

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра фізичної хімії

Кваліфікаційна робота
Чорної Катерини Юріївни

**«Фізико-хімічні властивості Ni-Fe-O та Co-Fe-O систем нанесених на
змішані дво- та трикомпонентні оксидні носії»**

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

Науковий керівник:
Гайдай С.В., к.х.н., доцент

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., проф.

Фрицький І.О.

“ _____ ” _____ 2021 р.

Київ– 2021

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	4
1.1 Нанорозмірний фактор у каталізі	4
1.2 Носії каталізаторів	7
1.2.1 TiO ₂ - SiO ₂ змішані оксиди	10
1.2.2 Структурні характеристики носіїв каталізаторів	11
1.3 Особливості реакції метанування	14
1.3.1 Порівняння різних механізмів метанування	15
1.4 Каталітичні системи на основі Fe, Co, Ni	19
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	22
2.1 Синтез металоксидних нанокompatитів	22
2.2 Рентгенофазовий аналіз	23
2.3 Низькотемпературна адсорбція азоту	24
2.4. Скануюча електронна мікроскопія (SEM)	25
РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	26
3.1. Структурні характеристики поверхні нанокompatитів	26
3.2. Морфологія поверхні нанокompatитів	29
3.3. Фазовий склад нанокompatитів.	33
4. ВИСНОВКИ	36
5. СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	37

ВСТУП

В даний час людство зазнало серйозних проблем з енергетикою та навколишнім середовищем. Виробляється величезна кількість енергії із використанням викопного палива задля розвитку багатьох галузей промисловості. Однак людська діяльність спричинила низку кліматичних змін на Землі.

Після промислової революції концентрація вуглекислого газу в атмосфері різко зростає і досягла близько 400 ppm. Постає проблема у залежності від викопного палива, що невпинно виснажується.

Через збільшення викидів вуглекислого газу, на життя людей та екологічне середовище впливає глобальне потепління та кліматичні зміни. Для зменшення концентрації CO₂ у атмосфері застосовані різні стратегії, такі як: поділ, зберігання та використання CO₂. Дійсно, гідрогенування CO₂ не тільки зменшує збільшення накопичення CO₂, але також виробляє паливо та хімічні речовини. Незважаючи на те, що реакція гідрогенування CO₂ досліджувалася протягом багатьох років, оскільки є важливою серед хімічних перетворень CO₂, дана реакція має певні труднощі для сталого розвитку в енергетиці та навколишньому середовищі.

Хоча процес метанування вуглекислого газу є термодинамічно вигідним, існують значні кінетичні обмеження відновлення двоокису вуглецю до метану. Таким чином, розроблені різні каталізатори для сприяння метанування CO₂. Оскільки каталізатори з дорогоцінних металів, котрі є безперечно активнішими, проте складними у використанні через високу вартість, необхідно знайти каталізатори з високою активністю та довговічністю для метанування CO₂. Водночас використання металічних каталізаторів нанесених на інертні носії дає можливість значно збільшити ефективну поверхню каталізатора та підвищити конверсію діоксиду карбону.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Нанорозмірний фактор у каталізі

Інтерес до нанокompозитів на основі полімерної матриці виник спочатку завдяки цікавим дослідженням структури терморозширеної глини, а більш пізні дослідження пов'язані з вуглецевими нанотрубками, вуглецевими нановолокнами, терморозширеним графітом, нанокристалічними металами та інших нанорозмірних неорганічних наповнювачів або модифікованих волокон [1].

Очевидну зміну властивостей наночастинок речовини порівняно з відповідними твердотільними матеріалами деякі вчені пояснюють тим, що ділянка нанорозмірів – це зона дії законів квантової механіки [2].

Сучасні дослідження [3] проводять і на неорганічних наночастинках колоїдного розміру. Неорганічні колоїдні наночастинки - це об'єкти з неорганічним ядром, розміром від 1 до 100 нм, що дисперговані у розчиннику. Частинки, які складаються лише з кількох одиниць до кількох сотень атомів, часто називають кластерами. Зважаючи на їх малий розмір, подібний до молекул, терміни «дисперсні системи» та «розчини» часто використовуються однаково. Для синтезу таких частинок як стабілізатори ядер використовують ПАР, які зв'язують наночастинки з поверхнею та, як правило, контролюють основні параметри росту: швидкість, кінцевий розмір та геометричну форму.

Важливу роль у прояві таких властивостей як: висока електронна щільність та сильне оптичне поглинання (наприклад, металеві частинки, зокрема Au), фотолюмінесценції (напівпровідникові квантові точки, наприклад, CdSe або CdTe), фосфоресценції (Y_2O_3), або магнітного моменту (наночастинки оксидів феруму або кобальту) відіграє матеріал, що входить до складу наночастинок. На колоїдну стабільність наночастинок значною мірою впливає їх взаємодія з навколишнім середовищем. Тому обов'язковою умовою для

застосування систем такого типу є правильна поверхнева функціоналізація нанокomпонентів.

У деяких роботах [4] розглянуто різні стратегії модифікацій поверхонь та функціоналізації неорганічних колоїдних наночастинок зокрема на системах золота та напівпровідникових CdSe/ZnS. Отримані результати можуть застосовуватись й до інших матеріалів.

Окрім матеріалу наночастинок, одним з основною характеристикою є її діаметр. Зазвичай він визначається методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), однак дана методика більше підходить для неорганічних частинок, аніж органічних молекул, які, в свою чергу, забезпечують відмінну функціоналізацію. Органічні молекули мають меншу електронну щільність та дають поганий контраст у ТЕМ. Окрім того, для спостереження в умовах вакууму, зразки мають бути приготовлені в сухому стані, а це вносить зміни у будову природного колоїдного стану.

Іншими методами, що дозволяють виміряти розмір частинок є гель-електрофорез, лазерно-кореляційна спектроскопія, ексклюзивна хроматографія, магнітна седиментація або аналітичне центрифугування та інші. Частина методів ґрунтується на дифузії частинок, зокрема лазерно-кореляційна спектроскопія та термофорез. Деякі методи можуть бути неефективними у дослідженнях певних класів матеріалів через несумісність з деякими флуоресцентними частинками або через обмеження їх колоїдної стабільності [5]. У будь-якому разі, контрольні експериментальні дослідження та порівняння різних методів зможуть надати надійні результати, не дивлячись на те, що отримати точні значення для частинок з діаметром всього кілька нанометрів досить складно.

На сьогодні завдяки широкому спектру властивостей (бар'єрні властивості, вогнестійкість, електрооптичні властивості, бактерицидні властивості) нанорозмірні матеріали використовуються у різноманітних сферах, таких як композитне армування чи косметологія тощо [6]. По суті,

нанорозмір є зоною переходу між макро- та молекулярним рівнями. У галузі нанотехнологій нанокompозити на основі полімерної матриці стали визначним напрямком сучасних досліджень та розробок. Існують технології, що стосуються терморозширених нанокompозитів на основі глини, що охоплюють інші важливі сфери, включаючи бар'єрні властивості, стійкість до займистості, біомедичні застосування, оптоелектронне застосування та інтереси паливних елементів [7].

Цілком ймовірно, що широке використання нанотехнологій в каталізаторах принесе вагомі промислові досягнення в майбутньому. Наразі, принципи нанонауки можна з успіхом використовувати для вдосконалення багатьох сучасних нафтохімічних каталізаторів. На сьогодні застосування нанорозмірних каталізаторів у галузі енергетики. Автори [6] аналізують електрохімічне гідрування CO_2 у HCO_2^- та виділення H_2 на металевому електроді у водному середовищі. У такому випадку розмір частинок металу суттєво впливає на кінцевий вихід інтермедіату: при формуванні електроліту на фользі Pd утворюється мало інтермедіату, тоді як фарадійний вихід інтермедіату досягає 90–95% у випадку використання наночастинок Pd діаметром 5 нм, що дисперговані на вуглеці ~100 нм (рис. 1.1).

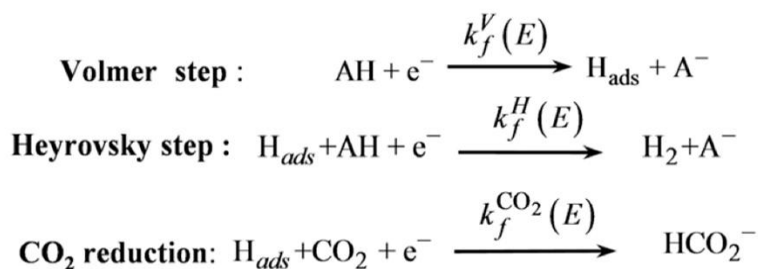


Рис 1.1 Схема реакції [8]

Отримана інформація не дозволяє охарактеризувати механізми цих реакцій та пояснити ключові відмінності у селективності продукту при однаковій каталітичній суті. Зображена схема демонструє загальну проблему зміни селективності, спричиненої переходом від макроскопічних до нанорозмірних каталітичних систем. Схема включає дві основні риси, які підтверджують

можливість досягнення поставленої мети. По-перше, коли схема є електрохімічною реакцією, швидкість, з якою генеруються продукти, може бути виміряна струмом, що протікає через електрод, та може бути контрольована шляхом встановлення електродного потенціалу. По-друге, запропонована схема реакцій передбачає змагання між етапами, наділеними різними порядками реакцій, що є важливим при поясненні ефектів наномасштабування.

Більш загальна схема, яка ілюструє варіації селективності продуктів у гетерогенному каталізі при переході від макро- до наномасштабу наведена на рис. 1.2.

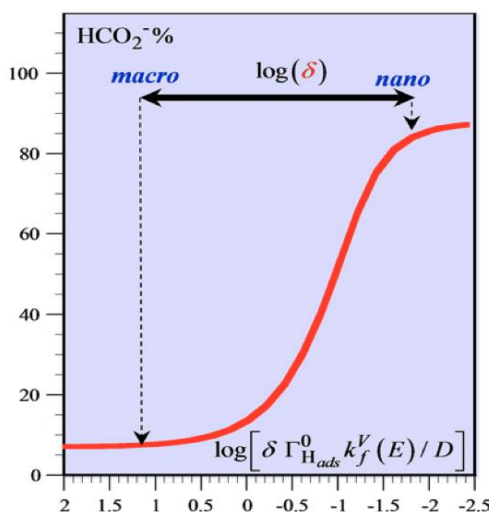


Рис. 1.2. Приклад впливу наномасштабування на селективність продукту.

