

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра фізичної хімії

Кваліфікаційна робота магістра

на тему:

**Каталітичні властивості вуглецевого наноматеріалу на основі
відновленого оксиду графену в реакції дегідрування етану**

студентки II курсу магістратури
кафедри фізичної хімії

Лук'янчук Марини Віталіївни

Науковий керівник:

к.х.н. Бичко І.Б.

к.х.н. Малишева М.Л.

Допустити до захисту

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Фрицький І. О.

Київ-2020

Зміст

Перелік умовних скорочень:	3
Вступ.....	4
Розділ 1. Літературний огляд	6
1.1. Дегідрування алканів	6
1.2. Типи дегідрування алканів	7
1.3. Основні типи каталізаторів для реакцій дегідрування алканів.....	8
1.3.1. Каталізатори на основі платини.....	8
1.3.2. Каталізатори на основі оксиду хрому	9
1.3.3. Каталізатори на основі оксиду ванадію	11
1.4. Вуглецеві каталізатори	13
1.4.2. Каталізатори для прямого дегідрування	17
Розділ 2.Методи та матеріали	22
2.1 Синтез оксиду графену	22
2.2 Характеризація каталізатора	23
2.3 Визначення каталітичної активності	24
Розділ 3. Експериментальна частина	26
3.1 Характеристика N-TRGO та TRGO	26
3.1.1.Опис зразків методами TEM, SEM, SAED.....	26
3.1.2. Характеристика зразків методами BET, XRD, Раман спектроскопії, елементного аналізу.	28
3.1.3. Фур'є інфрачервона спектроскопія (FTIR) та XPS.	31
3.1.4. Каталітичні властивості.....	34
Розділ 4. Обговорення та результати	37
Висновки:	45
Список літератури	46

Перелік умовних скорочень:

ПД – пряме дегідрування

ОДГ- окиснювальне дегідрування

ВОГ- відновлений оксид графену

НД- нанодіамант

НТ- нанотрубка

АК- активований карбон (вугілля)

ІЧ- інфрачервона спектроскопія

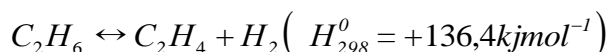
РФЕС (XPS)- рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

N-TRGO - N-допований термічно відновлений оксид графену

TRGO - термічно відновлений оксиду графену

Вступ

Низькомолекулярні олефіни є важливими проміжними речовинами багатьох хімічних процесів. Гомогенний паровий крекінг є основним процесом синтезу низькомолекулярних олефінів:



Для того, щоб зсунути рівновагу в бік утворення етилену та водню, реакцію потрібно проводити при дуже високих температурах (вище 1000 K)[1]

Сучасні каталізатори дегідрування на основі металів демонструють порівняно високу продуктивність [1]. Однак основна проблема використання цих каталізаторів пов'язана з процесом закоксовування, який неминуче виникає на поверхні металічних каталізаторів і викликає різку втрату активності [2]. Розробка надійного каталізатора з високою стійкістю до закоксовування є дуже перспективним напрямком у хімії матеріалів. Новітнім підходом до вирішення цієї задачі є використання неметалічних каталізаторів, зокрема, каталізаторів на основі нановуглецевих матеріалів. Дані матеріали мають високу стійкість до дезактивації карбонізацією. Наприклад, проведено дослідження каталітичної активності багатостінних вуглецевих нанотрубок, відновленого оксиду графену, активованого вугілля та нанодіамантів у реакціях дегідрування алканів [3].

Розробка ефективного каталізатора для прямого дегідрування заснована на розумінні природи активних центрів. В основному, карбонільні групи розглядаються як активні центри для реакцій ПД. Однак нещодавні дослідження показали, що, крім карбонільних груп, структурні дефекти нановуглеводнів також можуть бути активними центрами у реакції ПД. Також було встановлено, що допування атомами азоту ефективно покращує каталітичні показники вуглецевих матеріалів у ПД.

Метою роботи даного дослідження є порівняння каталітичних властивостей двох різних нановуглецевих матеріалів, термічно відновленого оксиду графену TRGO та N—допованого термічно відновленого оксиду графену N- TRGO, в реакції ПД етану, яка виявляє практичний інтерес для виробництва етилену . У роботі досліджено вплив структури отриманих матеріалів на їх каталітичну активність, селективність та стійкість.

Розділ 1. Літературний огляд

1.1. Дегідрування алканів

Олефіни, включаючи низькомолекулярні олефіни та стирол, є одними з найважливіших сполук хімічної промисловості. Легкі олефіни та їх похідні, зокрема, стирол, є важливими мономерами для синтезу полімерів та кополімерів. Низькомолекулярні алкени є також початковою сировиною при виробництві широкого спектру хімічних речовин, таких як етиленгліколь, оцтова кислота, ацетальдегід, ацетон та інші. [4]

На рисунку 1 зображена діаграма використання олефінів за 2004, 2010 та 2016 роки, яка свідчить про те, що попит на олефіни має тенденцію зростати. [5]

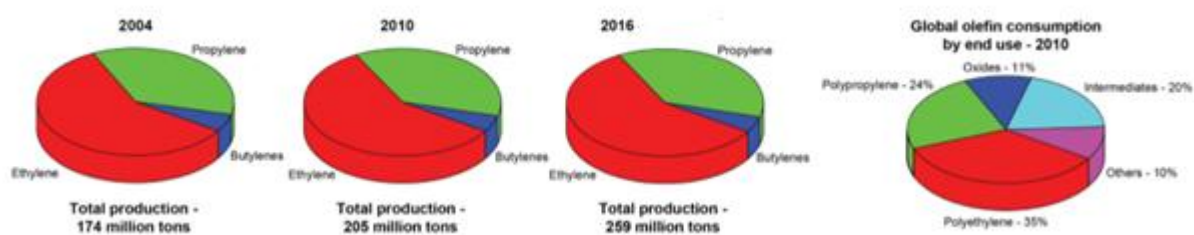


Рисунок 1. Споживання етилену, пропілену та бутілену в 2004, 2010 та 2016 роках (прогнозовано). На графіку праворуч зображені продукти переробки.

Паровий крекінг та каталітичний крекінг нафтової, легкої дизельної та інших побічних нафтових продуктів є найбільш поширеними методами отримання низькомолекулярних алкенів. [6] Ряд факторів, включаючи високі енергетичні витрати цих процесів, їх низька селективність до виробництва певних алкенів та підвищення попиту на продукти переробки нафти спонукають нафтохімічну галузь до пошуку більш економічної сировини та більш ефективних технологій отримання олефінів. [7]

Одним з перспективних напрямків отримання низькомолекулярних олефінів є використання сланцевого газу. Окрім метану, родовища

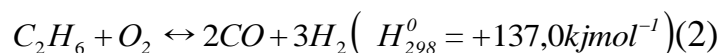
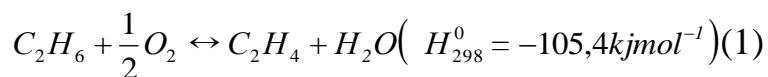
сланцевого газу містять значну кількість етану та пропану, які відокремлюються від природного газу.[8]

У порівнянні з крекінгом нафти, паровий крекінг етану утворює незначну кількість інших алкенів окрім етилену, через що почався розвиток нових технологій, таких як каталітичне дегідрування низькомолекулярних парафінів у відповідні олефіни.[9]

1.2. Типи дегідрування алканів

Окиснювальне дегідрування (ОДГ) алканів C_2-C_4 запропоновано як одиний із методів отримання відповідних олефінів. Цей метод пропонує ряд переваг, таких як швидкий перебіг реакції та менший обсяг реактора.[10] Залежно від умов процесу продуктами окиснювального дегідрування C_3-C_4 алканів можуть бути [10-12]:

- ✓ олефіни;
- ✓ олефіни + синтез-газ;
- ✓ синтез-газ.



Можна проводити окислювальне дегідрування етану за нижчих температур, ніж за температур парового крекінгу і це зміщує реакцію від ендотермічного рівняння (1) до екзотермічного рівняння (2).

Однак низька селективність внаслідок окиснення алкану та утворених олефінів є недоліком для його застосування у виробництві олефінів так як, утворені олефіни більш активні, ніж вихідні вуглеводні. Застосування суміші, що містить кисень та вуглеводні призводить до низької термостабільності каталізаторів внаслідок виникнення великої кількості побічних реакцій. Ще одним недоліком процесу ОДГ є висока вибухонебезпечність процесу. [13-14]

Альтернативним методом є процес прямого дегідрування алканів, який буде детальніше розглянутий у наступних розділах.

1.3. Основні типи каталізаторів для реакцій дегідрування алканів

Два основні типи каталізаторів зазвичай використовують для прямого дегідрування низькомолекулярних олефінів: каталізатори на основі благородних металів та оксидів металів. Найбільш дослідженими є каталітичні властивості платинових каталізаторів на оксиді хрому, а саме: роль промоторів та деактивації каталізаторів. Окрім цього є дослідження щодо активності оксидів галію, індію, ванадію, цинку та молібдену. Ці матеріали детально обговорюються далі (і узгодження відмінків переглянь, бо нестикується іноді).

1.3.1. Каталізатори на основі платини

Незважаючи на те, що всі благородні метали групи VIII активні у реакціях прямого дегідрування, Pt єдиний метал, який використовують промислово, через його високу здатність до активації C-H зв'язків і низьку активність в реакціях розриву C—C зв'язку. Необхідною умовою для протікання реакції дегідрування на поверхні активної складової каталізаторів на основі благородних металів є металічний стан поверхні частинок активної фази. Таким чином, перед проведенням цільової реакції важливою стадією процесу є попередня обробка каталізатору з метою видалення оксидної плівки з поверхневих шарів. [15]

Відомо, що існує кілька основних причин дезактивації каталізатору. По-перше, побічна реакція коксоутворення на поверхні активної фази каталізатору призводить до блокування активних центрів та пригнічення каталітичної активності. По-друге, внаслідок цього побічного процесу виникає потреба в регенерації каталізатору шляхом обробки потоком повітря з метою спалювання коксового шару за підвищеної температури із

подальшим відновленням оксидного шару металічних частинок. Така обробка обумовлює спікання частинок активної фази каталізатору та зменшення його активності. [16]

Третім важливим фактором, що визначає зниження активності каталізатора, є взаємодія між Pt та носієм каталізатора. Pt на Al_2O_3 легко спікається після обробки на повітрі при $800^\circ C$, тоді як Pt на CeO_2 залишається стабільною внаслідок більш вираженої взаємодії між Ce та Pt. Енергія взаємодії Pt із носієм залежить від енергії зв'язку Pt-O-M (де M – це катіон носія).[17]

1.3.2. Каталізатори на основі оксиду хрому

Каталізатори на основі оксиду хрому є одними з найбільш досліджених. Фрей та Хупке вперше повідомили про активність Cr_2O_3 у реакціях дегідрування у 1933 році.[18] Оскільки адсорбція молекул алканів відбувається на ділянках Cr-O, розуміння природи виникнення цієї сполуки під час реакцій дегідрування є критично важливою.[19] На свіжоприготованих каталізаторах існує ряд поверхневих іонів, включаючи Cr^{6+} , Cr^{5+} , Cr^{3+} та Cr^{2+} .

