

В. А. Заваруева, А. А. Бузаев, А. М. Захаркина,
Д. Н. Старицына, С. В. Гандыбина, Л. П. Борило

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ NI/FE НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Ключевые слова: золь-гель метод, никель-железные катализаторы, состав, структура, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В данной работе методом золь-гель синтеза получены Ni-Fe-оксидные катализаторы на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с варьированием молярного соотношения Ni/Fe (1:1, 20:1, 15:5, 5:15, 1:20). Процесс синтеза включал приготовление пленкообразующего раствора на основе бутанола, азотной кислоты, тетраэтоксисилана и нитратов металлов с последующим нанесением на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, сушкой при 100°C и отжигом при 400°C. Для исследования структурных, морфологических и текстурных свойств полученных материалов были использованы методы рентгеновской дифракции (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с микрорентгеноспектральным анализом и низкотемпературной адсорбции азота. Установлено, что эквимольное соотношение Ni/Fe = 1:1 обеспечивает формирование гомогенной смешанной оксидной фазы, равномерное распределение активных компонентов по поверхности носителя и высокую дисперсность частиц. Анализ СЭМ-изображений демонстрирует сплошное покрытие без агломератов, что свидетельствует о хорошей адгезии катализатора к носителю. Данные РФА подтверждают наличие фаз NiO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которые сильно взаимодействуют с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обеспечивая стабильность каталитической системы. Удельная поверхность катализатора с соотношением Ni/Fe = 1:1, определенная методом БЭТ, составляет 134,8 м²/г, что лишь на 3,4 % ниже, чем у исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (139,5 м²/г). Это указывает на сохранение высокой пористости носителя после нанесения активных компонентов. В то же время, избыток никеля (20:1, 15:5) или железа (5:15, 1:20) приводит к фазовой сегрегации, образованию крупных агломератов NiO или Fe_2O_3 , снижению удельной поверхности до 95–112 м²/г и ухудшению адгезии к подложке. Таким образом, оптимальный состав Ni/Fe = 1:1 перспективен для создания термически стабильных катализаторов с развитой мезопористой структурой, пригодных для высокотемпературных процессов гидрирования и конверсии углеводородов. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшей оптимизации каталитических систем на основе Ni-Fe-оксидов.

V. A. Zavarueva, A. A. Buzaev, A. M. Zakharkiva,
D. N. Staritsyna, S. V. Gandybina, L. P. Borilo,

THE INFLUENCE OF NI/FE RATIO ON THE PROPERTIES OF CATALYSTS SYNTHESIZED BY THE SOL-GEL METHOD

Keywords: sol-gel method, nickel-iron catalysts, composition, structure, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

In this study, Ni-Fe oxide catalysts supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were synthesized using the sol-gel method, with the Ni/Fe molar ratio varied (1:1, 20:1, 15:5, 5:15, 1:20). The synthesis process involved preparing a film-forming solution based on butanol, nitric acid, tetraethoxysilane, and metal nitrates, followed by deposition onto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, drying at 100°C, and annealing at 400°C. To investigate the structural, morphological, and textural properties of the resulting materials, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) with micro-X-ray spectral analysis, and low-temperature nitrogen adsorption were employed. It was found that an equimolar Ni/Fe ratio of 1:1 ensures the formation of a homogeneous mixed oxide phase, uniform distribution of active components across the support surface, and high particle dispersion. Analysis of SEM images reveals a continuous coating free of agglomerates, indicating good adhesion of the catalyst to the support. XRF data confirm the presence of NiO and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phases, which interact strongly with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ensuring the stability of the catalytic system. The specific surface area of the catalyst with a Ni/Fe ratio of 1:1, determined by the BET method, is 134.8 м²/g, which is only 3.4% lower than that of the initial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (139.5 м²/g). This indicates that the support retains high porosity after the deposition of active components. At the same time, an excess of nickel (20:1, 15:5) or iron (5:15, 1:20) leads to phase segregation, the formation of large NiO or Fe_2O_3 agglomerates, a decrease in specific surface area to 95–112 м²/g, and impaired adhesion to the substrate. Thus, the optimal Ni/Fe ratio of 1:1 shows promise for the development of thermally stable catalysts with a well-developed mesoporous structure, suitable for high-temperature hydrogenation and hydrocarbon conversion processes. The results obtained can be used for the further optimization of catalytic systems based on Ni-Fe oxides.

