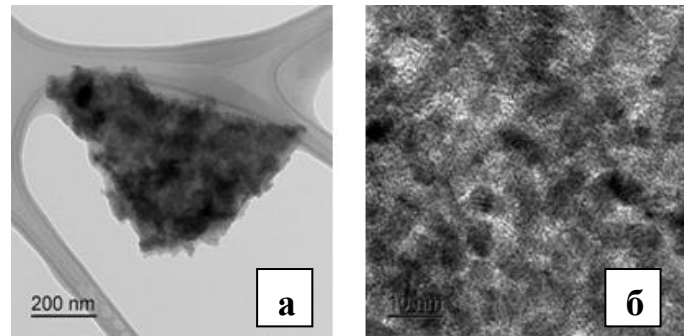


Рисунок 7 – ПЭМ – изображение частиц: а –  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , б –  $\text{NiO}$

Распределение частиц порошка

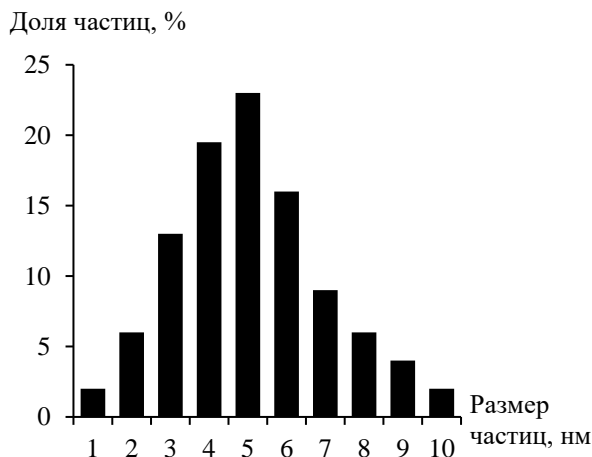


Рисунок 8 – Распределение частиц  $\text{NiO}$  по размерам при температуре разложения 400°C

ультрадисперсного оксида никеля, определенное методом ПЭМ (рисунок 8), показывает, что 80% частиц имеют размер от 3 до 7 нм.

**Четвертая глава** посвящена разработке технологии получения оксидно-никелевого катализатора на инертных носителях, а также созданию принципиальной технологической схемы синтеза и последующего термического разложения основного карбоната никеля для получения ультрадисперсных

порошков оксида никеля.

На основании проведенных экспериментальных исследований пропитки инертного алюмооксидного носителя никельсодержащими растворами были предложены методики получения каталитически активного слоя оксида никеля толщиной  $0,5-0,6 \cdot 10^{-3}$  м (выдан патент РФ № 2630956).

Разработана и представлена технология получения термически устойчивого каталитического слоя ультрадисперсного оксида никеля на поверхности частиц высокоглиноземистого цемента. Было установлено, что с повышением температуры прокаливания от 400 до 1000 °С средний размер частиц оксида никеля увеличивается от 10 нм до 38 нм, что приводит к увеличению пористости в готовом материале, но практически не снижает его каталитическую активность. Таким образом, полученный оксидно-никелевый катализатор можно использовать при изготовлении анодов для средне- и высокотемпературных топливных элементов.

На основании проведенных экспериментальных исследований были выбраны условия для проведения процесса с учетом технологического оборудования и энергозатрат: концентрации компонентов в аммиачно-карбонатном растворе соответствуют 1,05 М для гидрокарбоната аммония и 1,32 М для водного раствора аммиака; время проведения процесса растворения 120–150 минут; температура растворения 30–40 °С. Разработана принципиальная технологическая схема синтеза и последующего термического разложения основного карбоната никеля для получения ультрадисперсных порошков оксида никеля (рисунки 9 и 10). Процесс получения дигидроксокарбоната диникеля (II) включал следующие стадии:

- 1) приготовление смеси растворов гидрокарбоната аммония и водного раствора аммиака, заданной концентрации;
- 2) растворение гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе;
- 3) отделение гомогенной смеси аммино-, гидроксо- и аква-комплексов никеля (II) от не растворившегося осадка;
- 4) отгонка аммиака и воды из гомогенной смеси с выделением ОКН;
- 5) отделение осадка ОКН и его сушка.