Методом УФ-спектроскопії було виявлено, що поверхневі іони Cr^{3+} утворюються за рахунок іонів Cr^{6+} на початкових стадіях реакції дегідрування та поліхромат легше відновлюється, ніж монохромат. (рисунок 2)[20] На основі цих даних було запропоновано, що іон Cr^{3+} , координаційно ненасичений Cr^{2+} , а також суміші як Cr^{3+}/Cr^{2+} , як активні центри для реакцій дегідрування. Іони Cr^{6+} та Cr^{5+} не виявляли активність у реакціях дегідрування, але було встановлено, що Cr^{6+}/Cr^{5+} є прекурсорами для активних центрів Cr^{3+} . Це пов'язано з тим, що відновлення іонів Cr^{5+} призводить до утворення мономерних активних ділянок Cr^{3+} . Було

встановлено, що іони Cr^{5+} , які не відновлюються в атмосфері водню, можуть бути відновлені алканами.[21] Встановлено, що координаційна ненасиченість Cr^{3+} є необхідною умовою-каталітичної активності.

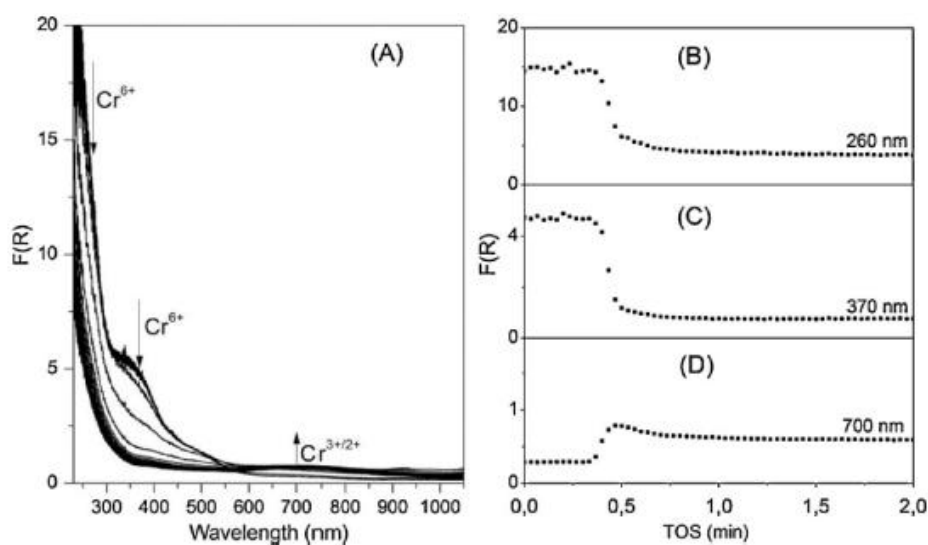


Рисунок 2. На графіку зліва показані спектри, отримані під час дегідрування пропану на катализаторі CrO_x / SBA-15. На графіку справа зображено відповідну зміну смуг (B-D), іонів Cr^{3+} та Cr^{6+} відповідно. Обидва графіки ілюструють, що іон Cr^{3+} (смуга при 700 нм) утворюється за рахунок Cr^{6+} (смуги при 260 і 370 нм) під час дегідрування пропану {більш конкретно напиши, що на графіках – додала}.

Протягом каталітичного циклу катализатори дегідрування CrO_x втрачають свою активність внаслідок осадження коксу, і їх потрібно періодично регенерувати. Experiments performed використовуючи а ТЕОМ, на рисунку 3, виявив, що вага катализатора зростає на початкових стадіях (10–40 хв) реакції, після чого катализатор більше не закоксується. Однак конверсія продовжує зменшуватись, що вказує на те, що присутній на поверхні вуглець є дезактиватором для каталітичної активності з часом.

Хоча катализатори регенерують більшу частину своєї активності після кожного циклу реакції, втрата активності не є повністю зворотною. Тепло, що виділяється при спалюванні коксу при регенерації, призводить до

включення хрому в підкладку з алюмінію, що зменшує кількість каталітично активних центрів Cr з кожним етапом регенерації.[22]

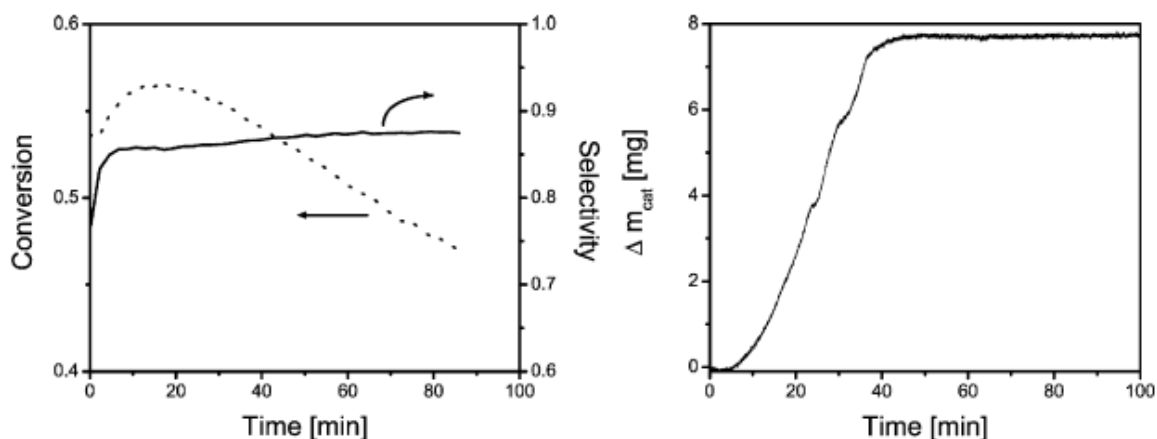


Рисунок 3. Графік ліворуч демонструє залежність конверсії та селективності від часу дегідрування пропану на 13 мас.% CrO_x / Al₂O₃ каталізатора.

Конверсія падає з часом, тоді як селективність залишається стабільною після зростання на початкових стадіях реакції. Праворуч, залежність маси каталізатора від часу експерименту.

1.3.3. Каталізатори на основі оксиду ванадію

Незважаючи на високу активність каталізаторів Pt і CrO_x в реакціях дегідрування алканів, існує ряд недоліків, зокрема: отруєння каталізаторів, висока вартість Pt та екологічні проблеми, пов'язані з використанням Cr, які спонукали до пошуку альтернатив.[23]

Властивості каталізаторів на основі оксиду ванадію, значною мірою залежить від хімічної природи та площі поверхні носія, наважки металів та ступеня окиснення ванадію.[24] Двовимірні полімерні ланцюги V³⁺ або V⁴⁺ є найбільш активними для реакцій дегідрування. Мономери ванадію також активні, хоча вони схильні до дезактивації в зв'язку з ефектом закоксування. Великі кристаліти V₂O₅ є практично не активними в реакції дегідрування. (Рисунок 4).[25]

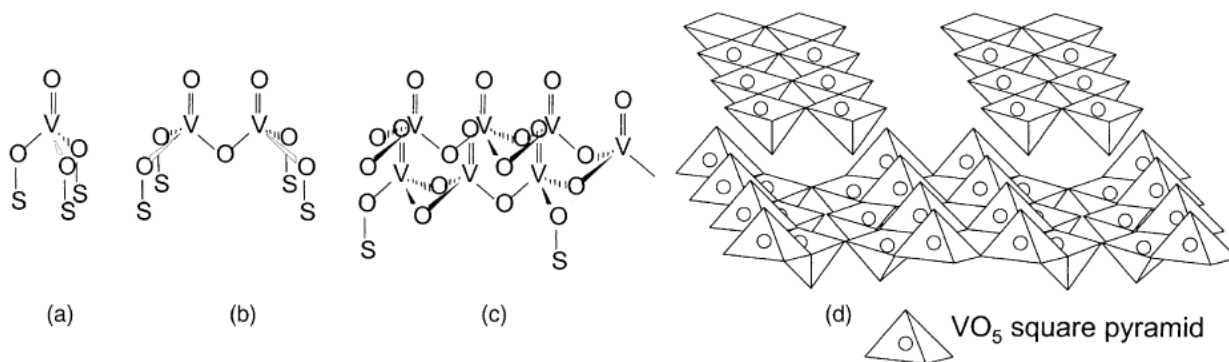


Рисунок 4. Види каталізаторів на основі оксиду ванадію, розташовані на каталітичній підкладці (S): мономерні оксиду ванадію (a), димери (b), двовимірні полімерні ланцюги (c), кристаліти V_2O_5 (d)

Здатність до регенерації структури оксидів ванадію залежить від їх молекулярної структури, зв'язки V-O-V та V-O легше відновлюються, на відміну від зв'язків V-O. Спочатку дезактивація каталізатора спричинена адсорбцією реагентів на активних центрах і меншою мірою - осадженням коксу. Коли кокс видаляється шляхом теплової обробки каталізатора, каталізатор може ще спікатись і утворювати кристаліти V_2O_5 або змішані оксиди, такі як AlVO_4 , обидва оксиди є менш активними.[26]

Окрім вищезазначених каталізаторів також досить широко використовуються каталізатори на основі молібдену та галію.

На сьогоднішній день механізм реакції все ще залишається предметом обговорення. Усі вищезазначені метали та оксиди металів мають ряд недоліків, які впливають на швидкість, вартість, екологічність процесу дегідрування. Вивчення та використання неметалічних вуглецевих каталізаторів є дуже перспективним завдяки широкій доступності, екологічності, корозійній стійкості та унікальним властивостям поверхні, які у найближчому майбутньому стануть альтернативою каталізаторам на основі металів.

1.4. Вуглецеві каталізатори

Розробка недорогих стабільних каталізаторів з високою каталітичною активністю, селективністю та стабільністю, які здатні проявляти каталітичну активність за низьких температур, залишається основним напрямком сучасної хімії матеріалів, зеленої хімії та каталізу.[27] Вуглецеві матеріали, використовують як каталізатори для реакцій окиснювального дегідрування (ОДГ) так і для прямого дегідрування (ПД) вуглеводнів до відповідних олефінів.[28]

Численні дослідження були зосереджені на процесі ОДГ з різними карбокаталізаторами, які мають такі переваги перед ПД, як : вища активність, менше споживання енергії, відсутність обмеження термодинамікою процесу завдяки його екзотермічності.

1.4.1. Каталізатори для окиснювального дегідрування

Фундаментальне розуміння природи активних центрів та механізму ПД є важливими питаннями, вирішення яких сприятиме покращенню характеристик каталізаторів. Механізм реакції запропонований на даний час, зображений на рисунку 5. Хемосорбція вуглеводнів відбувається на кетонних $C = O$ групах карбокаталізатора Після десорбції водню та десорбції олефінів, утворені гідроксильні групи залишаються на карбокаталізаторі. Тоді молекулярний кисень дифундує до поверхневих структурних дефектів разом з утвореними гідроксильними групами, і повторно окислює каталізатор, утворюючи поверхневі кетонічні групи $C = O$, активні центри для реакції ОДГ. Каталітичний цикл завершується після десорбції води.[29]

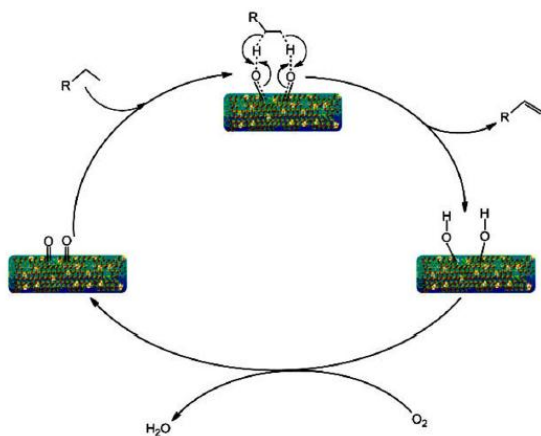


Рисунок 5. Схематичний механізм каталітичної реакції ОДГ вуглеводнів до олефінів за участі карбокatalізаторів.

Серед вуглецевих каталізаторів найбільш вивчені каталітичні властивості нанотрубок (НТ), активованого карбону(АК), нанодіамантів (НД).