Зміна селективності продукту у гетерогенному каталізі при переході від макро- до наномасштабу цілком може бути результатом взаємодії між реагентами та проміжними сполуками, що утворюються під час реакції.

1.2 Носії каталізаторів

Фактори, що впливають на активність нанесених каталізаторів:

- спосіб одержання;
- природа носія;

- морфологія та структура поверхні носія;
- кількість нанесеної активної маси

Низка досліджень [2] демонструє зниження каталітичної активності зразків CuO/CeO_2 у реакції селективного окиснення CO залежно від способу синтезу каталізатора в ряду: метод горіння > цитрат-гідротермальний метод > співосадження нітратів міді і церію > метод просочування. Найвищими значеннями селективності і активності характеризувався каталізатор, отриманий методом горіння, що проявив стійкість до деактивації за наявності CO_2 , суміші CO_2 і води [9].

Відомо також, що структура і морфологія поверхні носія суттєво впливають на каталітичну активність каталізаторів синтезу метанолу [10]. Проведене дослідження з використанням каталітичних систем Cu/ZnO , Cu/ZrO_2 , Cu/SiO_2 показало, що каталізатори Cu/ZrO_2 на основі $m\text{-ZrO}_2$ з моноклінною структурою мають майже на порядок вищу активність і вищу селективність у реакції синтезу метанолу, ніж каталізатори, нанесені на $t\text{-ZrO}_2$ з тетрагональною структурою за однакових значень питомої поверхні обох оксидів і дисперсності частинок Cu на поверхні. Відмінність пояснюється особливостями структури поверхні оксидів, а саме наявністю на поверхні $m\text{-ZrO}_2$ більшої кількості дефектів, ніж на поверхні $t\text{-ZrO}_2$.

Стабілізація кластерів $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у шаруватій матриці оксиду кремнію робить ці системи ефективними каталізаторами в реакціях перетворення хлорзаміщених олефінів, а також селективного окиснення сірководню, що міститься у природному газі, до сірки [11]. Активність таких каталізаторів набагато перевищує активність інших нанесених каталізаторів на основі $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Показано, що суттєвий вплив на каталітичні характеристики залізовмісних систем має як розмірний фактор, так і електронний стан нанокластерів $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В роботі [12] наводяться результати дослідження характеристик та застосування змішаних оксидів титан-кремній як фотокаталізаторів, кислотних

каталізаторів та каталізаторів окиснення. Підкреслено подібність та відмінності в структурних характеристиках та фізико-хімічних властивостях оксидів титану та кремнію, а також змішаних оксидів.

Змішаний оксид $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ представляє новий клас матеріалів, які привернули велику увагу в останні роки. Матеріали такого типу використовуються в якості каталізаторів для широкого спектру реакцій. Крім того, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ можна використовувати як захисне покриття на нержавіючій сталі для протистояння окисленню та хімічним атакам, антибликові покриття для оптичного скла, а також дуже цікаві скляні матеріали з наднизькими коефіцієнтами теплового розширення та високими показниками заломлення. У таких вдосконалених матеріалах використовують не тільки переваги кожного з компонентів: TiO_2 (напівпровідник n-типу та активний носій каталізаторів) та SiO_2 (висока термостабільність та механічна міцність), але також розширюють своє застосування за рахунок створення нових каталітично активних центрів внаслідок контактів TiO_2 з SiO_2 .

Застосування матеріалів $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ в якості каталізаторів та носіїв поділяють на три категорії на основі їх унікальних фізико-хімічних властивостей:

- фотокаталіз, що пов'язаний з ефектом носія та ефектом квантових розмірів;
- кислотний каталіз, який пов'язаний з утворенням нових кислотних центрів;
- інші каталітичні нанесені матеріали, які мають підвищену термічну та механічну стабільність завдяки SiO_2 , зберігаючи при цьому каталітичну ефективність TiO_2 .

Взаємозв'язок між фізико-хімічними та реакційними властивостями також має велике значення для прикладних наук.

1.2.1 TiO₂ - SiO₂ змішані оксиди

Існує два типи взаємодії між TiO₂ та SiO₂:

- фізична (при цьому сили взаємодії є нічим іншим, як слабкими силами Ван-дер-Ваальса)
- хімічна (тобто утворення зв'язків Ti-O-Si).

Коли сильна взаємодія призводить до утворення хімічного зв'язку, фізико-хімічні та реакційні властивості діоксидів титану-кремнію сильно відрізняються від простого поєднання окремих фаз (механічних сумішей). Ступінь взаємодії, чи іншими словами однорідність або дисперсність, значною мірою залежать від методів підготовки та умов синтезу.

Змішані оксиди TiO₂-SiO₂, як правило, готують золь-гель методом та методами співсаджень. Ступінь однорідності на атомному рівні пов'язана із відносною кількістю зв'язків Ti-O-Si у змішаних оксидах TiO₂-SiO₂. Зв'язки Ti-O-Si ефективніше утворюються зі збільшенням однорідності. Серед різноманітних методів приготування золь-гель гідроліз найбільш широко застосовується завдяки можливості контролювати текстурні та поверхневі властивості змішаних оксидів. Розроблена двоступенева процедура гідролізу [13], яка проводилася в кислому середовищі, призводить до утворення значної кількості зв'язків Ti-O-Si та найвищої однорідності.

Хоча однорідність змішаних оксидів TiO₂-SiO₂ змінюється залежно від методів одержання та умов синтезу, атомно змішані оксиди TiO₂-SiO₂ можна отримати лише при низькому вмісті TiO₂ з максимальною концентрацією TiO₂ менше 15 мас.%, або атомним відношенням Si/Ti вище 7,5. При більшому вмісті Ti кристаліти TiO₂, як правило, утворюються як окрема фаза, демонструючи, що кремнезем не може сприятливо розмістити всі атоми Ti у своїй матриці вище певної межі [14].

Відомо, що каталізатори на основі SiO₂ є низькоактивними для гідроочищення порівняно із каталізаторами на основі γ -Al₂O₃. Вважається, що активні оксиди металів (Mo, Ni, Co) дуже слабо взаємодіють з SiO₂ і, як

наслідок, спостерігається поганий їх розподіл на поверхні носія. В присутності TiO_2 в якості носія для каталізаторів забезпечується висока внутрішня активність і генерується сприятлива морфологія для фаз MoS_2 , а також створюються сприятливі умови для взаємодії фаз.

Поєднання цих двох оксидів як носія може мати позитивний вплив на реакцію гідроочищення. Окрім цього, нанесення активної фази на носій є одним із можливих способів модифікації каталізатора, що іноді є більш вигідним порівняно зі зміною параметрів процесу, таких як збільшення парціального тиску H_2 , зменшення просторової швидкості та/або підвищення температури реакції.

1.2.2 Структурні характеристики носіїв каталізаторів

Одними із важливих характеристик носія є його питома площа поверхні та об'єм пор. У роботі [15] представлені дослідження структури поверхні нанесених молібденових каталізаторів методом БЕТ та ртутної порометрії. На рис. 1.3 показана залежність величини питомої поверхні вихідного носія та каталізаторів на його основі від кількості молібдену нанесеного на поверхню носія. Значення площі питомої поверхні корисне не тільки для того, щоб дізнатись про розмір поверхні, доступної для закріплення активного компоненту, але також дає можливість відповісти на питання про доступність активного компоненту: у вигляді моношару чи ні. Показано, що активні центри Mo та CoMo каталізаторів нанесених на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ існують у вигляді моношару як в оксидній так і у сульфідній формах. Питома поверхня носія залишається стабільною до тих пір поки пори незаблоковані, щойно утворюється моношар, питома поверхня зменшується внаслідок закриття пор. Із рис. 1.3 видно, що значення питомої поверхні носія залишається стабільним до нанесення 8 мас% Mo і знижується при збільшенні кількості нанесеної маси. Таким чином можна зробити висновок, що молібден до 8 мас% диспергується по поверхні носія у вигляді моношару. Для того, щоб перевірити, чи впливає кількість нанесеного

Мо на об'єм пор, на рис. 1.3 наведено графік залежності об'єму пор від кількості Мо. Загальний об'єм пор ($\text{Mo/TiO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) залишається постійним до 8 мас.% нанесеної активної маси, а після цього спостерігається швидке його зменшення. Отже, результати дослідження зміни об'єму пор узгоджуються з аналогічними для питомої поверхні і свідчать про те, що молібден до 8 мас.% може утворювати моношар на цих носіях.

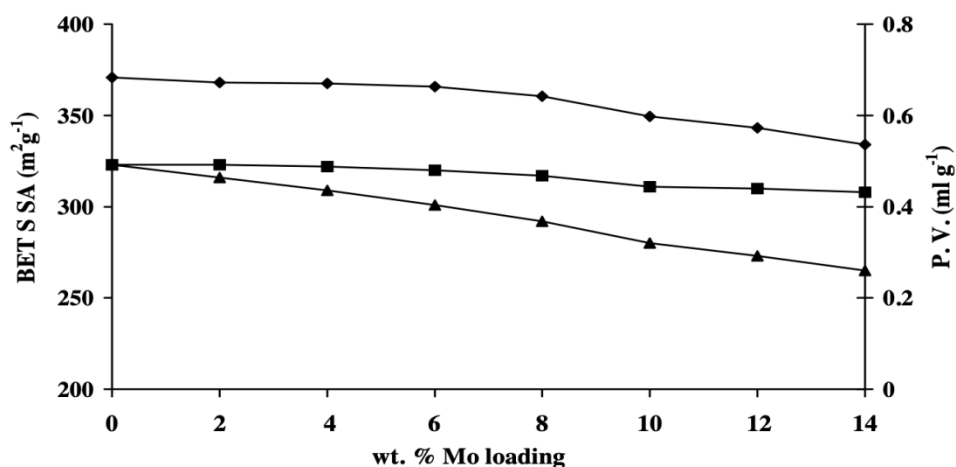


Рис. 1.3. Залежність питомої поверхні та об'єму пор від % вмісту нанесеної на носій металічної фази

Природу об'ємних фаз чистого носія та нанесених молібденових каталізаторів на змішаних оксидах $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, досліджувалася методом дифракції рентгенівського випромінювання [16].

