

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО NiO ИЗ ОТРАБОТАННОГО ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ТО-2 И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРНЫХ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Айтмуратова А.Е.¹, Сидрасулиева Г.Б.¹, Катгаев Н.Т.¹, Акбаров Х.И.¹, Дадаходжаев А.Т.²

¹Национальный университет Узбекистана

²Ташкентский государственный технический университет

Аннотация. В работе предложен метод получения нанодисперсного оксида никеля (NiO) из отработанного промышленного катализатора ТО-2. Структура синтезированного материала исследована методами рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии. Установлено образование кубической фазы NiO со средним размером кристаллитов около 29.5 нм. Адсорбционные свойства изучены по изотермам адсорбции водяного пара с использованием моделей BET, GAB и Дубинина–Радушкевича. Удельная поверхность материала составила около 29.2 м²/г. Полученные результаты показывают перспективность использования отработанных катализаторов как вторичного сырья для синтеза нанодисперсного NiO.

Ключевые слова: оксид никеля, нанодисперсный NiO, отработанные катализаторы, структурные свойства, адсорбция, BET.

Введение. Загрязнение водных ресурсов органическими и неорганическими веществами является одной из актуальных экологических проблем современности [1]. Развитие химической промышленности сопровождается увеличением производства устойчивых синтетических соединений, которые способны накапливаться в окружающей среде и негативно влиять на экосистемы [2]. В связи с этим важной задачей является разработка эффективных методов очистки промышленных сточных вод.

Одним из перспективных методов является гетерогенный фотокатализ, основанный на использовании полупроводниковых материалов, таких как TiO₂, ZnO, SnO₂ и WO₃ [3-5]. В последние годы особый интерес вызывают наноструктурированные оксиды металлов, обладающие развитой поверхностью и повышенной каталитической активностью.

Оксид никеля (NiO) является p-тип полупроводником с высокой химической устойчивостью, каталитической активностью и выраженными адсорбционными свойствами. Нанодисперсные формы NiO характеризуются увеличенной удельной поверхностью и наличием дефектных центров, что способствует повышению их функциональных свойств [6-7].

Перспективным направлением является использование вторичных промышленных ресурсов для получения функциональных материалов. Отработанные катализаторы процессов риформинга и метанирования природного газа содержат значительные количества никеля и могут рассматриваться как вторичное сырьё для синтеза оксида никеля [8, 9].

Целью настоящей работы является получение нанодисперсного оксида никеля из отработанного катализатора ТО-2 и

исследование его структурных и адсорбционных свойств.

Материалы и методы. В качестве исходного сырья использовали отработанный промышленный катализатор ТО-2, применяемый в процессе гидрориформинга природного газа. В зависимости от партии данный катализатор содержит от 6–8 до 34–35 % никеля. Химический состав образцов катализаторов Реформах-330, ГИАП-1 и ТО-2 был определён методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Результаты анализа показали, что катализатор ТО-2 характеризуется наиболее высоким содержанием оксида никеля, что делает его перспективным сырьём для получения NiO.

Синтез оксида никеля осуществляли методом кислотного выщелачивания с последующим осаждением и термической обработкой. Для извлечения никеля измельчённый образец отработанного катализатора растворяли в 30 % водном растворе азотной кислоты. После завершения процесса выщелачивания раствор фильтровали для удаления нерастворимых примесей. Далее никель осаждали в виде гидроксида никеля путём добавления 2 М раствора гидроксида натрия до достижения pH 10–11. Образовавшийся осадок Ni(OH)₂ отделяли фильтрацией, тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали.

Полученный гидроксид никеля подвергали термической обработке при температуре 400 °С в течение 2 часов, в результате чего происходило образование нанодисперсного оксида никеля (NiO). Схема получения NiO из отработанного катализатора ТО-2 представлена на рис. 1 [8, 9].

