

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА  
Хімічний факультет  
Кафедра фізичної хімії**



**Кваліфікаційна робота бакалавра**

за спеціальністю 102 «Хімія»

на тему:

**Наногібриди Ag/ZnO в реакції каталітичного окиснення**

**водню киснем**

студентки четвертого курсу

кафедри фізичної хімії

Лавської Валерії Олегівни

Науковий керівник:

к. х. н., доцент Болдирєва О. Ю.

Допустити до захисту

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Фрицький І.О.

КИЇВ-2021

	Стор.
Вступ .....	3
1. Огляд літератури.....	6
1.1. Гетерогенно-каталітичне окиснення водню киснем.....	6
1.2. Особливості адсорбції реагентів на поверхні каталітично активних металів.....	15
2. Методи дослідження .....	21
2.1. Вивчення каталітичної активності.....	21
2.2. Електронна мікроскопія та мікроструктурний аналіз.....	23
2.3 Одержання наногібридних каталізаторів .....	26
3. Експериментальні результати та їх обговорення... ..	28
3.1. Дослідження морфологічних характеристик та структури наногібридів.....	28
3.2 Активність наногібридів – каталізаторів реакцій окиснення водню.....	36
3. Висновки.....	43
4. Список літератури.....	44

## ВСТУП

Останнім часом у зв'язку з необхідністю пошуку альтернативних джерел енергії реакція окиснення водню оксигеном є актуальною. У ролі «палива майбутнього» водень може замінити природний газ, бути екологічним зеленим паливом двигунів внутрішнього згорання та набути широкого вжитку у паливних комірках [1,2]. Суттєве зростання попиту на відтворюванні енергетичні ресурси та високий рівень забруднення довкілля, суттєве вичерпання родовищ, що забезпечують сировиною для створення бензинів та викопного палива, спричинює трансфер технологій та створення нової зеленої та водневої енергетики. За декаду у більшості країн світу взято курс на розвиток водневої енергетики. Її вважають альтернативною та доцільною, оскільки з її допомогою можна досягнути екологічно чистого забезпечення паливом та енергією. Сучасною метою розвитку водневих та споріднених технологій є зниження залежності від традиційних енергоносіїв: нафти, газу та вугілля. Однак крім того, що газоподібний водень не має смаку, кольору та запаху, він легкозаймистий і вибухонебезпечний у складі газ-повітряних сумішей. Рекомбінація вибухонебезпечних водень-повітряних сумішей, швидке і повне вилучення водню з їхнього складу є необхідною передумовою безпечного функціонування виробництва водню, та дозволяє безпечно зберігання і використання водню.

Рекомбінація має важливе значення для дезактивації цього газу складі повітря у приміщеннях ядерних реакторів, на виробництві у вугільних шахтах та на підприємствах, де виробляються напівпровідникові матеріали та проводиться електроліз [3-5].

З іншого погляду головною умовою переходу до водневої енергетики є створення безпечних та економічно обґрунтованих пристроїв: водневих паливних елементів. Саме тому, каталітичне

окиснення водню молекулярним киснем є актуальним, а дослідження спрямовані на створення ефективних каталізаторів та розробки каталітичних технологій, що є супутніми до процесів, на яких базується виробництво енергії з врахуванням альтернативних (нетрадиційних) її джерел, мають значний комерційний потенціал.

На теперішній час залишається актуальним створення ефективних паливних елементів та зниження їх собівартості. Тому є потреба у створенні нових ефективних та дешевих каталізаторів окиснення.

Одним із важливих етапів у розробці таких каталізаторів є пошук придатних носіїв та каталітично активного металу для створення гібридного наноматеріалу. Незважаючи на широке використання інертних щодо перебігу хімічних реакцій, носіїв, як то оксиди алюмінію та силіцію, існує потреба та нагальна необхідність використати дефектні оксиди, що мають шарувату структуру для створення наноматеріалів метал-метал-оксидних гібридів, в яких як оксид, так і активний метал поєднані в один наноб'єкт.

Як ефективні каталізатори широко застосовують метали, які належать до групи платини, а також їх інтерметаліди, наприклад сплави зі сріблом [6]. Висока активність в реакціях гетерогенно-каталітичного окиснення малих молекул є типовою для представників цього класу каталізаторів, металів платинової групи, які є нанесеними на носії різної хімічної природи. Слід зазначити, що такі каталізатори і подібні каталітичні системи є перспективними об'єктами для проведення моделювання роботи паливних елементів, принцип роботи яких базується на спаленні газових сумішей, які містять водень [7,8]. Зазначені каталітичні системи мають у собі переваги гомогенних та гетерогенних каталізаторів.

Розв'язання проблеми підбору хімічних сполук для створення технологічного наногібриду має вирішальне значення, так як природа поверхні суттєво впливає на адсорбцію водневмісних та кисневмісних частинок та окисно-відновні властивості каталізатору в цілому [9].

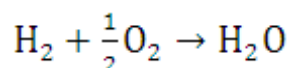
Відомим фактом є те, що застосування каталізаторів, які містять значну кількість платиного металу доцільне далеко не завжди. Як платина, так і паладій широко застосовуються в екологічному каталізі, безпосередньо у різних галузях хімічної промисловості та споріднених сферах, однак вони мають високу вартість, отже чинники, які визначають економічний ефект використання каталізатора починають відігравати ведучу роль. Тому є нагальна потреба у зменшенні вартості виробництва, собівартості використання та комерційної ціни каталізаторів. Все це, та розрахункова економічна доцільність каталітичного спалення приводить до висновку про те що є необхідність економії шляхетних металів, що є проблемою сьогодення. Отже, створення та дослідження властивостей нових каталізаторів, що не містять платинових металів є актуальним завданням. Вирішення цього завдання дозволяє розробити дієві каталізатори окиснення. Такими каталізаторами можуть бути гібриди на основі дефектного оксиду цинку та наносрібла. Вони були б здатні поєднати високу ефективність використання срібла (при його малому вмісті) із перевагами використання дефектів структури шаруватого оксиду.

В представлені дипломній роботі бакалавра виконано дослідження каталітичного процесу окиснення водню киснем в присутності наногібридів Ag/ZnO.

## 1. Огляд літератури

### 1.1 Гетерогенно-каталітичне окиснення водню киснем

Загальновідомо, що реакція окиснення водню молекулярним киснем належить до широкого класу екзотермічних процесів, що характеризуються вагомим тепловим ефектом,  $\Delta H_{298}^0 = -242$  кДж/моль. З термодінамічних розрахунків реакція окиснення водню молекулярним киснем в температурному інтервалі до 1300 К є практично необоротним процесом ( $\Delta G_{298}^0 = -228$  кДж/моль;  $\Delta S_{298}^0 = 44,35$  кДж/моль). Розрив міцних ковалентних зв'язків, завдяки яким гідроген та кисень наявні в молекулярних формах, є умовою перебігу реакції з високою швидкістю реакції в стехіометрії



Зазначимо, що за відсутності будь-якого каталізатора, на дисоціацію молекулярних форм кисню та водню потрібно витратити велику кількість енергії. Окрім того, для молекул водню та кисню енергетичний бар'єр прямої взаємодії цих двоатомних молекул дуже великий. Каталітичний процес окиснення в присутності твердих металічних/оксидних каталізаторів виказує цілий ряд переваг. На відміну від гомогенної реакції, гетерогенно-каталітичний процес відбувається при рівноважному розподілі енергії. Знаменно, що при підвищених та високих температурах каталізу при фіксованому складі реакційної газової суміші можливе реакція може перебігати за ланцюговим механізмом із виходом реакції у притиснутий до поверхні каталізатора об'єм газової фази при ламінарному русі потоку.

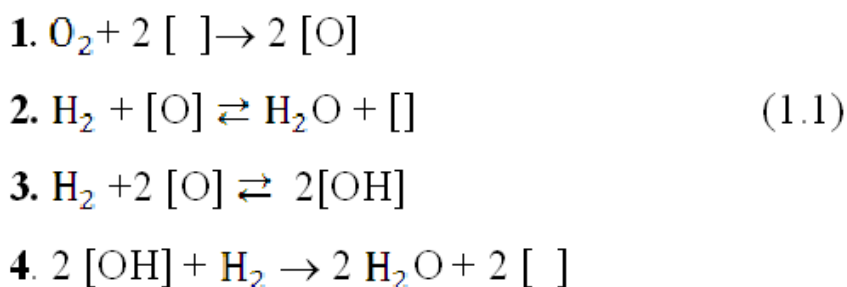
Відомо, що найактивнішими каталізаторами окиснення водню є перехідні метали та оксиди стійкі до окиснення у присутності активного кисню [10].

Порівняння питомої каталітичної активності показало, що найбільші її значення властиві для металічної платини, за значеннями близькі до неї паладій та осмій. Для вищезазначених шляхетних металів визначено, що

реакція окиснення водню молекулярним киснем перебігає із високою швидкістю реакції при низьких та наднизьких температурах, в тому числі і при температурі рідкого азоту. В роботі [11] виявлено високу питому каталітичну активність металічних іридію та рутенію. Підсумовуючи, ясно, що значення питомої каталітичної активності металів платинової групи визначає їх електронною структурою. Тобто положенням елементу у Періодичній системі елементів визначає передбачувану каталітичну активність в реакції окиснення.

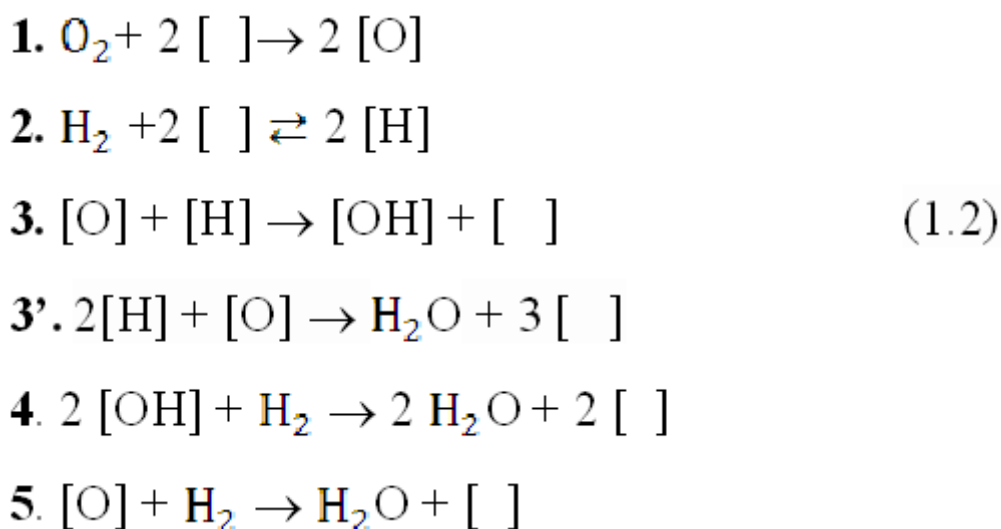
З огляду на структуру Періодичної системи елементів, ясно, що найбільш каталітично-активними є метали довгих періодів. При цьому значення питомі каталітичні активності повинні зростати із збільшенням порядкового номера елементу у таблиці. Вони різко падають при переході до металів групи ІВ, що відповідає завершенню заповнення d-оболонки. Спостережувана залежність тісно пов'язана із зміною хемосорбційних характеристик та енергії зв'язку поверхневих станів адсорбованих/хемосорбованих кисню і водню, що включає окис ген та гідроген в атомарному та молекулярному станах.