Su зі співробітниками [30] дослідив та порівняв каталітичні властивості комерційно доступних вуглецевих НТ та активованого карбону в реакції ОДГ 1-бутену до бутадієну. Було встановлено, що НТ демонструють більш ніж у 10 разів вищу швидкість формування бутадієну, ніж АК, хоча останній має в 25 разів більшу площу поверхні.(таблиця 1) Причиною різниці активностей є низька стійкість змінного струму до окиснення в процесі ОДГ.

Catalysts	O ₂ /butane	Con. (%)	S _{butadiene} (%)	Yield (%)	BET surface area (m ² /g)		Butadiene formation rate (x10 ⁻⁵ mol ·h/m ²)
					Before reaction	After reaction	
CNT	1	45	63	28	42	58	0.75
	2	72	60	43			1.11
AC-1	1	31	42	13	837	311	0.062
	2	45	36	16			0.077

Таблиця 1. Порівняння каталітичних властивостей вуглецевих НТ та активованого карбону.

Також було досліджено... каталітичні властивості АК, нанодіаманту та різних вуглецевих НТ (CNT- 1, CNT- 2, та CNT- 3) з різною довжиною і товщиною стінок для реакції ОДГ етилбензолу досліджували у фіксованому реакторі.[31-32] Аналіз залежностей, представлених на рисунку.6 , показує, що усі вуглецеві каталізатори, окрім АК , після короткого індукційного періоду, можуть стабільно прискорювати реакцію ОДГ етилбензолу протягом 1500 хв. Селективність стиrolу досягала 95%. Після 1600хв реакції каталізатор на основі АК деактивується і показники утворення продукту становлять 5% при 76% селективності. [33]

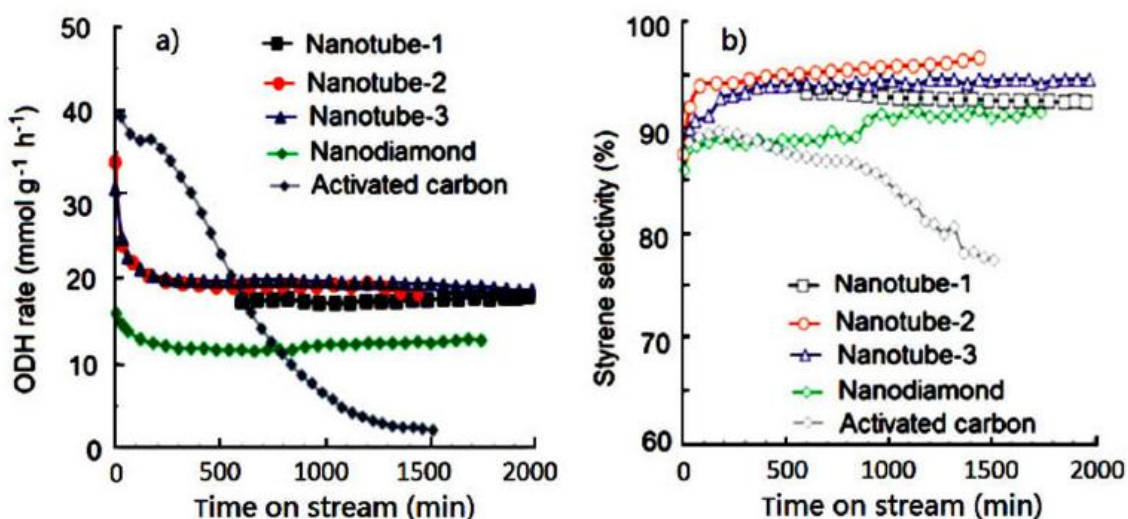


Рисунок 6. Швидкість (а) та селективність стиrolу (b) у реакції ОДГ етилбензолу при 450°C з каталізаторами на основі АК (activated carbon), нанодіаманта (nanodiamond) та різноманітних вуглецевих нанотрубок (nanotube) з різною довжиною та товщиною стінок відповідно (nanotube – 1:3–14 мкм та 15 ± 10 нм, nanotube – 2: 1–10 мкм довжина та 8 ± 4 нм, і nanotube – 3: 0,1–1 мкм довжина та 7 ± 3 нм)

У наступній роботі порівнювали каталітичні властивості вуглецевої сажі (OLC) та графіту (Gr.), вуглецевих нановолокон (CNF) та металічного каталізатору К - Fe, який промислово використовується для окиснювального дегідрування етилбензолу до стиrolу.[34] Каталізатор OLC, як наведено на

рисунку 7, продемонстрував максимальну каталітичну активність після початкової стадії активації, тривалістю 120 хв. Показники селективності та утворення стиrolу також є дуже високими, 68% та 62% відповідно. OLC продемонстрував більшу кількість утвореного продукту, ніж інші вуглецеві каталізатори, і навіть більшу, ніж промисловий каталізатор К-Fe.

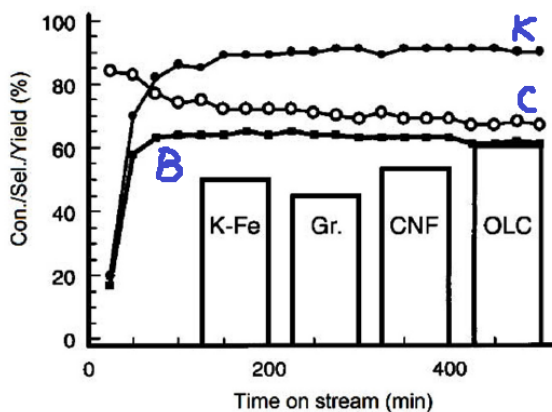


Рисунок 7. Каталітична активність сажі (OLC), графіту (Gr.), вуглецевих нановолокон (CNF) та промислового каталізатору К-Fe, включаючи конверсію (К), селективність (С), вихід стиrolу (В).

Карбокаталізатори є дуже активними у реакції ОДГ, що пов'язано з наявністю поверхневих дефектів, sp^2 гібридизацією атомів вуглецю у базальних площинах. Результати експерименту вказують на те, що важко окиснювати вуглецеві сполуки з ідеальною структурою графіту, саме тому ідеальний АК не активний для реакції ОДГ.

Su і співробітники [35] вперше дослідили застосування графену в реакції ОДГ етилбензолу (ЕВ) в реакції синтезу стиrolу (ST). Було порівняно каталітичну активність відновленого пористого оксиду графену (rPGO), відновленого оксиду графену (rGO), окиснених вуглецевих нанотрубок (oCNT) та графітового порошку. Результати наведені на рисунку.8. Зразок rPGO демонструє максимальну каталітичну активність із конверсією 65% ЕВ та 93% селективністю ST серед інших вуглецевих матеріалів. Структура

rPGO забезпечує більше вакантних місць у дефектах структури для функціональних груп, що містять кисень, а неподілені електрони на краях дефектів можуть інтенсифікувати активацію молекулярного кисню під час процесу окиснення.

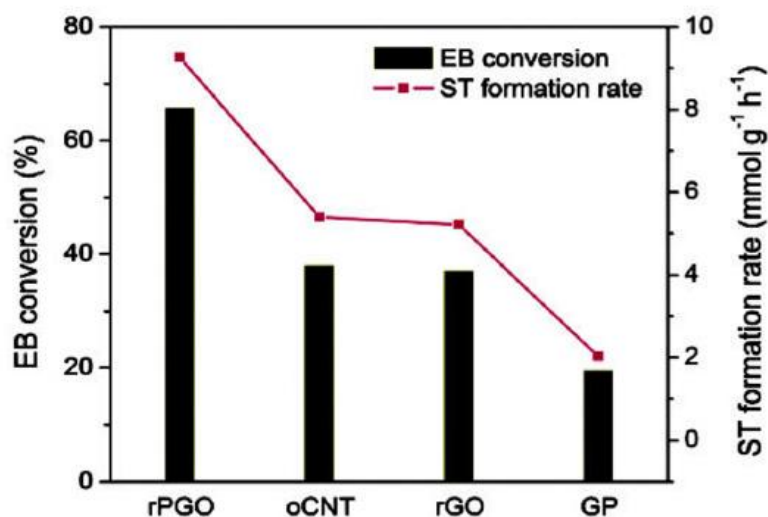


Рисунок 8. Каталітичні показники різних вуглецевих матеріалів протягом ОДГ етилбензолу, дані, отримані через 30 год після початку реакції.

Незважаючи на високу активність карбокаталізаторів у реакціях ОДГ, застосування суміші, що містить кисень та вуглеводні призводить до низької термостабільності карбокаталізаторів внаслідок пошкодження киснем. Ще одним недоліком процесу ОДГ є висока вибухонебезпечність процесу та низька селективність, спричинена побічними реакціями. [36]

1.4.2. Каталізатори для прямого дегідрування

Кількість публікацій, в яких розглядають каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів в реакціях прямого дегідрування, значно менша, ніж кількість робіт, присвячених каталітичним властивостям цих матеріалів в реакціях ОДГ)

Порівнюючи металічні та вуглецеві каталізатори у реакціях ПД було показано, що останні мають вищу ефективність, селективність, та потребують менших витрат енергії та характеризуються стійкістю до закоксування. Також ПД усуває ряд недоліків ОДГ, таких як:

- низька селективність,
- пошкодження структури каталізатора киснем
- вибухонебезпечність реакційної суміші.

Крім перерахованих вище переваг, каталізатори можуть бути регенеровані після реакції шляхом обробки повітрям. [37] Фундаментальне розуміння природи активних центрів та механізму ПД є важливими питаннями, вирішення яких сприятиме контролю характеристик каталізаторів

Запропоновано, що карбонільні групи є центрами активації С-Н зв'язку в реакції ПД. [38] На рисунку 9 зображена схема перебігу реакції ПД на поверхні карбокаталізаторів. Схема процесу є подібною до моделі процесу ОДГ, за винятком процесу відновлення С=О груп. Відмінність ПД полягає в тому, що цикл реакцій закінчується термічним розкладанням С-ОН на С=О та водень, що є термодинамічно вигідним процесом за високих температур.[39] Крім груп С=О, поверхневі структурні дефекти також можуть бути активними центрами ПД.[40]

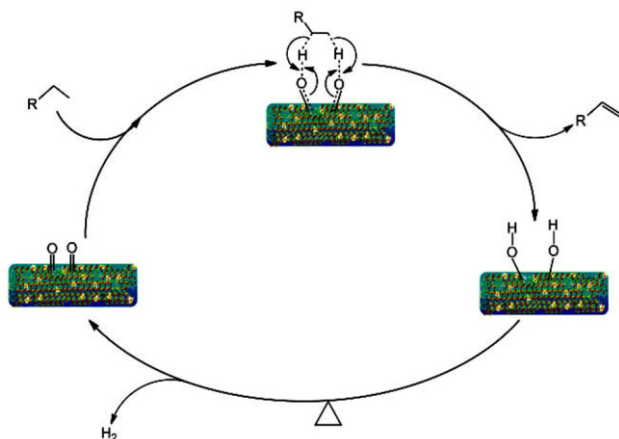


Рисунок 9. Схема реакції ПД вуглеводнів до олефінів, яка перебігає на поверхні-карбокатолизаторів.