Введение

Оксидные каталитические системы широко используются в химической промышленности для процессов гидрирования, восстановления и конверсии органических соединений [1, 2]. Традиционные методы синтеза, такие как пропитка носителей растворами солей с последующей термической обработкой, имеют ряд недостатков, включая потерю дисперсности материала, уменьшение удельной площади поверхности, неравномерное распределение частиц и

укрупнение активных компонентов [3]. Кроме того, использование дорогостоящих модификаторов, таких как палладий, увеличивает стоимость каталитических систем, что ограничивает их применение. В связи с этим, актуальным является разработка новых методов синтеза оксидных каталитических материалов, среди которых золь-гель технология представляет особый интерес.

Золь-гель метод позволяет обеспечить контроль функциональных свойств катализаторов благодаря гомогенизации компонентов в жидкой фазе, что

обеспечивает равномерное распределение активных фаз [4, 5]. Возможность варьировать кинетические параметры процесса позволяет целенаправленно регулировать текстуру материала, формируя развитую удельную площадь поверхности и пористость.

Среди оксидных катализаторов значительную долю занимают никель-железные системы, которые находят применение в процессах переработки углеводородов и возобновляемого растительного сырья, такого как лигноцеллюлозная биомасса [6, 7]. Интерес к металлоксидным системам на основе никеля и железа обусловлен проявлением синергетического эффекта, который возникает при взаимодействии этих металлов. Введение железа в структуру никеля позволяет целенаправленно регулировать электронные и окислительно-восстановительные свойства активной фазы, что выражается в повышении стабильности катализатора в реакционных средах по сравнению с монометаллическими никелевыми аналогами [8, 9]. Никель обеспечивает высокую гидрирующую активность, необходимую для активации углеводородных связей, тогда как железо повышает термическую стабильность системы и влияет на механизм образования и морфологию углеродных отложений, что важно для предотвращения дезактивации катализатора.

Оксиды никеля и железа (III) в качестве активных компонентов способны активировать кислород и разлагать углеводородные цепочки [10]. В качестве материала-носителя для нанесения активных компонентов часто используется оксид алюминия в гамма-модификации, обладающий развитой поверхностью и термической стабильностью. Однако его применение сопряжено с ограничением, обусловленным образованием фазы алумината никеля (NiAl_2O_4) в условиях высокотемпературной обработки. Формирование этой шпинельной структуры приводит к снижению доли восстанавливаемого никеля, доступного для участия в каталитическом процессе, что негативно сказывается на целевой активности материала [11, 12].

Золь-гель технология позволяет достичь равномерного распределения компонентов, минимизируя фазовую сегрегацию на ранних этапах синтеза, благодаря возможности управления процессами гидролиза и поликонденсации исходных прекурсоров [13, 14]. Важную роль в формировании структуры катализатора играет введение тетраэтоксисилана, который выполняет функцию связующего агента. Его молекулярная структура обеспечивает эффективное взаимодействие силанольных групп, образующихся в процессе гидролиза, с гидроксильным покровом поверхности оксида алюминия и активными компонентами [15]. Формирование кремнеземной матрицы в мягких температурных условиях позволяет избежать нежелательного спекания частиц и способствует сохранению высокой удельной поверхности [16]. Образующаяся трехмерная сетка стабилизирует пространственное распределение никеля и железа, предотвращая их агрегацию в крупные кристаллы.

Таким образом, целью настоящей работы является определение оптимального состава никель-железных каталитических материалов, синтезированных золь-гель методом, обеспечивающего высокую удельную площадь поверхности и пористость.