В ракурсі дослідження механізм окиснення водню киснем, найпоширений погляд на характер взаємодії та її стадії розглядає як доведений факт утворення на поверхні металу-каталізатора хемосорбованого кисню в атомарному стані. Швидкість дисоціативного процесу на чистих терасах та подібних структурах металів висока. Гідроген приймає участь в реакції у молекулярній формі та як в якості хемосорбованих на поверхні атомів. Ряд елементарних стадій схеми (1.1) добре описує перший випадок:



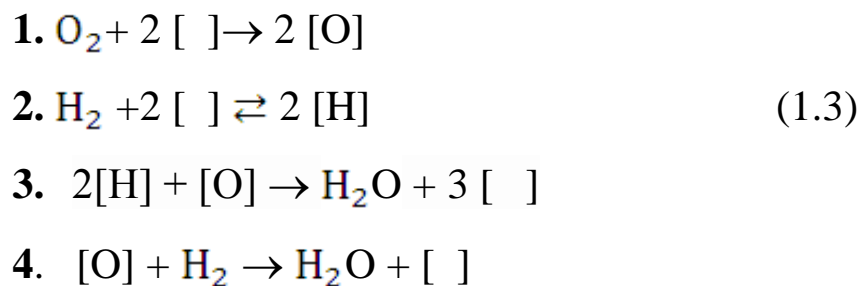
Разом з тим теоретичні викладки показують можливість перебігу реакції за ударним механізмом в рамках модель Ріділа-Ілі. Така модель описує взаємодію молекулярного гідрогену з хемосорбованим киснем (механізм) може протікати з енергією активації, близькою до нуля.

Відзначимо особливий варіант такого механізму в якому реалізується проміжне утворенням поверхневих гідроксилів. Цей механізм є типовим і доведений для срібних каталізаторів. Каталіз на срібловмісних каталізаторах описує п'ятистадійна схема, в якій гідроген вступає в реакцію окиснення в якості адсорбованих атомів, така схема згідно роботи [12] має вигляд:



Такі та подібні схем здатні пояснити в рамках механістичного підходу також і нестационарні явища, які реєструються під час перебігу реакції окиснення водню молекулярним киснем. Такі та подібні явища та множинність станів спостерігалися при проведенні реакції на платині і нікелі [13]. За певних умов реакція переходить у коливальний режим, як це спостерігалося в роботах [14, 15, 16]. Автокатализ, та виникнення автокаталітичного режиму перебігу реакції окиснення водню молекулярним киснем показано за результатами систематичних досліджень представлених в роботі [17]. Так показано автокаталітичну поведінку шляхетних металів в тому числі і срібла в реакції окиснення водню киснем з огляду на те, що така особлива поведінка може бути індукційована шляхом попередньої

обробки зразка каталізатора молекулярним киснем при різних температурах. Окиснення поверхні шляхетного та/або коштовного металу спричинює «каталітичну корозію». Такий ефект має місце і реалізується шляхом утворення малих напівкруглих острівців на поверхні граней монокристалів металів платинової групи каталізаторів процесів окиснення. Такі формації після багатьох циклів каталітичної реакції окиснення водню, в середньому час знаходження в реакційному середовищі становив від 100 до 400 год., формують мікрометрові структурні дефекти, такі дефекти в роботах [18,19] пояснено з точки зору високої швидкості руху поверхневих атомів, під час перебігу екзотермічної каталітичної реакції за участі кисню та водню. Експериментально доведеним фактом є те, що при певному складі реакційної суміші та в певному інтервалі температур, окиснення водню киснем на платині (ніколю) характеризується періодично зміною швидкості реакції. Розглянуті в роботі [20] варіанти механізмів окиснення зважають на той факт, що енергія активації для стадій продуктом яких є молекули води (стадії 3 додаткова та 4) знаходяться в позитивній кореляції із ступенем заповнення поверхні металу адсорбованим атомарним киснем. Система кінетичних рівнянь схеми (1.2) у випадку домінування вищезгаданого механізму створює передумови виникнення автоколивань у співвідношеннях мас продуктів та реагентів. Дуальний перебіг реакції на платинових металах передбачає, що гідроген наявний у атомарній формі приймає участь у загальному каталітичному процесі наряду із таким, що є у молекулярній формі. Таку візію перебігу реакції можна зобразити за допомогою чотири стадійного сукупного механізму:



Дисоціативна адсорбція гідрогену на платині характеризується енергією в 65 кДж/моль. В роботі [21], показано, що в умовах вільних від впливів макрофакторів (тиск 7–100 кПа, температурах 323–453 К) наявні декілька стаціонарних станів системи. Така поведінка типова і виникає внаслідок впливу реагентів – кисню та водню на поверхню каталізатора.

При концентрації кисню до 1 об% типово наявний перший порядок за киснем при температурі до 373 К. У надлишку кисню реалізується перший порядок за воднем. Нестійкий стан каталітичної системи, зі збільшенням температури (при нагріванні) веде до зниження швидкості реакції. Разом з тим спостерігаються зміни кінетичних характеристик процесу. При температурах 453 К та 373 К, загальний характер залежностей вказує на участь водню в лімітуючій стадії реакції. В роботі [22] показано наявність двох станів металу окисненого та відновленого, які відрізняються каталітичними характеристиками.

В роботі [23] платина в газовій суміші (в надлишку одного реагенту) реакція перебігає за першим парціальним порядком відносно реагенту у нестачі. Енергія активації реакції каталітичного окиснення у надлишку водню становить 14,2 кДж/моль. Енергія активації реакції каталітичного окиснення у надлишку кисню дорівнює 7,5 кДж/моль.

Аналогічні залежності встановлені в роботі [24] для платини в інтервалі температур 252-293 К, де енергія активації (в надлишках реагентів) однакова – 32,6 кДж/моль.

В роботі [25] показано методом молекулярного пучка, що реакція на грані платини (111) включає дисоціацію та адсорбцію атомарного водню і подальшу взаємодію чотирьох атомів водню з адсорбованою молекулою кисню. В роботі [26] методом молекулярних пучків на платиновій стрічці показано, що 300-1700 К та тиску  $10^{-4}$  Па реакція окиснення водню киснем реалізується за адсорбційним механізмом між атомами водню і кисню. Взаємодія за механізмом Ілі-Ріділа (між молекулою водню з газової фази та

хемосорбованим атомарним киснем) не відбувається. Для модельного уявлення питома енергія активації реакції становить 84 кДж/моль.

В роботі [27] визначали перебіг реакції взаємодії атомарно-адсорбованого кисню з воднем і атомарно-адсорбованого водню з киснем. За результатами вимірів (під час реакції) поверхневого потенціалу платини, автори роботи прийшли до наступної схеми, що включає низку елементарних стадій:

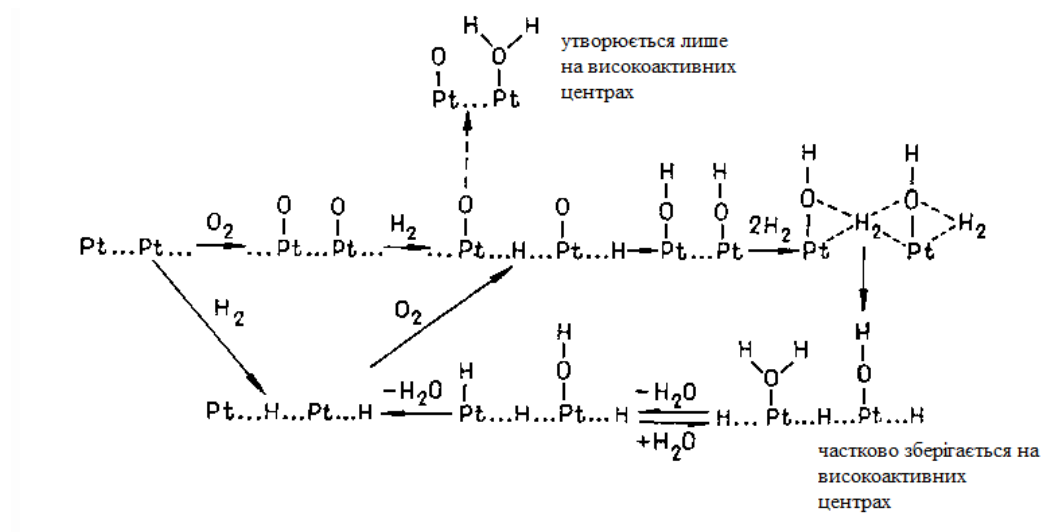


Рис. 1.1 Схема реакції взаємодії атомарно-адсорбованого кисню з воднем і атомарно-адсорбованого водню з киснем.

Суттєва адсорбція води при 195 К спостерігається у будь-яких умовах. Так адсорбована вода спостерігається на чистій поверхні платини, а також на поверхні вкритій атомами кисню. Реакції каталітичного окиснення водню на платині та паладії досліджувалась в [28-35]. Аналіз експериментальних даних авторів [28-33] показав, що всю їх сукупність при температурах 323 та 423 К можна описати ступеневим виразом

$$r = kP_{O_2}^1 P_{H_2}^0 \quad (2.1)$$

Величина уявної енергії активації реакції становить 31 кДж/моль. Реакцію в стехіометричній суміші при температурі 373 К описує рівняння

із першим порядком за концентрацією «гримучої суміші». При нижчих температурах загальний порядок реакції зменшується до 0,2. Величина уявної енергії активації реакції знижується до 27 кДж/моль.

Низька енергія активації притаманна великому надлишку кисню в суміші при температурі 423 К, тоді платина виявляє високу каталітичну активність. В цьому стані енергія активації дорівнює 9–10 кДж/моль, а швидкість реакції описується наступним чином

$$r = kP_{\text{H}_2}^1 P_{\text{O}_2}^0 \quad (2.2)$$

Провівши повторне тестування (після зупинки експерименту та відкачки реакційної суміші) встановлено, що платина втрачає активність, яка зменшується майже у 10 разів. В газових сумішах з надлишком кисню наявні два стаціонарні режими. Ці режими, і їх домінування, визначаються складом реакційної суміші. Для кожного з режимів є характерною певна незв'язана з іншою швидкість реакції та стале кінетичне рівняння.

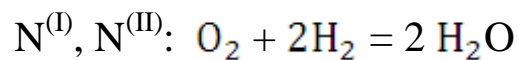
Згідно роботи [33], в області великих швидкостей реакції можливий ланцюговий механізм реакції. В цьому випадку активними центрами є лабільні, багаті енергією поверхневі сполуки. Такі сполуки утворюються на початку та в ході каталітичного процесу. Охолодження та вакуумування руйнують короткоживучі сполуки. В реакції приймає участь адсорбований кисень, який реагує з водородом за гетерогенним механізмом. В роботі [31] також показано існування двох стаціонарних станів, які визначаються складом реакційної суміші.

Методом вторинної іонно-іонної емісії [35,36] показано, що в області малих тисків водню швидкість реакції пропорційна парціальному тиску водню у ступені, рівному одиниці або більшому, при тиску  $0,13 \cdot 10^{-2}$  Па та температурах від 583 до 873 К, порядок за киснем приймає нульві значення.

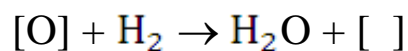
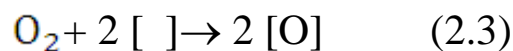
Якщо тиск водню перевищує критичне значення, швидкість реакції не залежить від тиску водню. Така реакція має кінетику, де швидкість окиснення пропорційна тиску кисню, в тому випадку коли ширина першої концентраційної зони пропорційна тиску кисню.

В [37, 38] представлено механізмом з дисоціативною адсорбцією кисню та водню, враховуючи оберненість дисоціативної адсорбція водню, та відсутність такої дисоціативної адсорбція кисню, що міцно хемосорбується

	N <sup>(I)</sup>	N <sup>(II)</sup>
1. $O_2 + 2 [ ] \rightarrow 2 [O]$	1	1
2. $H_2 + 2 [ ] \rightleftharpoons 2 [H]$	0	1
3. $[O] + [H] \rightarrow [OH] + [ ]$	0	2
4. $2 [OH] + H_2 \rightarrow 2 H_2O + 2 [ ]$	0	1
5. $[O] + H_2 \rightarrow H_2O + [ ]$	2	0



Маршрут N<sup>(I)</sup> реалізується при взаємодії газоподібного водню з адсорбованим атомарним киснем.