Процесс термического разложения основного карбоната никеля до ультрадисперсного оксида никеля включал следующие стадии:

- 1) подача ОКН в барабанную печь;
- 2) термическое разложение ОКН с отделением газообразных продуктов: оксида углерода (IV) и воды;
- 3) выгрузка ультрадисперсного порошка оксида никеля, его охлаждение и фасовка готового продукта.

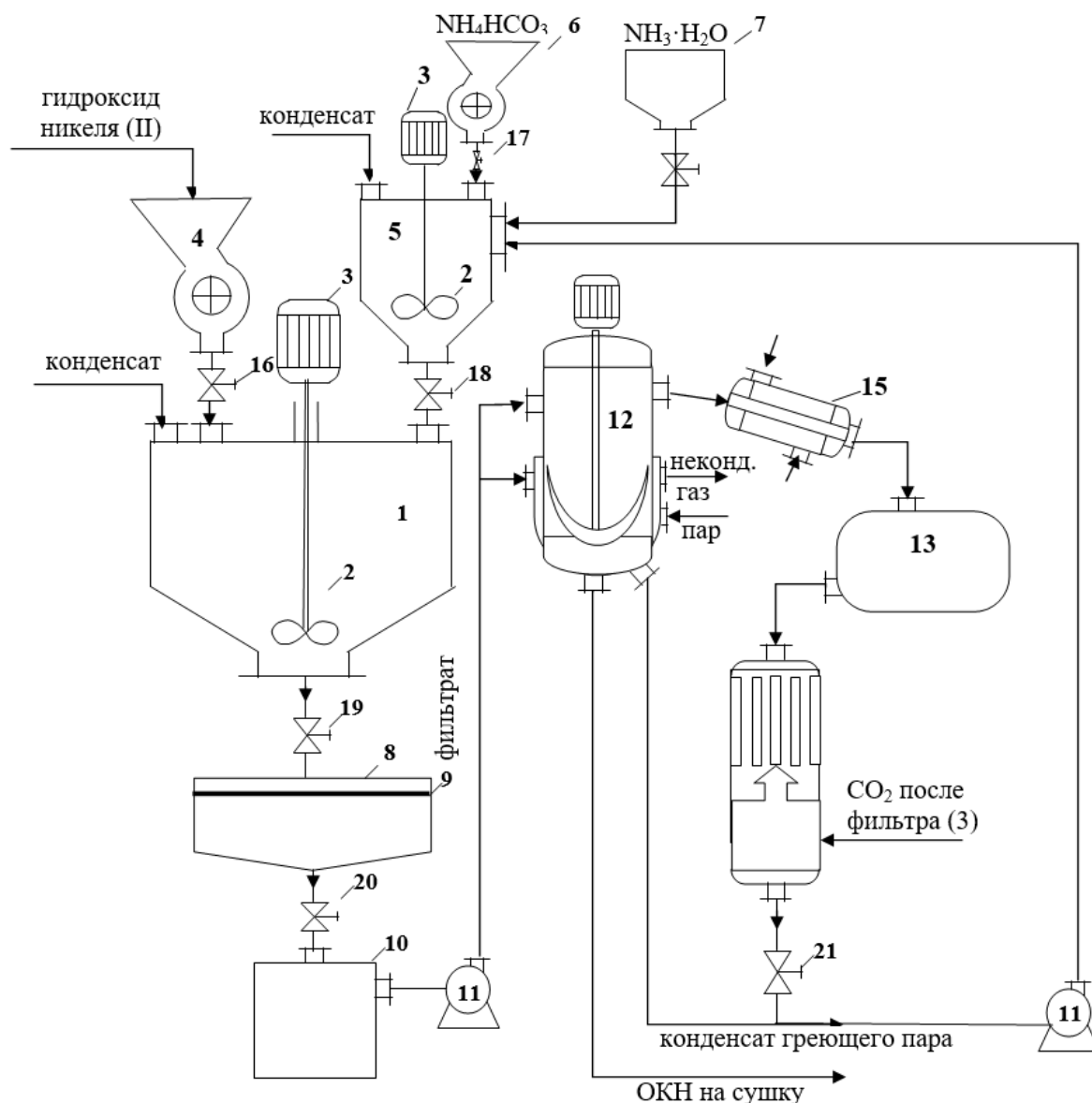


Рисунок 9 – Принципиальная схема стадии получения основного карбоната никеля: 1 – реактор; 2 – мешалка; 3 – электродвигатель; 4 – дозатор твердого гидроксида никеля (II); 5 – ёмкость приготовления АКР; 6 – дозатор твердого гидрокарбоната аммония; 7 – дозатор раствора аммиака; 8 – фильтр; 9 – фильтрующий материал; 10 – промежуточная ёмкость; 11 – насос; 12 – испаритель; 13 – сборник конденсата; 14 – абсорбер; 15 – прямой холодильник; 16-21 – запорная арматура

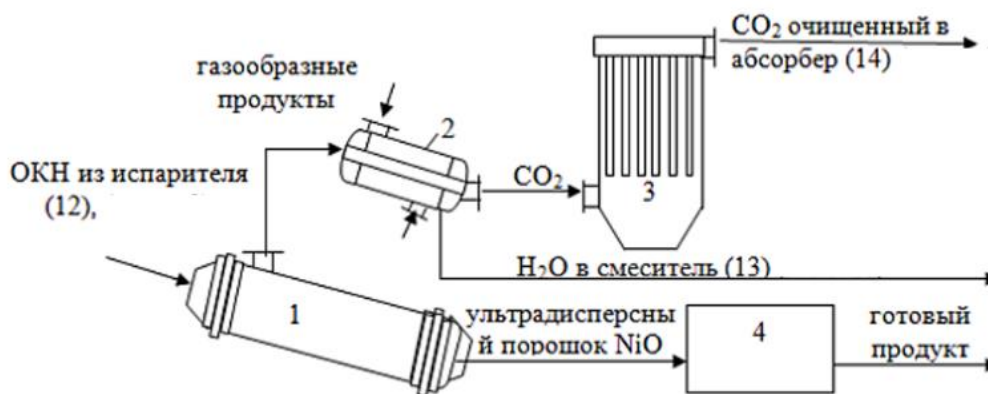


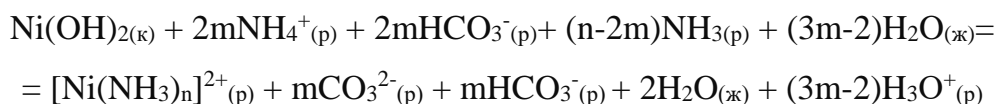
Рисунок 10 – Принципиальная схема стадии сушки и термического разложения основного карбоната никеля и получения готового продукта: 1 – барабанная печь; 2 – прямой холодильник; 3 – фильтр для газов; 4 – фасовочно-упаковочный автомат

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований сформулированы следующие **выводы:**

1. Исследована растворимость гидроксида никеля в водном растворе аммиака и гидрокарбоната аммония в зависимости от состава смеси  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ , температуры и времени опыта. На основе гравиметрических измерений установлено, что наибольшая степень растворения гидроксида никеля при  $20^\circ\text{C}$  ( $\alpha = 0,92$ ) возможна в аммиачно-карбонатной смеси состава: гидрокарбонат аммония  $1,05 \pm 0,05$  М и водный раствор аммиака  $1,32 \pm 0,05$  М. На основе гравиметрических измерений изучены зависимости степени растворения  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в аммиачно-карбонатном растворе состава: гидрокарбонат аммония  $1,05 \pm 0,05$  М и водный раствор аммиака  $1,32 \pm 0,05$  М, в зависимости от температуры через 60 минут от начала опыта ( $\alpha = 0,53$  ( $20^\circ\text{C}$ ),  $\alpha = 0,78$  ( $30^\circ\text{C}$ ),  $\alpha = 0,95$  ( $40^\circ\text{C}$ )).

