

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет  
Кафедра фізичної хімії

Кваліфікаційна робота  
Лещенко Юлії Віталіївни

**Фізико-хімічні властивості оксидних Ni-Fe та  
Co-Fe систем нанесених на SiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»  
спеціальність 102 «Хімія»  
спеціалізація «Фізична хімія»  
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:  
Іщенко О.В., д.х.н., проф.

Допустити до захисту  
завідувач кафедри, д.х.н., професор

Фрицький І.О.

“ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 р.

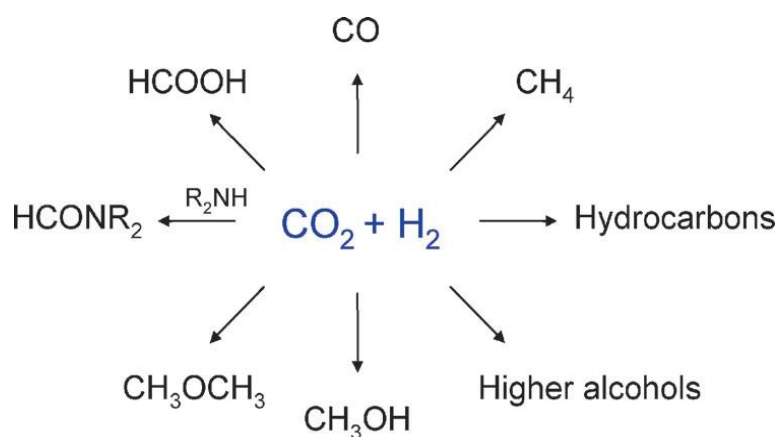
Київ-2021

## Зміст

Вступ.....	3
Огляд літератури .....	6
1.1. Загальний огляд гетерогенного каталізу .....	6
1.1.1. Структура гетерогенних каталізаторів .....	6
1.1.2. Отруєння каталізатора.....	7
1.1.3. Гетерогенний каталіз у метануванні CO <sub>2</sub> .....	9
1.2. Характеристики носіїв.....	11
1.2.1. SiO <sub>2</sub> .....	11
1.2.3. Оксид алюмінію, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12
1.3. Каталізатори в реакції метанування .....	14
1.3.1. Нікелеві каталізатори. Системи Ni-Fe .....	14
1.3.2. Каталізатори на основі кобальту.....	16
1.3.3. Каталізатори на основі заліза. Система Fe-Co.....	17
РОЗДІЛ 2.....	19
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	19
2.1. Синтез нанокompatитів .....	19
2.2. Адсорбція азоту.....	20
2.3. Скануюча електронна мікроскопія. ....	20
2.4. Рентгенофазовий аналіз .....	21
РОЗДІЛ 3.....	22
ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	22
3.1. Ізотерми адсорбції .....	22
3.2. Розподіл пор за розмірами .....	25
3.3. Скануюча електронна мікроскопія .....	26
3.4. Рентгенофазовий аналіз.....	31
Висновки .....	33

## Вступ

Підвищення концентрації вуглекислого газу у атмосфері є однією з основних причин глобального потепління [1]. Високий рівень  $\text{CO}_2$  також становить загрозу для людства, тому що є одним із парникових газів. Таким чином зменшення вмісту  $\text{CO}_2$  є важливою задачею на наш час. Діоксид вуглецю може бути конвертований у палива або інші хімікати, що дозволяє пом'якшити негативний вплив забруднення атмосфери  $\text{CO}_2$ .



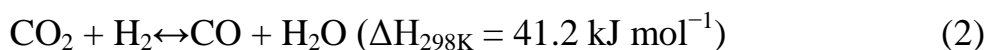
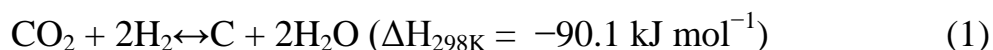
**Схема 1.** Схема перетворення вуглекислого газу на більш «корисні» продукти з екологічної точки зору.

Оскільки діоксид карбону є хімічно стійким, то для подолання проблем з селективністю та конверсією необхідно використовувати каталізatori. Невід'ємною частиною цього є рішення технічних деталей, наприклад, вивчення механізму реакції, оптимізація реактору.

Викопні палива, наприклад, нафта, вугіль та природній газ належать до невідновлювальних ресурсів. При їх спалюванні вивільнюється велика кількість вуглекислого газу, що призводить до глобального потепління та змін клімату [2]. Кілька останніх десятирічч були присвячені пошукам шляхів для перетворення  $\text{CO}_2$  для зменшення емісії парникових газів. Тому останні роки інтерес дослідників прикутий до пошуків засобів зниження концентрації вуглекислого газу в атмосфері.

На міжнародному рівні зниження викидів CO<sub>2</sub> регулюється Паризькою Угодою і Кіотським Протоколом для попередження катастрофічних наслідків глобального потепління. Глобальна увага спрямована на ідею Захоплення Карбону та Використання, ЗХВ (Carbon Capture and Utilization, CCU). У цьому концепті вуглекислий газ захоплюється та відокремлюється від інших емісійних газів, а потім переробляється на корисні продукти. Серед низки шляхів ЗХВ каталітична фіксація може зіграти життєво важливу роль, тому що CO<sub>2</sub> може бути штучно перетворений на паливо або хімікати. У цьому процесі реакція метанування, так зване каталітичне гідрогенування CO<sub>2</sub>, є привабливим способом для промислового процесу фіксації вуглекислого газу. Наприклад, відпрацьований CO<sub>2</sub> може бути конвертований у синтетичний природний газ (метан, CH<sub>4</sub>), який є з одного боку привабливим паливом, а з іншого, може бути використаний в якості палива.

Гідрогенування CO<sub>2</sub> до метану є екзотермічною реакцією, яка термодинамічно сприятлива при знижених температурах. Однак, для процесу необхідний каталізатор для досягнення прийнятних швидкостей реакції. Оскільки, молекула вуглекислого газу є досить стабільною, то активація CO<sub>2</sub> при термодинамічно сприятливих умовах є гарним випробовуванням для будь-якого каталізатору. Через це метанування CO<sub>2</sub> у більшості відбувається між 200-400°C. За цих умов відбуваються також і побічні процеси такі як утворення карбону (1) та оборотня реакція перетворення водяного газу (2). Для досягнення високої селективності утворення метану роль каталізатору стає дуже важливою, а також його стабільність у екзотермічних умовах.



Одним із шляхів вирішення проблеми високого рівню вуглекислого газу у атмосфері є метанування CO<sub>2</sub>. Це є досить привабливим процесом, через те, що продуктом є синтетичний природний газ – екологічне паливо.

Пошук каталізаторів, що перетворюють вуглекислий газ на метан – є досить перспективною задачею.

Метою даної роботи є синтез оксидних систем Ni-Fe та Co-Fe різного складу та нанесення їх на силікагель та алюмогель ( $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відповідно). І дослідження їх методами інфрачервоної та лазерно-кореляційної спектроскопії, рентгенофазового аналізу, вивченням ізотерми BET та скануючої електронної мікроскопії.

# РОЗДІЛ 1

## Огляд літератури

### 1.1. Загальний огляд гетерогенного каталізу

Гетерогенний каталіз [3] має найбільшу значимість в сучасній хімічній, нафтохімічній і нафтопереробній промисловості. Це пов'язано, перш за все, з можливістю проводити каталітичні процеси в високопродуктивному безперервному режимі. Крім того, в гетерогенному каталізі не встає проблема відділення каталізатора від продуктів реакції, яка створює проблеми у гомогенному каталізі.

Промислові каталізатори являють собою механічно міцні частки найрізноманітнішої форми - сферичної, циліндричної, кільцеподібної і т.п. Їх розмір і форма визначаються конкретною технологією процесу і його умовами. Наприклад, під час крекінгу нафтових фракцій в реакторах з нерухомим шаром каталізатора застосовують гранули розміром 2-5 мм; в технології так званого «киплячого шару» використовують мікросферичні каталізатори діаметром 20-50 мкм; деякі каталітичні технології крекінгу засновані на застосуванні пилоподібних каталізаторів з розміром частинок в кілька мікрометрів.

Досить часто для більш ефективного використання дорогих благородних металів (Pt, Pd, Ru, Rh і ін.) їх наносять на пористі носії типу пемзи, активованого вугілля, силікагелю або алюмогелю з високорозвиненою площею поверхні.

#### 1.1.1 Структура гетерогенних каталізаторів

Хімічний і фазовий склад гетерогенних каталізаторів надзвичайно різноманітний. Вони можуть бути як індивідуальними хімічними речовинами так і стехіометричними сполуками. Каталізатори можуть мати кристалічну і аморфну структуру, наприклад алюмосилікати. Сучасні промислові

каталізатори в більшості представлені досить складними композиціями, що включають до 6-8 компонентів, які вводять для поліпшення експлуатаційних показників. Так, до складу промислового каталізатора алкілування аніліну входять в різних співвідношеннях сім оксидів перехідних і неперехідних металів - Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn і Al.

Особливу групу речовин, які додають в невеликих кількостях до основного компоненту промислових каталізаторів, щоб підвищити їх ефективність, складають промотори. В залізні каталізатори синтезу аміаку зазвичай вводять два промотуючих компоненти - оксид калію і оксид алюмінію, причому перший з них підвищує продуктивність каталітичного матеріалу, а другий - термін його експлуатації.