Характеристики активних центрів та їх доступність для реагентів відіграють ключову роль в перебігу гетерогеннокаталітичного процесу. Їх доступність може бути проконтрольована за рахунок зміни морфології поверхні карбокатолизатора. Контроль хімічного складу поверхні є одним із шляхів контролю доступності активних центрів.[41]

Було виявлено, що допування карбокатолизатора азотом призводить до збільшення активності вуглецевих матеріалів в реакції ПД етилбензолу до стиролу, що може бути пов'язано з підвищеною нуклеофільністю C=O при збільшенні щільності електронів за рахунок введення атомів N у вуглецеву матрицю.[42]

Відомо, що графенові матеріалу та нанодіаманти характеризуються унікальними структурним та поверхневим властивостям. Однак рестекінг графенових шарів і диспергованого нанодіаманту значно погіршує їх каталітичну активність. Для підвищення каталітичної активності у наступному дослідженні реалізували сповільнення повторної структуризації шарів графену шляхом отримання N-допованого мезопористого нанокompозиту графен / нанодіамант (N-RGO / ND, використовуючи гексаметилентетрамін як диспергатор та джерело азоту.(рисунок 10 (А, В))[43]

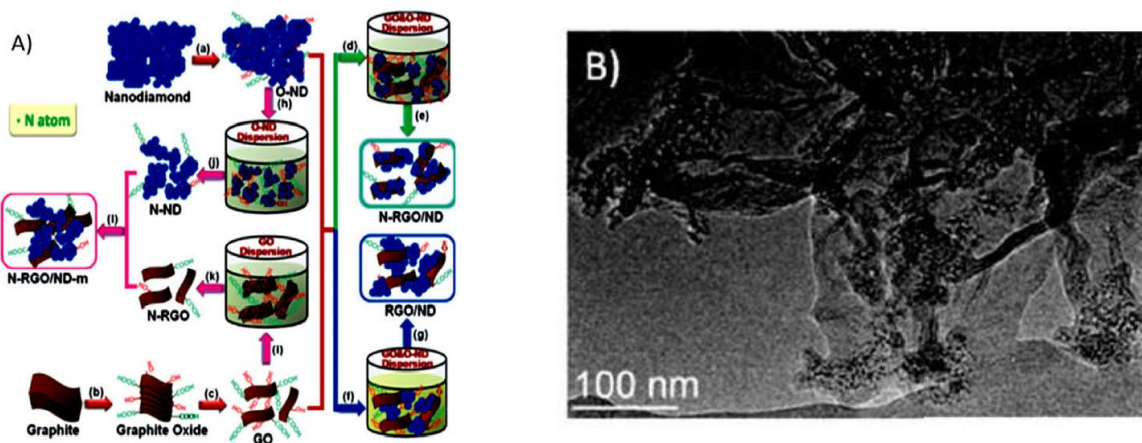


Рисунок 10(A,B) . Схематична ілюстрація процесу синтезу(A), ТЕМ зображення (B) мезопористого N-RGO/ND у реакції ПД етилбензолу.

Результати показали, що каталітична ефективність суттєво залежить від мікроструктури вуглецевих матеріалів. Стабільний вихід стиrolу складав $4,11 \text{ ммоль г}^{-1} \text{ кат. год}^{-1}$, що у 6,13 разів більше ніж у промислового каталізатора K- Fe. Селективність складала 97%, як показано на рисунку 10. Причиною значної кількості утвореного продукту і селективності є синергетичний ефект між графеном та нанодіамантом, а також впливу азоту. (Наявність каталітичної активності N-RGO/ND дозволяє припустити, що цей матеріал є основою для створення каталізатору ПД стиrolу.

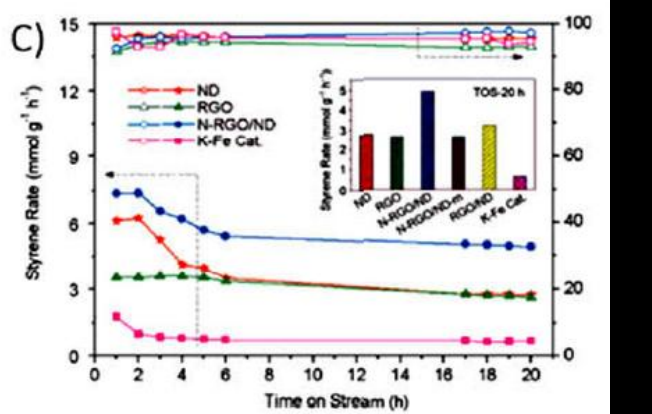


Рисунок 10. Температурна залежність швидкості реакції ПД етилбензолу з використанням каталізаторів на основі ND(нанодіаманту),

RGO(відновленого оксид графену), N-RGO / ND-m (суміш N-RGO та N-ND), RGO / ND та K-Fe.

Останнім часом N-доповані вуглецеві матеріали, в т.ч. N-допований графен, вуглецеві нанотрубки, фулерени, почали досліджуватись для використання у гетерогенному каталізі. Спираючись на попередні дослідження механізму реакції ПД, вбудовування азоту в вуглецеву ґратку може підвищити показники каталітичної активності карбокatalізаторів за рахунок збільшення нуклеофільності груп C=O та основних характеристик карбону. Саме тому дослідження матеріалів допованих азотом у реакції ПД є перспективним і малодослідженим напрямком гетерогенного каталізу. Одним із матеріалів, каталітичні властивості якого в реакції ПД найменш досліджені, є відновлений оксид графену (BOГ). Дана робота присвячена дослідженню та порівнянню каталітичних властивості двох різних нановуглецевих матеріалів, термічно відновленого оксиду графену TRGO та N-допованого термічно відновленого оксиду графену N- TRGO, в реакції ПД етану, яка становить практичний інтерес для виробництва етилену. У роботі досліджено вплив структури отриманих матеріалів на їх каталітичну активність, селективність та стабільність.

Розділ 2.Методи та матеріали

2.1 Синтез оксиду графену

Зразок ГО був синтезований за методом Тура.[44] До Alfa Aesar графіту із пластивцями розміром 7 -10 μm на 1г маси додали 120 мл сірчаної кислоти та 13 мл фосфорної кислоти для утворення суспензії. Потім 6 г перманганату калію, перемішуючи, повільно додавали до отриманої суміші кислот та графіту. Реакційну суспензію нагрівали до 50°C і цю температуру підтримували протягом 12 год. Отриману суміш помістили на 200 г льоду, який містив 0,6 г перекису водню. Отриману суспензію промивали дистильованою водою, центрифугували і декантували до тих пір, поки рН супернатанту став нейтральним. Темно-коричневий пастоподібний осад висушували за 60 ° С протягом 14 год.

Синтез N-допованого термічно відновленого оксиду графену (NTRGO) і термічно відновленого оксиду графену (TRGO):

Гідразин-гідрат об'ємом 10 мл додавали до 1000 мл водного розчину ГО з концентрацією 1 мг / мл для отримання N-TRGO. Реакційну суміш кип'ятили протягом 1 год. Чорний осад був відфільтрований і промитий водою до тих пір, коли рН фільтрату став нейтральним. ГО, відновлений гідразином додатково термічно відновили в атмосфері водню при температурі 400 ° С за 1 год.

Зразок TRGO було синтезовано шляхом термічного відновлення 2 г ГО в атмосфері водню при 400 ° С протягом 1 год. Подальше відновлення N-TRGO та TRGO при температурі 400°C у водневій атмосфері не показали значних втрат маси зразків.

2.2 Характеризація каталізатора

Зображення трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) були отримані на трансмісійному електронному мікроскопі Tescan G2 F20 (FEI Company, США).

Зображення скануючої електронної мікроскопії (SEM) були отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа QUANTA Q400 (American FEI Company, США).

Дані рентгенівської дифракції (XRD) вимірювались на D8 ADVANCE ("Bruker AXS") із джерелом рентгенівського опромінення $\text{CuK}\alpha$ при напрузі та струмі 40 кВ і 40 мА, відповідно.

Міжшарова відстань d_{002} була розрахована за рівнянням Бреґга[45] Дифракційні рефлексії дифрактограм виникають внаслідок перекриття графенових ділянок у пластівцях RGO [46-47]. Товщина (L_c) і латеральні розміри (L_a) зразків, які утворюються внаслідок перекриття графенових ділянок, розраховані за співвідношення Шеррера [45,48].

$$L_c = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_n^2 \cos^2 \theta_{002}}}$$

де $K = 0,89$ - безрозмірний коефіцієнт для дископодібних графітових частинок у площині графіту; λ - довжина хвилі рентгенівських променів (нм); β - повна ширина (002) відбиття променів на половині максимуму (радіани 2θ кута); $\beta_n = 0,13$ - інструментальне розширення рефлексу (радіани 2θ кута); θ_{002} - кут дифракції відповідно до (002) відбиття (град).

$$L_a = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta^2 - \beta_n^2 \cos^2 \theta_{100}}}$$

де $K = 1,84$ - безрозмірний коефіцієнт для дископодібних графітових частинок у бічній площині; λ - довжина хвилі рентгенівських променів (нм); β - повна ширина (002) відбиття променів на половині максимуму (радіани 2θ

кута); $\beta_n = 0,13$ - інструментальне розширення рефлексу (радіани 2θ кута); θ_{100} - кут дифракції відповідно до (100) відбиття (град).

Раманівські спектри реєстрували за кімнатної температури за допомогою спектрометра LabRam HR800, використовуючи довжину хвилі збудження лазера 514,7 нм (діодний твердотільний лазер, Cobolt). Потужність лазера протягом експерименту становила не більше 0,1 мВт.

Спектри інфрачервоної Фур'є-спектроскопії (FTIR) були отримані на Spectrum-One ("Perkin Elmer ") шляхом подрібнення зразка з бромідом калію (1: 500 за масою) та подальшим таблетуванням.

Спектри рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) проводили за допомогою спектрометра ESCALAB™ 250Xi з монохроматизованим опроміненням анода 1486,6 eV AlK α .

Значення площі поверхні та пористість зразків розраховували за ізотермами адсорбції та десорбції азоту, отриманими за допомогою аналізатора пор Thermo Scientific 1990 при 77 К.

Елементний склад. Масовий відсоток кисню розраховували як різницю між загальною масою аналізованого зразка та загальним вмістом інших елементів. Молярні співвідношення C / O, C / N та C / S були отримані з масових часток елементів у кожному зразку.

2.3 Визначення каталітичної активності

Каталітичні експерименти в температурному діапазоні 400–700°C проводилися у трубчатому реакторі з нержавіючої сталі за атмосферного тиску. У зразок масою 500 мг у обох кінцях реактора додавали кварц. Перед каталітичним експериментом відновлений оксид графену в реакторі попередньо обробляли за температури 400°C у потоці водню протягом 1 години. Швидкість подачі газової суміші етану та гелію становила 10 мл/хв при об'ємному співвідношенні етану до гелію 1:1. Склад продуктів реакції

контролювали хроматографічно із використанням детектору за теплопровідністю.

Також з метою визначення впливу кварцу та поверхні реактора на конверсію етану, були проведені досліді у порожньому та заповненому кварцом реакторі. Порожній реактор не виявляв каталітичної активності. Втрата маси каталізатора протягом 3 годин при 400 ° С не перевищувала 0,007%.

Продуктивність каталізатору (p) виражали як масу продукту, яка утворилась за 1 годину на 1 грамі каталізатору. Величину (p) розраховували за формулою (9)

$$p_a = \frac{n_a * M_a * 60}{22400 * m} \quad (9)$$

де, p_a — продуктивність каталізатору по a -му продукту реакції, $\Gamma_{\text{продукту}} \cdot \Gamma_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{ГОД}^{-1}$; n_a — мольна доля a -го продукту; M_a — молярна маса a -го продукту, г/моль; m — маса каталізатору, г.

Селективність була розрахована за наступним співвідношенням:

$$S = \frac{r_i}{\sum r} \cdot 100\%$$

де S - селективність, %; r_i - продуктивність утворення етилену або метану; $\sum r$ - сума продуктивностей формування всіх продуктів.