Маршрут N<sup>(II)</sup> проходить з утворенням адсорбованих частинок [OH] та [H], за стадіями (1, 2, 3 та 4). Схемі (2.3) відповідає рівняння:

$$r = k_1 p_{O_2} \left[ \frac{\left( \sqrt{\frac{8(k_1 p_{O_2} - k_2 p_{H_2})}{k_5 p_{H_2}} + (1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_4}})^2} - \left\{ 1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_4}} \right\} \right)}{\left( \frac{4(k_1 p_{O_2} - k_2 p_{H_2})}{k_5 p_{H_2}} \right)} \right]^2 \quad (2.4)$$

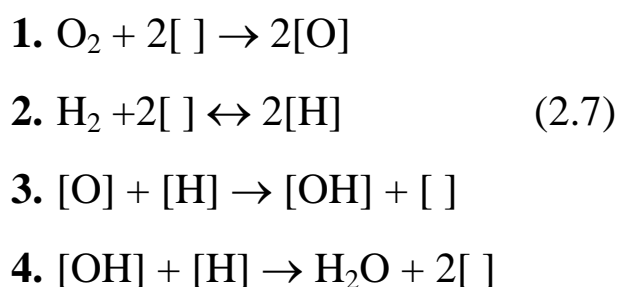
У багатих киснем сумішах, при  $k_1 p_{O_2} \gg k_2 p_{H_2}$ , рівняння (2.4) стає

$$r = \frac{1}{2} k_5 p_{H_2} \quad (2.5)$$

Реакція перебігає за першим маршрутом. Порядок такої реакції за воднем дорівнює 1. При  $k_2 p_{H_2} > k_1 p_{O_2}$ , процес відбувається за маршрутом N<sup>(II)</sup>. Кінетичне рівняння реакції в цьому випадку таке

$$r = k_1 p_{O_2} \quad (2.6)$$

Альтернативний механізм окиснення водню (N<sup>(II)</sup>) дозволяє припущення при гідрування адсорбованих ОН-груп шляхом взаємодії з адсорбованими атомами водню [35]:



У роботі [36] показано, що окиснення водню на монокристалі платини (100) в температурному інтервал від 333 до 363 К перебігає в двох стаціонарних областях перебігу реакції. У надлишку водню поверхня монокристалу платини вкрита  $H_{адс}$ . В таких умовах реакція гальмується адсорбованим воднем. Окиснення загалом лімітується адсорбцією кисню на вільних сайтах, тоді перебіг реакції можна описати рівнянням:

$$r = \frac{k_1 P_{O_2}}{K P_{H_2}} \quad (2.8)$$

У надлишку кисню поверхня платини вкрита  $O_{\text{адс}}$ , швидкість реакції пропорційна концентрації водню:

$$r = k_2 P_{H_2} \quad (2.9)$$

Згідно даних [36] припускається, що у каталітичній реакції приймає участь водень адсорбований на граничному шарі хемосорбованого кисню. Тоді кінетика реакції може бути пояснена враховуючи зміни у ступені заповнення поверхні адсорбованими газами. Остання залежить від складу реакційної суміші.

## 1.2 Особливості адсорбції реагентів на поверхні каталітично активних металів

Особливості адсорбції реагентів на поверхні каталітично активних металів мають місце бо під час реакції поверхня каталізатора, як правило, взаємодіє з постійно динамічною сумішшю (в її складі: реагенти, продукти і проміжні сполуки, які беруть участь у реакції). Багато компонентні середовища можуть як стимулювати, так і інгібувати процес. Визначні питання для каталізу, які потребують відповіді, це визначення залежності каталітичної активності від будови та зв'язку каталізатор-реагент; встановлення проміжних продуктів реакції і стану поверхні, що відповідає за ефективну каталітичну конверсію. З огляду на вищевказане, хемосорбція водню досліджувалась різними методами, та в роботі [29], показано, що адсорбовані форми водню залежать від структури поверхні. І можна виявити від однієї до трьох форм  $H_{\text{адс}}$  на поверхні металу. Наявність цих форм адсорбованого водню пов'язують із адсорбцією на топографічно-нерівноцінних гранях поверхні.

Відзначимо, що залежно від розміру частинок металу кількісне співвідношення форм водню може змінюватися. Математичні обчислення геометричної будови та числа атомів металу на гранях і ребрах показало, що зміна форм водню пов'язана з їх топографічних адсорбційного сайту. За даними [39,40,42], обидві грані (110) і (100) є посадковими майданчиками слабо- та сильно-адсорбованого гідрогену (рис. 1,2) Третя наявна форми гідрогену адсорбується на краї і виступах кубооктаедричної структури металу. Відзначимо, що із зростанням розмірів нанокристалітів кількість таких топографічних позицій суттєво зменшується. Рисунок 1,2 показує розташування атомів на типових кристалічних поверхнях, і їх (КЧ). На площині (110) розташовуються атоми з координаційними числами сім та одинадцять. Площина (111) складається з атомів, що мають координаційними числа 9, а площина (100) містить атоми з координаційними числом вісім. Площини з більш високим індексами, зокрема (331), формують тераси та сходинокві структури, саме тому атоми тут мають менші координаційні числа.

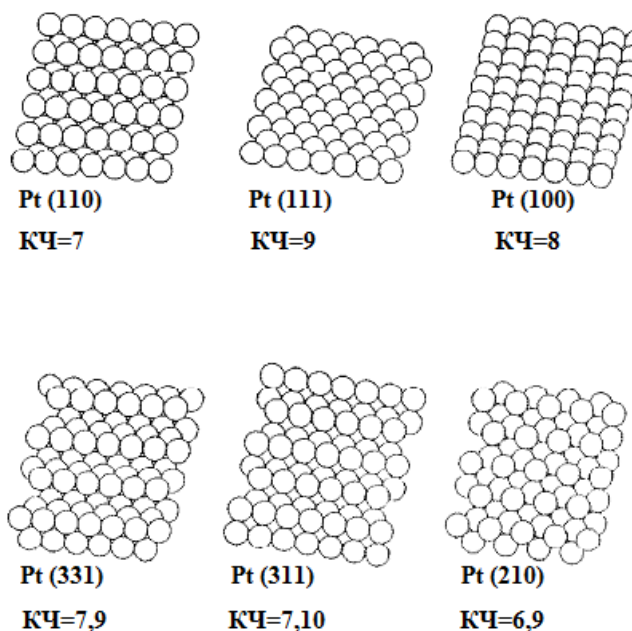


Рис. 1.2 Координаційні числа металу для поверхневих структур платини.

В роботі [41] показано структура поверхні Pt(557) під час каталізу за даними скандувальної тунельної мікроскопії. За температури 298 К поверхня металу знаходилася під тиском 133 Па кисню. Така обробка приводила до утворення поверхневого оксиду платини. Останній біло зняти із поверхневого шару металу у газовому середовищі водню (тиску становив 6 Па). Продукт реакції – вода реєструється в газовій фазі. Однак присутня на поверхні так як утримуються у сильно адсорбованому стані гідроксильними групами.

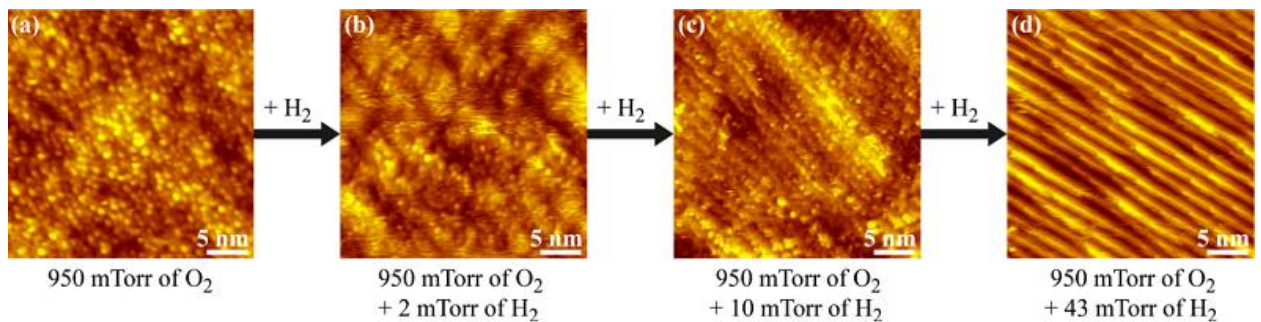


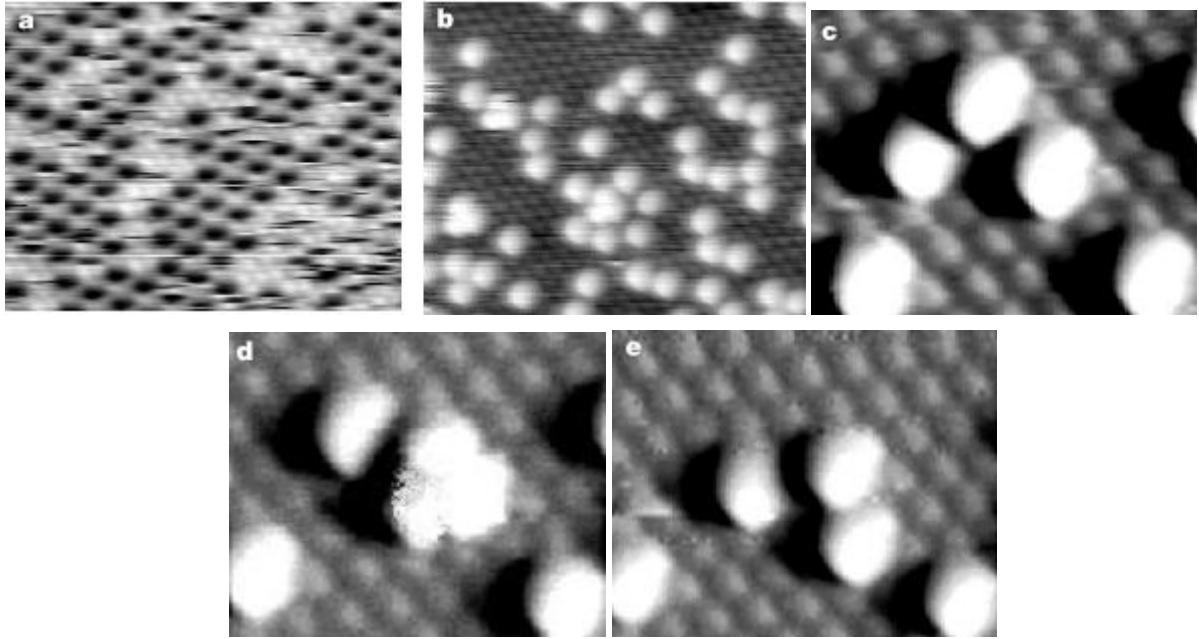
Рис. 1.3. Реконструкція поверхні платини Pt (557) при 298 К та обробці воднем.

Під дією кисню поверхня Pt (557) вкривається поверхневими кисневими кластерами розмірами  $\sim 1$  нм. Такі кластери розташовувалися хаотично в ряди уздовж краю досліджуваної площини, див. рис. 1.3а. При подальшій дії водню опісля формування шару кластерів на поверхні він зберігається. Наноструктури платина оксиду ясно видно на мікрофото поверхні навіть після обробки воднем (тиск водню 270 Па, рис. 1,3б). Зі зростанням час витримки та вмісту водню заповнення поверхні оксидними кластерами зменшується. Кластери та наноструктури платина оксиду можуть розташовуватися в ребрах кристалічної ґратки Pt (557). Якщо парціальний тиск водню зростає до 6 кПа, то реалізується відновлення, а кластери оксиду платини повністю зникають. Відновлення поверхні після обробки стає значущим (рис. 1,3d). Поверхневі стани паладію також чутливі до реакції водню з киснем, що приводить до утворення води при

низькотемпературному діапазоні. В роботі [43] скануючою тунельною мікроскопією показано утворення активних центрів поверхні Pd (111) в процесі дисоціативної хемосорбції водню. Експерименти в ультравакуумі при парціальному тиску водню становив  $4 \times 10^{-13}$  Па. Чиста поверхні паладію та платини сприяє дисоціації молекул водню, утворені атоми адсорбуються на поверхні гранецентрованої кубічної решітки, на мікрокартинах їх видно, як чорні точки (Рис. 1,4а).

Заповнення поверхні Н атомами приводить до впорядкованої структури  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  з однією зайнятою і двома вільними порожнинами гранецентрованої кубічної решітки металу в перерахунку на елементарну комірку. Подальша адсорбція водню приводить до утворення іншої  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  структури. Гранецентрована кубічна решітка металу характеризується двома зайнятими і однією вільною порожнинами на елементарну комірку.