Экспериментальная часть

Реактивы. Бутанол-1 (99,9%, Экос-1, Россия), азотная кислота (УралПромДоставка, Россия), тетраэтоксисилан (ОСЧ, Экос-1, Россия), никель азотно-кислый шестиводный (99,9%, ЛенРеактив, Россия), железо азотно-кислое девятиводное (99,9%, ЛенРеактив, Россия), оксид алюминия в гамма модификации (ОСЧ, ООО «НПП «ТрубТехАрматура», Россия)

Синтез материалов. Синтез каталитических материалов проводился последовательно:

1. На первой стадии был приготовлен пленкообразующий раствор. Для этого соли металлов с концентрацией 0,2М каждая, растворяли в бутаноле при комнатной температуре до полного растворения. Далее добавляли 0,5М азотистую кислоту, для контроля процессов гидролиза. Затем в раствор вносили тетраэтоксисилан с концентрацией 0,1М в качестве связующего агента. После этого раствор выдерживали при комнатной температуре в течении суток для установления равновесия в системе и стабилизации вязкости раствора. Для изучения влияния состава биметаллической системы Ni/Fe на каталитические свойства были выбраны молярные соотношения металлов 1/1, 1/20, 5/15, 15/5 и 20/1. Крайние значения (1/20 и 20/1) позволяют изучить поведение системы в условиях доминирования одного из компонентов, тогда как промежуточные пропорции (5/15 и 15/5) дают возможность оценить эффект синергии при различных степенях замещения.

2. В качестве носителя был выбран $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который предварительно прокачивали в муфельной печи при температуре 300 °С для удаления адсорбированных органических примесей и воды. После термообработки образец охлаждали до комнатной температуры в естественных условиях (без принудительного охлаждения). Выбор носителя обусловлен его высокой удельной поверхностью и пористостью обеспечивающим эффективное диспергирование активных компонентов, а так же термической стабильностью и наличием поверхностных кислотных центров, способствующих адсорбции реагентов.

3. На третьей стадии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ погружали в полученный на первом этапе пленкообразующий раствор на 1 час при температуре 25 °С и постоянном перемешивании. Далее полученный материал высушивали при температуре 100 °С и последующим отжигом при 400 °С со скоростью нагрева 5 °/мин в течении 1 часа.

Методы исследования. Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции (РФА) на дифрактометре RigakuMiniFlex 600 (Япония) с источником $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне углов отражения (2θ) от 10° до 90°. Расшифровку полученных рентгенограмм образцов проводили с использованием международного банка данных PDF-2.

Морфологию полученных материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Распределение элементов на поверхности определяли на основе микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на приборе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ (электронная пушка 5·10⁻² Па, камера для образца 30–50 Па).

Текстурные свойства полученных материалов измеряли методом низкотемпературной сорбции азота

(-196 °C) на анализаторе TriStar II 3020 (Micromeritics, США). Перед проведением экспериментов все образцы были дегазированы до постоянной массы. Удельную поверхность (УП) определяли по методу БЭТ. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу Барретта-Джойнера-Халенды (ВЖН) из десорбционной ветви изотермы.

Результаты и обсуждение

Структурные свойства материалов

Установлено, что формирование однородной и дефектной структуры наблюдается исключительно при молярном соотношении металлов Ni/Fe = 1/1. На СЭМ-изображениях для данного соотношения металлов визуализируется сплошное, гомогенное покрытие, равномерно распределенное по поверхности носителя (γ -Al₂O₃) без видимых признаков агломерации или отслоений (рис. 1). Элементный анализ подтвердил, что никель и железо распределены по поверхности равномерно, отсутствуют зоны локального концентрирования металлов. Такое распределение свидетельствует о формировании смешанной оксидной фазы со структурой, близкой к шпинельной, на границе раздела с носителем. Гомогенное внедрение катионов Ni²⁺ и Fe³⁺ в структуру препятствует миграции атомов и последующей агрегации частиц в процессе термообработки, обеспечивая высокую дисперсность активного компонента.