2. Получено аналитическое описание ионно-молекулярного равновесия в водном растворе аммиака и гидрокарбоната аммония. Выполнены количественные расчеты равновесных форм:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  в аммиачно-карбонатной смеси с различным начальным составом. Методом потенциометрии был измерен водородный показатель ионов гидроксония в модельных квазиравновесных смесях, и результаты сопоставлены с расчетными значениями. Предложено стехиометрическое уравнение растворения гидроксида никеля (II) в бинарной смеси водного раствора аммиака и гидрокарбоната аммония:



где n – число лигандов в аммиакатном комплексе никеля.

3. На основании анализа кинетических данных по растворению гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном растворе состава: гидрокарбоната аммония 1,05 М, водный раствор аммиака 1,32 М, при температурах 20, 30 и 40 °С, было установлено образование промежуточного продукта. Предложен последовательно-параллельный механизм протекания процесса растворения в интервале температур от 20 до 40°С. Для температурного интервала 20–30 °С характерен последовательный механизм, а для температурного интервала 30–40 °С: последовательно-параллельный. Рассчитаны константы скорости  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  при температурах: 20, 30 и 40 °С, для отдельных стадий процесса растворения, в интервале температур 20–30 °С значения кажущейся энергии активации составляет 51,3 кДж/моль, а в интервале температур 30–40 °С – 23,0 кДж/моль.

4. Изучены условия разрушения аква-аммиакатных комплексов никеля (II) и образования основного карбоната никеля стехиометрического состава  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (дигидрокарбоната диникеля (II)), в результате отгонки аммиака и воды. Методом сравнительного расчета получено эмпирическое уравнение и определены стандартные энергии Гиббса образования гидратов основных карбонатов металлов отсутствующие в термодинамических базах данных. По результатам термогравиметрического анализа установлено, что при термическом разложении основного карбоната никеля до оксида никеля последовательно протекают процессы: удаление физически связанной воды, дегидратация и декарбонизации. Методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что форма полученных ультрадисперсных частиц оксида никеля близка к сферической.

5. Разработан способ пропитки инертного алюмооксидного носителя аммиакатных комплексов никеля с получением каталитически активного слоя оксида никеля с заданной толщиной равной  $0,5-0,6 \cdot 10^{-3}$  м (выдан патент РФ № 2630956). Предложена технология получения термически устойчивого каталитического слоя ультрадисперсного оксида никеля на поверхности частиц высокоглиноземистого цемента (с повышением температуры от 400 до 1000 °С размер частиц увеличивается от 10 нм до 38 нм).

6. Результаты работы могут быть использованы для получения порошков ультрадисперсного оксида никеля, и их дальнейшего применения как активный компонент катализаторов, а также в качестве материалов анодов в электрохимических источниках тока и твердооксидных топливных элементах. Показана перспективность предложенной технологической схемы получения основного карбоната никеля



стехиометрического состава  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (дигидроксокарбонат диникеля (II)) и его последующего термического разложения до оксида никеля со средним размером частиц 10-11 нм. В дальнейшем рекомендуется развивать тему в направлении новых способов получения ультрадисперсных частиц оксида никеля для создания твердооксидных высокотемпературных топливных элементов.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

**Публикации в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus**

1. Dobrydnev S.V., Degree of dissolution of nickel(II) hydroxide in mixtures of aqueous solutions of ammonia and ammonium bicarbonate / S.V. Dobrydnev, **O.A. Aleksandrova**, A.N. Novikov // Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry. – 2023. – V. 97. № 1. – P. 96-99. DOI: 10.31857/S0044453723010065.
2. Dobrydnev S.V. Dissolution kinetics of nickel(II) hydroxide in a mixed ammonia–carbonate solution / S.V. Dobrydnev, **O.A. Aleksandrova**, Yu.G. Rezvov // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2022. – V. 56. № 3. – P. 362-366. DOI: 10.31857/S0040357122020063.