Розділ 3. Експериментальна частина

3.1 Характеристика N-TRGO та TRGO

3.1.1. Опис зразків методами TEM, SEM, SAED

Морфологія матеріалів була проаналізована на основі даних TEM, дифракції електронів та SEM. Зображення TEM, які наведені на рисунку 11, є характерними для матеріалів на основі відновленого оксиду графену (ВОГ) [45]

У зразках N-TRGO і TRGO присутня аналогічна контрастність зображень, що вказує на розшарування в обох зразках, спричинена відновленням ГО. Причиною темніших областей всередині шарів є наявність складок. Також спостерігається скручення шарів по краях. Утворення складок і скручених областей в RGO може вказувати на часткове відновлення структури графена, що призводить до взаємодій відновлених ділянок за рахунок Ван дер Ваальсових взаємодій між відновленими графеновими доменами. [49] внаслідок перекриття рефлексів багатьох шарів (рисунок 12).

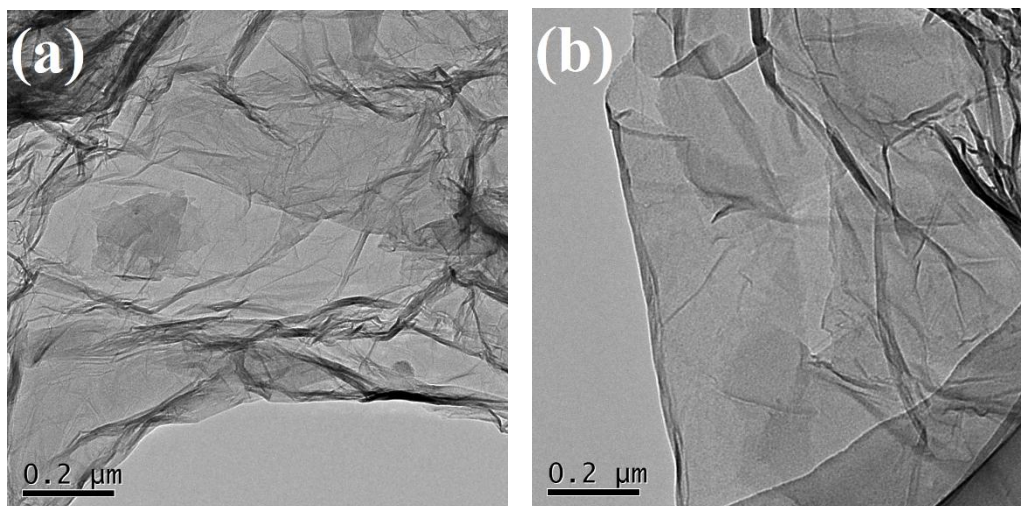


Рисунок 11. TEM зображення RGO – а) N-TRGO; б) TRGO

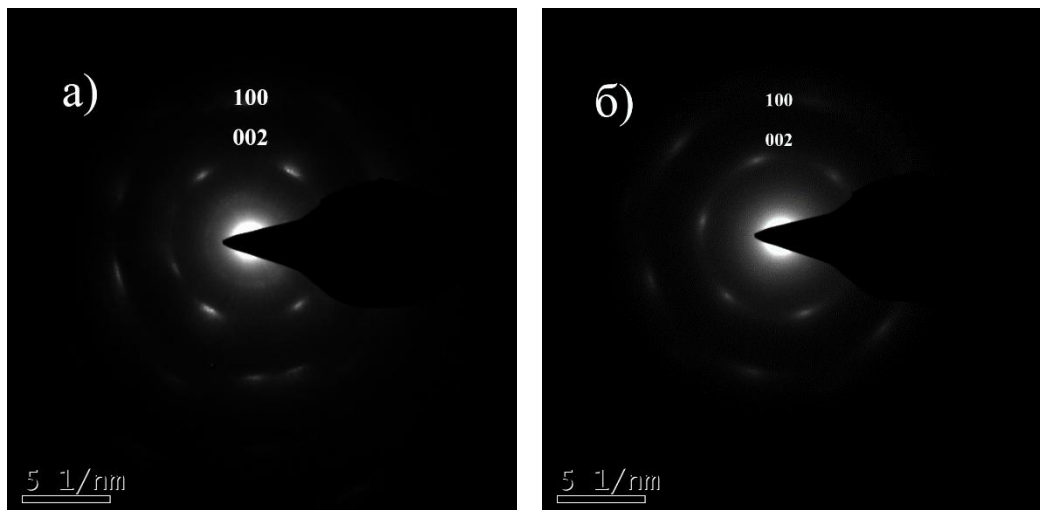


Рисунок 12. Електронограми: а) N- TRGO; б) TRGO

Електронограма TRGO містить більш виражені та симетричні дифракційні рефлекси, порівняно з N-TRGO. Це може бути пов'язано з більшою кількістю шарів у N-TRGO.

Дані SEM (рисунок 13) узгоджуються із результатами, отриманими за допомогою TEM. Аналіз SEM зображення показує, що N-TRGO та TRGO характеризуються ламелярною морфологією поверхні. Поверхня обох матеріалів сформована складками, що вказує на її відновлення. Таким чином, аналіз TEM та SEM зображень показує, що частинки матеріалів сформовані багатошаровими утвореннями із складчатою поверхнею, що є типовим для матеріалів на основі відновленого оксиду графену.

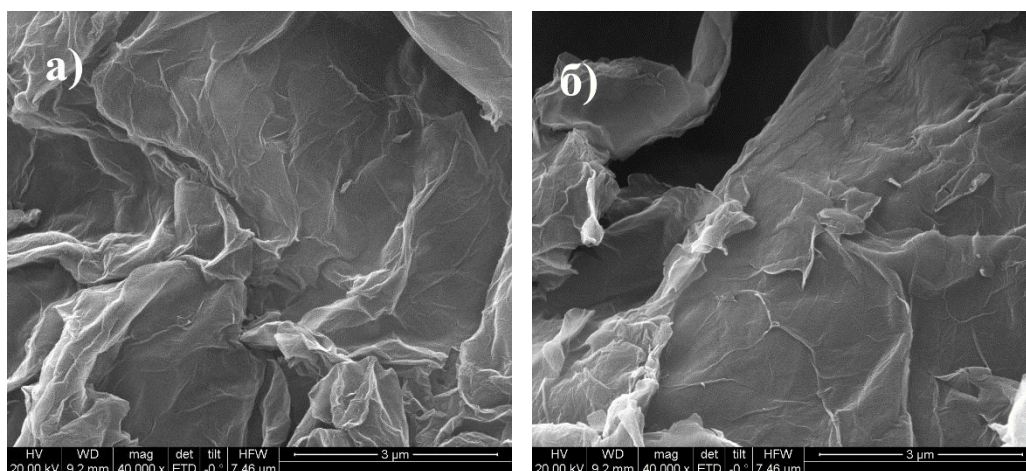


Рисунок 13. SEM зображення: а) N- TRGO; б) TRGO

3.1.2. Характеристика зразків методами BET, XRD, Раман спектроскопії, елементного аналізу.

Площа поверхні N-TRGO вдвічі більша за площу поверхні TRGO, як показано в таблиці 2:

Зразок	C/O	C/X*	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм	V_t , см ³ /г	V_{mp} , см ³ /г	S, м ² /г
N-TRGO	12	18	0.36	3	8	0.20	<0.01	250
TRGO	3	550	0.36	2	5	0.27	0.01	140

* - X - гетероелемент у матеріалі на основі RGO: N для N-TRGO та S для TRGO

Табл.2 Дані отримані методом BET, де C / O і C / X *- молярні співвідношення, (d_{002}) - міжшарові відстані; (L_c) – товщина; та (L_a) - бічні розміри структур, утворених графеновими доменами, що перекриваються; (V_t), загальний об'єм пор; об'єм мікропор (V_{mp}) і поверхня області (S) у зразках N-TRGO та TRGO

Обидва матеріали мають незначну кількість мікропор. Однак можна помітити, що TRGO характеризується більшим загальним об'ємом пор у порівнянні з N-TRGO. Аналіз величин співвідношень C/O, які представлені у Таблиці 1 та Таблиці 2, показують, що обробка зразків в умовах процесів відновлення призвела до зменшення вмісту кисню, порівняно із початковим матеріалом [50]. Молярне співвідношення C / O для TRGO в чотири рази нижче, ніж для N-TRGO, що вказує на більшу функціоналізацію TRGO. Співставлення величин співвідношення C/O та C/X для N-TRGO та TRGO

дозволяє порівняти кількість гетероатомів та кисню у зразку. Вміст кисню в TRGO значно переважає вміст гетероатомів, порівняно з N-TRGO. Вміст сірки для TRGO є незначним, що може свідчити про те, що теплове відновлення в атмосфері водню не повністю усуває сірку з початкового оксиду графену. Відсутність сірки у N-TRGO, вказує на те, що відновлення водним розчином гідрозину видаляє сірку з ОГ, що добре узгоджується з даними, представленими в літературі [46]. Наявність азоту в структурі N-TRGO вказує на те, що внаслідок обробки ОГ гідрозином відбулось не лише відновлення, а й допування азотом вуглецевої ґратки.

Дані XRD для N-TRGO та TRGO, представлені на рисунку 14, містять широкі (002) та (100) рефлекси. Міжшарова відстань d_{002} є однаковою для обох представлених зразків. Значення L_c та L_a для N-TRGO та TRGO не перевищують 3 та 10 нм, відповідно.

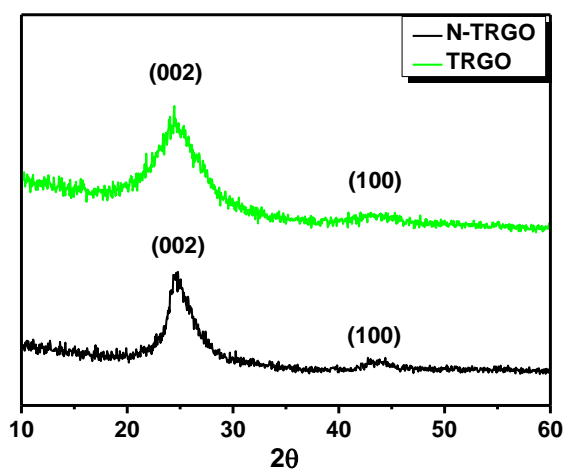


Рисунок 14. XRD дифрактограми зразків N-TRGO and TRGO.

Раманівські спектри зразків N-TRGO та TRGO наведені на рисунку 15. Спектри містять інтенсивні D- та G-піки у діапазоні 1200–1700 cm^{-1} . Смуга D виникає внаслідок наявності дефектів площин в ВОГ, які утворилися внаслідок формування ОГ під час окиснення графіту та його подальшого відновлення гідрозином або термічної обробки. [48] Наявність смуги G у

обох зразках, як у N-TRGO, так і TRGO пояснюється коливаннями графенової решітки [48] Співвідношення інтенсивності смуг D та G (I_D / I_G) в спектрі TRGO становить 0,86, а I_D / I_G в спектрі N-TRGO - 1,09. Ширина смуг D- і G становить 194 і 112 cm^{-1} , відповідно, в спектрі TRGO, а в спектрі N-TRGO значення піків D- і G - 116 та 81 cm^{-1} відповідно.

Залежність співвідношення I_D / I_G від відстані між дефектами (L_D) є нелінійною [51]. Було виявлено, що максимальному значенню I_D / I_G 2,8 відповідає $L_D = 3$ нм. Для підвищення достовірності результатів, окрім співвідношення I_D / I_G було проаналізовано і значення повної ширини половини максимумів піків D- та G було визначено, чи перевищує значення L_D 3 нм чи ні. Мої результати свідчать про те, що повна ширина половини максимумів піків становить більше 20 cm^{-1} , а коефіцієнт I_D / I_G менше 2,8. Тому, згідно з даними, представленими в літературі, ми робимо висновок, що відстань між дефектами в N-TRGO і TRGO менше 3 нм.