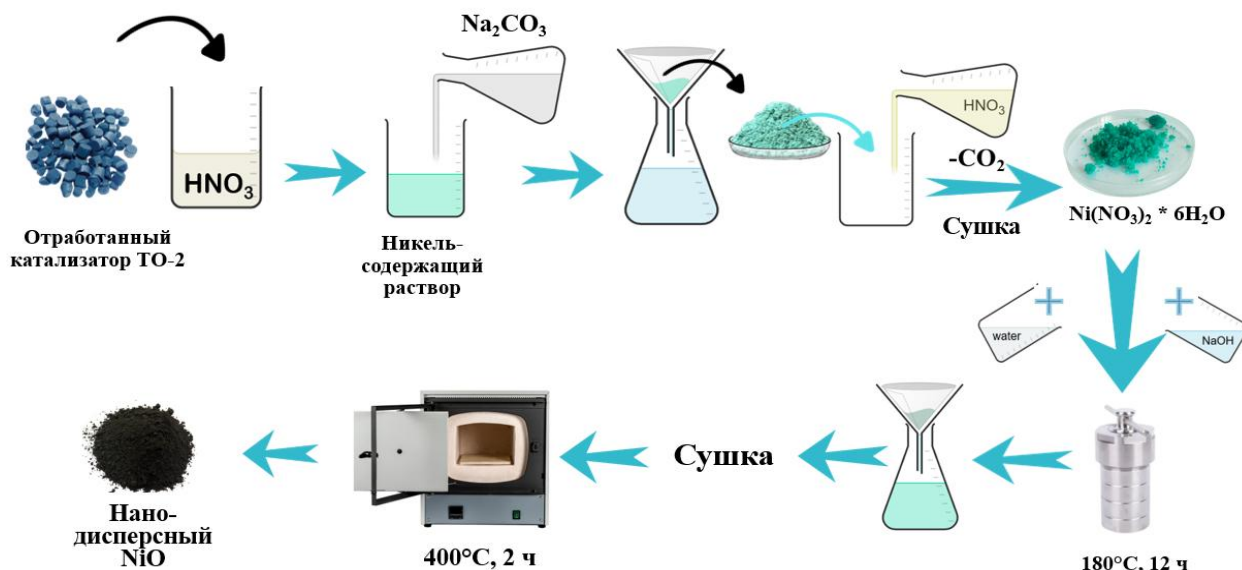


Рис. 1. Схема получения NiO из отработанного катализатора TO-2

Кристаллическую структуру исследовали методом рентгенофазового анализа, а дефектные особенности материала – методом рамановской спектроскопии.

Адсорбционные свойства синтезированного NiO исследовали по изотермам адсорбции водяного пара. Удельную поверхность рассчитывали по методу Брунауэра–Эмметта–Теллера (ВЕТ). Для более полного описания сорбционных процессов применяли также модели Гутгенхайма–Андерсона–де Бура (GAB) и Дубинина–Радушкевича (DR).

Результаты и обсуждение. Раман-спектроскопия нанодисперсного NiO. На рамановском спектре исследуемого образца NiO (рис.2) наблюдаются выраженные полосы рассеяния в области около 370 см^{-1} , $500\text{--}550\text{ см}^{-1}$, а также менее интенсивные особенности в высокочастотной области $700\text{--}750$ и $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$.

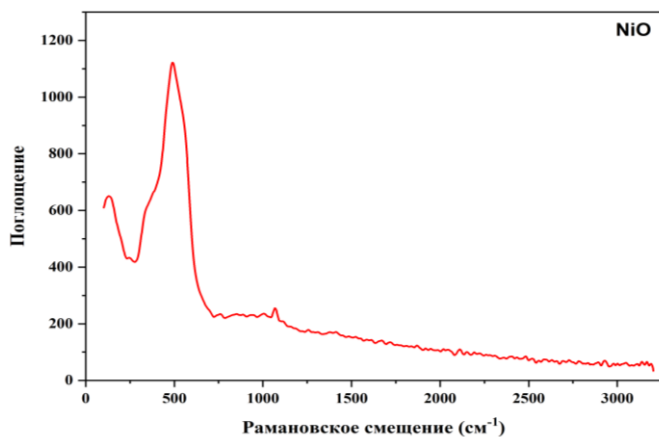


Рис.2. Раман-спектр нанодисперсного NiO

Подобное распределение характерно для кубической модификации NiO с кристаллической структурой типа NaCl (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), в которой в

идеальном случае раман-активные колебания запрещены симметрией. Однако в случае наноструктурированных или дефектных образцов наблюдаются нарушения центра симметрии, что приводит к появлению разрешённых в спектре мод, преимущественно двухфононной природы.