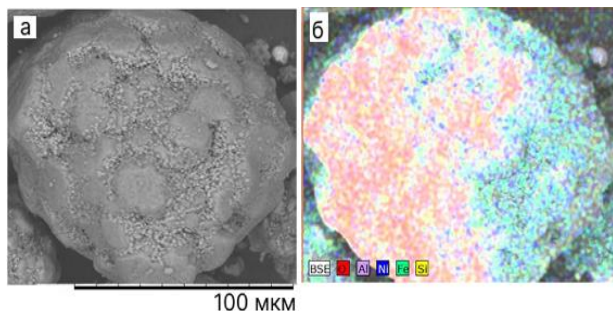


Рис. 1 – Микроструктура и карта распределения элементов по поверхности для образца Ni/Fe = 1/1
Fig. 1 – Microstructure and surface element distribution map for the Ni/Fe = 1/1 sample

Увеличение доли никеля (образцы Ni/Fe = 20/1 и 15/5) приводит к кардинальному изменению морфологии (рисунок 2а, 2в). В образцах с избытком никеля наблюдается фрагментация структуры с образованием крупных, изолированных агломератов оксида никеля (NiO). Данные агломераты характеризуются слабой адгезией к подложке, о чем свидетельствуют визуализируемые дефекты и расслоение между частицами и поверхностью Al₂O₃. По распределению элементов видно наличие обширных зон с высокой концентрацией никеля, тогда как железо распределено крайне неравномерно, преимущественно в виде мелких, изолированных кластеров (рис. 2б, 2д). Наблюдаемый эффект, вероятно, обусловлен кинетическими факторами на стадии формирования золя-геля и последующей сушки. Избыток ионов Ni²⁺ в

растворе может приводить к их ускоренному гидролизу и преимущественному осаждению на поверхности подложки по сравнению с ионами Fe³⁺. Это нарушает стехиометрию соосаждения, вытесняя железо из формирующейся структуры и препятствуя образованию прочных химических связей между смешанной оксидной фазой и гидроксильными группами поверхности γ -Al₂O₃.

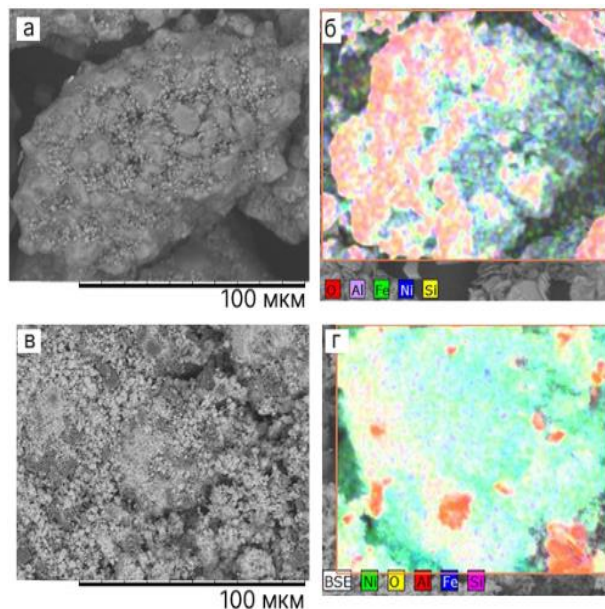


Рис. 2 – Микроструктура и карта распределения элементов по поверхности для образцов: (а,б) Ni/Fe = 20/1, (в,г) Ni/Fe = 15/5.