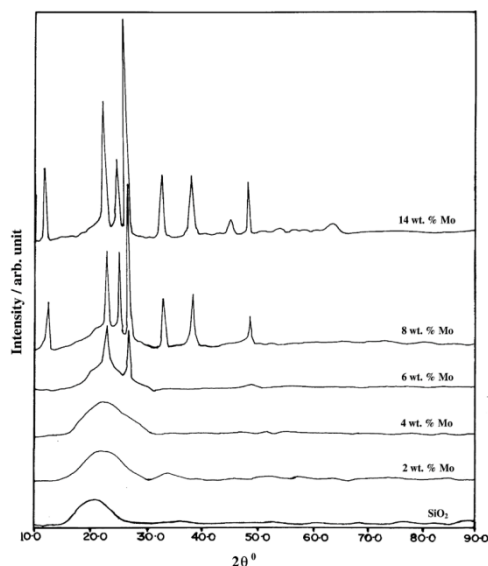


Рис. 1.3. Дифрактограми каталізаторів $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ при різному вмісті молібдену.

Порівняння результатів рентгенівської дифракції чистого діоксиду кремнію та нанесених каталізаторів вказує на аморфну природу чистого SiO_2 і відсутність додаткових піків на нанесених молібденових каталізаторах до 4 мас.%. Проте автори відмічають наявність декількох піків при вмісті Mo 6 мас.% і вище. Це вказує на те, що до 4 мас.% Mo добре диспергується по поверхні SiO_2 і після цього він кристалізується в іншу фазу. Появу MoO_3 при низькому вмісті Mo можна пояснити на основі низької ізоелектричної точки носія SiO_2 в результаті поганої взаємодії металевих фаз. З рис 1.3 видно, що інтенсивність фази MoO_3 зростає із одночасним зменшенням фази TiO_2 . Це підтверджує кращу взаємодію MoO_3 з TiO_2 порівняно з SiO_2 .

Іншою причиною цього може бути те, що деяка кількість TiO_2 переходить у кремнеземну матрицю як каркас Si-TiO . Однак розмір кристалів MoO_3 зменшується зі збільшенням вмісту TiO_2 на носії.

Додавання TiO_2 до SiO_2 змінює слабкий характер взаємодії активної фази з носієм SiO_2 та долає низький ступінь дисперсності каталізаторів, нанесених на SiO_2 . Зміна вмісту молібдену в каталізаторах не змінює саму природу активних центрів, однак концентрація активних центрів буде різною і впливатиме на

активність. На думку авторів [14] хемосорбція не є специфічною для будь-якої з функціональних можливостей, але вона вимірює аніонні вакансії, які, як правило, пов'язані зі ступенем дисперсності MoS_2 на нанесених каталізаторах.

1.3 Особливості реакції метанування

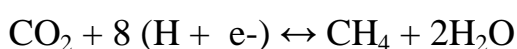
На сьогоднішній день основною причиною глобального потепління є масові викиди CO_2 . На жаль, ця проблема буде актуальною протягом наступних десятиліть, оскільки викопне паливо залишатиметься основним джерелом для виробництва електроенергії. Сучасні статистичні дослідження показують, що глобальне потепління призведе до небажаних наслідків для навколишнього середовища, таких як: постійне підвищення температури, рівня моря, а також стане причиною штормів та повеней. Очікується, що до 2040 року в навколишнє середовище буде викинуто 35,7 Гт CO_2 , що набагато більше за те, що може витримувати планета Земля [17]. Через це, пріоритетним напрямком досліджень науковців у всьому світі стало вивчення перетворення CO_2 в економічно корисні форми, зокрема метан. Цей метод став популярним, оскільки виконує подвійну мету: перетворення шкідливого для навколишнього середовища CO_2 у метан, який є відомим джерелом енергії, зменшуючи тим самим кількість парникових газів в атмосфері.

Ще однією з основних причин важливості процесу метанування CO_2 є необхідність переходу до відновлюваних джерел енергії з викопного палива. Запаси викопного палива на Землі обмежені в кількості, і, оскільки попит на паливо зростає, джерела лише вичерпуються. Основним недоліком відновлюваних джерел енергії, таких як енергія вітру, енергія припливів та відпливів, сонячна енергія є їх низька енергетична ефективність, а, отже, низька економічна життєздатність. Таким чином, існує велика потреба в чистих джерелах енергії, які не тільки ефективні, але й мають низький вуглецевий коефіцієнт. Ще однією перевагою метану є те, що він має нижчу вартість, ніж H_2 , і вищу щільність, що дозволяє легко здійснювати його масштабні

перевезення. Основна складність процесу гідрогенування CO₂ до метану полягає у механізмі 8-електронного переносу, який порівняно важко виконати на CO₂ по відношенню до аналогічної реакції CO+H₂.

1.3.1 Порівняння різних механізмів метанування

Звичайна реакція каталітичного метанування, також відома як реакція Сабатьє, є оборотною екзотермічною реакцією між двома стабільними молекулами: CO₂ та H₂, утворюючи одну молекулу метану та дві води.



Для перебігу реакції обов'язковою є присутність каталізатора. Ефективність перебігу реакції метанування залежить від таких факторів як природа каталізатора, температура реакції, співвідношення CO₂/H₂. Перебіг цієї реакції можливий за двома основними механізмами, а саме: з утворенням проміжного продукту CO та без нього. На першому етапі CO утворюється шляхом зворотної реакції конверсії водяної пари, з подальшою його реакцією з H та утворенням метану (метанування CO). На другому — CO₂ перетворюється в метан. Механізм контролюється такими факторами, як: температура, тиск, природа каталізатора та носія, розмір часток тощо.

Існують механізми реакції, що утворюють різні проміжні реакції з декількома контролюючими факторами:

Форміати як проміжні продукти

Одним із широко використовуваних є механізм метанування CO₂ шляхом утворення проміжних сполук через кисневі вакансії:





Моно- та бідентатні проміжні продукти

За даними приведеними у роботі [18] механізм гідрогенування діоксиду карбону з утворенням метану на каталізаторі Ni/Al₂O₃ включає утворення проміжних моно- та бідентатних сполук (1.13, 1.14).

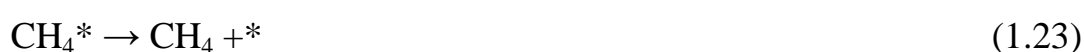
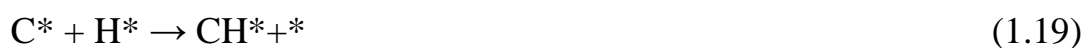


Де A=Al₂O₃ та D=Ni

У цьому механізмі лімітуючою стадією є гідрогенування бідентатного формиату. При цьому внаслідок високої основності поверхні каталізатора CO₂ на ній не адсорбується. До того ж такий каталізатор і виявився неефективним при високих температурах.

Карбени та водень як проміжні продукти

Перехідні метали також можуть бути використані як каталізатори, хоча не до ліком є утворення CO, який виступає основним інгібітором високої селективності метану. Утворюються різні типи поверхневих проміжних продуктів разом із карбеном та атомарним воднем. Лімітуючою стадією є гідрування вуглецю, особливо при високій температурі, тоді як при низьких T (525-575 K) лімітуючою стадією є дисоціація CO. Механізм метанування на каталізаторах з перехідних металів можна навести наступним чином [19]:



Метою дослідження всіх цих механізмів є забезпечення найкращого альтернативного методу, за допомогою якого метанування здійснюватиметься у галузях промисловості. Механізми, що передбачають утворення проміжних карбенових або форміатних продуктів допомагають зменшити енергію активації процесу метанування на поверхні таких каталізаторів як Ce, Ni, Rh тощо [20]. Постає проблема розробки каталізатора, здатного здійснювати метанування при відносно низьких температурах, тоді як ще однією проблемою є підбір відповідного носія, а також належного промотору. Особливий інтерес слід приділити комбінаціям Ni-Ce-Zr, Ni-Pd, Ni-Pt щоб потенційно зробити процес метанування більш економічним та ефективним. Мезопористість є дуже важливою для каталізаторів, які використовуються в процесі метанування, оскільки запобігає спіканню металів, підвищуючи селективність процесу.

Найбільш вивченими та використовуваними перехідними металами для процесу метанування є Ni та Ru. Зокрема, Ru має високу стабільність та селективність до метану, проявляє високу активність у процесу метанування,

але він досить дорогий порівняно з Ni. У свою чергу нікель є нестабільним, але цю проблему можна усунути за допомогою промоторів (Pd, Pt та Rh), які запобігають спіканню металу внаслідок взаємодії з CO₂. Після додавання таких промоторів до Ni, метал демонструє вищу селективність у метануванні CO₂ []. Це пов'язано з вищою адсорбцією та активацією H₂, спровокованою металами-промоторами, порівняно з індивідуальними Ni чи Pd. Таким чином, додавання промоторів відіграє значну роль у роботі каталізатора.

У більшості випадків температура, при якій розробляється каталізатор, відіграє ключову роль у його роботі. Збільшення тиску збільшує кількість активних центрів, що також збільшує каталітичну активність. Вологість також відіграє важливу роль у визначенні перетворення, якого можна досягти в реакції метанування. Високий рівень вологості гальмує реакцію конверсії водяної пари, блокуючи каталітичну поверхню, зменшуючи тим самим здатність каталізатора підтримувати метанування. Щодо ролі співвідношення CO₂/H₂: використання надлишку водню збільшує ступінь конверсії CO₂ [21].

Є також дослідження [22] з використанням наночастинок золота в якості каталізатора. Хоча вони демонструють високу селективність, через низьку ступінь конверсії та високу вартість вони комерційно нежиттєздатні.

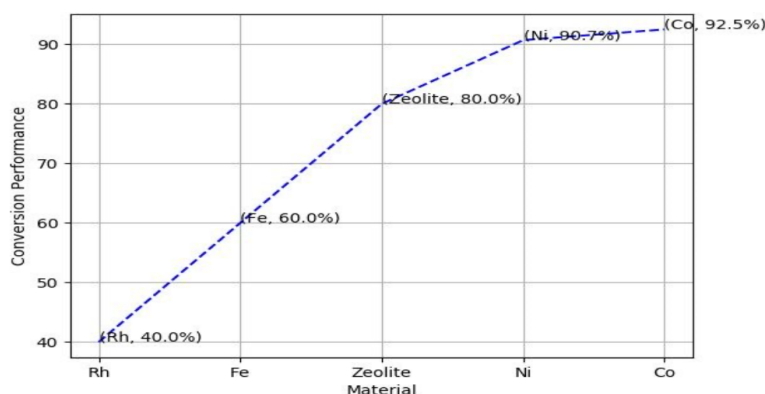


Рис. 1.4 Залежність ступеню перетворення CO₂ від типу використаного каталізатора.