Интенсивная полоса в области $\sim 500\text{--}550\text{ см}^{-1}$ соответствует двухфононному рассеянию, включающему продольные и поперечные акустические фононы (LA и TA). Появление этой полосы, а также увеличение её интенсивности, связано с наличием дефектов кристаллической решётки, таких как кислородные вакансии и ионы Ni^{3+} . Малый размер кристаллитов также способствует смещению и уширению наблюдаемых мод.

Пик в области около 370 см^{-1} обусловлен двухфононным процессом (TA + TA), возникающим в результате симметричных искажений решётки. Менее выраженные особенности при $\sim 700\text{--}750\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ могут быть связаны с комбинациями продольных оптических фононов (LO + LO) и других высокоэнергетических колебаний, характерных для наноструктурированного оксида никеля.

Отсутствие резких пиков выше 1300 см^{-1} свидетельствует об отсутствии органических загрязнений и углеродных компонентов в образце. В совокупности спектроскопические данные подтверждают, что исследуемый оксид никеля обладает нанокристаллической структурой с высоким уровнем дефектности, характерной для образцов, синтезированных при сравнительно низких температурах или методами осаждения.

Полученные спектральные особенности согласуются с литературными данными для

наночастиц NiO и указывают на потенциальную активность материала в процессах адсорбции и фотокатализа, где структурные дефекты играют важную роль в формировании активных центров.

Рентгенофазовый анализ нанодисперсного NiO. При исследовании нанокристаллической структуры NiO с помощью рентгенофазового анализа обнаружены сигналы, характерные для кристаллической фазы. Основные пики NiO обычно наблюдаются при $2\theta \approx 37.2^\circ, 43.3^\circ, 62.9^\circ$, соответствующие плоскостям (111), (200), (220) (стандарт JCPDS 47-1049) (рис.3).

Размеры кристаллитов оценивались по пиковому уширению с использованием уравнения Шеррера (табл.2 и рис.4).

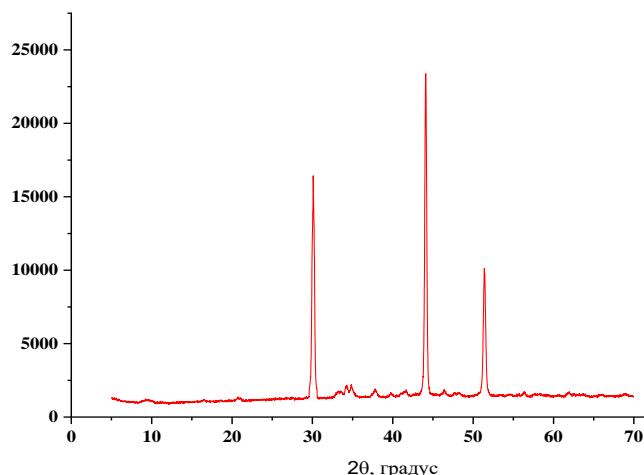


Рис.3. Рентгенодифрактограмма нанодисперсного NiO

Таблица 2

Размеры основных кристаллитов NiO, рассчитанные с помощью уравнения Шеррера

Плоскость (hkl)	2θ (°)	FWHM (°)	d (нм)	Параметр решётки a (нм)	Размер кристаллита (нм)
(111)	37.30	0,28	0.2409	0.4172	27.95
(200)	43.40	0,32	0.2083	0.4167	34.20
(220)	62.90	0,35	0.1476	0.4176	26.61

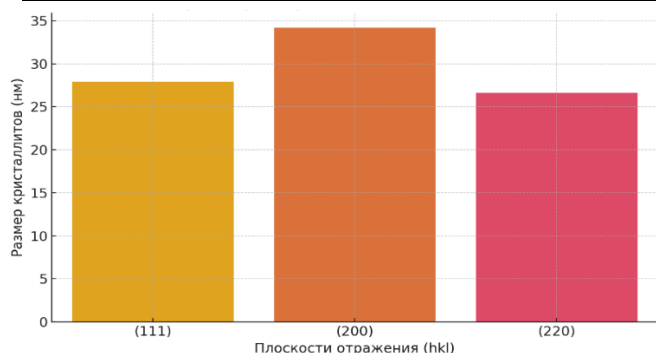


Рис. 4. Размеры кристаллитов в зависимости от плоскости отражения (hkl)

Для оценки микродеформаций решётки и определения вклада дефектов в уширение дифракционных пиков использована модель Вильямсона–Холла, описывающая линейную зависимость:

$$\beta \cdot \cos\theta = (K\lambda / D) + 4 \cdot \epsilon \cdot \sin\theta,$$

где ϵ – относительные микродеформации решётки. Построенный график показал хорошую линейность, а наклон прямой аппроксимации дал значение $\epsilon \approx 1.71 \cdot 10^{-4}$, что указывает на умеренное напряжение и небольшую дефектность решётки (рис.5).