При вищим від 50 К температурах дифузія зумовлює утворення «агрегатів» вакансій, де молекули водню дисоціюють. Така їхня поведінка дозволяє плинути адсорбції до повного заповнення поверхневого моношару (Рис. 4b). У більшості випадків поверхня металу є дефектною. На ній наявні Н вакансії (вільні порожнини гранецентрованої кубічної решітки), які на зображеннях з'являються як яскраві виступи. Якщо тиск водню збільшувати зображення (с-е) показує формування та дисоціацію пари Н-вакансій, що відбувається на насиченій воднем Pd(111) поверхні.



**Рис. 1.4.** Мікрофото та трансфер атомів водню на поверхні грані Pd(111).

Ефективна взаємодія гідрогену та кисню може бути пов'язана із спільною адсорбцією на поверхні металу [43,44]. Відомо, що при температурі 120 К та нижчих температурах, атомарний кисень формує  $(2 \times 2)$  острівкові надструктури. При температурах вище зазначеної, сумісно адсорбований водень впливає на адсорбований водень. Такий вплив збільшує рухомість та спричиняє дифузію атомів кисню, разом з тим рухливість надструктур приводить до балансу  $(2 \times 2)$  и  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  надструктурами, і поступово перетворює вищезазначену надструктуру кисню в  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  надструктуру. Така надструктура при температурах вище 210 К, трансформується у надструктуру  $(2 \times 2)$ , якщо водень здатен розчинитися в об'ємі шляхетного металу, як це спостерігається для паладію.

Знаменно, що при температурах вище 220 К, відбувається десорбція продукту реакції – адсорбованої води. Тому вміст кисню на поверхні зменшується, а нижче критичної температури 298 К, на поверхні співіснують дві фази для паладію.

Тверді розчини  $\alpha$ -фази паладію, в яких водень утворює твердий розчин у Pd, а також  $\beta$ -фаза, або гідрид паладію, обидві можуть сумісно бути присутніми в складі каталізатора в широкому діапазоні концентрацій водню [45,46]. Теплота адсорбції на початку (при мінімальній концентрації водню становить 19 кДж/моль [45] і, таким чином, є значно нижчою, ніж теплота адсорбції в об'ємі. Тобто адсорбційні центри поверхні заповнюються раніше ніж, центри, що присутні у об'ємі, зі зростанням тиску водню. Параметри ґратки при адсорбції збільшуються на 4%, що відповідає утворенню  $\beta$ -фази [47].

Підсумовуючи результати літературного огляду, слід вказати, що проведена дипломна робота бакалавра присвячена вирішенню ряду вагомих завдань, а саме: вивченню активності гібридних каталітичних систем, одержаних відновленням іонів срібла на поверхні нанорозмірного оксиду цинку, в реакції окиснення водню киснем. В рамках роботи вирішувались наступні вагомні завдання, а саме:

- (i) Одержати срібло-вмісні гібридні каталітичні системи Ag/ZnO;
- (ii) Дослідити залежність конверсії водню від температури;
- (iii) Встановити зв'язок між каталітичною активністю зразків та будовою наногібридів.

## 2. Методи дослідження

### 2.1. Вивчення каталітичної активності

Визначення температурної залежності каталітичної активності наногібридів в реакції каталітичного окиснення водню киснем виконано з використанням каталітичної установки проточного типу, схему якої наведено на схемі (рис. 2.1).

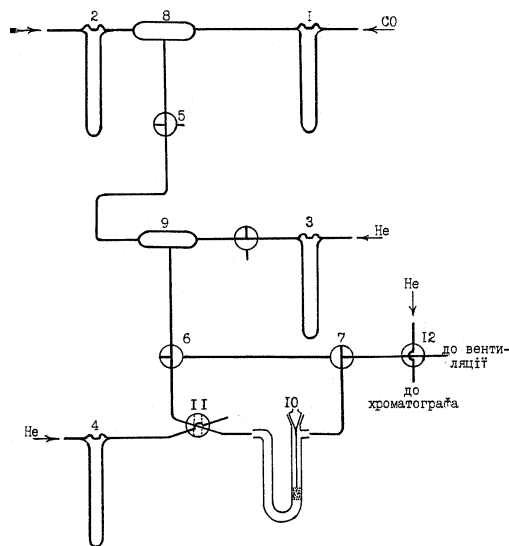


Рис. 2.1. Принципова схема каталітичної установки: 1-4 – реометри, 5, 6 та 7, 11 – крани (одноканальний, триканальні та чотирьоканальний, відповідно), 8,9 – змішувачі газової суміші, 10 – каталітичний реактор з термопарною кишенею, 12 – розподілювач потоку та кран-пробовідбірник з петлею об'ємом 5 мл та виходом на хроматограф.

Принципова схема роботи установки при атмосферному тиску полягає у тому, що газові потоки газів-реактивів через реометри (1) та (2) в газовий змішувач (8). Потік водню (1) зазнає попереднього очищення при подачі із генератора водню. Надалі водень подається у скруббер та сухою колону з порошковою сполукою, що грає роль зневоднювача. Крізь реометр (2) подається газовий потік кисень з газового балону.

Приведений на схемі кран (5) дозволяє вводити газові потоки до змішувача (9). Під реометричним контролем (див. реометр (3) на схемі 2.1) в змішувачі суміш реагентів, газів кисню та водню зазнають розведення аргонном високої чистоти з газового балону. Реакційна газова суміш подається зі швидкістю 100 мл/хвл. у реактор (10), вихід якого під'єднано до крану-пробовідбірника (12). Поворотний режим крану дозволяє відбирати до 5 мл газової фази (аналіз вмісту реагентів: водень та кисень) для проведення газ-хроматографічного аналізу з використанням детектору за теплопровідністю та двометрової колонки (сорбент ніколь/карбон) газового хроматографа «ЛХМ-8МД». Дослідження каталітичної активності гібридів виконували, використовуючи реакційну газову суміш складу – 1 об%  $H_2$  + 20 об%  $O_2$  (газ-носіє аргон).

Перед дослідженням порошки каталізаторів припресовували, подрібнювали та вносили у реактор. В дослідженні використано фракції 0,25 мм, загальна маса каталізатора заповненого у реактор становила 0,25 г.

Питому поверхні наногібридів порівняльним методом, за низькотемпературною адсорбцією аргону. Склад вихідної газової суміші контролювали кранами (6) та (7), які спрямовують газовий потік на аналіз (до роздільної колонки газового хроматографа).

Відновлення наногібридів виконували при нагріванні реактора (10) подаючи потік водню (10 об%) та газу-носія у реактор з використанням реометру (4) та чотириканального крану (11). Такий режим подачі забезпечує сталий потік газу-носія з збереженням загальної ламінарності газового потоку водню.

Каталітичну активності гібридів вивчали у скляний реакторі, який нагрівали за допомогою термोकонтрольованої печі (регулятор ТРП-2) з термопарним контролем режиму перебігу реакції окиснення водню киснем в присутності каталізатора.

## 2.2. Електронна мікроскопія та мікроструктурний аналіз

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) виконана використовуючи режим електронної лінзи. Фокусування електронного пучка проведено для об'єктів розмірами, які не є більшими від декількох десятків нанометрів. Мікрофотографії наногібридів реєстрували за допомогою скануючого електронного мікроскопу (JEOL-JSM, напруга 20 кВ, нахил = 10 град) (рис. 2,2). Типова схема представлена на рисунку 2.2, при дослідженні нано об'єкту гармата надає пучок електронів (1), що системою прискорення пучку (2), магнітна лінзою (3) та за допомогою відхиляючих пучок котушок, зокрема (4) проводить сканування 5 – зразка (5) у вакуумній камері, застосовучі детектори (6 та 7) та мікроаналізатори, зокрема (8).

При дослідженні використано мікрозонди, зокрема електронний мікрозонд (EDAX EDS Gatan MODEL 1071). В такій конфігурації мікроскопа та спектрометра, аналіз хімічного складу виконується з високою точністю, що дозволяє проводити мікроаналіз певного об'єму на мікронному рівні (діагностика виконана для важких елементів).

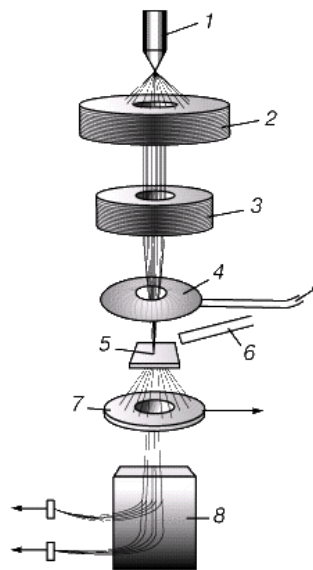


Рис. 2.2. Принципова схема роботи скануючого електронного мікроскопа.

Магніфікація зразка в такій конфігурації скануючого електронного мікроскопа є співвідношенням між розміру зображення на ССД екрані, що віднесено до реальної ділянки яка сканується, а саме у виконаному електронно-мікроскопічному дослідженні збільшення варіювали до величини збільшення в 1 млн. разів. Завдяки використанню фокусування проведено дослідження "масивних" зразків наногібридів.

Для проведення експериментів в рамках просвічуючої електронною мікроскопії, зразки наногібридів диспергували у спирто-водних розчинах. Нанесені на мідні ґратки зразки наногібридів досліджували у вакуум камері (в умовах високого вакууму =  $10^{-7}$  мбар) трансмісійного електронного мікроскопу фірми Jeol прилад JEM-2100F. У мікроскопі, що використано у цьому дослідженні, електрони проходять через наночастинки наногібридів, товщиною декількох нанометрів. Величина напруги прискорення електронів на мікроскопі становила від 80 до 100 кеВ. Експеримент виконувався в рамках принципова схема роботи мікроскопу (Рис. 2.3).

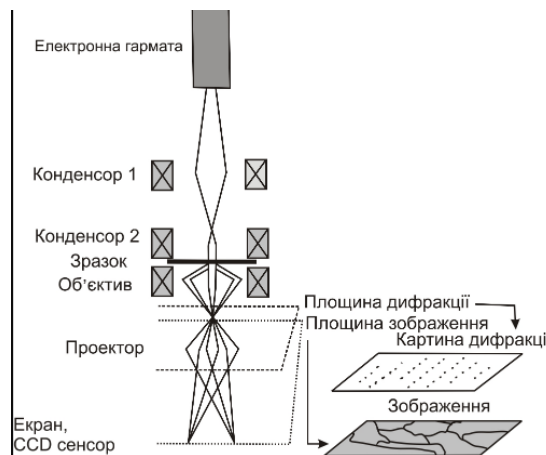


Рис. 2.3. Принципова схема трансмісійного електронного мікроскопа.

Електронна гармата за допомогою системи магнітних лінз спрямовувала пучок електронів з джерела катода — електронної гармати,

що було прискорено високою напругою. Управління пучком виконувалося системою магнітоелектричних конденсорів-лінз, які забезпечували паралельне падіння на вибрану ділянку досліджуваного об'єкту.

Пряме зображення реальної структури одержували при аналізі непружнорозсіяних електронів, що є частиною електронів з пучку та є розсіяними на нанооб'єкті. Такі розсіяні електрони за допомогою діафрагми пропускаються на CCD сенсор та апаратно візуалізуються. Одержані мікрофото використано при інтерпретації будови нано об'єктів та розрахунку їх геометричних параметрів, тощо.

Аналітичні дослідження виконано з допомогою енергетичного спектру емісії рентгенівського випромінювання. Реєстрація спектрів при виконувалася при взаємодії електронного пучка та поверхні/об'єму наногібриду за допомогою рентгенівського аналізатора Oxford Scientific INCA 2000, який приладнано до колони JEM-2100F мікроскопу. Кількісний та якісний аналіз виконували в рамках роботи програм до аналізатора, використано інтенсивні спектральні смуги елементів (характеристичні смуги) у спектрі випромінювання, кількісний аналіз проведено за площами та за інтенсивністю спектрального відгуку.

Картини дифракції вибраної області, в рамках визначення кристалографічних характеристик, виконано на просвічуючому електронному мікроскопі за допомогою камери Gatan із програмним забезпеченням Gatan Digital Micrograph.

Кристалічні фази частинок досліджували за допомогою рентгенівської дифрактометрії, використовуючи апарат X-Pert Pro (Філіпс, Нідерланди).