Із рисунка 1.4 видно, що найвища конверсія спостерігається для кобальту внаслідок його високої схильності до відновлення у порівнянні з іншими матеріалами. Внаслідок своєї структурної нестабільності нікель теж має високу схильність до відновлення у разі відсутності промоторів і на діаграмі знаходиться близько біля кобальту. Для ефективної роботи у процесі метанування нікелевий катализатор потребує присутності промотора. Найвища конверсія CO_2 досягається у випадку коли нікель (5,1 мас.%) відновлюється різко, при цьому його питома поверхня залишається стабільною. Низька ефективність Fe може бути обумовлена осадженням вуглецю на поверхні катализатора. Цеоліти демонструють вищу конверсію завдяки більшій площі поверхні, а також високопористій структурі, але лише у присутності відповідних промоторів, таких як Ni. Рутеній має найнижчу конверсію серед усіх матеріалів з дуже низькою селективністю щодо CO_2 . Тому, Ni є найкращим катализатором для процесу метанування CO_2 з кращою продуктивністю, яку можна досягти, додавши відповідні промотори.

1.4 Каталітичні системи на основі Fe, Co, Ni

Потреба у пошуку більш чистого та безпечного палива для людства стала очевидною протягом декількох останніх десятиліть, головним чином, в результаті більш глибокого розуміння того, як CO_2 впливає на клімат Землі та наскільки забруднення повітря твердими частинками від спалювання викопного палива впливає на здоров'я людини. Уже активно застосовуються різні стратегії відновлюваної енергетики, такі як біопаливо, вітер, гідроелектростанції та сонячна енергія [23]. Кожна має свої переваги і повинна бути частиною енергетичного майбутнього, але сонячна енергія є найбільш успішним рішенням на довгострокову перспективу. Дослідники стверджують, що за одну годину на землю потрапляє більше енергії, ніж людство використовує протягом цілого року [24]. Практичним рішенням для накопичення сонячної енергії є розщеплення води, утворюючи водень як сонячне паливо. Штучний фотосинтез

- процес, коли світло поглинається молекулярною сполукою, ініціюючи серію переносів електронів із залученням каталізаторів, які окремо окислюють воду до O_2 і зменшують виділені протони до H_2 . Цей процес має суттєву перевагу перед фотоелементами, оскільки енергія сонця зберігається в хімічних зв'язках H_2 і як хімічне паливо може переробляти її та зберігати. Аргумент на користь штучного фотосинтезу був вперше висловлений понад 40 років тому, і з того часу досягнуто значного прогресу [25].

Поновлювані джерела енергії, такі як біомаса, можуть бути включені в сучасні технології, наприклад синтез Фішера-Тропша (ФТ). Цей процес передбачає комерційне гідрування CO до синтетичного палива, що складається з бензину та дизельного палива із якістю порівняною до отриманих з нафтових сировинних ресурсів. Оскільки вихідна рослинна біомаса, як правило, має низький вміст сірки, вона є вигідною для застосування у синтезі ФТ. Деякі дослідження показали [26], що біодизель майже не містить сірки, що представляє великий потенціал як паливна добавка при формуванні палива з наднизьким вмістом сірки шляхом змішування. Залежно від природи каталізатора та умов реакції ФТ, CO може бути полімеризованим з отриманням вуглеводнів різної довжини ланцюга з використанням нанесених на каталізатор матеріалів на основі Co - або Fe . На жаль, швидке накопичення утворених великих полімерних молекул має тенденцію закупорювати пори каталізатора, що призводить до його дезактивації [27].

Сучасні досліджень демонструють, що каталізатори синтезу Фішера-Тропша, мають бути нанорозмірними та непористими, це дасть можливість подолати обмеження, пов'язані з усіма етапами масообміну, оскільки реакція відбувається поза частинками каталізатора [28]. Використання вуглецевих носіїв може зробити каталізатор стійким до дезактивації, спричиненої спіканням. Крім того, оскільки в каталітично активних металевих фазах відсутні пори, його дезактивація внаслідок осадження вуглецю є також малоімовірною. Такі каталізатори найкраще синтезувати за допомогою

технології індукційного суспензійного плазмового розпилення (SPS) через здатність одночасно атомізувати, випаровувати та виробляти численні каталітичні фази, активні для синтезу Фішера-Тропша. У таких каталізаторах нанорозмірний вуглецевий носій утворюється в плазмі одночасно з металевими частинками Co, що необхідно для ФТ синтезу в каталізаторах на основі кобальту або твердих сплавів (таких як Fe_3C , Fe_5C_2) в каталізаторах на основі заліза.

Оскільки адсорбція CO на Fe сильніша, ніж на Co, це створює високі бар'єри активації для десорбції продукту. Це пояснює вищу тенденцію Fe до утворення карбідів та оксидів у порівнянні з Co, який не утворює об'ємних карбідів. У недалекому минулому особлива увага приділялася сплавам Co-Fe на різноманітних носіях, і хоча у каталізаторів на основі Fe для промоторів, пов'язаних із селективністю, є широкий вибір варіантів, то різноманітність каталізаторів на основі Co обмежена, через несприятливий вплив, який він чинить на каталітичну активність.

Додавання Ni до плазмового синтезованого біметалічного каталізатора Co-Fe/C призводить до отримання нижчих молекулярних вуглеводнів у синтезу ФТ [29]. Присутність Ni в біметалевих каталізаторах Co-Fe/C може збільшити утворення коротших вуглеводневих ланцюгів. Це означає, що Ni покращує механізми, що призводять до раннього припинення росту ланцюга, швидкої десорбції вуглеводнів та низької швидкості молекулярної ресорбції. Ni каталізує широкий спектр реакцій завдяки здатності активувати молекулу H_2 шляхом дисоціативної хемосорбції. Оскільки Ni каталізує розщеплення H_2 , більш висока концентрація водню на поверхні каталізатора прискорює реакції термінації, що призводить до більш високих конверсій CO, а також до незаперечно вищої селективності CH_4 . Тому присутність Ni у досліджуваних матеріалах може сприяти реакції Фішера-Тропша при набагато нижчих температурах.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ТА ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Синтез металоксидних нанокompозитів

У якості матриці для отримання оксидних нанокompозитів використовували змішані пірогенні оксиди $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (алюмокремнезем марки *SA-96*) та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (алюмотитанокремнезем марки *AST-1*). Для модифікування вихідних носіїв активними елементами використовувалися кристалогідрати відповідних солей металів:

- Нітрат нікелю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ – кристали, світло-зеленого кольору, розчинні у воді та в органічних розчинниках.
- Нітрат кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ – кристали, червонувато-рудого забарвлення, розчинні у воді.
- Форміат заліза $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ – кристали жовтого кольору, розчинні у воді.

Спершу готують розчини солей відповідних металів. Для цього наважки солей спільно розчиняють в 10 мл дистильованої води за кімнатної температури. Потім у керамічний кульовий млин (об'єм барабану $0,8 \text{ дм}^3$, розмір куль 2-3 см, число обертів- 60 хв^{-1}) поміщають 20 г носія і додають одержаний розчин солей, після чого отриману суміш гомогенізують протягом 1,5 год. Отриману однорідну суміш залишають сушитися на повітрі на 24 години, після чого висушений порошок прожарюють в муфельній печі при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год. В результаті на поверхні кожного із носіїв закріплюються оксиди металів $\text{NiO-Fe}_x\text{O}_y$ та $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Fe}_x\text{O}_y$. Вихідні дані синтезу наведені у Таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Перелік та склад синтезованих нанокompatитів.

	Маса вихідної солі металу, г			Розраховане співвідношення ммоль/г SiO ₂			Маса Me, г/г SiO ₂		
	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe
NiFe/AST1	10,1		1,6	1,74		0,47	0,10		0,026
CoFe/AST1		10,1	1,6		1,74	0,47		0,102	0,026
NiFe/SA96	10,1		1,6	1,74		0,47	0,10		0,026
CoFe/SA96		10,1	1,6		1,74	0,47		0,102	0,026

2.2 Рентгенофазовий аналіз

Дифракція рентгенівських променів чи рентгенофазовий аналіз - це неруйнівний метод, що широко використовується для характеристики мікрокристалічних матеріалів. Він традиційно застосовується для ідентифікації фаз, кількісного аналізу та визначення недоліків структури. Дослідження зазвичай проводять за кімнатної температури, однак у деяких випадках може використовуватися *in situ* для інтерпретації механізмів хімічної реакції та поведінки матеріалів. За допомогою методу дифракції рентгенівського випромінювання можуть бути охарактеризовані різні види мікрокристалічних матеріалів: неорганічні, органічні та фармацевтичні сполуки, мінерали, каталізатори, метали та кераміка.

Дифрактограми реєстрували при кімнатній температурі за допомогою дифрактометра ДРОН-3 М (Буревісник, Санкт-Петербург, Росія) з випромінюванням CuK α ($\lambda = 0,15418$ нм) та нікелевим фільтром у діапазоні кутів 2θ від 10° до 90° . Середній розмір нанокристалітів ($D_{сг}$) оцінювали за рівнянням Шеррера [30].

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta_{HKL}, \quad (2.1)$$

де D - середній розмір кристалів; K - безрозмірний коефіцієнт форми частинок (постійна Шеррера); λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β - ширина рефлексу на напіввисоті (в радіанах, і в одиницях 2θ); θ - кут дифракції (бреггівськими кут). Кристалічну структуру зразків аналізували за допомогою бази даних JCPDS [30].

2.3 Низькотемпературна адсорбція азоту

Для аналізу текстурних характеристик досліджених нанокompatитів було записано низькотемпературні (77,4 К) ізотерми адсорбції-десорбції азоту за допомогою автоматичного газоаналізатора ASAP 2405N (Micromeritics Instrument Corp.) після дегазации зразків при 110° С протягом 2 год у вакуумній камері. Площу питомої поверхні (S_{BET}) нанокompatитів розраховували за стандартним методом BET:

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \cdot \frac{p}{p_s} \quad (2.2)$$

Розподіл пор за розміром розраховували методом самоузгодженої регуляризації, застосованої до інтегральних рівнянь адсорбції на основі комбінованої моделі із щілиноподібними та циліндричними порами та порожнинами між сферичними непористими частинками упакованими у випадкові агрегати.