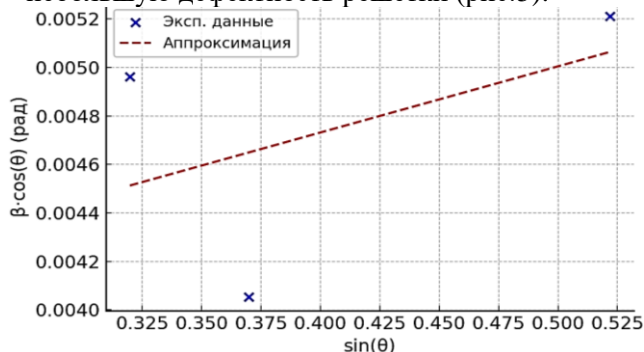


Рис.5. График Вильямсона-Холла для NiO

Удельная поверхность кристаллитов была оценена геометрически, исходя из предположения о форме частиц, близкой к кубической:

$$S_{уд} = 6 / (\rho \cdot D).$$

При $\rho = 6.67 \text{ г/см}^3$ и $D = 29.5 \text{ нм}$ получено значение $S_{уд} \approx 3.04 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{г}$, что является верхней теоретической границей для отдельных неагрегированных наночастиц.

Теоретическая плотность, рассчитанная по параметру решётки $a = 0.4175 \text{ нм}$, составила 6.82 г/см^3 , что согласуется с литературным значением и указывает на полное заполнение элементарной ячейки и структурную стабильность.

Проведённый рентгенофазовый анализ показал, что синтезированный нанодисперсный оксид никеля обладает:

- чётко выраженной кубической фазой NiO,
- малым размером кристаллитов (около 30 нм),
- низкой степенью микродеформаций,
- высокой теоретической удельной поверхностью,
- плотностью упаковки, соответствующей табличным значениям.

Указанные свойства подтверждают возможность эффективного применения материала в сорбционных и фотокаталитических системах.

Адсорбционные свойства NiO.

Текстурные характеристики синтезированного оксида никеля были исследованы на основе изотерм адсорбции водяного пара (рис.6). Для расчёта удельной поверхности использовали модель Брунауэра–Эмметта–Теллера (BET) в

диапазоне относительных давлений $P/P^0 = 0.05-0.3$, соответствующем формированию монослоя.

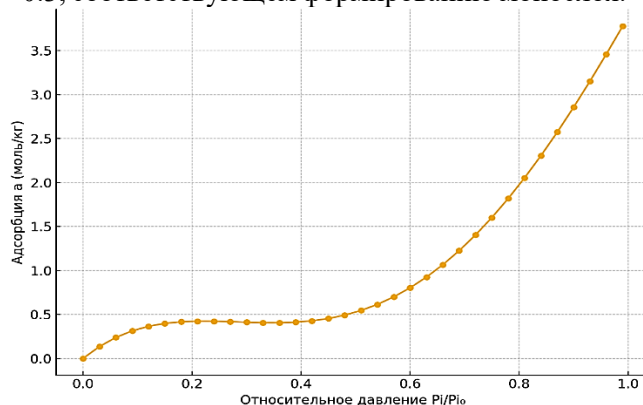


Рис.6. Изотерма адсорбции паров воды на нанодисперсном NiO

В результате нелинейной аппроксимации получены следующие параметры: объём монослойной адсорбции $V_m = 0.339$ моль/кг, константа взаимодействия $C = 53.5$ и коэффициент детерминации $R^2 = 0.726$, что свидетельствует об удовлетворительном соответствии модели экспериментальным данным. Для расчёта удельной поверхности использована молекулярная площадь воды, равная 0.143 nm^2 , что отражает эффективную площадь паровой молекулы при конденсации. Расчёт по уравнению BET дал значение удельной поверхности $S \approx 29.2 \text{ m}^2/\text{г}$, что согласуется с типичными литературными данными для нанодисперсных оксидов никеля и подтверждает мезопористую природу материала. Полученные результаты указывают на допустимость использования модели BET в указанном диапазоне давлений при анализе водной сорбции на оксидных системах.