Fig. 2 – Microstructure and surface element distribution map for the following samples: (a, b) Ni/Fe = 20/1, (c, d) Ni/Fe = 15/5

В образцах с доминированием железа (Ni/Fe = 5/15 и 1/20) морфология также отличается от оптимальной. Для данных составов характерно формирование пористых, рыхлых агрегатов, соответствующих фазе Fe₂O₃. Аналогично образцам Ni/Fe = 20/1 и 15/5 системам, эти агрегаты демонстрируют низкую адгезию к подложке, о чем свидетельствует наличие видимых пустот и нарушение контакта на границе «агрегат-носитель» (рисунок 3а, 23в). Распределение элементов носит четко выраженный сегрегированный характер. Основная масса железа концентрируется в центральных областях агрегатов, формируя их плотное ядро, в то время как никель локализуется преимущественно по периферии частиц, образуя тонкую оболочку или отдельные мелкие включения (рис. 3б, 2д).

Такое распределение указывает на последовательный механизм фазового разделения в процессе термической обработки, связанный с различиями в температурах кристаллизации оксидов или энергиях взаимодействия с подложкой. Таким образом, для формирования высокопористых, материалов с большой удельной площадью поверхности необходимо использовать соотношение металлов Ni/Fe = 1/1.

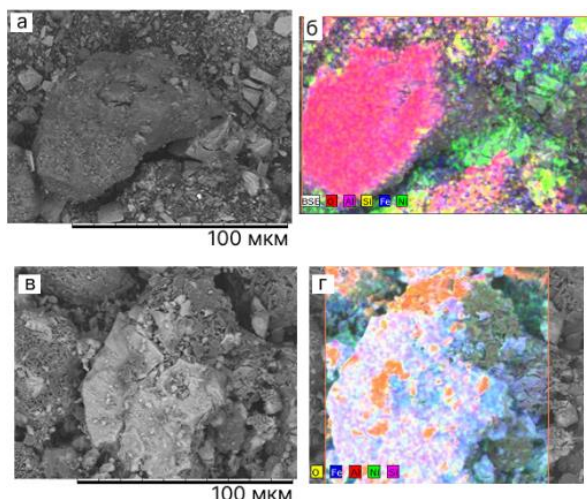


Рис. 3 – Микроструктура и карта распределения элементов по поверхности для образцов: (а,б) Ni/Fe = 5/15, (в,г) Ni/Fe = 1/20

Fig. 3 – Microstructure and surface element distribution map for the following samples: (a, b) Ni/Fe = 5/15, (c, d) Ni/Fe = 1/20

Фазовый состав и кристаллическая структура

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных материалов с молярным соотношением Ni/Fe = 1/1 (рис. 4), подтвердил сохранение кристаллической структуры носителя. Характерные для γ -Al₂O₃: наиболее интенсивные линии при $2\theta = 32^\circ$, 42° и 62° соответствуют дефектной шпинельной структуре.

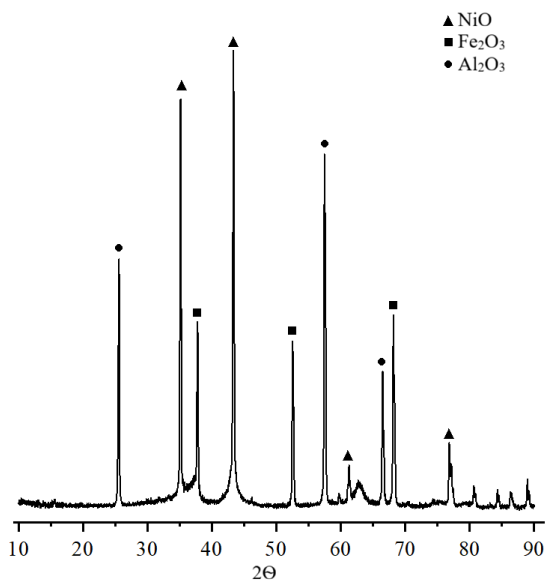


Рис. 4 – Рентгенограмма образца Ni/Fe = 1/1

Fig. 4 – X-ray diffraction pattern of the Ni/Fe = 1/1 sample

Помимо рефлексов подложки, на дифрактограмме присутствуют дополнительные пики, относящиеся к оксидным фазам активных компонентов. Набор рефлексов при $2\theta = 37^\circ$, 43° и 62° соответствует кубической фазе NiO со структурой типа каменной соли. Присутствие α -Fe₂O₃ идентифицируется по рефлексам при $2\theta = 33^\circ$, 35° и 54° , характерным для ромбоэдрической структуры гематита.