Загальний об'єм пор (V_p) оцінювали шляхом перетворення об'єму адсорбованого азоту при $p/p_0 = 0,98-0,99$ (де p і p_0 - рівноважний тиск і тиск насиченої пари азоту при 77,4 К, відповідно) до об'єму рідкого азоту на грам адсорбенту.

Дані десорбції азоту використовувались для обчислення розподілу пор за розмірами (РПР, диференціали $f_V \sim dV_p/dR$ та $f_S \sim dS/dR$) шляхом процедури

самоузгодженої регуляризації (SCR) за умови невід'ємності ($f_V \geq 0$ при будь-яких радіусах пор R) при фіксованому параметрі регуляризації $\alpha = 0,01$.

2.4 Скануюча електронна мікроскопія

Морфологію поверхні нанокompозитів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії. Скануючий електронний мікроскоп сканує сфокусований електронний промінь над поверхнею для створення зображення. Електрони в пучку взаємодіють із зразком, виробляючи різні сигнали, які можна використовувати для отримання інформації про рельєф поверхні та склад.

Морфологію нанокompозитів аналізували із застосуванням апарату Quanta™3D FEG (FEI Company, Hillsboro, OR, USA). Зображення SEM були зроблені за допомогою детектора Еверхарта – Торнлі (ETD), що працює при напрузі 30 кВ.

РОЗДІЛ 3. ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У даній роботі створювались біметалічні оксидні наноккомпозити як прекурсори у синтезі каталізаторів реакції метанування CO_2 .

У якості матриці для отримання оксидних наноккомпозитів використовували змішані пірогенні оксиди $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (алюмокремнезем марки **SA-96**) та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ (алюмотитанокремнезем марки **AST-1**). На поверхню кожного із носіїв закріплювались оксиди металів $\text{NiO-Fe}_x\text{O}_y$ та $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Fe}_x\text{O}_y$.

Властивості синтезованих наноккомпозитів досліджувались методами адсорбції азоту, рентгенофазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії з ЕДС аналізом.

3.1. Структурні характеристики поверхні наноккомпозитів

Для аналізу текстурних характеристик досліджених наноккомпозитів було записано низькотемпературні (77,4 К) ізотерми адсорбції-десорбції азоту.

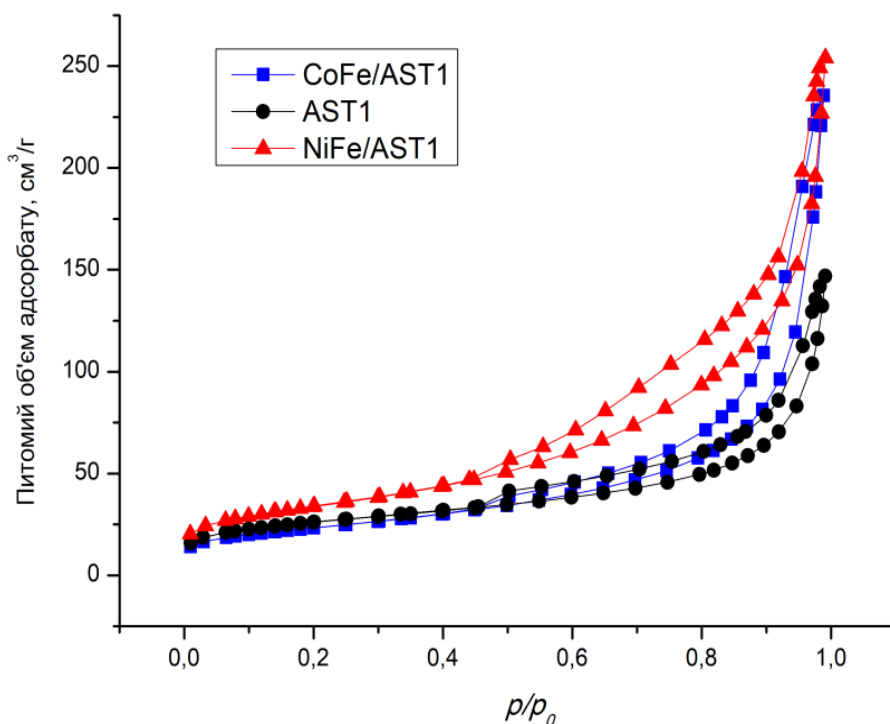


Рис. 3.1. Адсорбція азоту на наноккомпозитах на основі носія AST1

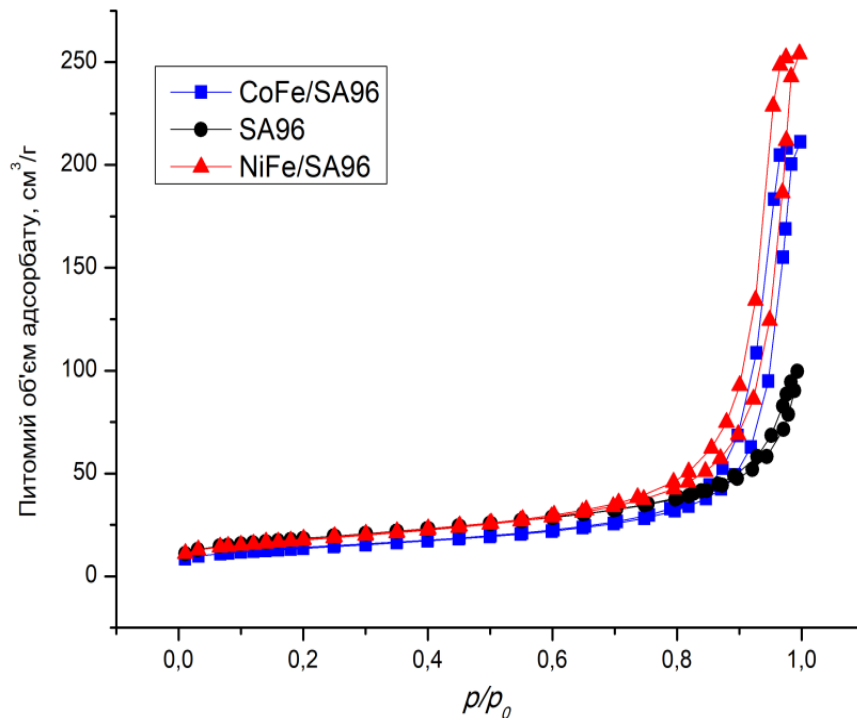


Рис. 3.2. Адсорбція азоту на нанокompозитах на основі носія SA96

Одержані ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту мають сигмовидну форму із вузькою петлею гістерезису, характерною для мезопористих матеріалів. Видно, що максимальна кількість адсорбованого азоту вища для металоксидних нанокompозитів порівняно з вихідними носіями. Розрахована за стандартним методом BET площа питомої поверхні, загальний об'єм пор та середній радіус пор досліджуваних нанокompозитів наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1. Текстульні характеристики нанокompозитів

Зразок	S_{BET} , м ² /г	S_{micro} , м ² /г	S_{meso} , м ² /г	S_{macro} , м ² /г	V_{micro} , см ³ /г	V_{meso} , см ³ /г	V_{macro} , см ³ /г	V_p , см ³ /г	$R_{p,v}$ нм
SA96	65.4	21.0	41.8	2.6	0.009	0.095	0.050	0.154	21.7
NiFe/SA96	61.8	15.5	46.0	0.4	0.009	0.375	0.009	0.393	13.4
CoFe/SA96	48.3	14.8	31.0	2.5	0.008	0.282	0.038	0.327	17.2
AST1	91.4	25.6	61.5	4.3	0.010	0.136	0.081	0.227	22.5
NiFe/AST1	118.9	23.6	90.8	4.5	0.012	0.290	0.091	0.393	16.7
CoFe/AST1	82.2	13.7	63.3	5.2	0.006	0.266	0.092	0.364	19.5

Графіки розподілу пор за розмірами (РПР) демонструють збільшення об'єму мезопор для нанесених нанокompatитних матеріалів порівняно з вихідними носіями. Водночас нанесена металоксидна фаза не впливає на мікро та макропористість композитів.