Для более полного описания процессов сорбции в мезо- и микропористой структуре нанодисперсного оксида никеля дополнительно к модели BET были применены модели Гуггенхайма–Андерсона–де Бура (GAB) и Дубинина–Радушкевича (DR). Эти модели учитывают особенности многослойной адсорбции и объёмного поглощения в пористой структуре и позволяют детализировать вклад различных сорбционных механизмов.

Модель GAB. Модель GAB является расширением BET и описывает как монослойную, так и многослойную адсорбцию с возможностью перехода к капиллярной конденсации. Аппроксимация была проведена по всей изотерме в диапазоне относительных давлений $P/P^0 = 0.01-0.99$, с использованием трёх параметров: максимальной сорбционной ёмкости X , константы взаимодействия C и поправочного коэффициента K .

По результатам численной подгонки

получены следующие значения:

- $X = 96.90$ моль/кг – общее количество воды, поглощённой в моно- и многослойном виде;
- $C = 0.0107$ – константа взаимодействия в первом слое (низкое значение связано с высокой подвижностью молекул воды);
- $K = 0.609$ – параметр, отражающий относительную стабильность молекул в верхних слоях;
- Коэффициент детерминации $R^2 = 0.980$.

Высокое значение R^2 указывает на отличное соответствие модели экспериментальным данным, включая область высоких давлений. Следовательно, модель GAB наиболее адекватно описывает сорбцию водяного пара на мезопористом NiO, где наряду с адсорбцией значительную роль играет конденсация влаги в порах.

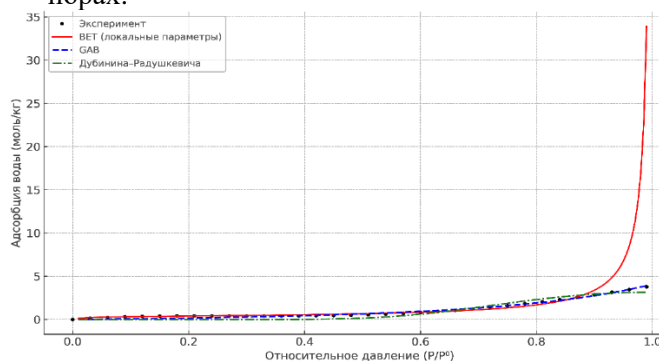


Рис.7. Сравнение моделей адсорбции воды на нанодисперсном NiO

Модель Дубинина–Радушкевича. Для оценки вклада микропористости была использована модель Дубинина–Радушкевича, основанная на теории потенциальной сорбции и применимая к процессам объёмного поглощения в узких порах. Аппроксимация проводилась по всему диапазону относительных давлений. Расчёт дал следующие параметры:

- $a_0 = 3.15$ моль/кг – максимально доступная ёмкость микропор;
- $E = 6.27$ кДж/моль – характеристическая энергия сорбции;
- $R^2 = 0.895$ – степень соответствия модели данным.

Значение энергии сорбции $E < 8$ кДж/моль указывает на физическую природу сорбционного взаимодействия (водородные связи и ван-дер-ваальсовы силы), без образования химических связей с поверхностью. Модель DR удовлетворительно описывает данные, особенно в области низких давлений, и может быть использована для выделения микропористой составляющей в общем объёме сорбента.

На представленном графике (рис.7) показано сравнение экспериментальной изотермы адсорбции воды на нанодисперсном

оксиде никеля с тремя теоретическими моделями:

- **ВЕТ (локальная аппроксимация)** – хорошо описывает участок при $P/P^0 \approx 0.05-0.3$, но значительно отклоняется при высоких давлениях;

- **GAB** – даёт отличное согласие по всей кривой, включая рост в области $P/P^0 > 0.8$, где проявляется капиллярная конденсация;

- **Дубинина–Радужкевича** – близко повторяет поведение изотермы в области малых давлений, описывая микропористую

адсорбцию.

Этот график можно использовать в диссертации как наглядное подтверждение многоступенчатого механизма сорбции: от микропористого захвата до многослойного и капиллярного заполнения.

Результаты моделирования подтверждают, что сорбция водяного пара на нанодисперсном NiO реализуется через сочетание микропористой адсорбции и капиллярной конденсации в мезопорах.