### 2.3. Одержання наногібридних каталізаторів

При проведенні синтезу наногібридних каталізаторів обмежене додавання наночастинок срібла недостатньо збільшує активність всієї поверхні каталізатора основою якого є оксиду цинку, тоді як занадто висока концентрація наночастинок може порушити процес генерації пари електрон-дірка, скорочуючи термін служби каталітичного наноматеріалу. Тому необхідно вибрати найбільш сприятливу концентрацію добавки, яка забезпечить рівномірний розподіл наночастинок по всій поверхні каталізатора. Наночастинки Ag виявляють низку бажаних властивостей, включаючи каталітичні, змінюючи поверхню оксиду цинку, додавання Ag значно покращує каталітичні властивості. У той же час вони впливають на додаткові параметри матеріалу, завдяки чому продукт, отриманий у цьому процесі, є багатофункціональним і може бути успішно використаний як активний інгредієнт.

На властивості наночастинок металів впливає як частка наночастинок, що використовуються у продукті, так і форма, в якій вони вводяться, тобто форма та розмір частинок. Поряд з концентрацією, ключовим параметром успішного каталізатора є форма з'єднання компонентів між собою. В результаті осідання наночастинок на поверхні ZnO можлива взаємодія наночастинок металів з оксидом, отже, не створюючи сильних взаємодій між частинками, матеріал з часом втратить свою стійкість та ефективність.

Альтернативою відомим процесам отримання нанооб'єкту гібриду є використання мікрохвильової енергії. Мікрохвильова енергія проникає всередину системи, що призводить до того, що ступінь споживання енергії вищий порівняно зі звичайним нагріванням. Тому реактори отримують достатню кількість енергії, завдяки чому ефективність осадження наночастинок є високою, що повинно впливати на подальшу активність каталізатора.

Поєднуючи мікрохвильову енергію з безперервним процесом, можна отримувати наноматеріали у збільшеному масштабі, не втрачаючи їх фізико-хімічних властивостей. Однією з головних проблем отримання наночастинок у більших масштабах є відсутність періодичності процесу накоплення продукту, що проводиться в реакторах із звичайним нагріванням. Нагрівання поверхні матеріалу спричиняє менший приріст процесів порівняно зі збільшенням об'єму та співвідношення наночастинок.

Дрібний порошок крохмалю (0,6 г) змішували з 0,291 г  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,999%, Aldrich-Німеччина) і 1%-ним розчином  $\text{AgNO}_3$  (99,999%, Укроргсинтез). Після додавання 10 мл деіонізованої води розчин перемішували протягом 10 хвилин на гарячій плиті при 70 °С. Отриманий колоїд центрифугували, промивали водою і сушили при 50 °С. Підготовлений продукт додатково нагрівали на повітрі в муфельній печі при 500 °С протягом 10 хвилин для отримання наногібриду Ag/ZnO.

Процеси утворення наночастинок оксиду металу здійснювались у безперервній системі з використанням мікрохвильового реактора як джерела нагрівання. Синтез наночастинок ZnO та у Ag/ZnO проводили в реакторі в якому розчин  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  або  $\text{ZnAc}_2$  змішували з водно-спиртовим розчином в присутності 1-% розчину нітрату срібла. У реакторі, в полі мікрохвильового випромінювання, відбувався процес осадження гідроксиду цинку та одночасний процес зневоднення, в результаті чого одержано суспензію ZnO. Суспензію фільтрували, а тверду фазу промивали і сушили при 105 °С протягом 24 год для отримання готового продукту. В процесі синтезу наногібриду час перебування суміші та потужність опромінення становили 40 с при 300 Вт. Таким чином, гібридні каталізатори із різним вмістом срібла були приготовані варіюванням вмісту срібла з розчинів нітрату різної концентрації. Вміст металу у зразках варіювався від 0,2 до 1,5 % мас. Срібло в складі гібриду додатково відновлювали в потоці водню при 80 °С в реакторі при атмосферному тиску у динамічних умовах.

### 3. Експериментальні результати та їх обговорення

#### 3.1 Дослідження морфологічних характеристик та структури наногібридів

Таблиця 3.1 представляє зниження питомої поверхні.

**Таблиця 3.1.**

Питома поверхня с наногібридів та вміст срібла у них.

Зразок	Питома поверхня носія, м <sup>2</sup> /г	Вміст срібла (%мас.)
НЧ ZnO (50 nm)	200	-
Наногібриди		
0,5 мас. % Ag/ZnO	205	0,48
0,8 мас. % Ag/ZnO	200	0,79
1,2 мас. % Ag/ZnO	205	1,15
1,5 мас. % Ag/ZnO	195	1,46
Наногібриди		
0,5 мас. % Ag/ZnO	185	0,46
0,8 мас. % Ag/ZnO	177	0,77
1,2 мас. % Ag/ZnO	181	1,10
1,5 мас. % Ag/ZnO	165	1,44

Квантифікація вмісту срібла, цинку та кисню проведена з використанням методу рентгенівського флуорисцентного мікроаналізу, на базі результатів електронно-зондового мікроаналізу досліджуваної ділянки (Таблиці 3.1 та 3.2). Гібридні каталізатори показують, що вміст металів (від 0,2 до 1,5 % мас. срібла) у зразках каталізаторів незначно варіюється від введеного. Такі

результати аналізу доводять раціональність та доцільність використання представлених методик.

За даними рентгенівського мікроаналізу вміст кисню в складі наночастинок гібридів зменшується в результаті відновлення, а вміст цинку у напротиві зростає від такого в стехіометричному оксиді (Таблиця 3.2).

**Таблиця 3.2.**

Вміст цинку та кисню в досліджуваних наногібридах

Наногібрид	Мікроаналіз	
	Zn, мас%	O, мас%
0,5 мас. % Ag/ZnO	83.6	16.4
0,8 мас. % Ag/ZnO	84.0	16.0
1,2 мас. % Ag/ZnO	82.1	16.2
1,5 мас. % Ag/ZnO	83.0	16.1

Мікроаналіз не бачить аномалій розподілу елементів, цинку та кисню, що може свідчити про рівномірне розповсюдження елементів у межах аналізованої товщини наногібриду. Табульовані дані одержано з моделювання відносної інтенсивності спектральних ліній характеристичного рентгенівського флюорисцентного випромінювання кисню та цинку, ефективно виміряних з використанням сумісної обробки результатів аналізу за методом добавок при порівнянні із спектрами стандартів до приладу у відомій масі та товщині.

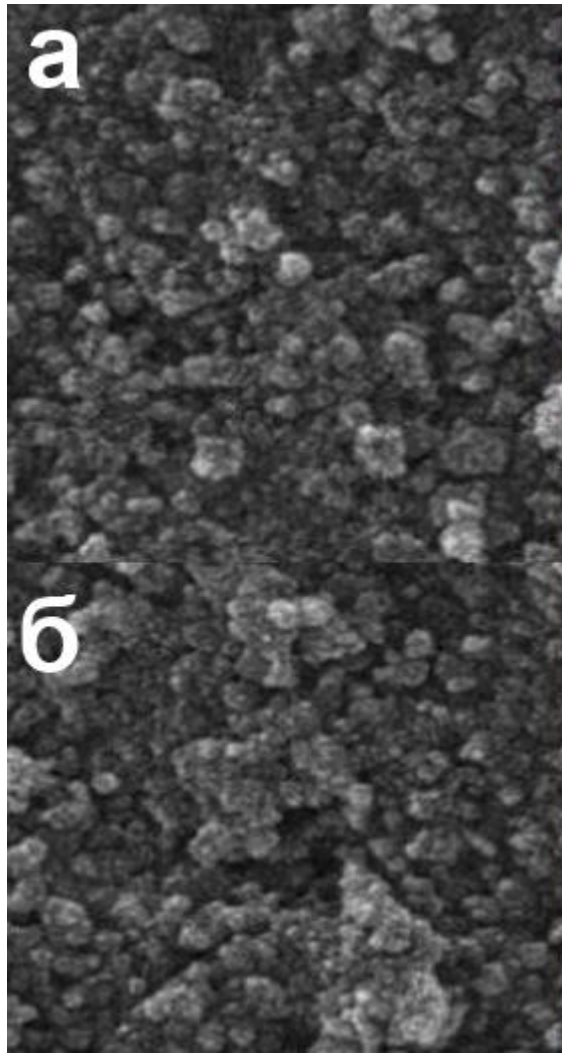


Рис. 3.1. (а, б) Морфологія поверхні 0,8 мас. % Ag/ZnO наногібриду-каталізатору (1 см = 1 мкм)

Псевдосферична морфологія наногібриду-каталізатору, на прикладі 0,8 мас. % Ag/ZnO, показана на Рис. 3.1. Елементний аналіз наногібридів виконано з допомогою детектора, який реєструє характеристичне випромінювання елементів відбите досліджуваною поверхнею. Як видно з мікрофото наногібрид здатний до агломерації та формування агломератів розмірами до 200 нм.

Результати картування, що отримано при комп'ютерному аналізі матричного масиву спектрів накопичених за допомогою EDX-зонду (Рис. 3.2) представлено у вигляді фотографій поверхні у відбитих характеристичних електронах комбінуючи їх з масивом даних, одержаних

сканування поверхні при величині енергії, що відповідає характеристичному рентгенівському випромінюванню.

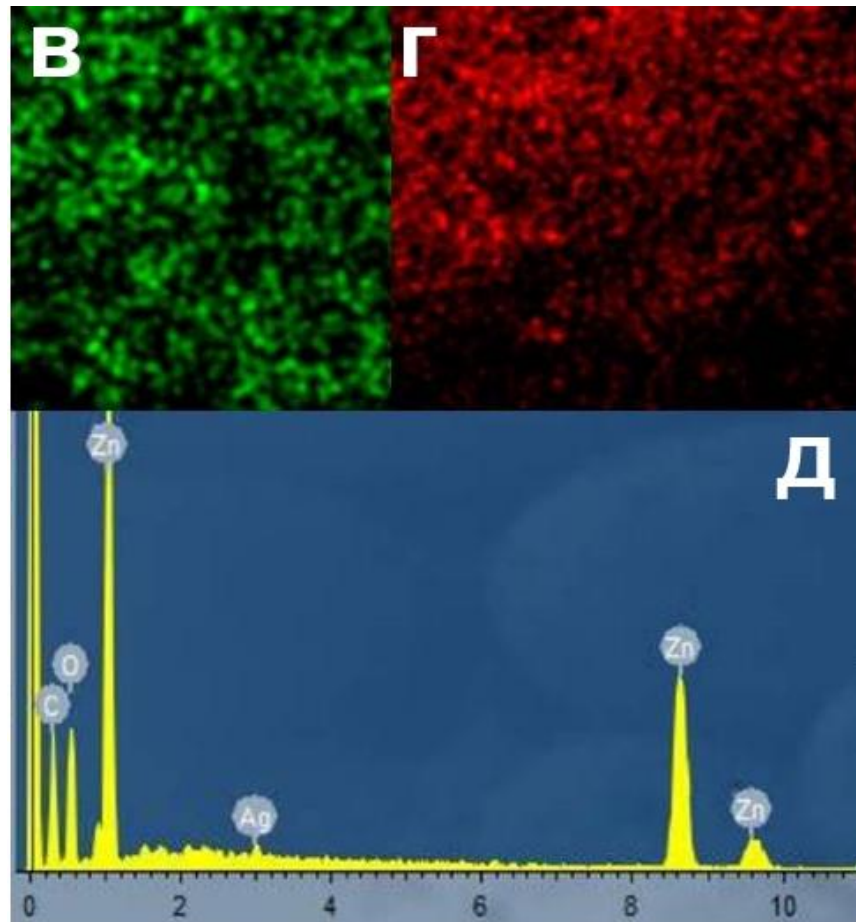


Рис. 3.2. Елементна мапа (в, г) за результатами рентгенівського мікроаналізу (д). Мапи (в, г): аргентуму та цинк (1 см = 1 мкм) в характеристичному випромінюванні. Мапи елементів побудовані із спектральних даних за порівнянням інтенсивності характеристичних смуг.