Співвідношення I_D / I_G в основному визначається вмістом і типом дефектів, що відображають співвідношення sp^2 / sp^3 -гібридизованих атомів вуглецю. Співвідношення I_D / I_G у Раман спектрі TRGO є меншим у порівнянні зі спектром N-TRGO. Тому відстань між дефектами TRGO коротша порівняно з N-TRGO, що вказує на те, що структура TRGO більш насичена дефектами.

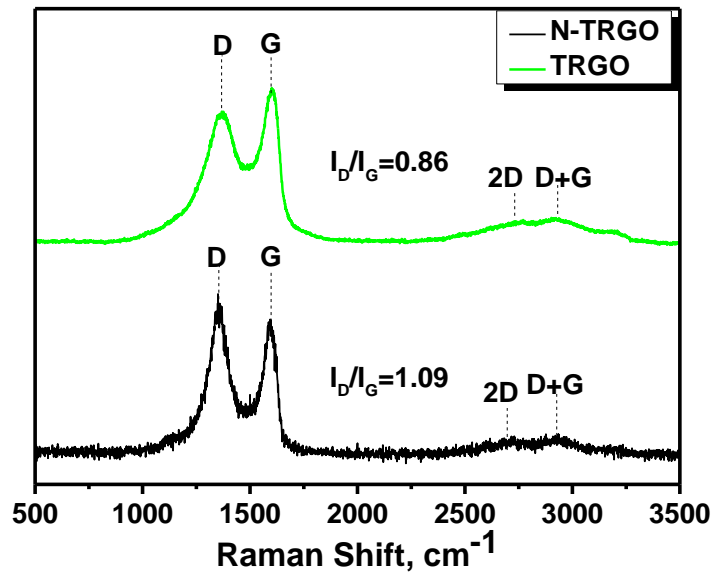


Рисунок 15. Раманівський спектр зразків: N- TRGO та TRGO

3.1.3. Фур'є інфрачервона спектроскопія (FTIR) та XPS.

Спектри FTIR N-TRGO та TRGO представлені на рисунку 16. Спектри N-TRGO і TRGO містять спільні смуги утворені коливаннями C – O, O – H та ароматичних C=C зв'язків. Наявність вказаних смуг відповідає гідроксильним та ефірним групам, а також ароматичним ділянкам [52.]. Піки коливань зв'язку піразолу N – N локалізовані в діапазоні 1200–1050 cm⁻¹ у спектрі N-TRGO [53]. Спектр TRGO містить смугу, характерну для сульфатних груп при ~ 1220 cm⁻¹ [54]

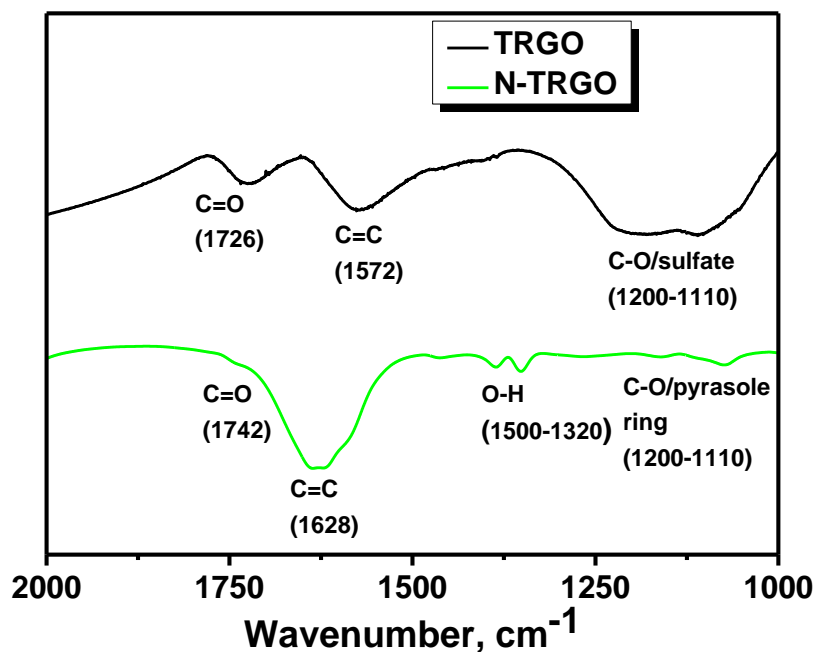


Рисунок 16. Спектр FTIR зразків N-TRGO та TRGO

На рисунку 17 представлені XPS спектри високої роздільної здатності зразків N-TRGO та TRGO. У таблиці представлені кількісні результати аналізу функціональних груп на поверхні зразків. Аналіз сигналів в РФЕ спектрах виконували за допомогою функції Фойта. Базову лінію в РФЕ спектрах корегували за алгоритмом Ширлі. Спектри C1s N-TRGO та TRGO містять піки sp^2 -гібризованого карбону, дефекти та sp^3 – гібридизований карбон, C – O фрагменти гідроксильних та ефірних груп, C = O фрагменти карбонільних та карбоксильних груп та лінія $\pi - \pi^*$ переходу. Піки, пов'язані з фрагментами C = C та $\pi - \pi^*$ переходів вказують на існування доменів графену всередині вуглецевої решітки RGO та часткове відновлення графітової структури за рахунок процесу відновлення та впливу підвищеної температури [55] Основні піки O1s спектрів виникають внаслідок наявності груп із C – O та C = O зв'язками та незначною частиною хемосорбованого кисню та води [56]. Спектр N1s зразку N-TRGO містить три піки, які

відповідають двом лініям піразольних циклів та піку графітового азоту або піридиновим N-оксидом. [57]

Було показано, що обробка оксиду графену гідразином утворює як неароматичні цикли піразоліну, так і ароматичні піразолові цикли на краях графена [58]. Подальше термічне відновлення призводить до перетворення піразоліну в піразольні групи. Наявність сигналу в S2p РФЕ спектрі, відповідає присутності сульфатних груп в структурі TRGO, що узгоджується з даними FTIR.

На основі аналізу, проведеного згідно з представленими літературними даними [59] співвідношення площ піків sp^2 -вуглецю до sp^3 / дефектів вуглецю в спектрах XPS C1s N-TRGO і TRGO вказують на більшу кількість дефектів у зразку TRGO, що узгоджується із даними раманівської спектроскопії. Вміст кисню для TRGO у 4 рази вище порівняно з N-TRGO, що вказує на більш високий ступінь функціоналізації TRGO. C / N = 18 для N-TRGO вказує на значну кількість азоту в твердому тілі. У зразку TRGO було виявлено невелику кількість сірки. Наші результати свідчать про те, що TRGO є більш дефектним матеріалом порівняно з N-TRGO через більш високий ступінь функціоналізації, що підтверджується методами Раманівської, XPS та, XRD спектроскопій та елементним аналізом.

Обидва зразки містять гідроксильні, карбонільні та ароматичні групи C = C. Також у N-TRGO міститься піразол, атоми азоту, які вбудовані в графієнову ґратку або піридиновий N-оксид. Карбоксильні та сульфатні групи є характерними особливостями структури TRGO. N-TRGO характеризується більшим відносним вмістом карбонілу порівняно з гідроксилами, як показано у таблиці 3 співвідношенням C = O / C – O.

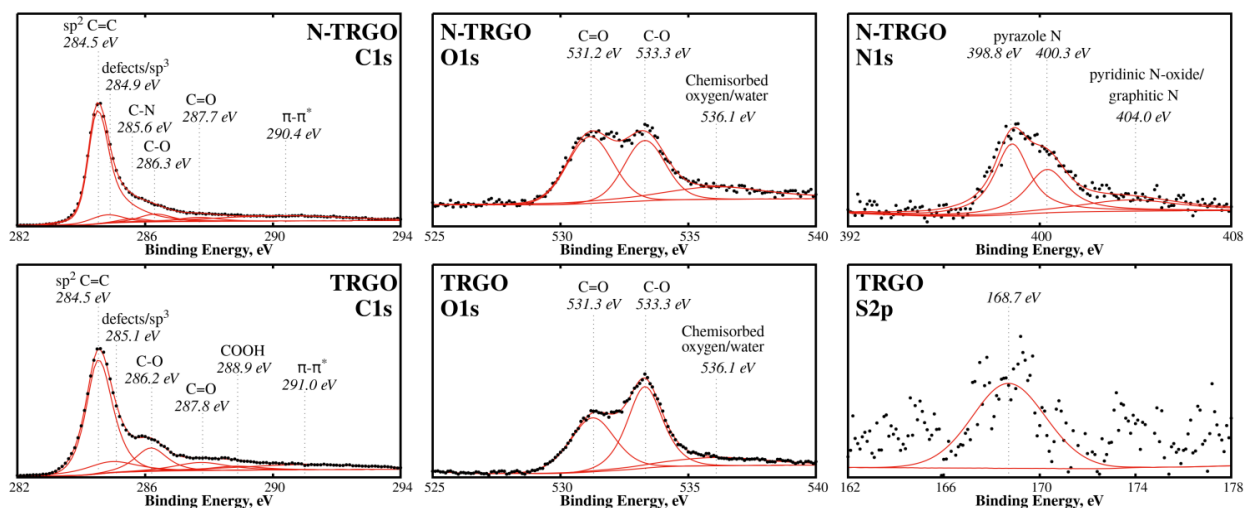


Рисунок 17. XPS спектри зразків N-TRGO and TRGO.

Співвідношення	N-TRGO	TRGO
$sp^2 C=C/sp^3$ -дефекти карбону	10.0	5.2
C=O/C-O	1.2	0.7
Піразол/(піридиновий N-оксид+ N у структурі графіту)	4.3	-

Табл. 3. Молярні співвідношення карбону, кисню, азоту, отримані за допомогою XPS спектроскопії.

3.1.4. Каталітичні властивості

Каталітичні властивості зразків були досліджені методом газово-адсорбційної хроматографії. Для кожної сполуки реєструвався час утримання – час, який проходив від моменту введення проби, тобто суміші етану та водню, до виходу максимуму піку. Величини часу утримання були використані для ідентифікації кожного піка. Перевагою даного методу дослідження є те, що кожна сполука має свій певний час утримання і він не залежить від присутності інших сполук у суміші, що дозволяє розділити етилен та метан. Площа кожного піка хроматограми пропорційна концентрації відповідного компонента і вона може використовуватись для

точного визначення цієї концентрації. Отримані дані були проаналізовані та зображені на графіках нижче.