Таблица 3

Сравнительные результаты применения различных моделей адсорбции паров воды на NiO

Модель	Механизм сорбции	Основные параметры	R ²	Применимость
ВЕТ	Монослойная адсорбция	$V_m = 0.339$ моль/кг; $C = 53.5$	0.726	Ограниченно, в $P/P^0 = 0.05-0.3$
GAB	Многослойная + капиллярная конденсация	$X_m = 96.90$ моль/кг; $C = 0.011$; $K = 0.609$	0.980	Оптимальная модель
Дубинина–Радужкевича	Микропористая сорбция	$a_0 = 3.15$ моль/кг; $E = 6.27$ кДж/моль	0.895	Подходит для оценки микропор

Модель GAB обеспечивает наилучшее соответствие экспериментальным данным по всей изотерме, тогда как модель Дубинина–Радужкевича успешно описывает поведение в области низких давлений и указывает на наличие микропористой фракции. Модель ВЕТ применима лишь в ограниченном диапазоне и даёт корректные результаты только при соблюдении условий монослойной адсорбции.

Заключение. Таким образом, разработан метод получения нанодисперсного оксида никеля из отработанного катализатора ТО-2 методом кислотного выщелачивания с последующим осаждением и термической обработкой при 400 °С. Рентгенофазовый анализ подтвердил формирование кристаллической фазы NiO с кубической решёткой типа NaCl. Средний размер

кристаллитов составил около 29.5 нм, а параметр решётки – $a \approx 0.4175$ нм. Раман-спектроскопия выявила характерные полосы в области ≈ 370 и $500-550$ см⁻¹, свидетельствующие о нанокристаллической структуре и наличии дефектов решётки.

Анализ адсорбционных свойств показал, что синтезированный NiO обладает удельной поверхностью около 29.2 м²/г. Аппроксимация изотерм адсорбции водяного пара с использованием моделей ВЕТ, GAB и Дубинина–Радужкевича показала хорошее соответствие экспериментальным данным ($R^2 \approx 0.98$). Полученные результаты подтверждают перспективность использования отработанных катализаторов как вторичного сырья для получения функциональных оксидных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yousaf S., Wang Y., Ullah R., Mahmood T., Wang C. Nickel oxide nanostructures: morphology, defect engineering and photocatalytic applications // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, № 11. – P. 18251–18267. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.04.195.
2. Mironova-Ulmane N., Kuzmin A., Sildos I., Pärs M. Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2007. – Vol. 93. – P. 012039 (1–4). – DOI: 10.1088/1742-6596/93/1/012039.
3. Gandhi A.C., Hsu C.H., Chen S.Y., Wu S.Y., Lin T.N. Strong deep-level-emission photoluminescence in NiO nanoparticles // *Nanomaterials*. – 2017. – Vol. 7, № 8. – P. 231 (1–11). – DOI: 10.3390/nano7080231.
4. Al-Mansi N.M., Abdel Monem N. Recovery of nickel oxide from spent catalyst // *Waste Management*. – 2002. – Vol. 22. – P. 85–90. – DOI: 10.1016/S0956-053X(01)00027-1.
5. Lim M.S.W., Li C., Li J., Wang Y., Li J. Intensification and optimisation of nickel recovery from spent Ni/Al₂O₃ catalysts by ultrasonic leaching // *Hydrometallurgy*. – 2021. – Vol. 204. – P. 105714–105716. – DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105714.
6. Mohammed W., Ahmed S., Khan M. Visible light photocatalytic degradation of methylene blue by Ag-decorated NiO/TiO₂ // *ACS Omega*. – 2023. – Vol. 8, № 12. – P. 11456–11465. – DOI: 10.1021/acsomega.3c01766.
7. Khezami L., Ben Aissa M.A., Modwi A., Guesmi A., Algethami F.K., Bououdina M. Efficient removal of organic dyes by Cr-doped ZnO nanoparticles. *Biomass Convers. Biorefinery* 2022, 2022,1-14.
8. А.с.40860 НРБ, МКИ⁴ С01 G 53/06 С22 В23/04/ Метод за извлечане на никел от отработане никелови катализатори и получаване на чист основен никелов карбонат Димитър Марков Шопов, Атанас Александров Андреев, Раино Ивнов Мънков; Институт по кинетике и катализу - № 67255; Заявл. 24.10.84; Опубл.28.03.86.
9. Дадаходжаев А.Т., Маматалиев Н.Н. Способы извлечения никеля из отходов производств и его применение // *Universum: технические науки: электрон. научн.журн.* 2019. №4(61).