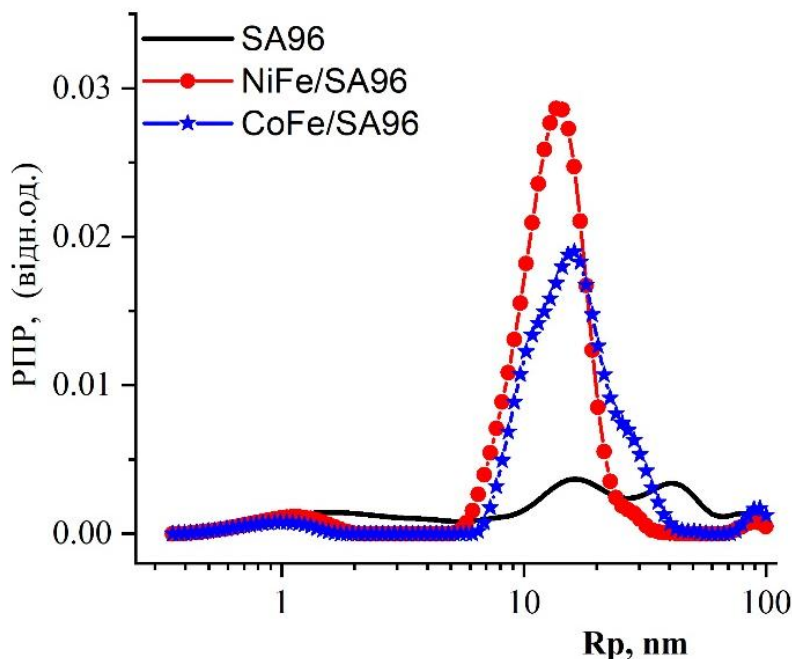


Рис. 3.3. Розподіл пор за розмірами для нанокompatитів на основі носія SA96

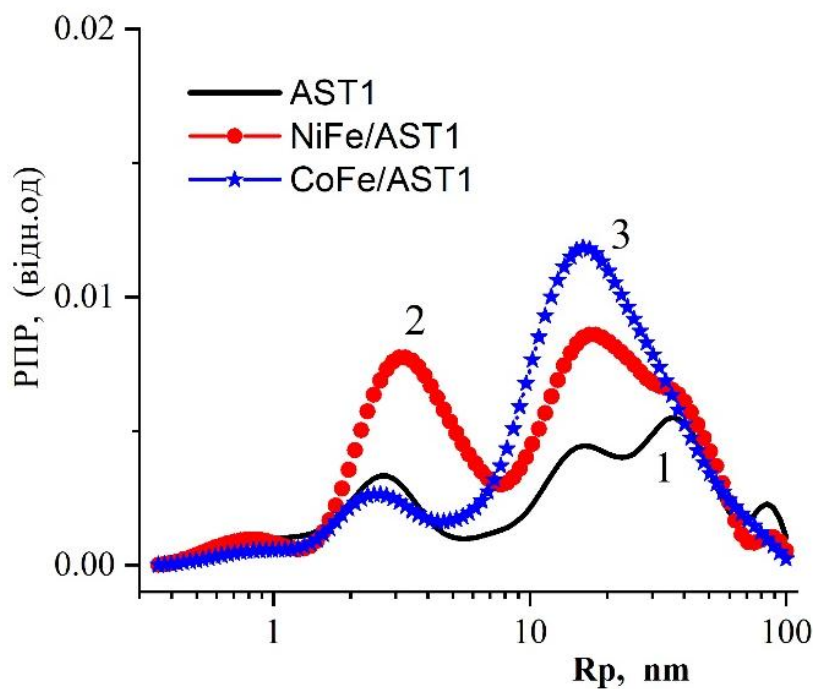


Рис. 3.4. Розподіл пор за розмірами для нанокompatитів на основі носія AST1

Для зразка Ni-Fe-O/AST1 розмірний діапазон мезопор значно ширший ніж для Co-Fe-O/AST1.

3.2. Морфологія поверхні нанокompозитів

Стан поверхні носіїв та композитів, нанесених на носії, на платинованому $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ досліджувався методом СЕМ з використанням ЕДС.

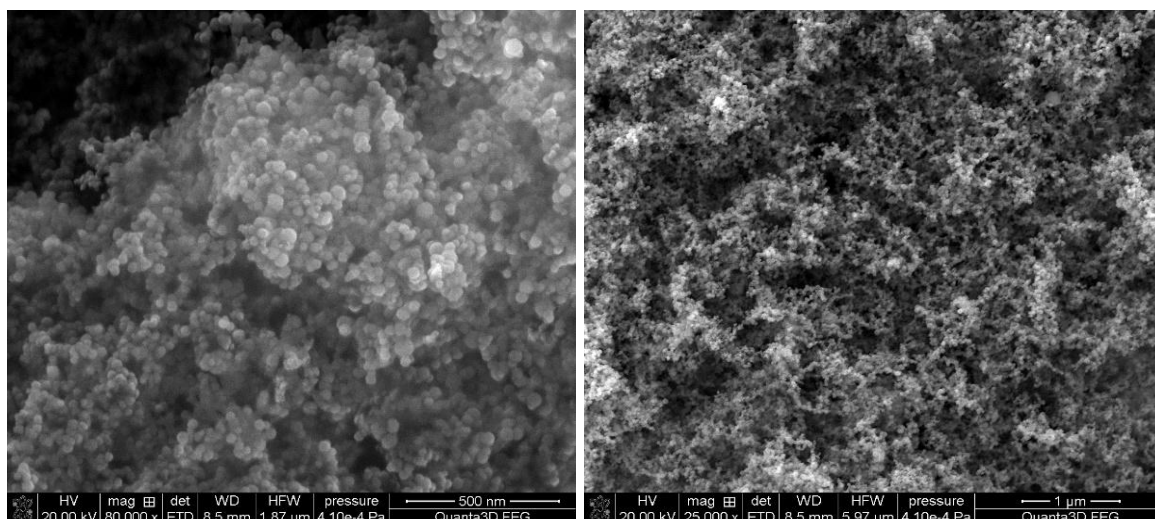


Рис.3.5. Мікрофотографії вихідного носія алюмокремнезему марки SA-96

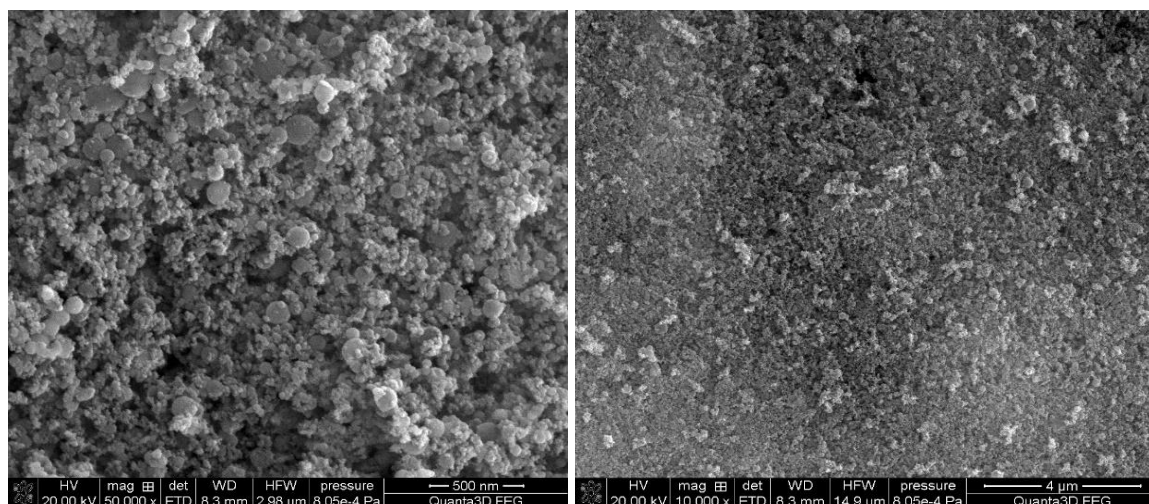


Рис.3.6. Мікрофотографії вихідного носія алюмотитанокремнезему марки AST-1

На мікрофотографіях вихідних носіїв видно, що алюмокремнезем має більш рихлу структуру на відміну від алюмотитанокремнезему. Первинні частинки SA96 мають однакову круглу форму, а їх розмір становить 25-50 нм. Для AST1 характерні як дрібні часточки аналогічного з SA96 розміром так і значно більші 120-160 нм.

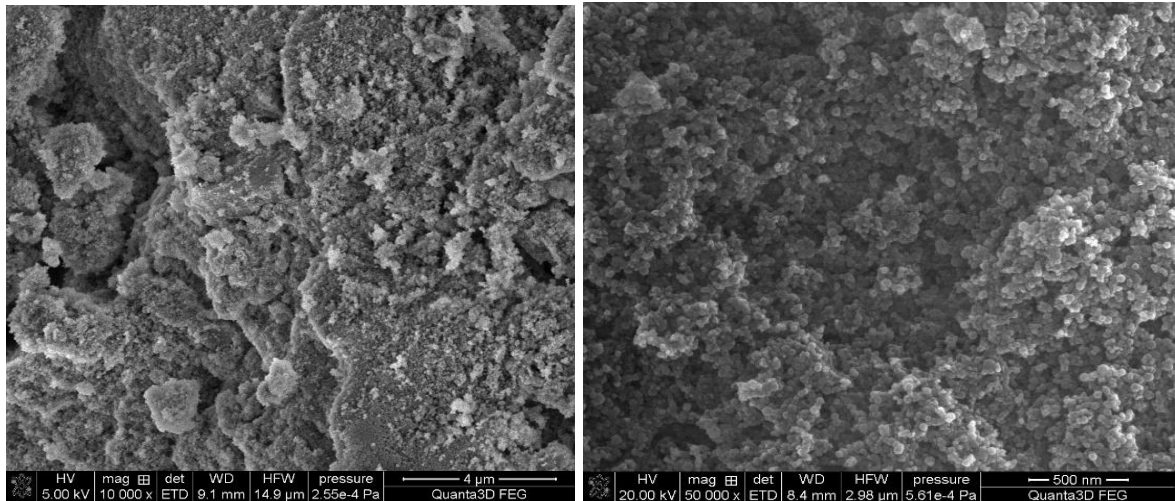


Рис.3.7. Мікрофотографії композиту NiFe нанесеного на носій SA96

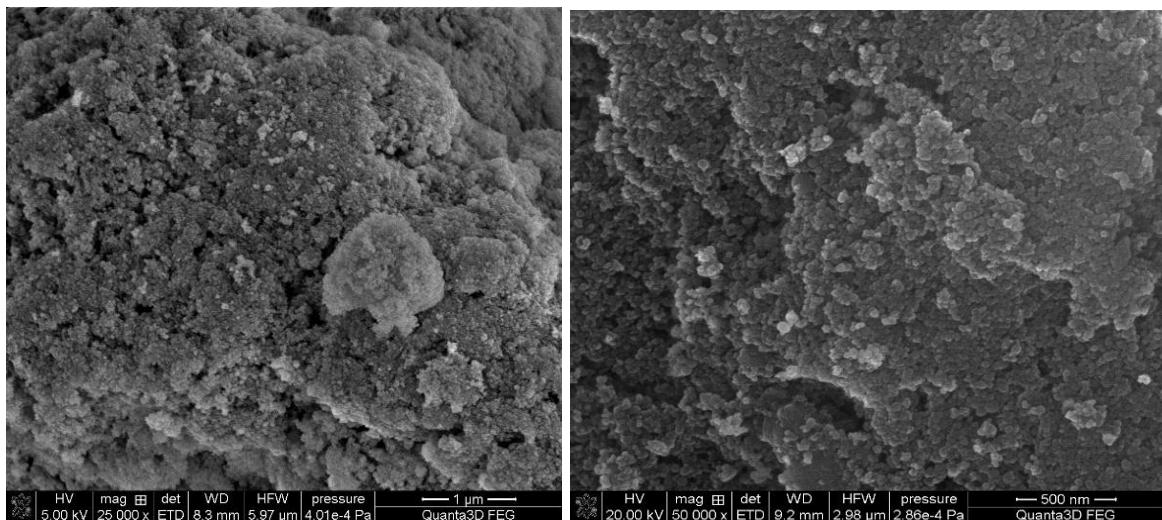


Рис.3.8. Мікрофотографії композиту CoFe нанесеного на носій SA96

SEM зображення NiFe/SA96 та CoFe/SA96 нанокompозитів демонструють більш щільну структуру поверхні порівняно з вихідним алюмокремнеземом. Розмір первинних частинок становить 30-60 нм для обох нанокompозитів NiFe/SA96 та CoFe/SA96.