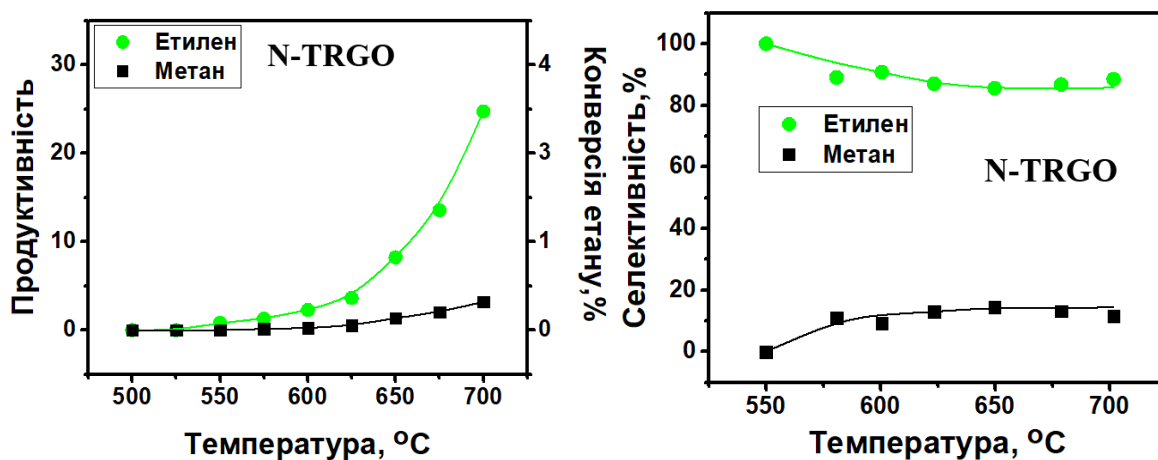


Рисунок 18. Температурна залежність конверсії етану і селективності для зразку N-TRGO

На рисунку 18 зображено температурні залежності конверсії етану в етилен та метан та відповідні величини продуктивності і селективності по продуктах перебігу реакції на N-TRGO. Швидкість утворення етилену (C_2H_4) поступово збільшується за температури мінімальної конверсії 550 °C, досягаючи максимуму $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \Gamma_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ за температури 700 °C. Подальше підвищення температури сприяє термічному крекінгу етану, тому за температури, яка перевищує 700 °C реакцію не проводили. Утворення побічного продукту реакції-метану зафіксовано за температури 625 °C. Швидкість утворення метану (CH_4) складає $5,4 \cdot 10^{-11} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \Gamma_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ на початку реакції, набуваючи максимального значення $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \Gamma_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ у температурному інтервалі 675-700 °C.

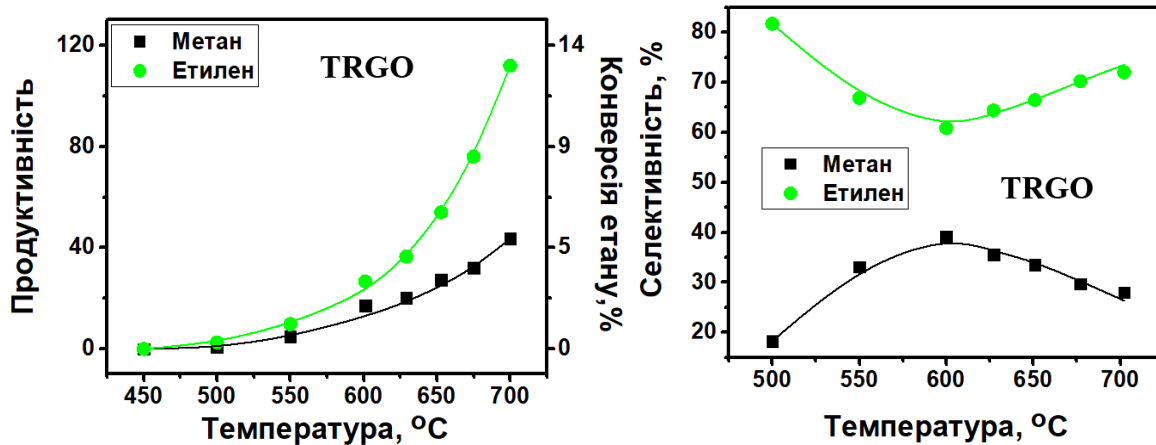


Рисунок 19. Температурна залежність конверсії етану і селективності для зразку TRGO

На рисунку 19 зображено температурні залежності конверсії етану в етилен та метан та відповідні величини продуктивності і селективності по продуктах перебігу реакції на TRGO. Температура початку реакції становить 500 °C. Швидкість утворення етилену ($r_{C_2H_4}$) поступово збільшується від $2,58 \cdot 10^{-10} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \Gamma_{\text{катализатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ на початку реакції, досягаючи максимальної точки $1,11 \cdot 10^{-8} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \Gamma_{\text{катализатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ за температури 700 °C. Метан утворюється у реакції за температури 500 °C і його кількість стрімко збільшується до досягнення максимуму наприкінці реакції. Швидкість утворення метану (r_{CH_4}) складає $5,7 \cdot 10^{-11} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \Gamma_{\text{катализатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ на початку реакції, набуваючи максимального значення $4,3 \cdot 10^{-9} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \Gamma_{\text{катализатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$

Спочатку для азот-допованого зразка селективність близька до 100%, а потім знижується до рівень 80%, далі виходить на плато і залишається сталою. У зразка TRGO селективність на початку реакції становить 80% ,а потім поступово зменшується у температурному проміжку 500-600 °C і зростає у температурному проміжку 600-700 °C.

Розділ 4. Обговорення та результати

Наші дослідження показують, що N-TRGO і TRGO мають подібну морфологію та будову. Тому відмінності в функціональному складі та вміст гетероатомів можуть бути основним фактором, який впливає на каталітичні властивості зразків та активність у формуванні етилену та ацетилену. Нижча каталітична активність N-TRGO може бути пов'язана з допуванням графенової решітки атомами азоту. Включення атомів азоту в структуру графена призводять до перенесення електронної густини від атомів вуглецю до атомів азоту завдяки їх більшій електронегативності [60]. Отже, можна припустити, що зменшення електронної густини в графенових доменах може спричинити зниження каталітичної активності N-TRGO. Наявність залишкової сірки в структурі TRGO, схоже, не відіграє значної ролі через низький вміст сірки. Внаслідок застосування перманганату калію при отриманні ОГ, зразки ВОГ можуть містити незначні кількості марганцю. Раніше було показано, що домішки марганцю не збільшують каталітичну активність зразків ВОГ в реакції гідрування етилену та ацетилену, отриманих з ОГ за таким же протоколом, що і у нас, тому можна припустити, що і в зворотній гідруванні реакції домішки марганцю не проявляють каталітичної активності.[61]

Кисневмісні групи можуть також сприяти загальній каталітичній активності [62]. Роль функціональних груп кисню в реакції дегідрування ще не з'ясована. Однак було показано, що підвищення вмісту кисню в нановуглеводах значно пригнічує їх здатність до адсорбції водню [63], а отже підвищує здатність до десорбції. Десорбція водню є важливим етапом реакції дегідрування, оскільки відбувається зміщення рівноваги в сторону утворення продуктів реакції. Відповідно, якщо кисневмісних груп на поверхні оксиду графену призводить до підвищення десорбції водню то відбувається зменшення рухливості поверхні водню.

Відновлення ОГ воднем або гіdraзином призводить до утворення різних дефектів. Обробка гіdraзином призводить до відновлення ОГ та його допуванню атомами азоту. Дефекти утворюються в вуглецевих ґратках ВОГ також під час термічної обробки воднем. Основними дефектами є дефекти Стоун-Уельса, зворотні дефекти Стоун-Уельсу та вакантні дефекти. [64]

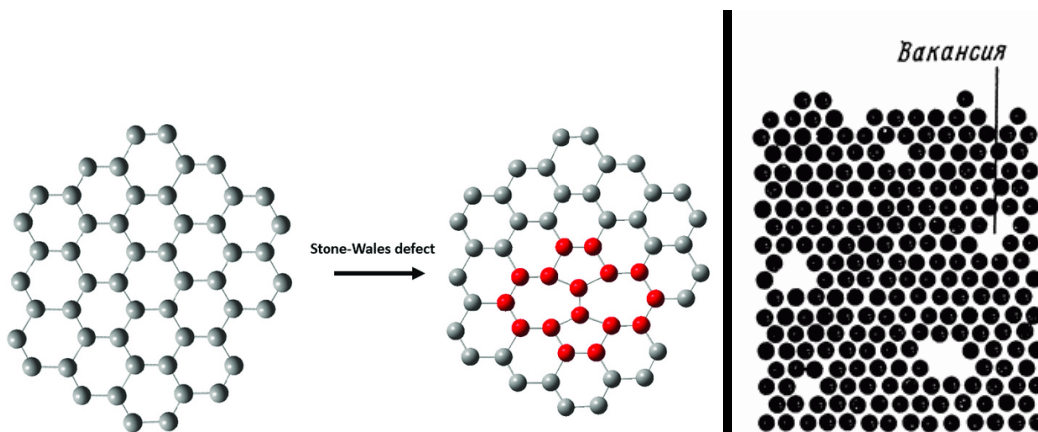


Рисунок 21. Дефекти ВОГ: Стоун-Уельсу та вакантні дефекти.

Дефекти цього типу можуть бути утворені в умовах реакції шляхом усунення кисневмісних груп, головним чином, карбоксильних груп, які присутні в термічно необроблених зразках.

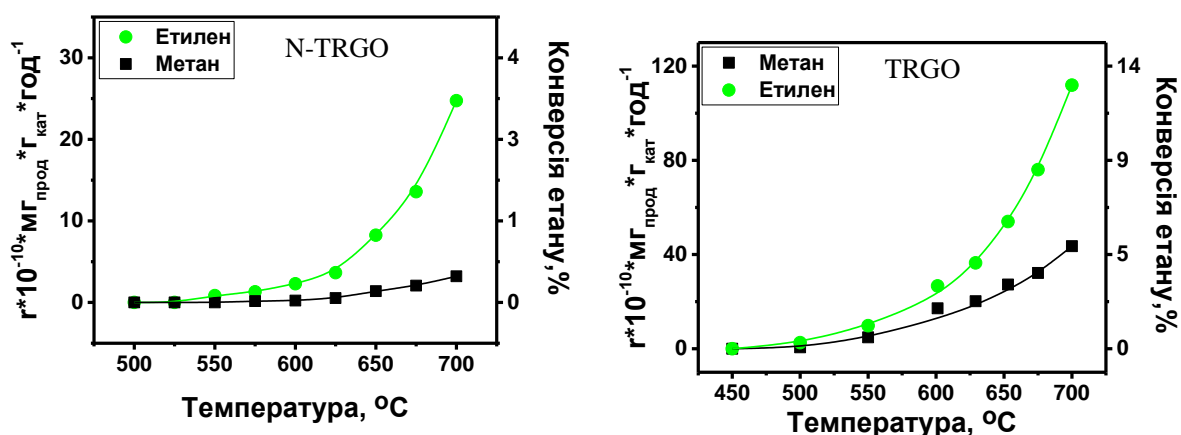


Рисунок 22. Графік залежності утворення етилену та метану для зразків N-TRGO та TRGO від температури

Рисунок 22 ілюструє температурну залежність утворення етилену та метану для зразків N-TRGO та TRGO. Інші продукти не були виявлені у газовій суміші. У зразку N-TRGO реакція починається за температури ≥ 550 °С. Швидкість утворення етилену ($r_{C_2H_4}$) поступово збільшується від початку реакції за температури 550 °С, досягаючи максимальної точки $2,47 \cdot 10^{-9} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ за температури 700 °С. Утворення побічного продукту реакції-метану починається за температури 625 °С. Швидкість утворення метану (r_{CH_4}) складає $5,4 \cdot 10^{-11} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ на початку реакції, набуваючи максимального значення $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ у температурному проміжку 675-700 °С. Для зразку TRGO температура початку реакції становить 500 °С, що вказує на вищу активність ніж у N-TRGO. Швидкість утворення етилену ($r_{C_2H_4}$) поступово збільшується від $2,58 \cdot 10^{-10} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ на початку реакції, досягаючи максимальної точки $1,11 \cdot 10^{-9} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ за температури 700 °С, що свідчить про більшу ефективність каталізатора TRGO. Метан утворюється у реакції за температури 500 °С і його кількість стрімко збільшується до досягнення максимуму наприкінці реакції. Швидкість утворення метану (r_{CH_4}) складає $5,7 \cdot 10^{-11} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ на початку реакції, набуваючи максимального значення $4,3 \cdot 10^{-9} \text{ мг}_{\text{продукту}} \cdot \text{г}_{\text{каталізатору}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$. При температурі > 700 °С відбувається термічний крекінг етану та піроліз на стінках реактора, що перешкоджає вивченню каталітичного дегідрування.