### **1.1.2. Отруєння каталізатора**

Під отруєнням гетерогенних каталізаторів розуміють зниження його активності в результаті міцної адсорбції або хемосорбції каталітичної отрути, Цікаво відзначити, що саме явище отруєння було виявлено ще в 30-х рр. XIX ст. М. Фарадеєм при вивченні каталітичного окислення водню на металевій платині.

Каталітичними отрутами для металевих каталізаторів є найчастіше речовини, молекули яких містять атоми, мають неподілену електронну пару ( $H_2S$ , тіофен,  $PH_3$ , фосфіни,  $AsH_3$  та інші сполуки) і утворюють з атомами металу міцний хімічний зв'язок. У разі Pt-вмісних каталізаторів їх типовими отрутами є Hg, Sn, Bi і деякі інші метали, це пов'язано з утворенням інтерметалічних сполук з платиною. Аналогічна причина викликає отруєння CuZn каталізатора реакції Фішера-Тропша: відновлення цинку зв'язує мідь в неактивні інтерметаліди.

Оксидні каталізатори кислотного типу, такі як аморфні алюмосилікати і цеоліти, отруюються речовинами основної природи - аміаком, піридином, хінолін і іншими N-містять підставами.

Необхідно зауважити, що отруєння гетерогенних каталізаторів далеко не завжди має негативний ефект. Його досить часто використовують для пригнічення небажаних реакцій каталітичного процесу. Так, селективне отримання етиленоксиду шляхом парціального окиснення  $C_2H_4$  на срібному каталізаторі досягається в результаті часткового отруєння останнього галогенами, які пригнічують повне окислення алкена до  $CO_2$  і  $H_2O$ . При гідруванні потрійного зв'язку в ацетиленових спиртах до подвійного на Pd-вмісних каталізаторах (каталізатор Ліндлара) до нього додають свинець, що дозволяє селективно гідрувати тільки цей зв'язок, не зачіпаючи інші ділянки молекули. Каталізатори [4, 5] та мембрани [6–9] на основі паладію широко використовуються у процесі гідрування метану.

Терміном «дезактивація» зазвичай позначають зниження активності гетерогенного каталізатора в ході самого процесу. Найбільш відомий приклад дезактивації - утворення продуктів ущільнення (коксу) при каталітичній переробці нафтових фракцій на аморфних і кристалічних алюмосилікатах. Кокс фізично блокує поверхню каталізатора і тим самим закриває доступ до активної поверхні. Повторне використання таких каталітичних матеріалів можливо лише після їх високотемпературної окисної регенерації, тобто випалювання коксу. Якщо взяти до уваги масштаби промислового крекінгу нафти, стане цілком очевидно, що зниження коксоутворення є однією з найбільш актуальних проблем нафтопереробки як в техніко-економічному, так і в екологічному аспекті. Тому однією з важливих експлуатаційних характеристик гетерогенних каталізаторів є тривалість безрегенераційного пробігу, або «час життя». Зазвичай цей показник визначається за часом, за яке активність каталізатора знижується на 90%.

Інший негативний ефект - це так зване «старіння» гетерогенних каталізаторів. Старіння каталітичного матеріалу може бути пов'язано зі зменшенням дисперсності або безповоротною втратою активного

компонента, наприклад платини в каталізаторах риформінгу або в нейтралізаторах автомобільних вихлопів. Іншою причиною старіння є простий фізичний знос - розтріскування і стирання гранул каталізатора при впливі високих температур і високого тиску, а також через неминучі механічні навантаження. З цієї причини для будь-якого промислового каталізатора не менш важливою, ніж час життя, характеристикою є термін служби (англ. service life) - тривалість безперервної експлуатації каталітичного матеріалу до повної його заміни у виробі або контактному апараті.

### **1.1.3. Гетерогенний каталіз у метануванні CO<sub>2</sub>**

Як гомогенний так і гетерогенний типи каталізу грають вирішальну роль у процесі гідрування CO<sub>2</sub> [10–12]. Гомогенний каталіз (каталізатори на основі Ru, Rh, Ir) дуже ефективні при одержанні мурашиної кислоти [13], а також форміатів (солей мурашиної кислоти). Ці реакції можуть бути пришвидшені при додаванні розчинників, наприклад, води, надкритичного CO<sub>2</sub>, а також йонних рідин. Однак, варто зазначити, що необхідність використання дорогого каталізатора, високих тисків та виснажливих процедур розділення-виділення компонентів реакційної суміші та відновлення каталізатора. Таким чином, дослідники приділяють більше уваги іммобілізації гомогенних каталізаторів на певний носій. Це дозволяє поєднати високу активність з легкою процедурою виділення та переробки (відновлення каталізатора).

Гетерогенний каталіз (каталізатори на основі Fe, Cu, Ni) [14, 15] є більш придатним для промислового застосування у порівнянні з гомогенним. Каталізатори з великою питомою поверхнею, з малим розміром часточок та високим ступенем дисперсності зазвичай володіють більшою активністю та селективністю, мають довші періоди служіння (у процесі гідрування CO<sub>2</sub>). Однак, ці каталізатори мають ряд своїх недоліків, деякі з яких: низькі виходи

бажаного продукту та погана селективність через швидку кінетику утворення зв'язку С-Н. Більше того, методи виготовлення каталізатора мають величезний вплив на його природу (площа поверхні за ізотермою БЕТ, розмір часточок, дисперсність металу і тд). Це призводить до поганої відтворюваності.

Таким чином для того, щоб зробити відновлення  $\text{CO}_2$  воднем економічно вигідним, необхідно вести покращення нових каталітичних систем раціоналізуючи дизайн та проводити дослідження за допомогою молекулярних модулювань. Хоча була проведена велика кількість експериментальних та теоретичних досліджень механізми гідрування  $\text{CO}_2$  все ще є спірними. Наприклад, фундаментальне розуміння ролі доданого розчинника на молекулярному рівні у гомогенних системах не є ясним. У гетерогенних реакціях – переважаюча погодженість, що активний сайт надається завдяки синергії між первинним каталізатором та носієм або промотором. Незважаючи на це, природа активного сайту, та взаємодії між активними компонентами, носієм, промотори так як і механізми реакцій є до сих пір неясними. Навіть для першої стадії синтезу мурашиної кислоти. Як для гомогенного, так і для гетерогенного каталізу прицільна увага у вивченні механізму надається питанню як і де  $\text{CO}_2$  активується та взаємодіє з воднем та/або гідроксилами на поверхні зважаючи на умови проведення реакції. Дослідження поверхні в парі з молекулярним моделюванням дозволяють поєднати макроскопічні характеристики (кінетику) та молекулярні основи розуміння реакції.

Промислове використання  $\text{CO}_2$  в якості розчинника та реагента становить лише масових 0,5% (~128 Мт/рік) з усіх антропогенних емісій  $\text{CO}_2$  кожного року. Принципово, хімічне використання  $\text{CO}_2$  не завжди допомагає пом'якшити наслідки глобального потепління зважаючи на значні витрати енергії та циркуляцію вуглецю. Однак, в тому разі, якщо  $\text{CO}_2$  міг би бути хімічно перетворений у паливо це могло б полегшити парниковий ефект.

Зокрема, виробництво палив, що легко зберігаються та транспортуються є дуже бажаним. Основним джерелом метанолу наразі є синтез-газ, суміш CO та H<sub>2</sub> з невеликим вмістом CO<sub>2</sub> (~6 Мт/рік) як добавки.

Таким чином, використання синтез газу, збагаченого вуглекислим газом для гідрування CO<sub>2</sub> могло б бути потенціальним процесом для хімічної промисловості. З наукової точки зору розробка каталізаторів з недорогими металами, наприклад, зі сполук заліза та міді, які також можуть бути активними у м'яких умовах – це важке завдання. Для зменшення витрат енергії можливе застосування електрохімічного каталізу та сонячної енергії у поєднанні з реакторами, які не тільки змінюють рівновагу реакції, а також постачають водень з води *in situ*. Використання напівпроникних мембран може допомогти у виділенні води як побічного продукту процесу (вода зазвичай деактивує або виступає в якості інгібітора). Іншим випробовуванням є можливість відновлення CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> та HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> детально зважаючи на доступність та поводження з ними як з субстратами для відновлення (можливо мається на увазі існування у лужному та слабколужному середовищах відповідно).

## **1.2. Характеристики носіїв**

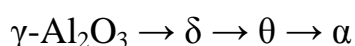
### **1.2.1. Діоксид кремнію (SiO<sub>2</sub>)**

Оксид силіцію [16–20] – це звичайний вибір носія у гетерогенному каталізі. Цей матеріал володіє великою площею поверхні та вважається інертним [21]. SiO<sub>2</sub> також є розповсюдженою сполукою, а виходячи з цього дешевим матеріалом. Повідомляється, що зразки силікагелю, які були виготовлені методом полуменевого піролізу аерозолів мають питому площу поверхні до 400 м<sup>2</sup>/г. Такий SiO<sub>2</sub> гарно підходить у якості носія каталізатора для багатьох реакцій, у тому числі реакції метанування та сухого риформінгу метану (SRM).