Таблиця 3.2. Дані ЕДС аналізу поверхні NiFe/SA96 композиту та розраховані співвідношення між компонентами нанокompозиту

	Вміст елементів, мас. %					Співвідношення, %	
	Ni	Fe	Si	Al	O	Ni/Fe	NiFe/SA96
1	13.8	2.5	0.6	34.3	48.9	84.5/15.5	16.3/83.7
2	16.7	3.3	0.7	33.1	46.3	83.5/16.5	20.0/80.0
3	16.0	3.9	0.7	34.8	44.6	80.5/19.5	19.9/80.1
4	14.1	4.1	0.6	37.5	43.8	77.4/22.6	18.2/81.8
5	20.2	6.7	0.8	35.3	37.0	75.1/24.9	20.9/73.1
6	13.7	4.7	0.8	34.3	46.5	74.5/25.5	18.4/81.6
7	6.6	3.0	0.7	38.1	51.7	68.9/31.1	9.6/90.4
8	6.5	2.3	0.8	35.8	54.6	73.8/26.2	8.8/91.2

Розраховане із даних елементного аналізу середнє значення співвідношення між металами в активній фазі для композиту NiFe/SA96 становить 77мас% Ni-23 мас%Fe, що максимально близько відповідає заданому при синтезі. Для композиту CoFe/SA96 ці співвідношення становлять 80 мас%Co-20мас%Fe та 17 мас% CoFe до 83 мас% носія.

Таблиця 3.3. Дані ЕДС аналізу поверхні CoFe/SA96 композиту та розраховані співвідношення між компонентами нанокompозиту

	Вміст елементів, мас. %					Співвідношення, %	
	Co	Fe	Si	Al	O	Co/Fe	CoFe/SA96
1	7.1	2.9	1.9	37.4	50.7	71.2/28.8	10.0/90.0
2	23.8	2.9	1.1	29.4	42.8	89.1/10.9	26.7/73.3
3	20.3	4.0	1.3	30.7	43.7	83.4/16.6	24.3/75.7
4	16.6	2.8	1.4	32.7	47.1	85.6/14.4	19.4/80.6
5	6.9	2.9	1.8	37.6	50.8	70.8/29.2	9.8/90.2
6	12.6	3.0	1.3	33.2	50.0	80.5/19.5	15.5/84.5
7	15.7	4.7	1.7	34.5	43.4	76.9/23.1	20.4/79.6
8	13.1	2.9	1.8	33.9	48.4	82.0/18.0	16.0/84.0

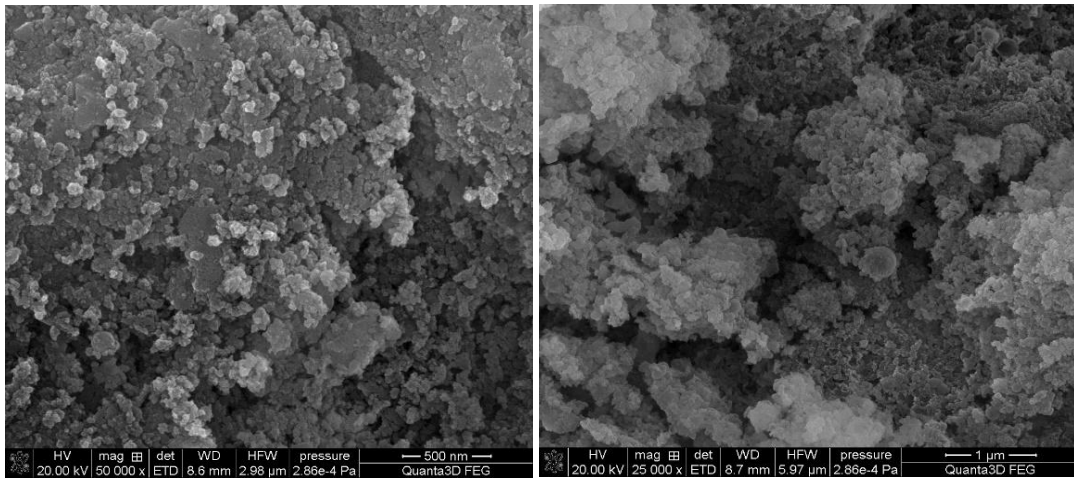


Рис. 3.9 .Мікрофотографії композиту NiFe нанесеного на носій AST1

Таблиця 3.4. Дані ЕДС аналізу поверхні NiFe/AST1 композиту та розраховані співвідношення між компонентами нанокompозиту

	Вміст елементів, мас.%						Співвідношення, %	
	Ni	Fe	Ti	Si	Al	O	Ni/Fe	NiFe/AST1
1	32.0	9.9	1.0	7.8	20.9	28.4	76.4/23.6	41.9/58.1
2	4.8	2.6	0.8	11.5	25.6	54.9	65.1/34.6	7.4/92.6
3	22.3	6.0	0.9	9.9	25.5	35.6	78.8/21.2	28.2/71.8
4	5.6	3.2	0.6	11.1	27.7	51.7	63.5/36.5	8.9/91.1
5	13.8	4.7	0.7	10.8	26.5	43.5	74.6/25.4	18.5/81.5
6	7.2	3.8	0.6	12.6	27.7	48.2	65.7/34.3	10.9/89.1
7	12.6	4.3	0.6	11.3	26.1	45.1	74.4/25.6	16.9/83.1
8	7.5	2.3	0.4	10.6	24.6	54.6	76.6/23.4	9.8/90.2

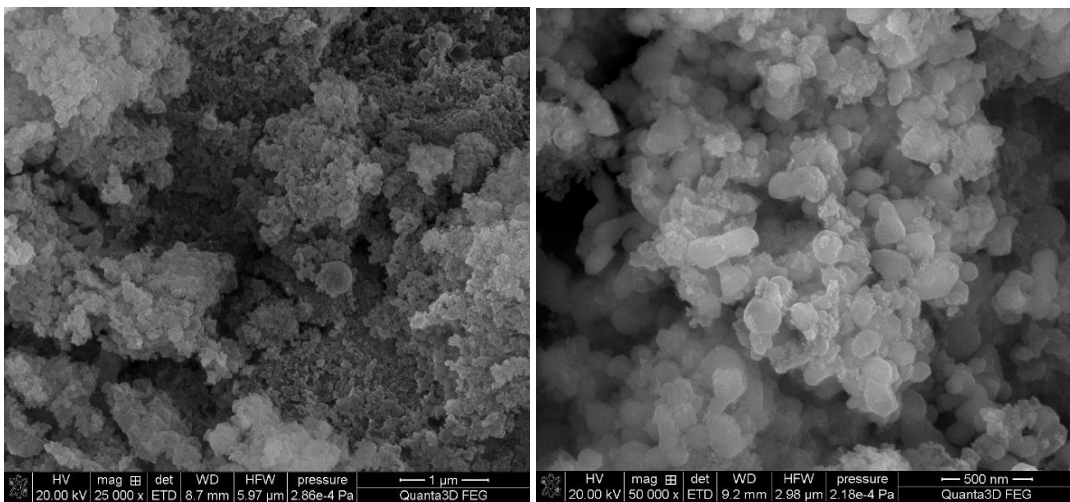


Рис. 3.10 .Мікрофотографії композиту CoFe нанесеного на носій AST1

Таблиця 3.5. Дані ЕДС аналізу поверхні CoFe/AST1 композиту та розраховані співвідношення між компонентами нанокompозиту

	Вміст елементів, мас. %						Співвідношення, %	
	Co	Fe	Ti	Si	Al	O	Co/Fe	CoFe/AST1
1	16.4	3.1	0.4	6	24.6	49.4	84.1/15.9	19.5/80.5
2	12.4	4.2	1.1	9.1	28.8	44.4	74.7/25.3	16.6/83.4
3	7.6	3.2	0.4	7.9	29.1	51.8	70.4/29.6	10.8/89.2
4	12.4	2.6	0.5	7.3	25.6	51.5	82.4/17.6	15.1/84.9
5	15.8	2.8	0.5	7.0	26.9	46.9	85.0/15.0	18.6/81.4
6	20.1	3.5	0.5	7.0	26.7	42.3	85.3/14.7	23.5/76.5
7	12.3	4.1	0.5	8.6	29.1	45.4	75.1/24.9	16.3/83.7
8	17.9	3.4	0.6	6.7	28.1	43.5	84.1/15.9	18.2/78.8

Для металоксидних нанокompозитів на основі алюмотитанокремнезему характерна щільна упаковка частинок поверхневого шару з видимою неоднорідністю.

Середнє значення розрахованих співвідношень між металами у активній фазі становить 72 мас% Ni-28 мас%Fe та 80 мас%Co-20 мас%Fe і практично відповідає заданим при синтезі значенням.

Розподіл нанесеної залізонікелевої маси по поверхні обидвох носіїв є нерівномірним, про що свідчать розраховані дані співвідношення NiFe/носій (Таблиця 3.2) та (Таблиця 3.4) і знаходиться у межах 9-20 мас% для NiFe/SA96 та 9-40 мас% для NiFe/AST1. Розподіл залізокобальтової маси по поверхні носіїв є задовільно рівномірним і в середньому становить 17 мас% CoFe до 83 мас% носія.

3.3. Фазовий склад нанокompозитів.

Дифрактограми реєстрували при кімнатній температурі з випромінюванням CuK_α ($\lambda = 0,15418$ нм) та нікелевим фільтром у діапазоні

кутів 2θ від 10° до 90° . Середній розмір нанокристалітів (D_{cr}) оцінювали за рівнянням Шеррера.