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокomпозитов

Негматов С.С., Абед Н.С., Негматова К.С., Туляганова В.С., Негматов Ж.Н., Касимов Ш.Б., Бозорбоев Ш.А., Муродов И.И., Эргашев Н.Э., Абдукаххоров А.А., Саидкулов С.А. О механизме физико-химических взаимодействий компонентов композиционных полимерных материалов, наполненных неорганическими и органическими ингредиентами	3
Абед Ф.Ж., Иногамов С.Е., Туреева Г.А. Разработка и валидация методов анализа экстракта Алоэ и метилурацила в комбинированных фитоплёнках	9
Негматов С.С., Бабаханова М.А., Касимова М.Н., Раупова Д.Н., Шамсиевна С.С. Исследование влияния состава на свойства композиционных лакокрасочных материалов на основе местного сырья, применяемых в различных отраслях промышленности	13
Сафаева Д.Р., Шукруллаева М.С., Тиллаев Т.У., Шин И.Г. Взаимосвязь структуры и энергетического состояния запечатываемых полимерных пленок с напряжением коронного разряда при их активации	16
Негматов С.С., Хурсанов А.Х., Негматов Ж.Н., Негматова К.С., Абед Н.С., Холмурадова З.К., Икрамова М.Э., Эрнийёзов Н.Б. Исследование состава и технологических режимов флотационного обогащения медно-молибденовых руд месторождения «Кальмакыр» с применением флотореагента-вспенивателя КХФ-ВС.....	18
Жумаева А.А. Модификацияланган поливинилхлориднинг юмшаш ҳароратларини ўрганиш	21
Khusanova M.F., Djalilov A.T., Beknazarov X.S. Synthesis and physicochemical characterization of highly absorbent oleogels	24
Эшдавлатова Г.Э., Камолов Л.С., Бобилова Ч.Х. Исследование эффективности пенообразования на основе блок-сополимеров в растворах диэтанолamina	27
Radjabov O.I., Yariev O.O., Azimova L.B., Djurabaev Dj.T., Filatova A.V., Turaev A.S. Na-KMS va I tip kollagenning o'zaro ta'sirini molekulyar doking usulida ilmiy asoslash	30
Айтмуратова А.Е., Сидрасулиева Г.Б., Каттаев Н.Т., Акбаров Х.И., Дадаходжаев А.Т. Синтез нанодисперсного NiO из отработанного промышленного катализатора ТО-2 и исследование его структурных и адсорбционных свойств	34

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Abed N., Negmatova K., Tulyaganova V., Tukhtasheva M., Shamsiyeva S., Kosimov Sh. Investigation of the influence of the nature and type of fillers on the antifriction-wear-resistant properties of composite polymer coatings	39
Алланазаров А.А. Оқ чўянларни кесувчи асбоб тифининг ейилишга бардошлигини назарий тадқиқи	42
Berdiyev D.M., Liang Z., Abdullayev A.X., Ibroximova M.M. Nikel asosli olovbardosh qotishmalar xossalariга metallmas qo'shimchalarning ta'siri	44
Абдуллаев Ф.К., Йулдошев О.Ч. Экспериментальное исследование жидкотекучести чугуновых сплавов.	47
Алланазаров А.А., Ахмедов А.Х., Шакиров Ш.М., Хусанов У.С. Оқ чўянга механик кесиб ишлов бериш жараёнини назарий тадқиқ этиш	50
Saidakhmedova G.R., Inoyatkhodjaev J.Sh., Saydakhmedov R.Kh., Parpiev M.M. Effect of aluminum coating thickness on the performance characteristics of reflectors	54
To'rayev A.N., Murodqosimov R.X., Axmedova M.E., Solijonova Sh.X., Xolmatov E.M., Rajabova M.A. Nikel qo'shimchasining alyuminiy qotishmalarining yeyilishbardoshligiga ta'sirini o'rganish	57
Kodirov O., Safarov T., Beknazarov Kh. Study kinetic results of the inhibitors synthesis of corrosion inhibitor based on P-phenylenediamine, formalin and alanine	59

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

Абед Н.С. Разработка метода формирования электропроводящих композитов с сегрегированной структурой, содержащих наноразмерный углеродный наполнитель	64
--	----