Змінюючи властивості носія можна впливати на розмір та на розподіл активних центрів на поверхні каталізатора. У контексті СРМ розмір часточок нікелю та взаємодії метал-носій впливають на стабільність каталізатора (дуже сильно при  $>10$  нм). Під час імпрегнації властивості поверхні силікагелю будуть впливати на дисперсність та на розмір нанесеного металічного каталізатора. Наприклад, відомо, що на поверхні  $\text{SiO}_2$  існує два типи силанольних груп Н-зв'язані,  $\text{Si-OH}$  та ізольовані (не зв'язані з Н)  $\text{Si-OH}$ . Тому при варіації типу силанольних груп за допомогою прокалювання і імпрегнації срібла на поверхню  $\text{SiO}_2$  мало суттєвий вплив на дисперсність та взаємодії метал-носій. Це призвело до підвищеної активності та селективності у низькотемпературному каталітичному окисненні монооксиду вуглецю.

### 1.2.3. Оксид алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Оксид алюмінію [22–24] – один із найважливіших структурних матеріалів із декількома фазовими переходами, які мають технологічне та промислове значення [25]. Таким чином він найчастіше використовується як носій для гетерогенних каталізаторів через свою низьку вартість, високу питому площу поверхні, поверхневу кислотність, гарну термічну стабільність та через наявність слабких взаємодій із перехідними металами (здатність до адсорбції).  $\gamma$ -модифікація – одна із поліморфних фаз оксиду алюмінію з низькою галузеві використання.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  існує у восьми різних поліморфних станах – сім метастабільних фаз ( $\gamma$ ,  $\kappa$ ,  $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\theta$  та  $\chi$ ) і в одній термодинамічно стабільній  $\alpha$ . Метастабільні фази у дійсності є нанокристалічними та можуть бути синтезовані різними способами.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  може бути перетворений у іншу фазу при дії температури, що може бути проілюстровано наступною схемою:



Богеміт, оксигідроксид алюмінію ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) – універсальний матеріал, що знаходить використання у золь-гель кераміці, покриттях поверхонь, при

контролі реологічних властивостей та у фармацевтичних препаратах. Він також є важливим прекурсором у приготуванні  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , який зазвичай виробляється з богеміту при прокалюванні за  $500^\circ\text{C}$  на повітрі. Такий оксид алюмінію, модифікований силікагелем, фосфором або  $\text{B}_2\text{O}_3$  є комерційно доступним каталізатором для дегідрування метанолу у диметиловий етер [26].

Нановолокна з оксиду алюмінію [27] вивчаються як допоміжний наповнювач у композитних матеріалах через їх високий модуль сили та пружності, низьку теплопровідність, а також хімічну стабільність. Їх виготовляють різними шляхами, наприклад, вирощуванням у гідротермальних та сольвотермальних умовах, хімічним осадженням з газової фази та за допомогою електроспінінгу. Останній спосіб є широко вживаним. Він складається з підготовки та послідовного накручування (спінінгу) золь-гель розчину. Бажану керамічну фазу ( $\gamma$ ,  $\theta$ , або  $\alpha$ ) отримують прокалюванням отриманих нановолокон.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  виникає приблизно при  $1300^\circ\text{C}$ . Таким чином, волокна мають витримувати високі температури під час виготовлення керамічних матричних сполук без значних змін в морфології/структурі або механічних властивостях. Однак, термічний аналіз комерційно доступних нановолокон оксиду алюмінію вказує на значні зміни у морфології поверхні при температурі  $1480^\circ\text{C}$ .

Вченими були вивчені механічні властивості комерційно доступних волокон (MemPro Ceramics) до та після відпалювання при  $1400^\circ\text{C}$ . Рентгенофазовий аналіз вказує на те, що  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при обпалюванні за температури  $1400^\circ\text{C}$  переходить в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Трансмісійна електронна мікроскопія підтверджує той факт, що відпал провокує перехід з полікристалічного стану у монокристалічний. Використовуючи трьохточковий механічний тест на згинання у атомно-силовому мікроскопі були знайдені значення модулю Юнга. Для звичайних волокон значення становить  $143 \pm 38$  ГПа, а для відпалених зразків воно є майже вдвічі

більшим –  $245 \pm 35$  ГПа. Це можна пояснити високим ступенем кристалічності та більшим значенням густини для відпаленого зразку. Тест на витривалість вказує на те, що волокна можуть бути зігнуті більше 1 мільйона циклів без видимих сигналів деформації чи зламів. Більше того, термічна обробка призвела до сплавляння волокон, що перетинаються і таким чином призвела до виникнення розгалуженої структури. Сила з'єднань перевищувала силу індивідуальних нановолокон. До того ж, розгалужені структури виявили стримуючий ефект, який може бути сприятливим для композитних матеріалів через перерозподіл механічної напруги. Таким чином увесь композитний матеріал може витримувати підвищені навантаження та деформації. Ці результати вказують на той факт, що оксид алюмінію є підходящим матеріалом для наноструктурних наповнювачів для керамічних композитних матеріалів.

### **1.3. Каталізатори в реакції метанування**

#### **1.3.1. Нікелеві каталізатори. Системи Ni-Fe**

У літературі присвяченій метануванню вуглекислого газу досить широко використовуються каталізатори на основі Нікелю [28], [29] через їх сприятливу каталітичну поведінку, доступність та низьку вартість. Однак, нікелеві каталізатори [30], [31] є активним при високих температурах у порівнянні з каталізаторами виготовленими з благородних металів. При підвищених температурах разом з екзотермічною природою метанування, часточки нікелю схильні до агломерації і сплавляння, такі процеси призводять до зниження специфічної площі поверхні, деактивації каталізатора та втрати каталітичної активності.

По аналогії з каталізаторами на основі благородних металів, оксиди металів, що схильні до відновлення мають широке коло застосування через велику кількість вакансій кисню на поверхні. А саме це спостерігається на таких носіях Ni/CeO<sub>2</sub>, Ni/ZrO<sub>2</sub> та Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Вакансії кисню також

присутні у мезоструктурних наночасточках силікагелю (MSN) через існування внутрішньо- та міжчастинкових пор у Ni/MSN.

У роботі [32] були досліджені каталізатори на основі Нікелю через високу каталітичну активність відновлення вуглекислого газу і селективність відносно метану. Добавка заліза значною мірою покращувала стабільність та активність такого каталізатора. А з іншого боку метод співосадження є досить зручним та відтворюваним при створенні Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Автори стверджують, що на момент написання статті ще не було досліджено відновлення CO<sub>2</sub> на їх мезопористому каталізаторі виготовленому методом співосадження. За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії відновлених зразків каталізаторів було встановлено, що NiFeAl-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> мав найменший розмір металічних часток.

В результаті авторами статті були виготовлені каталізатори NiFeAl-X (X= (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH, NaOH) методом співосадження. Розмір частинок металу зменшується у ряду NiFeAl-NaOH > NiFeAl-NH<sub>4</sub>OH > NiFeAl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > NiFeAl-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Конверсія CO<sub>2</sub> та вихід CH<sub>4</sub> збільшуються зі зменшенням розміру часточок металу. NiFeAl-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – виявив себе найкраще у метануванні вуглекислого газу.

Іншими авторами були досліджені каталізатори на основі Нікелю з носієм Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> [33], який є дешевим та найбільш вивченим у реакції метанування. У якості інертного носія використовували Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, але з цим матеріалом виникає проблема, що при великих температурах може відбуватися спікання з нікелем і виникнення нової фази – NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, яка є стабілізує наночастинки Нікелю (0), знижуючи активність при певному співвідношенні Ni/Al. Також було виявлено, що оксид нікелю утворюється на поверхні Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, його вкривають наночастинками NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, який не дає вступати NiO з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у реакцію і таким чином зберігає активність каталізатора.

Виготовлені каталізатори, з різною кількістю ZrO<sub>2</sub>, отримані методом співосадження, були охарактеризовані методом рентгенофазового аналізу.

Завдяки чому було виявлено що, каталізатор містить у складі NiO та ZrO<sub>2</sub>, які вбудовані в структуру Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

У висновку маємо, що найбільш сприятливим є високий вміст твердого розчину (Zr,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та малий розмір часточок нікелю для максимальної активності виготовлених каталізаторів.

### **1.3.2. Каталізатори на основі кобальту**

Дослідження [2] передбачають, що каталізатори, які містять кобальт [34–37] є найбільш активними серед металів VIII групи у реакції метанування. З іншого боку, дослідження показують, що лише невелика частка кобальтових каталізаторів здатні до великих конверсій CO<sub>2</sub>, високої селективності відносно CH<sub>4</sub> та гарної стабільності водночас. Передбачається, що ключовими факторами у роботі каталізаторів на основі кобальту є морфологія та орієнтація поверхні, носії та розмір часточок металу.

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатори були широко досліджені [38] у реакції метанування через їх низьку вартість та відносно високу каталітичну активність. Однак, недоліком є те, що вони мають невисоку стабільність при підвищених температурах через серйозне спікання часточок нікелю. Таким чином, привабливим є розробка каталізаторів на основі нікелю, що володіють як термічною стабільністю, так і високою каталітичною активністю в реакції метанування вуглекислого газу.

У порівнянні з каталізаторами, що виготовлені звичайними методами, наприклад методом імпрегнування або осадження, упорядковані мезопористі каталізатори можуть утримувати активні часточки металу у обмеженому просторі, що значною мірою інгібує їх спікання через ефект утримання.