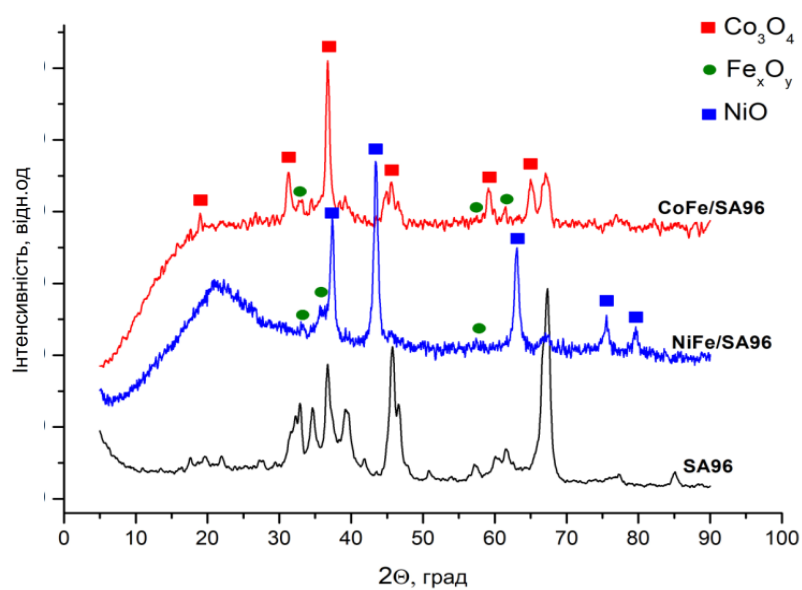


Рис. 3.11. Дифрактограма металоксидних наноконкомпозитів на основі носія SA-96

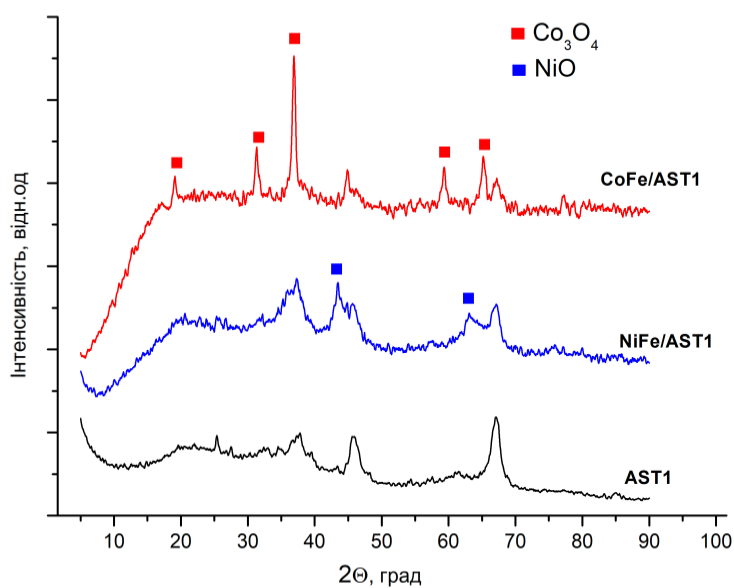


Рис. 3.12. Дифрактограми металоксидних наноконкомпозитів на основі носія
AST1

Методом РФА показано, що в результаті синтезу на поверхні алюмокремнезему утворюються відповідні пари оксидів $\text{NiO-Fe}_x\text{O}_y$ та $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Fe}_x\text{O}_y$. На поверхні алюмотитанокремнезему ідентифіковані оксиди NiO та Co_3O_4 для відповідних нанокompatитів. Внаслідок складного рельєфу дифрактограми вихідного носія AST1 відокремити рефлекси оксиду заліза не вдалося.

Таблиця 6.3. Розміри кристалітів розраховані за рівнянням Шеррера розміри кристалітів

Зразок	Фаза	2θ, град	D, нм
NiFe/SA96	NiO	43.31	18
CoFe/SA96	Co_3O_4	36.97	30
NiFe/AST1	NiO	43.31	7
CoFe/AST1	Co_3O_4	36.97	34

ВИСНОВКИ

- Синтезовані нанокompозитні матеріали на основі дво- та трикомпонентних оксидних носіїв, на поверхні яких закріплені бінарні Co-Fe та Ni-Fe оксиди. Досліджено текстурні та морфологічні характеристики поверхні синтезованих нанокompозитів.
- Методом низькотемпературної адсорбції азоту продемонстровано, що нанесення активних мас по-різному впливає на величину питомої поверхні вихідних носіїв. Для AST-1 нанесення Co-Fe оксидної активної маси знижує величину питомої поверхні, а Ni-Fe оксидна маса сприяє збільшенню питомої поверхні на 30% в порівнянні з вихідним носієм. Для носія SA-96 при нанесенні активних мас спостерігається або зменшення питомої поверхні (Co-Fe-O активна маса), або величина питомої поверхні залишається незмінною (Ni-Fe-O активна маса).
- Дослідження текстурних характеристик показало, що нанесення біметалічних оксидів на поверхні алюмокремнезему та алюмотитанокремнезему призводить до зменшення середнього радіусу пор та збільшення загального об'єму пор у порівнянні з вихідними носіями.
- Дослідження морфології методом СЕМ демонструють більш щільну структуру поверхні нанокompозитів порівняно з вихідними носіями. Розраховані з даних елементного аналізу співвідношення між металами для кожного композиту максимально близько відповідають заданому при синтезі. Розподіл по поверхні носіїв CoFe-активної маси більш рівномірний ніж для NiFe.
- Методом рентгенофазового аналізу показано, що перехідні метали у складі нанокompозитів знаходяться у вигляді кристалічних фаз Co_3O_4 , NiO, Fe_xO_y з розмірами кристалітів ~ 18 нм для Ni-Fe-O/SA-96; ~ 30 нм для Co-Fe-O/SA-96; ~ 34 нм для Co-Fe-O/AST-1 і ~ 7 нм для Ni-Fe-O/AST-1.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187–3204. doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017
2. Наноструктуровані каталізатори Н.Ю. Хімач, Є.В. Полункін
3. Murray, C. B., Kagan, C. R. & Bawendi, M. G. 2000 Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 545–610. (doi:10.1146/annurev.matsci.30.1.545)
4. Sperling, R. A., & Parak, W. J. (2010). Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1915), 1333–1383. doi:10.1098/rsta.2009.0273
5. Kairdolf, B. A., Mancini, M. C., Smith, A. M. & Nie, S. 2008a Minimizing nonspecific cellular binding of quantum dots with hydroxyl-derivatized surface coatings. *Anal. Chem.* 80, 3029–3034
6. Kanaras, A. G., Kamounah, F. S., Schaumburg, K., Kiely, C. J. & Brust, M. 2002 Thioalkylated tetraethylene glycol: a new ligand for water soluble monolayer protected gold clusters. *Chem. Commun.* 2002, 2294–2295..
7. Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187–3204. doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017
8. Costentin, C., & Savéant, J.-M. (2016). Catalysis at the nanoscale may change selectivity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(42), 11756–11758. doi:10.1073/pnas.1613406113
9. [Наноструктуровані каталізатори Н.Ю. Хімач, Є.В. Полункін].
10. Космамбетова Г.Р., Канцерова М.Р., Орлик С.Н., Катализ и нефтехимия, 2003, (11), 74–77.
11. Rhodes M.D., Bell A.T., *J.Catal.*, 2005, 233, 147.
12. Xingtao Gao, Israel E. Wachs* Department of Chemistry and Chemical Engineering, Zettlemoyer Center for Surface Studies, Lehigh University, 7 Asa Drive, Bethlehem, PA 18015, USA

13. S.K. Maity, M.S. Rana, S.K. Bej, J. Ancheyta, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao, *Catal. Lett.* 72 (2001) 115
14. Rana, M. S., Maity, S. K., Ancheyta, J., Dhar, G. M., & Prasada Rao, T. S. R. (2003). TiO₂-SiO₂ supported hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities. *Applied Catalysis A: General*, 253(1), 165–176. doi:10.1016/s0926-860x(03)00502-7
15. F.E. Massoth, *J. Catal.* 36 (1975) 166.
16. EU Patent 0181035 A2
17. G. Centi, S. Perathoner, *Sci. Technol*, 2011, **1**, 21–35
18. Developmental Trends in CO Methanation using Various Catalysts
I. Sreedhar, Y. Varun, S. A. Singh, A. Veuugopal, Benjaram M. Reddy
19. G. De Weatherbee and H. Bartholomew, *J. Catal.*, 1982, **77**, 460-472.
20. M.S. Rana, Studies on TiO₂ and ZrO₂ Based Mixed Oxide Supported Hydroprocessing Catalysts, Ph.D. Thesis, HNB Garhwal University, India, 2000
21. G. Baldauf-Sommerbauer, S. Lux, W. Aniser, B. Bitschnau, I. Letofsky-Papst and M. Siebenhofer *J. CO₂ Util.*, 2018, **23**, 1–9.
22. V.I. Bogdan, A.E. Koklin, S.A. Nikolaev, and L.M. Kustov, *Top Catal.*, 2016, 59, 1104- 1109.
23. Eckenhoff, W. T. (2018). Molecular catalysts of Co, Ni, Fe, and Mo for hydrogen generation in artificial photosynthetic systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 373, 295–316. doi:10.1016/j.ccr.2017.11.002
24. *Plastics Europe*, 2015 *Plastics Europe*, (2015).
25. J. Liu, Z.W. Jiang, H.O. Tang, T. Tang, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1711. \ C. Wu, P.T. Williams, *Appl. Catal. B: Environ.* 87 (2009) 152.
26. Tijmensen MJA, Faaij APC, Hamelinck CN, van Hardeveld MRM (2002) Exploration of the possibilities for production of Fischer- Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass Bioenergy* 23:129–152

27. Aluha, J., & Abatzoglou, N. (2017). Gold-promoted plasma-synthesized Ni-Co-Fe/C catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Gold Bulletin*, 50(2), 147–162. doi:10.1007/s13404-017-0205-0
28. Aluha J, Boahene P, Dalai A, Hu Y, Bere K, Braidy N, Abatzoglou N (2015) Synthesis and characterisation of nanometric Co/C and Fe/C catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: a comparative stud
29. Aluha J, Abatzoglou N (2017) Promotional effect of Mo and Ni in plasma-synthesized Co-Fe/C bimetallic nano-catalysts for Fischer- Tropsch synthesis. *J Ind Eng Chem* 50:199–212
30. R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1996
31. JCPDS Database, International center for diffraction data, PA, 2001.
32. Separation Sciences Research and Product Development Mallinckrodt, Inc. Mallinckrodt Baker Division
33. *Fluctuation Correlation Spectroscopy with a Laser-Scanning Microscope: Exploiting the Hidden Time Structure*
34. Tian, Y., Martinez, M. M., & Pappas, D. (2011). Fluorescence Correlation Spectroscopy: A Review of Biochemical and Microfluidic Applications. *Applied Spectroscopy*, 65(4), 115–124. doi:10.1366/10-06224
35. Michelle A. Digman,* Parijat Sengupta,* Paul W. Wiseman,y Claire M. Brown,z Alan R. Horwitz,z and Enrico Gratton*