**Публикации в изданиях, входящих в перечень российских рецензируемых журналов**

1. Добрыднев С.В. Спектрофотометрическое исследование комплексов никеля (II) в аммиачно-карбонатном водном растворе / С.В. Добрыднев, **O.A. Александрова** // Южно-Сибирский научный вестник. – 2022. – Т.42. – № 2. – С.120-124.

**Избранные публикации в сборниках материалов международных и всероссийских конференций**

1. **Alexandrova O.A.** Calculo de la Energia Gibbs estandar de formacion de carbonatos de niquel basicos calculation of the standard Gibbs Energy og the formation of basic nickel carbonates / **O.A. Alexandrova**, S.V. Dobrydnev, A.N. Novikov // Colección temática de artículos de la Conferencia Científica Internacional Extranjera «La ciencia en una era de desafíos y cambios globales» por INIH «Desarrollo nacional» en cooperación con AFR (Puerto Cabezas, Nicaragua). Mayo de 2023. – Caracas (Venezuela): INIH «Desarrollo nacional», 2023. – P. 102-104.
2. Добрыднев С.В. Получение оксидно-никелевого катализатора на основе высокоглиноземистого цемента / С.В. Добрыднев, **O.A. Александрова** // «Новые функциональные материалы и высокие технологии». VII Международная научная конференция. 23-27 сентября 2019. Тиват, Черногория. 2019. – С. 110-112.
3. Добрыднев С.В. Сравнительный анализ никельсодержащих соединений для приготовления аква-аммиачных комплексов никеля / С.В. Добрыднев, **O.A.**

**Александрова** // «Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке». IV Всероссийская научно-практическая конференция. 9 ноября 2023. Самара. – С. 61-64.

4. **Александрова О.А.** Катализаторы на основе ультрадисперсного оксида меди / О.А. Александрова, Ю.Т. Шевченко // XLVII Всероссийская научно-практическая конференция по химии, посвящённая достижениям в области медицины. 24 - 27 март 2023 Санкт-Петербург. 2023 – С.61-63.

5. Добрыднев С.В. Термическое разложение дигидрата оксалата никеля (II) / С.В. Добрыднев, **О.А. Александрова** // Инновации и "зелёные" технологии в газохимии и нефтепереработке. III Всероссийская научно-практическая конференция. 2022. Самара. – С. 28-34.

6. Новиков А.Н. Специфические взаимодействия ион-растворитель на основании данных о теплоемкости плотности растворов / А.Н. Новиков, **О.А. Александрова** В.П. Бондарев, Н.С. Киселева Н.С., К.А. Измайлова // Материалы Всеросс. научно-техн. конф. «Проблемы науки» НИ РХТУ. Химия, хим. технология и экология. 2022. Новомосковск. – С. 132-138.

7. Добрыднев С.В. Кинетика диспергирования и растворения гидроксида никеля (II) в аммиачно-карбонатном водном растворе / С.В. Добрыднев, **О.А. Александрова**, М.А. Неижмак // XXIII научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов. Тезисы докладов. Химические науки / ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал); Новомосковск, 2021. – С. 37-40.

8. Добрыднев С.В. Спектрофотометрия водных растворов аммиакатных комплексов и солей никеля (II) / С.В. Добрыднев, **О.А. Александрова** // XXII научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов. Тезисы докладов. Химические науки / ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал); Новомосковск, 2020. – С. 18-20.

#### Патент

1. Пат. 2630956 Российская Федерация, В01J 37/00, В01J 37/02, В01J 21/04, В01J 23/755. Способы получения оксидно-никелевого катализатора / Хатьков В.Ю., Садовников А.А., Земляков Ю.Д., Добрыднев С.В., Молодцова М.Ю., **Александрова О.А.**, Тарасенкова А.Э.; Заявитель Патентообладатель Хатьков В.Ю., Садовников А.А. - №2016135841; заявл.06.09.2016; опубл. 15.09.2017, Бюл. №. 26. – 9 с.