Було запропоновано додавати Co як другий метал у каталізатори на основі нікелю, у якості ефективної стратегії для покращення їх каталітичної активності і стабільності для багатьох реакцій (наприклад, риформінг, метанування). Ni-Co каталізатори проявляють вищу активність в цих

реакціях у порівнянні з монометалічними аналогами через синергетичні ефекти. Щоб одночасно покращити каталітичну активність та стабільність нікелевих каталізаторів для метанування  $\text{CO}_2$  були синтезовані впорядковані мезопористі  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3$  наноккомпозити використовуючи процедуру самозбірки, спричиненої випаровуванням.

Виготовлений впорядкований мезопористий каталізатор показав високу активність, була досягнута максимальна конверсія по  $\text{CO}_2$  78%, та  $\text{CH}_4$  селективність 99% за температури  $400^\circ\text{C}$ , 0.1 МПа,  $10000 \text{ мл г}^{-1} \text{ год}^{-1}$ . Показано, що часточки кобальту можуть значною мірою збільшити поглинання водню, що також призводить до збільшення каталітичної активності. Такий каталізатор проявив високу стабільність та володів властивістю протидіяти спіканню до температури  $500^\circ\text{C}$  (час тесту 60 год).

### **1.3.3. Каталізатори на основі заліза. Система Fe-Co**

Кобальт [13] та залізо – два елементи, що використовуються у промисловості для отримання палив та хімікатів із синтез-газу ( $\text{H}_2+\text{CO}$ ) за реакцією Фішера-Тропша (ФТ). Однак, активні форми заліза та кобальта у синтезі ФТ відрізняються. Більшість дослідників погоджується, що для Fe – це карбід, у той час як для кобальту активна форма – металічний кобальт[39]. За типових умов реакції, використовуючи  $\text{H}_2$  та  $\text{CO}_2$ , кобальт селективно відновлює вуглекислий газ до метану, і також утворюється невелика кількість нижчих вуглеводнів ( $\text{C}_2\text{-C}_4$ ), навідміну від заліза, що дає типовий спектр продуктів, що характерний для синтезу Фішера-Тропша.

Цю відмінність можна пояснити тим, що для кобальту характерна оборотній процес реакції конверсії водяного газу (reverse water-gas shift, RWGS). Вважається, що RWGS є ключовою стадією у перетворенні вуглекислого газу на вищі вуглеводні. Таким чином більшість досліджень, що зосереджуються на процесі метанування  $\text{CO}_2$  зосереджені на залізних каталізаторах у порівнянні з каталізаторами на основі кобальту.



## РОЗДІЛ 2.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Синтез нанокompозитів

В якості носіїв підбирались речовини з приблизно однаковим значенням питомої поверхні для виключення впливу величини поверхні на характеристики приготовлених зразків. В даній роботі, у ролі матриці для отримання змішаних оксидних систем використовували пірогенні оксиди кремнію та алюмінію.

Активна маса наносилась з розчинів відповідних солей. Вихідними солями для приготування розчинів були гексаакванітрати нікелю і кобальту  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , відповідно. Для введення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  використовували диакваформіат феруму (III)  $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Для приготування двокомпонентної (за металами) активної маси використовували розраховані кількості вихідних кристалогідратів нікелю і кобальту по 11,06 г (для солей  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) та 0,29 г  $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і розчиняли в 10 мл води. Таким чином отримували розчини, що містили  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  іони в розчинах.

У керамічний кульовий млин (об'єм барабана  $0,8\text{ дм}^3$ , розмір куль 2-3 см, число обертів -  $60\text{ хв}^{-1}$ ) поміщали 20 г носія і додавали розчин, що містив  $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  або  $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  іони. Після цього отриману суміш гомогенізували протягом 1.5 год. По досягненню однорідності отриману суміш залишали сушитися на повітрі протягом 24 годин. Висушений порошок прожарювали в муфельній печі при  $600^\circ\text{C}$  впродовж 1 год.

Готові композити з нанесеною активною фазою мають таке маркування (Табл. 2.1):

**Таблиця 2.1.** Співвідношення солей для синтезу нанокompозитів

	Маса вихідної солі металу, г			Відсотковий вміст металу у активній масі композиту, %		
	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe
NiFe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,1	-	1,6	80	-	20
CoFe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	10,1	1,6		80	20
NiFe/SiO <sub>2</sub>	10,1	-	1,6	80	-	20
CoFe/SiO <sub>2</sub>	-	10,1	1,6		80	20

## 2.2. Адсорбція азоту

Для аналізу текстурних характеристик нанокompозитів зразки вакуумувалися при температурі 110 °C протягом декількох годин, після чого реєструвалися ізотерми адсорбції азоту на приладі Micromeritics ASAP 2420. Питома поверхня зразків ( $S_{\text{BET}}$ ) розраховувалася за рівнянням BET [40].

$$a = a_m \frac{C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 + C \frac{p}{p_0}\right)}$$

де  $a$  – величина адсорбції,  $a_m$  – граничне значення величини адсорбції,  $p/p_0$  – відношення тиску системи до тиску конденсації,  $C$  – відношення константи адсорбційної рівноваги у першому шарі до константи конденсації.

Загальний об'єм пор  $V_p$  розраховувався із даних адсорбції азоту при  $p/p_0 \approx 0.99$ , де через  $p$  та  $p_0$  позначені рівноважний тиск і тиск насиченої пари азоту при 77,4 К, відповідно. Десорбційна гілка ізотерми використовувалася для розрахунку розподілу пор за розмірами.

## 2.3. Скануюча електронна мікроскопія.

Морфологію поверхні нанокompозитів аналізували за допомогою емісійної скануючої електронної мікроскопії із застосуванням апарату QuantaTM3D FEG (FEI Company, Hillsboro, OR, USA). Зображення SEM були

зроблені за допомогою детектора Еверхарта – Торнлі (ETD), що працює при напрузі 30 кВ. ЕДС аналізатор дозволяє зробити хімічний аналіз поверхні зразка. Просторова роздільна здатність по поверхні ЕДС-спектра становить 1 нм.

#### 2.4. Рентгенофазовий аналіз

Фазовий склад нанокompatитів досліджували методом рентгенофазового аналізу. Дослідження проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра DRON-4-07 з відфільтрованим випромінюванням  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) при кімнатній температурі. Для вибору лінії  $\text{CuK}_\alpha$  використовували нікелевий монохроматор. Сканування проводили з кроком  $(2\theta) = 0.05^\circ$ , час накопичення сигналу в точці становив 5 с. Розміри кристалітів визначали за формулою Селякова-Шерера за шириною піку на половині його висоти.

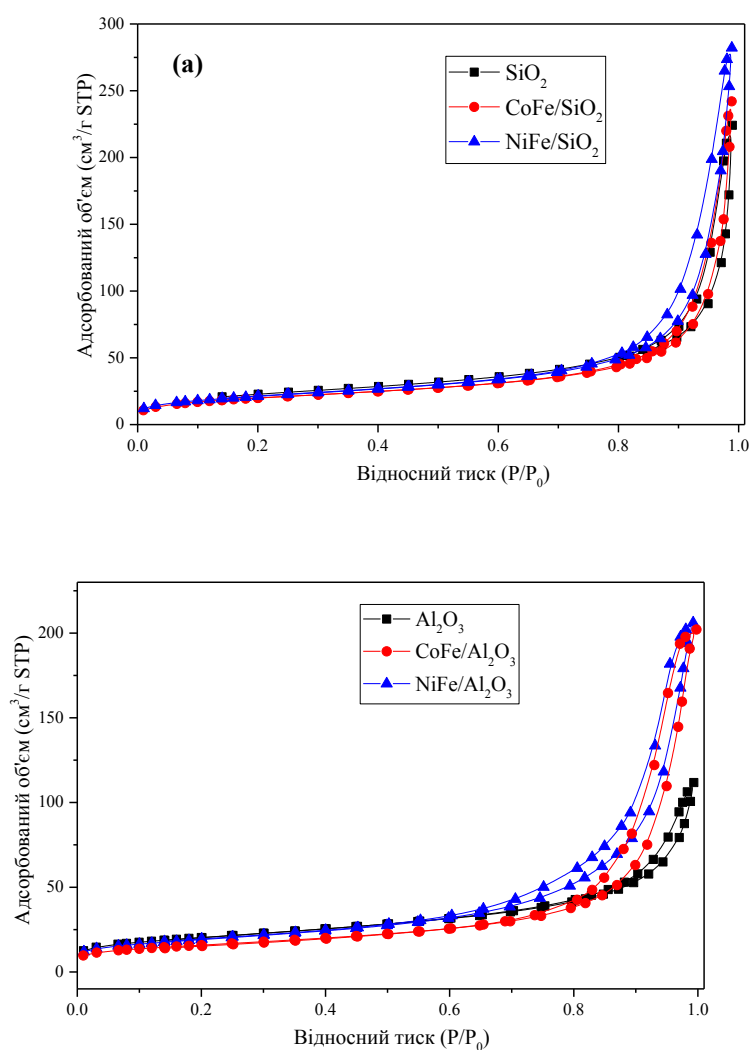
$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

де  $d$  – середній розмір кристалітів,  $K$  – безрозмірний коефіцієнт форми частинок (стала Шерера),  $\lambda$  – довжина хвилі рентгеновського випромінювання,  $\beta$  – ширина рефлексу на половині висоти,  $\theta$  – кут дифракції (брегівський кут)

## РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### 3.1. Ізотерми адсорбції

Як видно з ізотерм адсорбції (рис. 3.1) нанесення активних мас на носії призводить до збільшення числа адсорбційних центрів на поверхні, при чому для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  це збільшення більш суттєве, адже величина адсорбції зростає у два рази в порівнянні з вихідним носієм.