Мапа (Рис. 3.1а) показує область визначення наявності елементів: аргентуму та цинку, методом рентгенівського спектрального мікроаналізу (Рис. 3.2д). Накладання та порівняння мап та агрегатів, що формуючих матричну картинку, дозволяє стверджувати про еквівалентне знаходження визначувальних хімічних елементів у матриці наногібриду.

Разом з тим на мапі концентрація срібла відповідає накопиченню цинку, що свідчить про утворення матеріалу гібриду, присутність великих

(більше 25 нм) металевих часточок срібла в тілі гібриду та на його поверхні не спостерігається розшарування у елементів відсутнє.

Визначення товщини гібридів зроблено визначенням спектральної товщини при порівнянні інтенсивності характеристичних смуг срібла та стандарту ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) із відомим вмістом срібла. Показано, що середня питома товщина гібридів становить  $\sim 0,35$  нм.

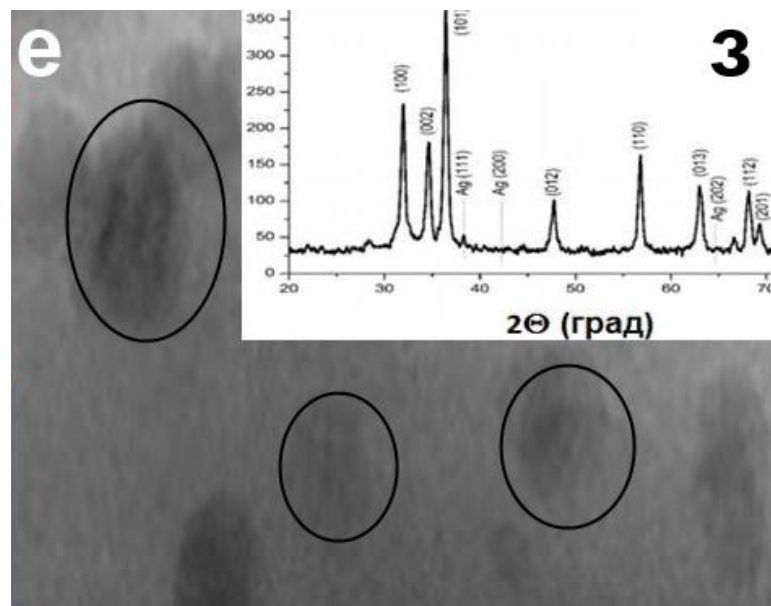


Рис. 3.3. (e) ТЕМ мікрофото низької роздільності для 1,5 мас. %  $\text{Ag}/\text{ZnO}$ , (з) рентгенівська порошкограма каталізатора 1,2 мас. %  $\text{Ag}/\text{ZnO}$ , ділянка  $100 \text{ нм}^2$ .

На рисунку 3.3 показані рентгенограма каталізатора 1,2 мас. %  $\text{Ag}/\text{ZnO}$ . Для чистого  $\text{ZnO}$  спостерігали дифракційні піки, що відповідають площинам (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) та (202); які можна про індексувати як площини гексагональної структури вюрциту  $\text{ZnO}$  (JCPDS 36–1451) [3]. Ці піки також були помічені в композиті 1,2 мас. %  $\text{Ag}/\text{ZnO}$ . Дифракційні піки, що відповідають (111) та (200)  $\text{Ag}$ , спостерігались при  $38,2$  та  $44,7^\circ$  відповідно (JCPDS 04–0783). Більше того, не було характерних піків домішкових фаз, таких як  $\text{Zn}$  та  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , що свідчить про високу фазову чистоту зразків.

Наногібриди одержані в різних умовах відновленням срібла воднем за даними мікроскопії та рентгеноспектрального аналізу схожі та зберігають квазірівномірний (рівноважний вміст) срібла. Спостерігається зміна параметрів решітки для гібридів від такої для чистого ZnO до і для зразка 1,2 мас. % Ag/ZnO. Така особливість чітко вказує на збільшення розміру решітки при інклюзії Ag, що призводить до збільшення об'єму елементарної комірки з  $47,704 \text{ \AA}^3$  для ZnO до  $47,80 \text{ \AA}^3$  для 1,2 мас. % Ag/ZnO, оскільки радіус  $\text{Ag}^+$  більший за  $\text{Zn}^{2+}$ . Розміри кристалів зразків ZnO та 1,2 мас. % Ag/ZnO оцінювали як 20,0 та 19,5 нм, відповідно.

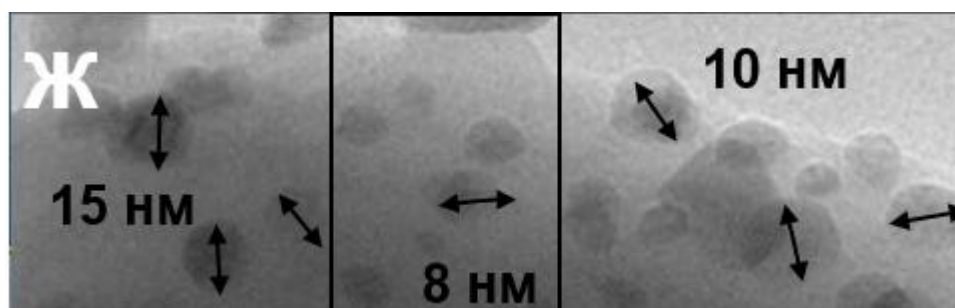


Рис. 3.4. (ж) ТЕМ низької роздільності, мікрофото наночастинок Ag в складі 1,5 мас. % Ag/ZnO, 0,8 мас. % Ag/ZnO та 1,2 мас. % Ag/ZnO, зліва на право,

Такі та подібні структурні дефекти є причиною виникнення нових активних ділянок поверхні. Такі ділянки можуть приймати участь у дисоціативній хемосорбції гідрогену та оксисену і таким чином пришвидшувати перебіг реакції окиснення. При реєстрації мікрофотографій ТЕМ низької роздільності, досліджені зразки найчастіше представляли спиртові розчини колоїдів наногібридів, тому на фотографіях зображені зразки каталізаторів нанесені з суспензії на мідну сітку.

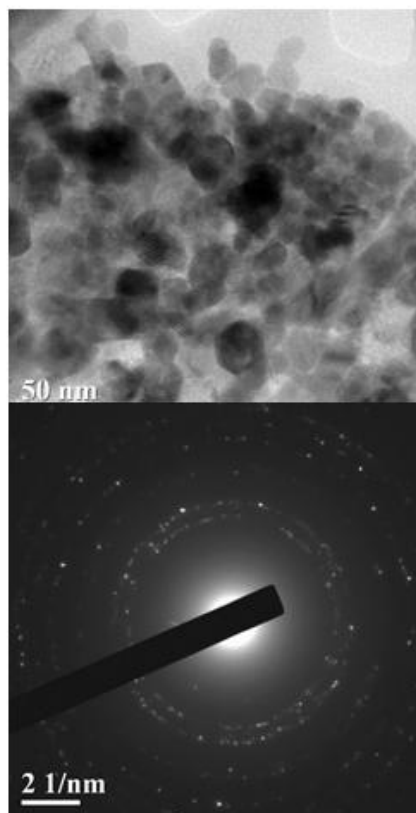


Рис. 3.5. ТЕМ зображення наногібридів та мікродифракція оксиду цинку, для наногібриду 0,8 мас. % Ag/ZnO, що одержано з розчину.

За даними електронної мікроскопії для гібриду спостерігаються комбінація з дифракційних картин і є типовим формування тіла наночастинки оксид-металічного типу для каталізаторів окиснення водню, які містять 0,8-1,5 мас% срібла, незалежно від методу приготування (рис. 3.5).

З метою реєстрації ТЕМ мікрофото та мікродифракційні картини (Рис. 3.6) високого розрішення, при низькому значенні напруги проводили наведення, а зображення збільшували та додатково фокусували мікроскоп. Отримане зображення ТЕМ в режимі мікродифракції являє собою серію плям, що становлять обрану картину дифракції області. Кожне пляма відповідає умовам дифракції від кристалічної структури зразка. При використаному нахилі, задовольняються різні умови дифракції, і з'являється додаткові дифракційні плями, в тому числі і від наносрібла.

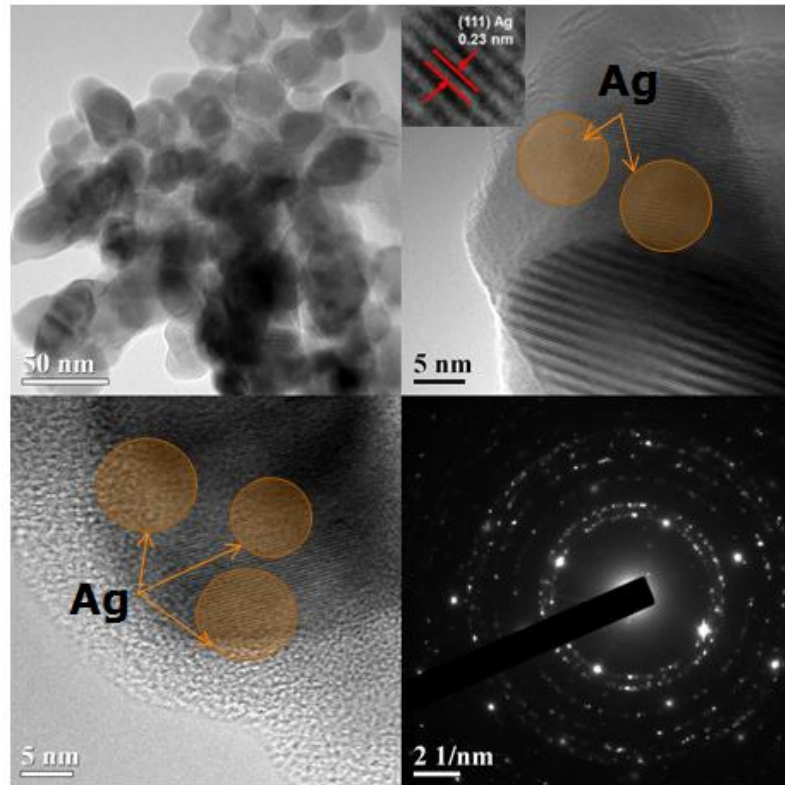


Рис. 3.6. TEM мікрофото: наночастинки ZnO (з ліва, 1 см = 50 нм) та типові мікрофото 0,8 мас. % Ag/ZnO та 1,2 мас. % Ag/ZnO; мікродифракція вказує на значну дефектність та присутність терас наносрібла (за міжплощинними відстанями).

Підсумовуючи результати, як видно з рис. 3.3 та 3.4, на яких представлено мікрофото гібридів, з них видно що частинки гібридів є бімодальними. Наряду з малими наночастинками гібридів наявні і великі. Малим наночастинкам притаманні розміри до 5 нм. Розміри великих частинок зростають від 25 до 200 нм, із вмістом срібла в гібридах і зростанням розмірів срібних наночастинок складників. На рис. 3.6а видно структурні дислокації та дефекти для великих наночастинок срібла в тілі гібриду.

### 3.2 Активність наногібридів – каталізаторів реакцій окиснення водню

Оксид цинку, що не містить дефектів за киснем, має велику ширину теоретично розрахованої забороненої зони, енергетичний розрив становить 3,3 еВ, що безпосередньо сприяє зниженню як фото-каталітичної так і каталітичної активності. Для поліпшення каталітичної ефективності було запропоновано багато методів модифікації оксиду напівпровідника, таких як легування іонами шляхетних металів. Загалом додавання металевих наночастинок на поверхню оксиду цинку дозволяє захоплювати генеровані електрони і уникати рекомбінації генерованих електронно-діркових пар. Присутність металевих срібних наночастинок в складі гібриду може спричинити зміну відстані між зоною провідності та валентною зоною, що зменшує ширину енергетичний розриву.