Ключевой особенностью дифракционной картины является частичное перекрытие рефлекса NiO ($2\theta \approx 37,2^\circ$) с рефлексом γ -Al₂O₃ ($2\theta \approx 37,6^\circ$). Близость угловых положений и данных пиков свидетельствуют о сильном взаимодействии на границе раздела фаз «активный компонент - носитель», что обеспечивает высокую термическую стабильность и увеличения активных центров на поверхности материала.

Текстурные характеристики. Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что образец с молярным соотношением Ni:Fe = 1:1 обладает удельной поверхностью 134,79 м²/г, что лишь на 3,4 % меньше значения для исходного носителя (139,51 м²/г). Это указывает на сохранение развитого рельефа и отсутствие блокировки пор при нанесении активных компонентов. Для образцов с соотношениями Ni:Fe = 20:1, 15:5, 1:20 и 5:15 удельная поверхность составляет 110,2; 112,5; 102,5 и 95,8 м²/г соответственно.

Полученные изотермы адсорбции-десорбции (рис. 5) принадлежат к IV типу (классификация ИЮПАК), что характерно для мезопористых материалов. Отсутствие резкого подъема изотермы в области высоких относительных давлений подтверждает незначительную долю макропор в структуре образцов. Петля гистерезиса относится к типу H3, что свидетельствует о наличии щелевидных пор, формирующихся за счет агрегации пластинчатых частиц либо присутствия пустот.

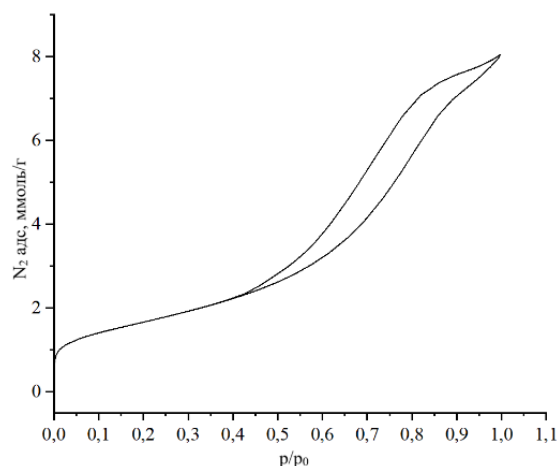


Рис. 5 – Изотерма адсорбции-десорбции азота для образца Ni/Fe = 1/1

Fig. 5 – Nitrogen adsorption-desorption isotherm for the Ni/Fe = 1/1 sample

Распределение пор по размерам, рассчитанное из десорбционной ветви изотермы методом ВДН, демонстрирует узкий мономодальный характер. Основной вклад в пористость вносят поры диаметром от 2 до 10 нм. Средний диаметр пор составляет 8 нм, что соизмеримо со значением для исходного носителя. Данный факт имеет принципиальное значение, поскольку свидетельствует о том, что частицы активной фазы не закупоривают поры и не блокируют транспортные каналы, а равномерно распределяются по внутренней поверхности мезопористой структуры.

Заключение

Экспериментально установлено, что молярное соотношение $\text{Ni/Fe} = 1/1$ обеспечивает не только однородное распределение металлов и стабильную морфологию, но и сохранение мезопористой структуры носителя. Фазовый анализ подтвердил образование целевых фаз NiO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с сильным взаимодействием с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученные материалы перспективны для дальнейших исследований в каталитических процессах, требующих высокой термической стабильности и развитой поверхности.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания № FSWM-2026-0008.