**Рис. 3.1.** Ізотерми адсорбції  $\text{N}_2$  для біметалічних оксидних систем нанесених на:  $\text{SiO}_2$  (а) та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б)

У лінеаризованому вигляді:

$$\frac{1}{a_m \left( \frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{1}{a_m} * \frac{p}{p_0}$$

Тобто побудувавши залежність отримуємо пряму лінію (рис 3.2), де кутовий коефіцієнт ( $k$ ) – це обернене значення ємності моношару ( $a_m$ ). Звідки:

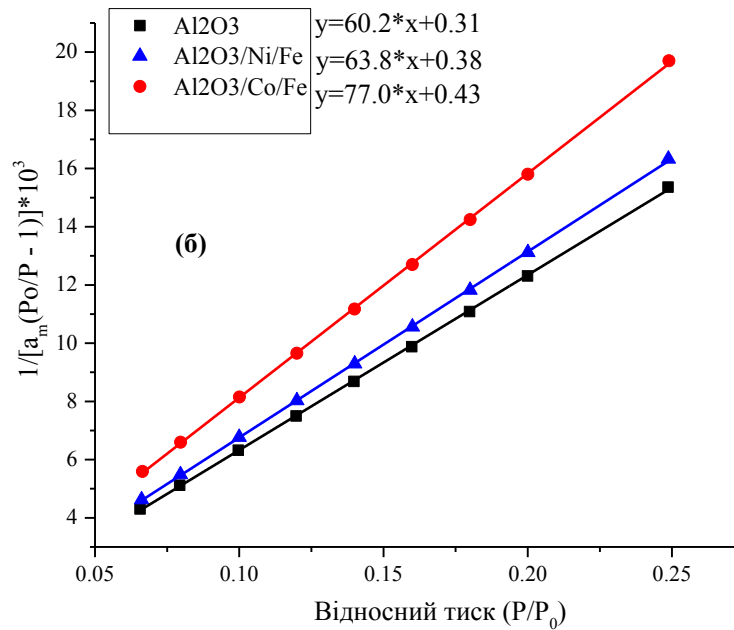
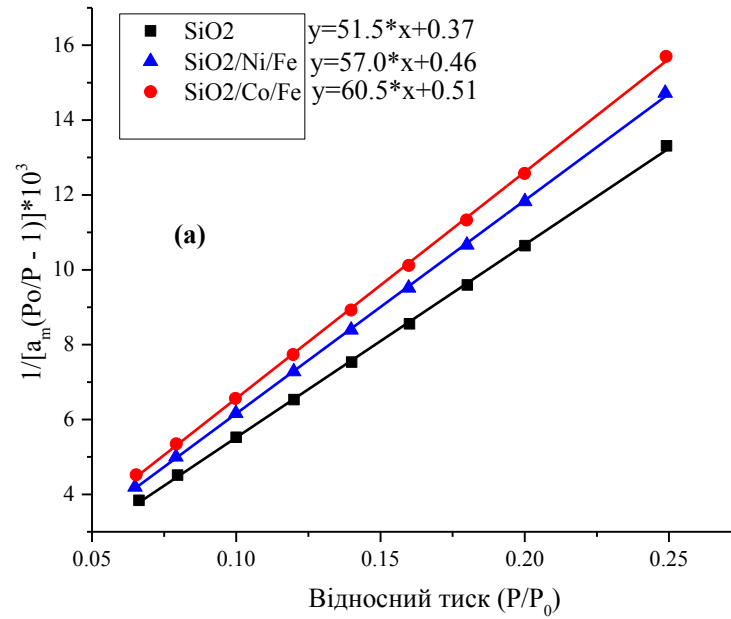
$$a_m = \frac{1}{k}$$

Оскільки експериментальні результати містять значення, що мають розмірність  $\text{см}^3/\text{г}$  (за стандартних умов тиску і температури), то вони повинні бути переведені у моль/г. Зробити це можна домноживши  $a_m$  на  $\left( \frac{p}{RT} \cdot 10^{-3} \right) = 101,38,314 \cdot 273,15 = 4,461 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>.

Розрахунок питомої поверхні каталізатору проводиться за формулою:

$$s_{\text{пит}} = a_m N_A \omega$$

Де  $\omega$  – площа молекули азоту, що займає місце на поверхні адсорбенту і дорівнює  $0,1620 \text{ нм}^2$ .



**Рис. 3.2.** Розрахунок параметрів ізотерми ВЕТ нанесених оксидних фаз на: (а) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (б) SiO<sub>2</sub>

За лінеаризованими формами рівняння БЕТ були розраховані значення питомої поверхні і наведені в таблиці 1. Як видно з таблиці нанесення Ni-Fe-

O і Co-Fe-O активних мас дещо знижує величину питомої поверхні, але не значно.

**Таблиця 3.1.** Величина питомої поверхні, розрахована із лінеаризованої форми ізотерми адсорбції

Зразок	$S_{\text{питт}}, \text{м}^2/\text{г}$
SiO <sub>2</sub>	84
NiFe/SiO <sub>2</sub>	76
CoFe/SiO <sub>2</sub>	72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72
NiFe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68
CoFe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56

### 3.2. Розподіл пор за розмірами

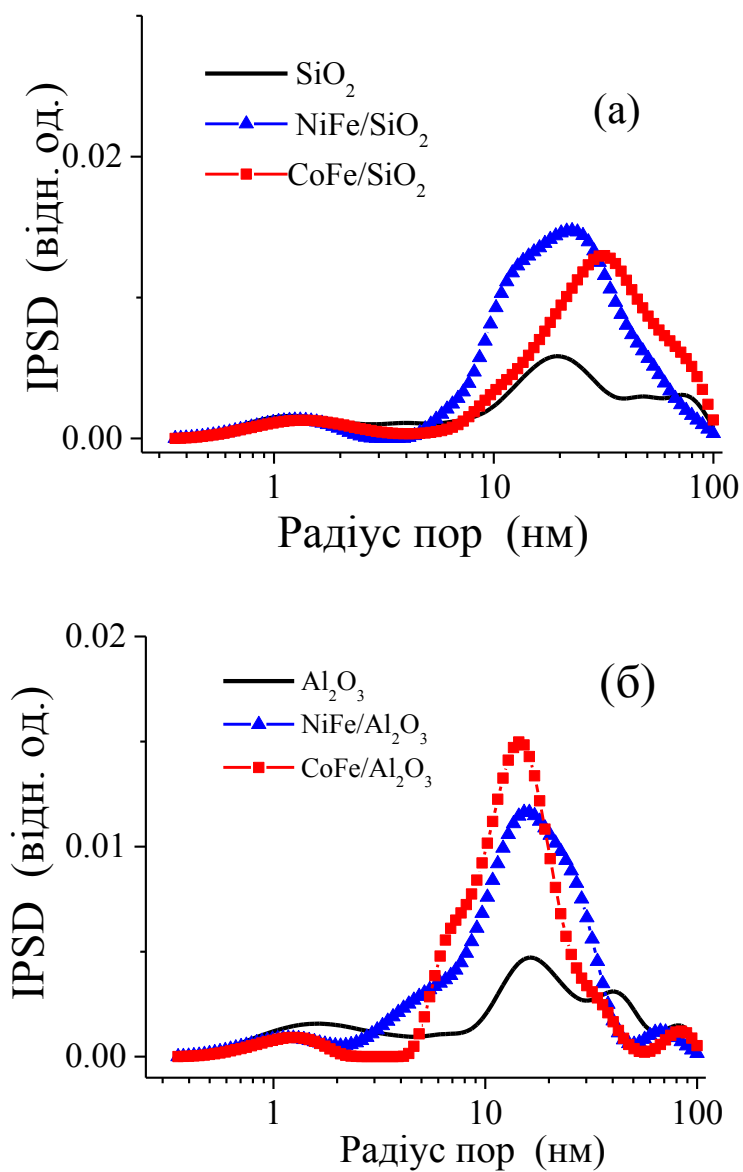
Дослідження текстурних характеристик отриманих прекурсорів показало, що при нанесенні активних мас мікропористість не зазнає змін (рис. 3.2).

**Таблиця 3.2.** Текстурні характеристики зразків

Зразок	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{micro}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{meso}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{macro}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{micro}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{meso}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{macro}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_p, \text{см}^3/\text{г}$	$R_{p,v}$ нм
SiO <sub>2</sub>	79.6	31.8	44.7	3.2	0.014	0.129	0.070	0.213	23.8
NiFe/SiO <sub>2</sub>	75.8	20.0	48.0	7.9	0.010	0.282	0.144	0.436	22.8
CoFe/ SiO <sub>2</sub>	71.3	21.2	39.8	10.3	0.010	0.162	0.203	0.374	31.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72.0	20.5	50.1	1.4	0.010	0.114	0.049	0.173	20.6
NiFe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67.8	14.7	49.8	3.3	0.007	0.258	0.053	0.319	16.8
CoFe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.	11.7	42.6	2.0	0.006	0.272	0.035	0.313	15.9

Проте суттєва різниця спостерігається для різних носіїв, якщо порівнювати мезо- і макропористість (табл. 3.2). Для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спостерігається

суттєве збільшення мезопористості, в той час як для  $\text{SiO}_2$  нанесення активних мас  $\text{Ni-Fe-O}$  і  $\text{Co-Fe-O}$  суттєво збільшує макропористість, приблизно в 2 рази при нанесенні  $\text{Ni-Fe-O}$  і в 3 рази при нанесенні  $\text{Co-Fe-O}$  оксидної маси.