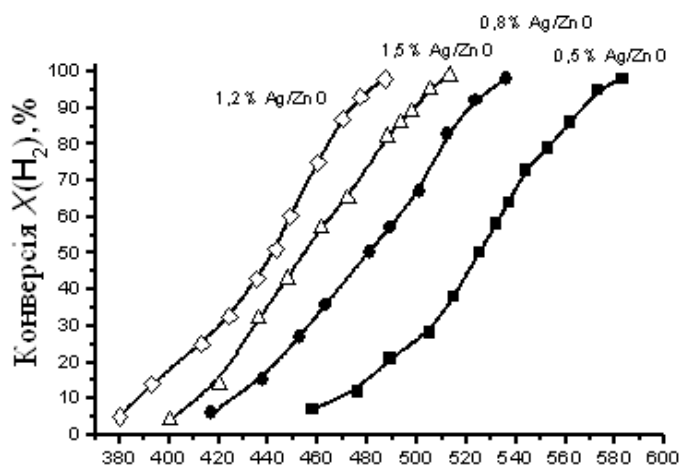


Рис. 3.7. Температурна залежність каталітичної активності наногібридних каталізаторів.

Рисунок 3.7 представляє типові температурні залежності, що, свідчать про ефективне перебігання каталітичної реакції у дослідженому вікні температур. Знаменно, що температурне вікно 475–480 °C характеризується повним перетворенням наявного водню в результаті каталітичної реакції. Рисунок 3.6 підсумовую точки одержані при шести послідовних нагрівах та

шести охолодженнях дослідження наногібридів. Можна стверджувати, що в умовах використання таких наногібридів можна досягти стаціонарної роботи вже на третьому або четвертому циклі нагрівів та охолоджень в робочій газовій суміші.

Було підтверджено, що присутність наночастинок Ag збільшує каталітичну активність наноматеріалу порівняно з не модифікованим дефектним оксидом, останній проявляє найвищу ступінь перетворення водню 20% при 473 К. Слід відзначити, що наночастинки, які знаходяться на поверхні наногібриду, можуть діяти як пастки для електронів, перешкоджаючи рекомбінації електронно-діркових пар.

За даним визначення температурної залежності каталітичної активності у реакції окиснення водню киснем встановлено, що у надлишку кисню, спостерігається наявний негістерезисний характер температурної залежності ступеня перетворення водню.

Наявні температурні залежності є базою до припущення при реалізацію каталітичного процесу (у дослідженому інтервалі температур) або в температурному вікні каталітичному реакції шляхом одного з відомих гетерогенних механізмів. Загалом при розгляді наночастинок срібла важливим додатковим вкладником у механізм каталітичної дії є їх каталітична природа, завдяки якій вони можуть виступати активними ділянками у каталітичному процесі окиснення водню киснем. Взаємодія наночастинок Ag з ZnO, який є напівпровідником n-типу, спричинює модифікацію енергетичної смуги ZnO на межі розподілу фаз. В результаті створюється бар'єр Шоттки, який дозволяє захоплювати електрони, роблячи можливим перенесення вільних електронів між металом і напівпровідником. Попередніми експериментами показано вплив осадження наночастинок благородних металів, тобто срібла, що модифікують наночастинок оксиду ZnO. Контролюючи концентрацію наночастинок металів у кінцевому

продукті, можна отримати наноматеріал із підвищеною каталітичною активністю, за рахунок поліпшення циклічної активності матеріалу.

Таблиця 3.3.

Температура досягнення напівперетворення та повного перетворення ( $T_{50}$ ,  $T_{100}$ ) водню в реакції окиснення водню киснем та питомі розміри срібла у наногібридах за даними електронної мікроскопії

Наногібрид	$T_{50}$ , К	$T_{100}$ , К	D, nm
0,5 мас. % Ag/ZnO	525	583	4,5
0,8 мас. % Ag/ZnO	483	536	8.0
1,2 мас. % Ag/ZnO	443	487	12
1,5 мас. % Ag/ZnO	455	513	15

Ефективність роботи каталізаторів оцінювали за температурами досягнення певного ступеня перетворення водню. Таблиця 3.3 представляє результати такого порівняння у температурному вікні реакції. Представлені данні скомбіновано разом із середніми розмірами частинок наногібридів, що отримано за результатами статистичних вимірів, в рамках застосованих методів електронної мікроскопії.

Подібні залежності від температури щодо перетворення водню встановлено в присутності наногібриду, приготованого альтернативним методом (рис. 3.8).

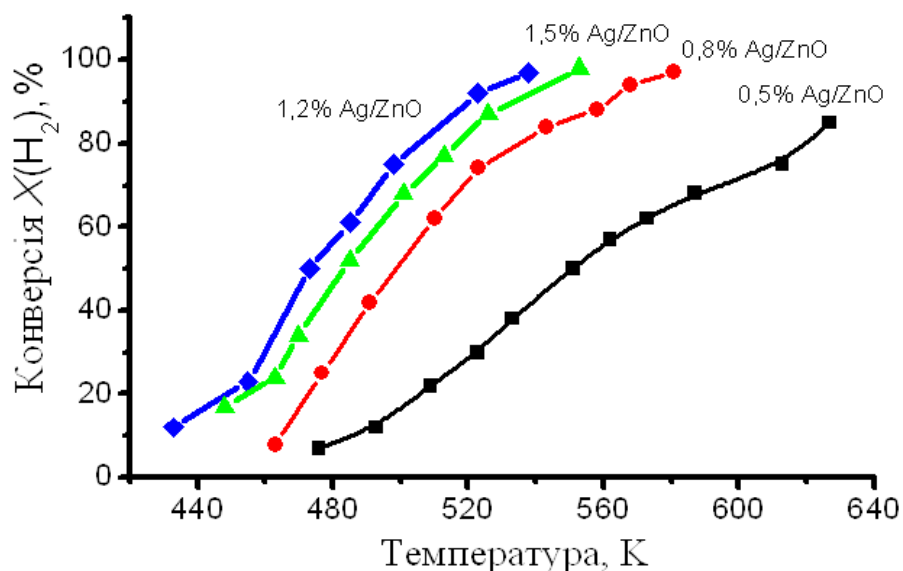


Рис. 3.8. Температурна залежність каталітичної активності наногібридних каталізаторів, приготованих альтернативним методом.

Загалом використання наночастинок металічного срібла зменшує ширину енергетичної зазору всього матеріалу. З одержаних каталітичних даних видно, що при альтернативному синтезі у разі модифікації ZnO наночастинками срібла можуть утворитися нові центри – пастки вакансій кисню, що спричинило утворення електронів. Кисень, адсорбований на наночастинках срібла, може утворює супероксид-аніонні радикали, поєднуючись з отриманими електронами. У свою чергу дірки, що утворюються на поверхні ZnO, можуть реагувати з адсорбованими гідроксильними іонами, утворюючи гідроксильні (OH) радикали. При додаванні наночастинок срібла дефекти утворювались на переході Ag–ZnO, пригнічуючи рекомбінацію заряду. Загалом активні поверхневі форми можуть включати короткоживучі радикали, що може пояснити суттєву відмінність між двома типами наногібридів, які проявляють різну активність в інтервалі досліджених температур та концентрацій.

На теперішні час пояснення спостережуваної закономірності, коли в ряду приготованих наногібридів каталізаторів серії різниця в температурах досягнення повного перетворення може досягати та досягає 100 градусів,

відсутня. Характер залежності не виключає перебіг реакції окиснення за комбінованими механізмами. Порівняння температурних параметрів – температури досягнення повного та напівперетворення водню представлено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4.

Температура досягнення повного та напівперетворення ( $T_{50}$ ,  $T_{100}$ ) водню в реакції окиснення водню киснем та питомі розміри срібла у наногібридах за даними електронної мікроскопії

Каталізатор	$T_{50}$ , К	$T_{100}$ , К	D, nm
0,5 мас. % Ag/ZnO	551	-	5,0
0,8 мас. % Ag/ZnO	500	581	8,0
1,2 мас. % Ag/ZnO	473	538	10
1,5 мас. % Ag/ZnO	483	553	15

Представлені середні розміри гібридів показують, що в складі каталізаторів наявні великі 15 та 10 нм часточки та малі від 5 до 8 нм наночастинки. Як видно з табличних даних при низькому вмісті срібла активність є невисокою, оскільки температури досягнення повного та напівперетворення завеликі, для каталізатора 0,5 мас% Ag/ZnO. Зі зростанням вмісту срібла у наногібриді його активність стрімко зростає. І вже при 1,2 мас% срібла досягає максимуму. Подальше збільшення вмісту металу в складі наногібриду призводить до зворотного ефекту.

Підсумовуючи, синергія в каталітичній дії та композиції/розміру частинок наногібридів досягається за певних їх розмірів та вмісті в них срібла. Знаменно, що такий характер залежності спостерігається для обидвох серій створених наногібридів.

Таблиця 3.5

Температура досягнення повного та напівперетворення ( $T_{50}$ ,  $T_{100}$ ) водню в реакції окиснення водню киснем в присутності наногібридів при 700 К протягом 2 годин.

Наногібрид	$T_{50}$ , К	$T_{100}$ , К
0,5 мас. % Ag/ZnO	565	613
0,8 мас. % Ag/ZnO	503	600
1,2 мас. % Ag/ZnO	493	520
1,5 мас. % Ag/ZnO	500	536

Наногібриди можуть піддаватись впливу агломерації та зменшувати свою активність в реакції окиснення. Високе значення питомої поверхні гібридів так наявність іонів  $Ag^+$ , які можуть утворюватись на поверхні наногібридів, два чинники, що мають вплив на активність. Реорганізація при локальних перегрівках може спричинювати дезактивацію активних центрів на межі поділу поверхневих фаз металічне срібло-оксид цинку та створювати передумови щодо окиснення та заняття кисневих вакансій при високих температурах. Встановлено, що обробка наногібридів воднем впливає на каталітичну активність, збільшуючи її. Можна припустити, що активною ділянкою є пари  $Ag^+$  та  $Ag(0)$ , що співіснують в складі наногібридів за зазначених умов. Обробка реакційною сумішшю при 700 К суттєво знижує активність (Таблиця 3.5). У підсумку, активним наногібридам притаманній безгістерезисний характер температурної залежності ступеня перетворення водню в реакції каталітичного окиснення, це може свідчити про гетерогенний перебіг реакції, вірогідно за механізмом Ленгмюра-Гіншельвуда, така трактовка спостережуваних феноменів не може виключити участь у реакції іонів та радикалів за іншими механізмами.

Встановлено взаємозв'язок між каталітичною активністю гібридів їх розміром та вмістом в них срібла, що є нелінійним. З представлених результатів видно, що наногібридам властива значна каталітична ефективність та певна стабільність в дослідженому температурному вікні реакції. Найкращі показники можна пояснити наявністю ультра дисперсних наночастинок срібла в складі гібридів та участю дефектного оксиду в каталітичних процесах разом із металічним сріблом. Однак в рамках проведеного дослідження залишаються незрозумілим механізми реакцій на наногібридах та ряд тверджень потребують додаткових експериментальних досліджень.

## Висновки

1. Одержано активні гібридні каталізатори окиснення водню киснем в газових сумішах з надлишком кисню.
2. Встановлено безгистерезисний характер температурної залежності конверсії водню, вірогідно, що реакція окиснення водню перебігає за гетерогенним механізмом.
3. Наногібриди Ag/ZnO, що містять наночастинки срібла 10-12 нм мають високу каталітичну активність в реакції окиснення. Залежність ступінь конверсії вміст срібла має екстремум при 1,2 мас% Ag.
4. Нанорозмірний оксид цинку в складі гібриду за рахунок різнотипних поверхневих дефектів, в тому числі і кисневих вакансій, приймає участь в реакції окиснення водню, грає роль відновника (сприяє) формуванню нанорозмірного срібла та активує адсорбований на поверхні каталізатора кисень під час роботи каталізатора.