Литература

1. J.K. Prabhakar, P.A. Apte, G. Deo. Chemical Engineering Journal. 471, 144252, (2023).
2. S. Wang, Z. Shen, A. Osatiashtiani, A. Nabavi. Chem. Eng. J., 486, 150170, (2024).
3. R. Ye, X. Wang, Z.-H. Lu, R. Zhanf, G. Feng. Chem. Commun., 60, 11466–11482, (2024).
4. L.V. Furda, E.A. Tarasenko, S.N. Dudina, O.E. Lebedeva. Butlerov Commun., 64, 102–107, (2020).
5. N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Charojrochkul, S. Assabumrungrat. Fuel Process. Technol., 127, 26–32, (2014).
6. L. Wu, Z. Yan, J. Xie, Q. Xu, Z. Li. Bioresour. Technol., 402, 130844, (2024).
7. I.A. Pronin, I.A. Averin, D.Ts. Dimitrov, A.A. Karmanov. Nano-Microsyst. Technol., 8, 3–7, (2014).
8. E.V. Karlova, E.S. Podyelnikova, V.P. Lunichkina, T.V. Kon'kova. Adv. Chem. Chem. Eng., 3, 72–74, (2016).
9. M. Sarkari, F. Fazlollahi, H. Atashi, V. Hosseinpour. Fuel Process. Technol., 97, 130–139, (2012).
10. A.S. Al-Fatesh, W.U. Khan, A.A. Ibrahim, A.E. Abasaeed, A.H. Fakeeha. J. Saudi Chem. Soc., 20, 343–352, (2016).
11. M. Chaaban, H. El-Rassy. ACS Omega, 5, 27401–27412, (2020).
12. L. Zhou, L. Li, N. Wei, J. Li, K. Takanabe, J.-M. Basset. Appl. Catal. B Environ., 174, 272–280, (2015).
13. V. Claude, J.G. Mahy, S. Douven, T. Lohay, F. Micheli, S.D. Lambert. J. Environ. Chem. Eng., 8, 104528, (2020).
14. J. Feng, W. Chen, L. Zhang, X. Li. Appl. Surf. Sci., 389, 860–868, (2016).
15. A.A.S. Goncalves, M.J.F. Costa, L. Zhang, F. Ciesielczyk, M. Jaroniec. Chem. Mater., 30, 436–446, (2018).
16. B. Hu, Z. Li, J. Wang, Y. Zhang. Ceram. Int., 43, 1215–1222, (2017).

References

© В. А. Заваруева – аспирант, Химический факультет (ХФ), Национальный исследовательский Томский государственный университет (НИТГУ), Томск, Россия, tk_valeria@bk.ru; А. А. Бузаев – кандидат химических наук, ст. науч. сотрудник, ХФ НИТГУ, buzaev92@icloud.com; А. М. Захаркина – аспирант, ХФ НИТГУ, alex.zakharkina@gmail.com; Д. Н. Старицына – студент, ХФ НИТГУ, daria.staricina@mail.ru; С. В. Гандыбина – студент, ХФ НИТГУ, sofagand@gmail.com; Л. П. Борило – доктор технических наук, профессор, ХФ НИТГУ, borilo@mail.ru

© V. A. Zavarueva – PhD-student, Faculty of Chemistry (FC), National Research Tomsk State University (NRTSU), Tomsk State University, Tomsk, Russia, tk_valeria@bk.ru; A. A. Buzaev – PhD (Chemical Sci.), FC, NRTSU, buzaev92@icloud.com; A. M. Zakharkina – PhD-student, FC NRTSU, alex.zakharkina@gmail.com; D. N. Staritsyna – Student, FC NRTSU, daria.staricina@mail.ru; S. V. Gandybina – Student, FC NRTSU, sofagand@gmail.com; L. P. Borilo – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, FC NRTSU, borilo@mail.ru

Дата поступления рукописи в редакцию – 06.05.26.

Дата принятия рукописи в печать – 26.05.26.