**Рис. 3.2.** Графіки розподілу пор за розмірами для: (а)  $\text{SiO}_2$  і нанесених на нього оксидів, (б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і нанесених на нього оксидів

### 3.3. Скануюча електронна мікроскопія

Морфологію поверхні досліджували методом скануючої електронної мікроскопії. З мікрофотографій вихідних носіїв можна зробити висновок, що

$\text{Al}_2\text{O}_3$  має більш розвинену і рихлу структуру (рис. 3.4) в порівнянні з  $\text{SiO}_2$  (рис. 3.3).

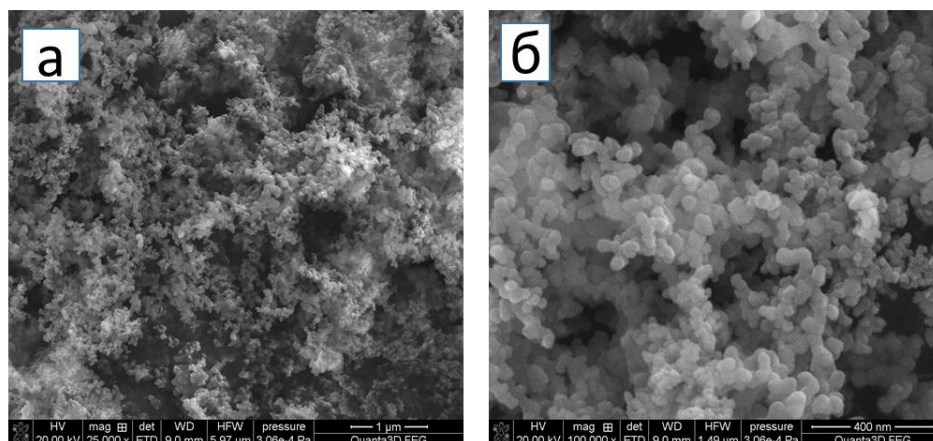


Рис. 3.3. Мікрофотографії  $\text{SiO}_2$

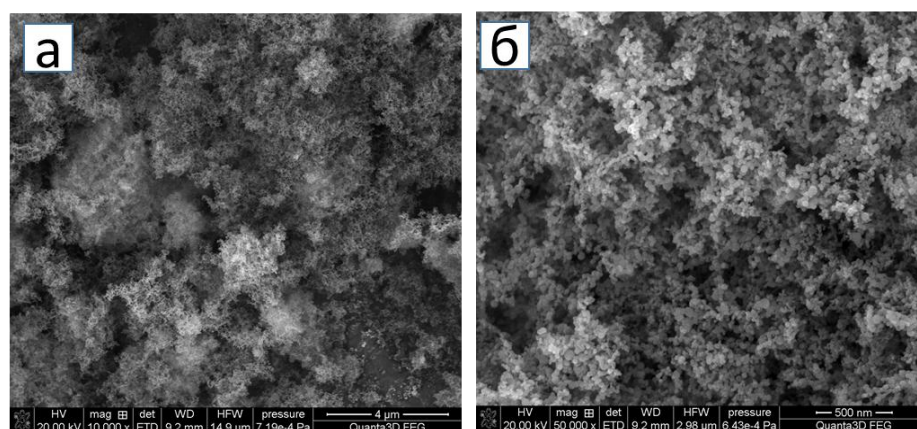
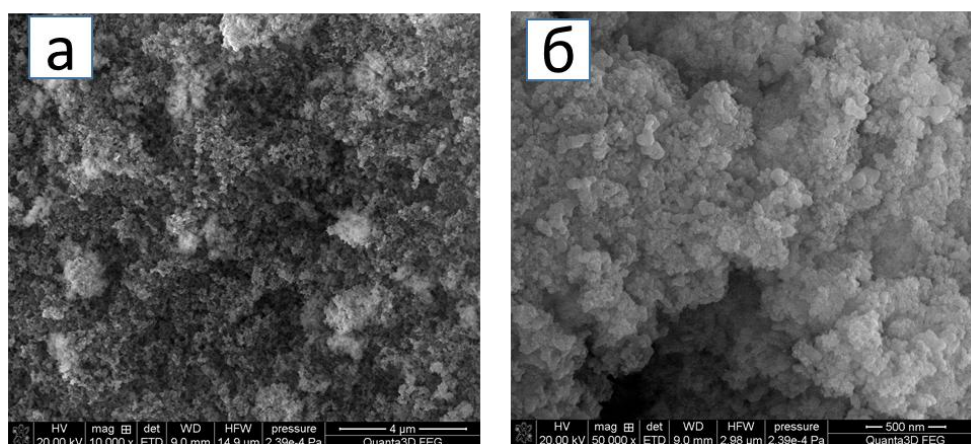


Рис. 3.4. Мікрофотографії  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Розрахунки з даних ЕДС (табл. 3.3) аналізу для  $\text{Ni-Fe-O/SiO}_2$  композиту показали, що активна маса рівномірно розподілена в усіх досліджених точках і співвідношення між металами відповідає заданому під час синтезу, в той час, як для  $\text{Co-Fe-O/SiO}_2$  є ділянки, збагачені активною масою, в яких порушується співвідношення між металами і носієм.

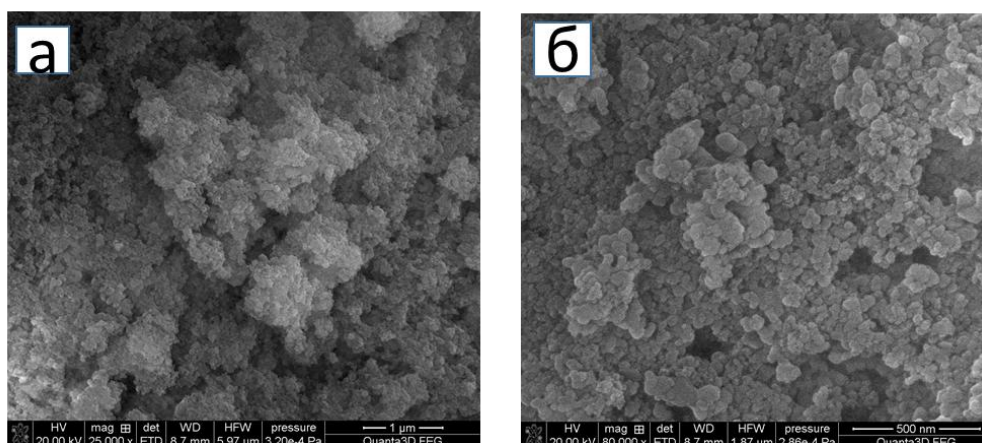


**Рис. 3.5.** Мікрофотографії зразка NiFe/SiO<sub>2</sub>

У таблицях 3.3.-3.6 наведені дані елементного ЕДС аналізу та розраховані із цих даних співвідношення між металами у нанесених металоксидах та між металами та вихідним носієм (кисень металоксидної фази врахований у відсотковій частці носія).

**Таблиця 3.3.** Елементний склад поверхні NiFe/SiO<sub>2</sub> композиту одержаний із даних ЕДС аналізу

	Вміст елементів, мас. %				Співвідношення, %	
	Ni	Fe	Si	O	Ni/Fe	NiFe/SiO <sub>2</sub>
1	12.7	3.5	31.8	51.9	78.4/21.6	16.2/83.8
2	13.4	3.8	53.5	29.2	78.0/22.0	17.3/82.7
3	10	2.9	30.4	56.8	77.7/22.3	12.9/87.2
4	13.9	5.1	29.4	53.8	73.4/26.6	18.9/83.2
5	14.8	5.4	27.7	53.9	73.3/26.7	20.8/81.6
6	10.3	2.9	30.4	56.4	77.9/22.1	13.2/86.8
7	9.9	3.2	30.1	56.7	75.7/24.9	13.1/86.8
8	14.5	4.3	31.6	49.7	77.1/22.9	18.8/81.3



**Рис.3.6.** Мікрофотографії зразка  $\text{CoFe/SiO}_2$

**Таблиця 3.4.** Елементний склад поверхні  $\text{CoFe/SiO}_2$  одержаний із даних ЕДС аналізу

	Вміст елементів, мас. %				Співвідношення, %	
	Co	Fe	Si	O	Co/Fe	CoFe/SiO <sub>2</sub>
1	11.87	3.26	36.87	48	78.4/21.6	15.13/84.87
2	24.86	8.05	31.52	35.57	75.5/24.5	32.91/67.09
3	13.26	2.14	29.54	55.06	86.1/13.9	15.4/84.60
4	8.29	2.29	31.24	58.17	78.4/21.6	10.58/89.41
5	20.14	7.67	26.96	49.42	72.4/27.6	27.81/76.38
6	13.15	3.38	34.68	48.78	79.6/20.4	16.53/83.46
7	14.49	3.59	30.88	51.04	80.1/19.9	18.08/81.92
8	13.46	2.62	29.91	54.01	83.7/16.3	16.08/83.92

Аналогічна картина спостерігається і для носія  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 3.5, 3.6) . На поверхні прекурсорю з Co-Fe-O активною масою присутні ділянки збагачені активною масою.