## Список літератури

1. Tarasov B. P., M. V. Lototskii. Hydrogen Energetics: Past, Present, Prospects // Russian Journal of General Chemistry. – 2007. – Vol. 77, №4. – P. 660–675.
2. Козин Л. Ф., Волков С. В. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы // Киев: Наукова думка. – 2006. – С. 775.
3. Ковтун Г., Полункін Є. Паливний елемент – основа водневої енергетики // Вісн. НАН України. – 2006.- № 3.- С. 78-83.
4. Rand D. J., Dell R. M. Hydrogen energy: challenges and prospects // Cambridge: RSC Publishing. – 2008. – P.338.
5. Kreith F. Fallacies of a Hydrogen Economy: A Critical Analysis of Hydrogen Production and Utilization // Journal of Energy Resources Technology. – 2004. – Vol. 126, № 2. – P. 249–257.
6. Schiller M. Hydrogen energy storage: The Holy Grail for renewable energy grid integration // Fuel Cells Bulletin. – 2013. – Issue 9. – P. 12–15.
7. Gu, H.; Wang, Z.; Hu, Y. Hydrogen Gas Sensors Based on Semiconductor Oxide Nanostructures // *Sensors*. – 2012. – Vol. 12. – P. 5517–5550.
8. Hanneken J.W. Hydrogen in metals and other materials: a comprehensive reference to books, bibliographies, workshops and conferences // Int. J. Hydrogen Energy. – 1999. – Vol. 24, № 10. – P. 1005–1026.
9. Wang M. Fuel Choices for Fuel Cell Vehicles: Well-to-Wheels Energy and Emissions Impact // J. Power Sources. – 2002. – Vol. 112, №3. – P. 307–321.
10. Боресков Г.К., Гетерогенный катализ. – М.; Наука. – 1986. – С.304.
11. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Избранные труды. – Н.; Наука. – 1987.– С.535.

12. Ройтер В.А., Голодец Г.И. Введение в теорию кинетики и катализа. – К.;Наукова думка.– 1971.– С.184.
  13. Boreskov G. K. //J. Chim. Phys.-Chim. Biol.– 1954.– Т. 51, № 11/12.– P. 759 -768.
  14. Beusch H., Fieguth P., Wicke E. // Chem.-Ing.-Techn.– 1972.— № 7, S. 445 - 451.
  15. Беляев В. Д., Слинько М. М., Тимошенко В. И., Слинько М. Г.// Кинетика и катализ.– 1973.– Т. 14, №3.— С. 810—811.
  16. Kurtanjen Z., Scheituch M., Luss D.// Ibid.— 1979.— V. 1.— P. 191.
  17. Рогинский С.З., Третьяков И.И. О каталитической коррозии // Журн. Физ. Химии – 1955.– №29.– P.1921-1923.
  18. Рогинский С.З., Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях //М.; Акад. наук СССР.– 1948.
  19. Рогинский С.З., Третьяков И.И., Шехтер А.Б., Электрон-микрофотографическое изучение поверхности рабочих контактов // Журн. Физ. Химии – 1949.– №23.– P.1152-1160.
1. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – М.: – Изд-во АН СССР. – 1958. – 50 с.
  2. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. – М.: Наука, 1981. – 264 с.
  3. Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. – Ереван: Из-во АН Арм.ССР, 1975. – 260 с.
  4. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – К.: Наукова думка, 1977. – 366 с.
  5. Кузнецов В.Л. Синтез и каталитические свойства закрепленных комплексов Pd и Co. Автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.15. / Ин-т катализа СО АН СССР Новосибирск, 1977. – 20 с.

6. Кимхай О.Н., Кузнецов Б.Н., Ермаков Ю.И., Боресков Г.К. Окисление водорода на нанесенных молибденовых катализаторах, приготовленных взаимодействием тетракис- $\pi$ -аллилмолибдена с силикагелем. // ДАН СССР. –1974. – Т.214, №1. – С. 146–148.
7. Кимхай О.Н., Кузнецов Б.Н., Маршнева В.И. Каталитические свойства нанесенных катализаторов окисления, содержащих ионы молибдена. // В сб. Гетерогенный катализ. Труды III-Международного симпозиума по гетерогенному катализу. Варна. 1975. София. – 1978. – С. 115–121.
8. Гутшик Д., Кимхай О.Н., Кузнецов Б.Н. Особенности каталитического действия нанесенных молибденовых катализаторов, приготовленных взаимодействием  $[\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5]_2$  с  $\text{SiO}_2$ , в реакции окисления водорода. // Кинетика и катализ – 1980 – Т.19, № 4. – С. 436–439
9. Pchenko N.I. Reaction for different activities of various type catalysts in reactions of oxidation of inorganic substances. // React. kinetic. Catal. Lett. – 1981. –Vol. 17, № 1–2. – P. 87–91.
10. Боресков Г.Г. Удельная каталитическая активность металлов. // Журн. физ. химии. – 1957. – Т. 31, №5. – С. 937–951.
11. Боресков Г.Г., Слинько М.Г., Чесалова М.С. Удельная каталитическая активность платины. II. Реакция взаимодействия кислорода с водородом. // Журн. физ. хим. – 1959. – Т. 30, №12. – С. 2787–2799.
12. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. – М: ”Химия”, 1981. – 286 с.
13. Маршнева В.И., Панкратов Г.А., Боресков Г.К. Влияние дисперсности нанесенной на  $\text{SiO}_2$  платины на ее каталитическую активность в реакции окисления водорода. // Труды V конф. по окислит. Катализу. Баку 1981, т.1 – С. 43–45.
14. Маршнева В.И., Боресков Г.К., Панкратова Г.А., Соломенникова А.А. Влияние дисперсности платины, нанесенной на силикагель, на ее

каталитическую активность в реакции окисления водорода. // Кинетика и катализ. – 1982. – Т. 23, №6. – 1349–1357.

15. Харьковская Е.Н., Боресков Г.К., Слинько М.Г. Кинетика реакции взаимодействия водорода с кислородом на платине. // ДАН СССР – 1955. – Т. 127, №1. – С.145–148.

16. Boudart L., Hanson F.V. The reaction between  $H_2$  and  $O_2$  over supported platinum catalysts. // J. Catal. – 1978. – Vol. 3 – P.56–67.

17. Кучаев В.Л., Темкин М.И. Изучение механизма реакции водорода с кислородом на платине с помощью вторичной ионно-ионной эмиссии. I. // Кинетика и катализ – 1972. – Т.13, №3 – С. 719–728.

18. Собянин В.А., Маршнева В.И. Кинетика окисления водорода на платине (100) при низком и атмосферном давлении. // Сб. Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели неорганических реакций. – М.: Изд-во АН СССР, 1987. – С. 79–86.

19. Долгих Л.Ю., Ильченко Н.И., Голодец Г.И. Факторы, определяющие активность катализаторов разных химических типов в реакции окисления водорода. II. Окисление и изотопный обмен на платине. // Кинетика и катализ – 1985. – Т.26, №2. – С. 327–335.

20. Голодец Г.И., Ильченко Н.И., Долгих Л.Ю. Кинетика окисления и изотопного обмена водорода на Pt. Модель индуцированной неоднородной поверхности. // Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели неорганических реакций. – Черногловка: Из-во АН СССР, 1985. – С. 71–78.

21. Третьяков И.И., Баловнев Ю.А. Хемосорбция и окисление водорода на металлах, очищенных в ультравакууме. // Сб. Проблемы кинетики и катализа. – 1968. – В. 12 – С. 164–171.

22. Азатян В.В., Пятницкий Ю.И., Болдырева Н.А., Шапринская Т.М. Обнаружение хемиллюменисценции при окислении водорода и гексана

- на платине при низких давлениях и температурах. // Хим. физика – 1988. – Т.7, №4 – С. 491–508.
23. Поляков М.В. Гетерогенно-гомогенные реакции. // Успехи химии – 1956. – Т. 12, №5. – С. 45–63.
24. Гороховатский Я.Б., Корниено Т.П., Шаля В.В. Гетерогенно-гомогенные реакции. – К.: Техніка, 1972. – 204 с.
25. Болдырева Н.А. Закономерности гетерогенно-гомогенных реакций каталитического окисления водорода и монооксида углерода на платине и палладии.// Хим. физика – 1990. – Т. 9, №11. – С. 1538–1543.
26. Шаля В.В., Каширина Р.А., Гороховатский Я.Б. Исследование каталитического окисления водорода на платине методом ЭПР. // ДАН СССР – 1968. – Т. 108, №6 – С. 1408–1410.
27. Барелко В.В., Мержанов А.Г. Новые явления в нестационарном катализе Сб. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. – М.: Наука, 1977. – С. 182-205.
28. Fahlman BD. What is Materials Chemistry?: Springer; Netherlands 2011.
29. Bond GC, Thompson DT. Catalysis by gold. Catal. Rev. 1999; 41, 319–388. DOI: 10.1081/CR-100101171.
30. Nouailhat A. An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology. Wiley; London, UK 2010
31. Sermon PA, Bond GC, Wells PB. Hydrogenation of alkenes over supported gold. J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1979; 75, 385–394.
32. Hutchings GJ. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts. J. Catal. 1985; 96, 292–295. DOI: 10.1016/0021-9517(85)90383-5
33. Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C. Chem. Lett. 1987; 2, 405–408. doi.org/ 10.1246/cl.1987.405.

34. Hammers, B.; Nørskov, J.K. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature* 1995; 376, 238–240. DOI: 10.1038/376238a0.
35. Soares JMC, Morrall P, Crossley A, Harris P, Bowker M. Catalytic and noncatalytic CO oxidation on Au/TiO<sub>2</sub> catalysts. *J. Catal.* 2003; 219, 17–24. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00194-5.
36. Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts
37. Valden M, Lai X, Goodman DW. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science*. 1998; 281, 1647–1650. DOI: 10.1126/science.281.5383.1647.
38. Campbell CT. The active site in nanoparticle gold catalysis. *Science*. 2004; 306, 234–235.
39. Bokhoven JA. Hydrogenation over gold catalysts: the interaction of gold with hydrogen. *Chimia* 2009; 63, 257–260.
40. Remediakis IN, Lopez N, Nørskov JK. CO oxidation on rutile-supported Au nanoparticles. *Angew. Chem.-Int. Ed.* 2005; 118, 1858–1860.
41. Lagowski JJ. Anionic gold. *Gold Bull.* 1983; 16, 8–11.
42. Mason MG. Electronic structure of supported small metal clusters. *Phys. Rev. B.* 1983; 27, 748–762.
43. Bond GC, Burch R. *Specialist Periodical Reports: Catalysis, Vol. 6* (The Royal Society of Chemistry, London, 1983), p. 27.
44. Daniel MC, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* 2004; 104, 293–364.
45. Schmid G. *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, Weinheim, Germany 1994. pp. 469.
46. Bönemann H, Richards RM. Nanoscopic metal particles – synthetic methods and potential applications. *Eur J. Inorg Chem.* 2001; 2001, 2430–2455. DOI: 10.1002/1099-0682(200109).

47. Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. *Appl. Catal. 9 A: General*. 2006; 315, 1–17. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.08.031.
48. Teranishi T, Toshima N. Preparation, characterization and properties of bimetallic nanoparticles. In: *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, edited by ER Savinova, et al. ( Marcel Dekker, New York, 2002).
49. Turkevich J, Kim G. Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size. *Science* 1970; 169, 873–879.
50. Chen M, Goodman D. The structure of catalytically active gold on titania. *Science*. 2004; 306, 252–257. DOI: 10.1126/science.1102420.
51. Prati L, Villa A. The art of manufacturing gold catalysts. *Catalysts*. 2011; 2, 24–37. DOI: 10.3390/catal2010024.
52. Nishimura S, Takagaki A, Ebitani K. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. *Green Chem*. 2013; 15, 2026–2042.
53. Debecker DP, Mutin PH. Non-hydrolytic sol–gel routes to heterogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev*. 2012; 41, 3624–3650.
54. Haruta M, Daté M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles. *Appl. Catal. A: General*. 2001; 222, 427–437.
55. Fu X, Wang Y, Wu N, Gui L, Tang Y. Shape-selective preparation and properties of oxalate-stabilized Pt colloid. *Langmuir*. 2002; 18, 4619–4624. DOI: 10.1021/la020087x.
56. Toshima N, Kuriyama M, Yamada Y, Hirai H. Colloidal platinum catalyst for light-induced hydrogen evolution from water. A particle size effect. *Chem. Lett*. 1981; 10, 793–806. DOI: 10.1246/cl.1981.793.
57. Prati L, Rossi M. *Green Chemistry: Challenging Perspectives*, P Tundo, P Anastas. Eds. (Oxford, 2000), p.183.
58. Toshima N, Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem*. 1998, 22, 1179–1201.

59. Hermans LA, Interaction of Nickel ions with silica Geus JW. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Oxford, UK 1979; 4, 113.
60. Xu Q, Kharas KCC, Datye AK. The preparation of highly dispersed Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by aqueous impregnation. *Catal. Lett.* 2003; 85, 229–235.