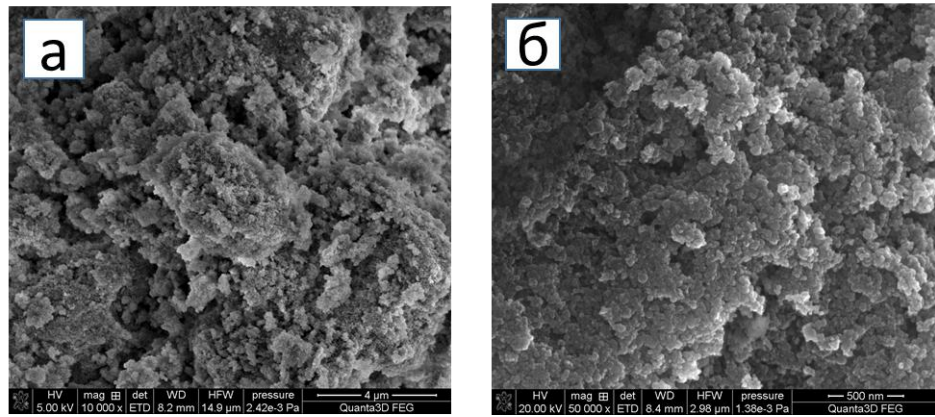


Рис. 3.7. Мікрофотографії зразка NiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблиця 3.5. Елементний склад поверхні NiFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композиту одержаний із даних ЕДС аналізу

	Вміст елементів, мас.%				Співвідношення, %	
	Ni	Fe	Al	O	Ni/Fe	NiFe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	13.73	3.52	36.33	46.42	79.6/20.4	17.25/82.75
2	13.22	3.83	36.28	46.67	77.5/22.5	17.05/82.95
3	12.21	3.39	38.97	45.43	78.3/21.7	15.6/84.4
4	16.61	5.21	40.2	37.97	76.1/23.9	21.82/78.17
5	11.22	3.44	37.89	47.46	76.5/23.5	14.66/85.35
6	8.39	2.94	36.29	52.38	74.1/25.9	11.33/88.67
7	13.46	2.9	36.24	47.4	82.3/17.7	16.36/83.64

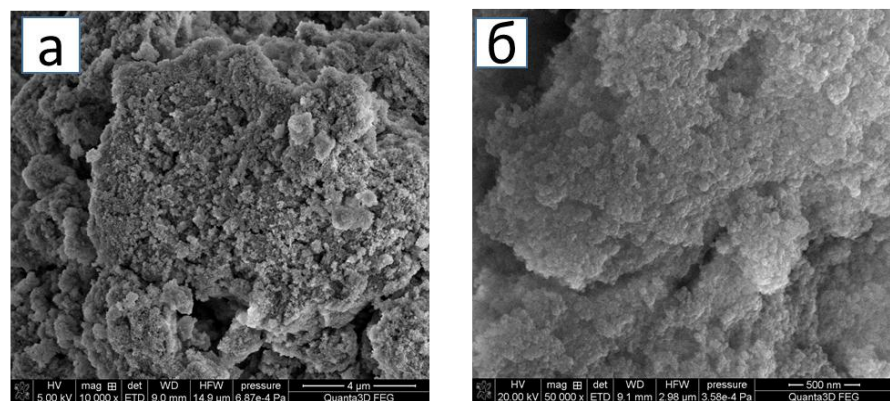


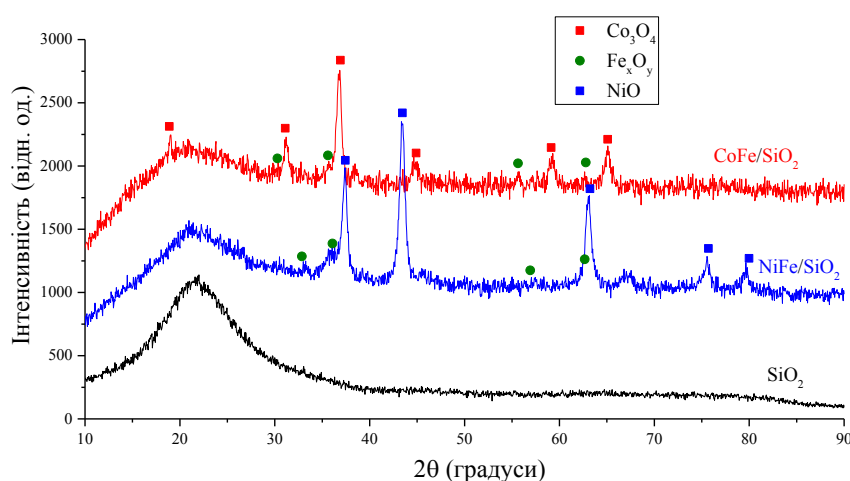
Рис. 3.8. Мікрофотографії зразка CoFe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Таблиця 3.6.** Елементний склад поверхні  $\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  одержаний із даних ЕДС аналізу

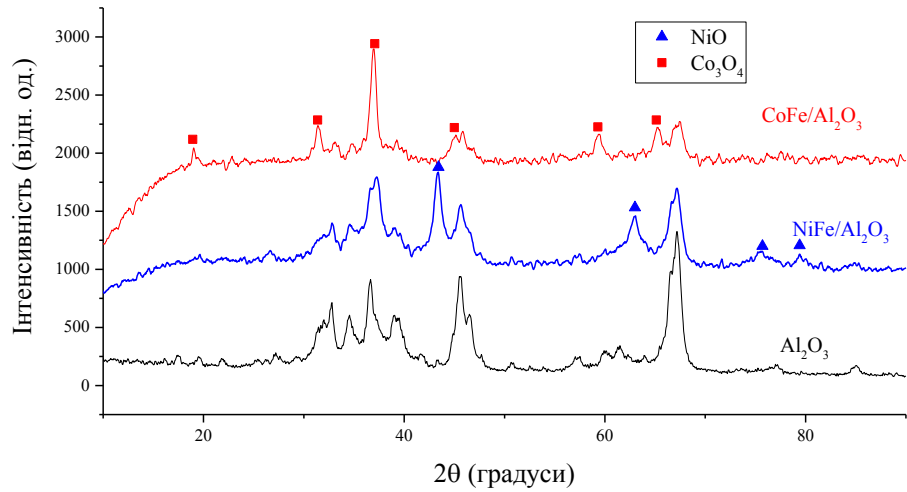
	Вміст елементів, мас.%				Співвідношення, %	
	Co	Fe	Al	O	Co/Fe	CoFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$
1	12.4	2.6	34.9	50.1	82.9/17.1	14.9/85.1
2	4.3	2.5	40.8	52.4	63.6/36.4	6.7/93.3
3	31.3	5.3	27.2	36.1	85.5/14.5	36.6/63.4
4	11.0	2.6	36.8	49.6	81.2/18.8	13.5/86.5
5	17.3	2.9	32.9	46.7	85.4/14.6	20.3/79.7
6	18.9	4.2	31.0	45.8	82.0/18.0	23.1/76.9
7	12.5	4.1	34.8	48.6	75.6/24.4	16.6/83.4
8	12.7	2.8	37.8	46.6	81.6/18.4	15.6/84.4

### 3.4. Рентгенофазовий аналіз

З даних рентгенофазового аналізу видно, що  $\text{SiO}_2$  має аморфну структуру (рис. 3.9), в той час як  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кристалічну (рис. 3.10). Активна маса представлена у вигляді оксидів складу  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  та  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . З даних рентгенофазового аналізу за рівнянням Шеррера були розраховані розміри кристалітів і наведені в таблиці 3.7. Як видно з таблиці для обох носіїв  $\text{NiO}$  кристалізується менших розмірів, ніж  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Крім того на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  відбувається формування кристалітів активної маси менших розмірів, ніж на  $\text{SiO}_2$ .



**Рис. 3.9.** Дифрактограми носія  $\text{SiO}_2$  та біметалічних  $\text{NiFe}$  та  $\text{CoFe}$  оксидних систем нанесених на  $\text{SiO}_2$



**Рис. 3.10.** Дифрактограми носія  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та біметалічних NiFe та CoFe оксидних систем нанесених на  $\text{Al}_2\text{O}_3$

**Таблиця 3.7.** Розраховані розміри кристалітів за рівнянням Шеррера

Зразок \ Фаза	NiO	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Розміри кристалітів D, нм	
Ni-Fe-O/SiO <sub>2</sub>	23	-
Co-Fe-O/SiO <sub>2</sub>	-	29
Ni-Fe-O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	-
Co-Fe-O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	23

## Висновки

1. Синтезовані прекурсори до каталізаторів метанування  $\text{CO}_2$  на основі Co-Fe і Ni-Fe оксидних систем, нанесених на  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а також досліджені їх морфологічні характеристики.

2. Дослідження поверхні методом БЕТ показало, що для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нанесення активних Co-Fe і Ni-Fe оксидних мас сприяє збільшенню адсорбції азоту майже в 2 рази, в той час, як для  $\text{SiO}_2$  збільшення величини адсорбції азоту значно менше і складає 25% при нанесенні Ni-Fe і 10% при нанесенні Co-Fe оксидної маси.

3. Дослідження текстурних характеристик показало, що нанесення активних Co-Fe і Ni-Fe оксидних мас не впливає на мікропористість вихідних носіїв. Макропористість  $\text{Al}_2\text{O}_3$  теж не змінюється, проте для  $\text{SiO}_2$  макропористість зростає в 2 рази при нанесенні Ni-Fe і в 3 рази при нанесенні Co-Fe оксидної маси. Обидва носії відчують зростання об'єму мезопор при нанесенні активної оксидної маси.

4. Дослідження морфології методом СЕМ і розрахунок елементного складу із даних ЕДС аналізу показав, що співвідношення між металами, а також співвідношення між активною масою і носієм відповідають заданому під час синтезу для Ni-Fe-O активної маси, нанесеної на обидва носії. Особливістю Co-Fe-O активної маси є нерівномірне розподілення по поверхні обох носіїв, присутні ділянки, збагачені активною масою.

5. Методом рентгенофазового аналізу встановлений фазовий склад нанесених оксидних фаз на носії. Co-Fe системи складаються з таких оксидів як  $\text{Co}_3\text{O}_4$  та  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , а Ni-Fe містять у своєму складі  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  та NiO. Розраховані розміри кристалітів за рівнянням Шерера показали, що NiO на обох носіях формується менших розмірів, ніж  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

## Список літератури

- [1] W. Wang, S. Wang, X. Ma, and J. Gong, “Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 7, pp. 3703–3727, 2011.
- [2] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, and S. Kawi, “A review of recent catalyst advances in CO<sub>2</sub> methanation processes,” *Catal. Today*, vol. 356, no. July, pp. 471–489, 2020.
- [3] P. Б.В., *Основы Катализа*. БИНОМ, 2015.
- [4] N. S. Anand, S. Pati, R. A. Jat, S. C. Parida, and S. K. Mukerjee, “Thermodynamics and kinetics of hydrogen/deuterium absorption-desorption in Pd<sub>0.77</sub>Ag<sub>0.23</sub> alloy,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 1, pp. 444–450, 2015.
- [5] S. Pati, R. A. Jat, S. K. Mukerjee, and S. C. Parida, “Hydrogen isotope effect on thermodynamic and kinetics of hydrogen/deuterium absorption-desorption in Pd<sub>0.77</sub>Ag<sub>0.10</sub>Cu<sub>0.13</sub> alloy,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 19, pp. 10314–10320, 2015.
- [6] S. Pati *et al.*, “Pd-Ag-Cu dense metallic membrane for hydrogen isotope purification and recovery at low pressures,” *J. Memb. Sci.*, vol. 522, pp. 151–158, 2017.
- [7] S. Pati, R. A. Jat, S. K. Mukerjee, and S. C. Parida, “X-ray diffraction study of thermal parameters of Pd, Pd-Ag and Pd-Ag-Cu alloys as hydrogen purification membrane materials,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 484, pp. 42–47, 2016.
- [8] T. Maneerung, K. Hidajat, and S. Kawi, “Ultra-thin (<1 μm) internally-coated Pd-Ag alloy hollow fiber membrane with superior thermal stability and durability for high temperature H<sub>2</sub> separation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 452, pp. 127–142, 2014.
- [9] S. Pati, J. Ashok, N. Dewangan, T. Chen, and S. Kawi, “Ultra-thin (~1 μm)

- Pd–Cu membrane reactor for coupling CO<sub>2</sub> hydrogenation and propane dehydrogenation applications,” *J. Memb. Sci.*, vol. 595, no. September 2019, p. 117496, 2020.
- [10] I. Dincer and C. Acar, “Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 34, pp. 11094–11111, 2014.
- [11] G. A. Olah, A. Goepfert, and G. K. S. Prakash, “Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons,” *J. Org. Chem.*, vol. 74, no. 2, pp. 487–498, 2009.
- [12] W. H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, and E. Fujita, “CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 23, pp. 12936–12973, 2015.
- [13] M. S. Jeletic, M. T. Mock, A. M. Appel, and J. C. Linehan, “A cobalt-based catalyst for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> under ambient conditions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 31, pp. 11533–11536, 2013.
- [14] G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, “Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals. IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru,” *J. Catal.*, vol. 87, no. 2, pp. 352–362, 1984.
- [15] G. Zhou, T. Wu, H. Xie, and X. Zheng, “Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 24, pp. 10012–10018, 2013.
- [16] Y. Xu *et al.*, “A comparison of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> supported Ni-based catalysts in their performance for the dry reforming of methane,” *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, vol. 47, no. 2, pp. 199–208, 2019.
- [17] N. V. Vinichenko *et al.*, “The Effect of Support Type (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) and Features of the Supported Metal (Pd, Re, Ir) on the Joint Conversion of Methane and n-pentane,” *Procedia Eng.*, vol. 152, pp. 101–109, 2016.

- [18] P. Li *et al.*, “Two-dimensional porous SiO<sub>2</sub> nanomesh supported high dispersed Ni nanoparticles for CO methanation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 326, pp. 774–780, 2017.
- [19] R. P. Ye *et al.*, “Enhanced stability of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation: Derived from nickel phyllosilicate with strong metal-support interactions,” *Energy*, vol. 188, p. 116059, 2019.
- [20] X. Yan, Y. Liu, B. Zhao, Z. Wang, Y. Wang, and C. J. Liu, “Methanation over Ni/SiO<sub>2</sub>: Effect of the catalyst preparation methodologies,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 5, pp. 2283–2291, 2013.
- [21] E. C. Lovell, J. Scott, and R. Amal, “Ni-SiO<sub>2</sub> catalysts for the carbon dioxide reforming of methane: Varying support properties by flame spray pyrolysis,” *Molecules*, vol. 20, no. 3, pp. 4594–4609, 2015.
- [22] M. Trueba and S. P. Trasatti, “ $\gamma$ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 17, pp. 3393–3403, 2005.
- [23] P. Munnik, P. E. De Jongh, and K. P. De Jong, “Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 14, pp. 6687–6718, 2015.
- [24] G. B. Sun, K. Hidajat, and S. Kawi, “Ultra thin Pd membrane on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow fiber by electroless plating: High permeance and selectivity,” *J. Memb. Sci.*, vol. 284, no. 1–2, pp. 110–119, 2006.
- [25] A. I. Osman, J. K. Abu-Dahrieh, D. W. Rooney, S. A. Halawy, M. A. Mohamed, and A. Abdelkader, “Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 127, pp. 307–315, 2012.
- [26] B. Sabour, M. H. Peyrovi, T. Hamoule, and M. Rashidzadeh, “Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 1, pp. 222–227, 2014.
- [27] M. Vahtrus *et al.*, “Mechanical and structural characterizations of gamma- and alpha-alumina nanofibers,” *Mater. Charact.*, vol. 107, pp. 119–124,

- 2015.
- [28] S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, and R. Kikuchi, "Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 7, pp. 5527–5531, 2012.
- [29] Y. Kathiraser *et al.*, "Highly active and coke resistant Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts for oxidative reforming of model biogas: Effect of low ceria loading," *J. CO<sub>2</sub> Util.*, vol. 19, pp. 284–295, 2017.
- [30] Q. Dharmendra and G. Deo, "Journal of Industrial and Engineering Chemistry Effect of support on the catalytic activity of supported Ni – Fe catalysts for the CO<sub>2</sub> methanation reaction," *J. Ind. Eng. Chem.*, pp. 1–9, 2015.
- [31] D. Wierzbicki *et al.*, "Ni-Fe layered double hydroxide derived catalysts for non-plasma and DBD plasma-assisted CO<sub>2</sub> methanation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 17, pp. 10423–10432, 2020.
- [32] S. Hwang *et al.*, "Methanation of carbon dioxide over mesoporous Ni-Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by a coprecipitation method: Effect of precipitation agent," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, no. 6, pp. 2016–2021, 2013.
- [33] Y. Zhan, Y. Wang, D. Gu, C. Chen, L. Jiang, and K. Takehira, "Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation: The role of  $\gamma$ -(Al, Zr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 459, no. July, pp. 74–79, 2018.
- [34] J. D. Jimenez and A. Bird, "Supported Cobalt nanorod catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation," *The Energy Conundrum*, pp. 119–190, 2018.
- [35] J. D. Jimenez, C. Wen, and J. Lauterbach, "Design of highly active cobalt catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation: Via the tailoring of surface orientation of nanostructures," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 8, pp. 1970–1978, 2019.
- [36] W. Li *et al.*, "Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO<sub>2</sub> catalysts with superior activity for CO<sub>2</sub> methanation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 254, no. May, pp. 531–540, 2019.
- [37] W. Li *et al.*, "ZrO<sub>2</sub> support imparts superior activity and stability of Co

- catalysts for CO<sub>2</sub> methanation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 220, pp. 397–408, 2018.
- [38] Q. Liu, B. Bian, J. Fan, and J. Yang, “Cobalt doped Ni based ordered mesoporous catalysts for CO<sub>2</sub> methanation with enhanced catalytic performance,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 10, pp. 4893–4901, 2018.
- [39] M. K. Gnanamani *et al.*, “Hydrogenation of carbon dioxide over Co-Fe bimetallic catalysts,” 2015.
- [40] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.