Селективність до утворення алкенів у процесі ПД легких алканів (C_2 - C_5) різко зменшується через високу реакційну здатність олефінових продуктів [65]. Хімічний зв'язок C-C та C-H слабкіші у молекулах алкену, ніж у відповідних алканових ланцюгах.

На рисунку 23 зображена температурна залежність селективності утворення етилену та метану для зразків N-TRGO та TRGO. Зразок N-TRGO

демонструє вищу селективність до утворення етилену, ніж TRGO. За температури 550 °C селективність етилену складає 100%, у температурному діапазоні 525-625 °C зменшується до 87% і надалі залишається сталою. У зразку TRGO спостерігається значне погіршення селективності. Селективність на початку реакції складає 80%, у температурному проміжку 500-600 °C, ця величина зменшується до 60%, що пояснюється значною кількістю утвореного метану у реакції. Отже, як висновок, селективність зразку, допованого азотом є значно вищою, ніж у TRGO.

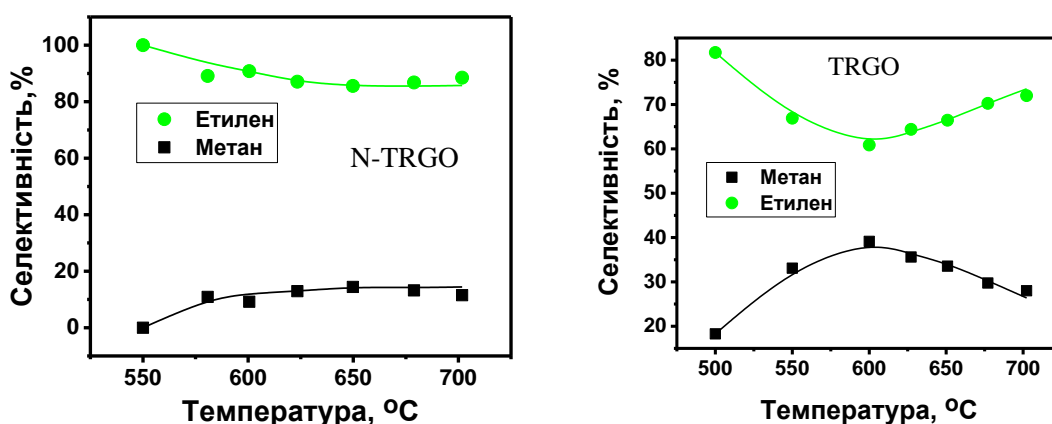


Рисунок 23. Температурна залежність селективності утворення етилену та метану для зразків N-TRGO та TRGO

Аналіз структури використаних каталізаторів підтверджує, що допування азотом відіграє ключову роль у його підвищенні каталітичних показників карбокаталізаторів. Енергія активації та порядок реакції значно зменшується зі збільшенням кількості азоту у вуглецевих каталізаторах. [66]

Вуглецеві матеріали зазвичай мають комплексну хімію поверхні та структури, що ускладнює ідентифікацію активних центрів каталітичної реакції. Було доведено і теоретично і експериментально [67] що існує дуже великий енергетичний бар'єр для хімічної адсорбції молекул алкану або кисню на бездефектній графеновій поверхні. З іншого боку, енергія для

хімічної адсорбції кисню на дефектах значно нижча (близько 7 ккал моль⁻¹), що вказує на те, що ці центри можуть відповідати за активацію кисню.[68]

Найбільш ймовірними активними центрами алканів у реакціях ПД є функціональні кисневі групи, присутні на дефектах на поверхні вуглецевих матеріалів. Особливо ті, які мають вищу електронегативність (карбонільні і лактонні групи). Однак найважливіше питання, відсутнє у вищезазначених дослідженнях - це оцінка динамічної зміни функціональних кисневих груп на вуглецевих катализаторах в умовах проходження реакції. Наприклад, повідомлялося, що більшість гідроксильних, карбоксильних та ангідридних груп на поверхні ВОГ перетворюється на кетонні або хіноїдні карбонільні групи, які мають більш високу термостійкість. Слід зазначити, що співвідношення між вмістом кисню у свіжих катализаторах та активність у реакції, різна і тому потребує перевірки.[69]

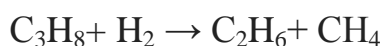
Запропонований у літературі механізм складається з дисоціативної адсорбції алкану на двох сусідніх C = O групах з одночасним утворенням алкену та C = O гідруванням до C-OH груп. Крім того, через високу температуру дегідрогенати C-OH повертаються до C = O [70]. Але цей механізм не передбачає утворення метану. Саме тому механізм ПД алканів є значно складнішим і вимагає подальших досліджень.

Враховуючи вищенаведені результати, можна зробити висновок, що катализатор N-TRGO проявляє меншу активність у реакції ПД. Причиною цього може бути менша кількість кисню у зразку. Так як ми вважаємо саме карбоніли активними центрами для реакції, відповідно зменшення кількості кисню призводить до зменшення кількості карбонільних груп, отже у зразку менша кількість активних центрів, на яких може проходити реакція.

Проте допування азотом сприяє збільшенню селективності. Ймовірно збільшення кількості атомів нітрогену у кристалевій решітці графену сприяє

зменшенню теплоти адсорбції етану і етилену, тому ми маємо збільшення селективності, але одночасно і зниження активності каталізатору.

Бажаними продуктами реакцій дегідрування є ненасичені вуглеводні та, в деяких випадках, водень. Метан є небажаним продуктом, і досі немає правильної стратегії для підвищення селективності до алкенів. Відомо, що на металовмісних каталізаторах при взаємодії етану з воднем відбувається реакція гідрогенолізу:

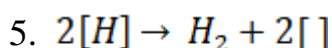
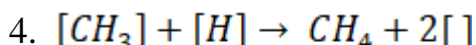
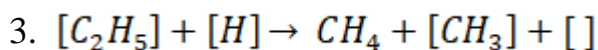


Враховуючи це, ми досліджували можливість утворення метану за допомогою етанового гідрогенолізу в надлишку водню на ВГО при ≤ 750 °C. Ми виявили, що в цих умовах не утворюється ні метану, ні етилену. Це вказує, що етан і водень адсорбуються на одних і тих же активних центрах адсорбції. Отже, надлишок водню перешкоджає адсорбції етану та каталітичним перетворенням. Головною відмінністю каталітичних властивостей між вуглецевими наноматеріалами та металами є те, що метали є каталітично активними в гідрогенолізі алканів навіть при низьких температурах [71].

В реакціях гідрогенолізу імовірно допсування азотом також має значний вплив. Атоми нітрогену можуть впливати на центри гідрогенолізу етану, що призводить до формування небажаного продукту- метану, а отже сприяє зменшенню активності каталізатора.

Відповідно до отриманих результатів ми пропонуємо наступний 5-ступінчастий механізм дегідрування етану на карбонових наноматеріалах:

1. $C_2H_6 + 2[] \rightarrow [C_2H_5] + [H]$
2. $[C_2H_5] \rightarrow C_2H_4 + [H]$



де [] відповідає активним центрам.

Порівняльні характеристики каталітичних властивостей металвмісних каталізаторів та матеріалів, отриманих в даній роботі, в реакції дегідрування наведені в Таблиці 4. Аналіз показує, що за близьких значень об'ємних швидкостей WHSV (1 г етану, який проходить через 1 г каталізатору за 1 годину) та складу реакційної суміші, вуглецеві матеріали характеризуються співрозмірними величинами конверсії етану та селективностями за етиленом.

Sample	WHSV ¹	T, °C	Gas feed composition	C ₂ H ₄ selectivity, %	C ₂ H ₆ conversion, %	Catalyst life, h
N-RGO	0.8	700	C ₂ H ₆ =50, He=50	90	4	75
RGO	0.8	700	C ₂ H ₆ =50, He=50	59	18	75
Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , 6wt% Cr	8	650	C ₂ H ₆ =50, Ar=50	79	30	2
Ga ₂ O ₃ /H-ZSM-5, 5wt% Ga ₂ O ₃	0.4	650	C ₂ H ₆ =3, CO ₂ =15, Ar=82	86	25	70
Pt/Mg(Al)O 0.7wt% Pt	1.2	610	C ₂ H ₆ =19, He=81	99	4	1

, де ¹[WHSV]=g(C₂H₆)*g⁻¹_{кат.}*h⁻¹

Табл. 4. Порівняння каталітичних властивостей металічних та вуглецевих каталізаторів

Однією з основних характеристик каталізатора для використання у промислових процесах є їх стабільність. Зразок N-TRGO характеризується стабільністю своєї роботи протягом 75 годин, тоді як металічні каталізатори залишаються стабільними протягом 1-2 годин. Селективність N-TRGO також дуже висока, порівняно з наведеними металічними каталізаторами, – 90%

проти 80%. Каталізатори на основі платини проявляють найвищу селективність – 99%, але є дорогими, потребують постійної регенерації та забезпечують низьку стабільність роботи. Високий вихід етилену демонструє зразок TRGO – 18%, проти 4% N-TRGO, що є наслідком допущення відновленого оксиду графену, азотом. Слід зазначити, що стабільність роботи каталізатору може відігравати вирішальну роль при виборі каталізатору процесу. Таким чином, результати проведеної роботи показують, що вказані матеріали можуть розглядатись як перспективні основи для створення каталізаторів прямого дегідрування алканів.

Висновки:

У даній роботі синтезовано відновлений оксид графену та азот-допований оксид графену та охарактеризовано їх структуру фізичними та хімічними методами дослідження. Аналіз результатів показує, що зразки характеризуються ідентичною ламелярною морфологією, структурою та близькими ступенями дефектності. Суттєві відмінності було зафіксовано в функціональному складі зразків.

Аналіз результатів дослідження каталітичних властивостей цих матеріалів в реакції дегідрування етану показує, що продуктами реакції дегідрування є етилен та метан. Показано, що зразок, допований азотом, проявляє меншу каталітичну активність в реакції дегідрування етану. Також цей зразок характеризується більшою селективністю за етиленом, порівняно із недопованим відновленим оксидом графену. Для каталізатору N-TRGO, селективність за етиленом становить 80-90%, а для зразку TRGO- 60-70% , зі значними домішками метану.

Показано, що обидва матеріали є стабільними за високих температур ≤ 700 °C протягом 72 годин. Також з'ясовано, що етан і водень адсорбуються на одних і тих же центрах адсорбції.

Список літератури

1. X. Zhang, Y. Yue, Z. Gao, Chromium Oxide Supported on Mesoporous SBA-15 as Propane Dehydrogenation and Oxidative Dehydrogenation Catalysts, *Catal. Lett.* 83 (2002) 19–25.
2. H.E. Swift, H. Beuther, R.J. Rennard, Elimination of Excessive Carbon Formation during Catalytic Butene Dehydrogenation, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 15 (1976) 131–136.
3. B. Frank, M. Morassutto, R. Schomcker, R. Schlögl, D.S. Su, Oxidative Dehydrogenation of Ethane over Multiwalled Carbon Nanotubes. *ChemCatChem*, 2 (2010) 644 – 648.
4. C. A. Carrero, R. Schlögl, I. E. Wachs, R. Schomaecker, *ACS Catal.*, 2014, 4, 3357–3380.
5. Nexant. Industry Report - Independent Market Report on the Global and Indonesian Petrochemicals Industry, <http://www.chandraasri.com/UserFiles/201105151926340.NexantIndustryReport2011.pdf> (accessed Oct 20, 2013).
6. Radcliffe, C. The FCC unit as a propylene source, <http://www.digitalrefining.com/article/1000312#.UmpROtK8BWQ> (accessed Oct 25, 2013).
7. Tullo, A. H. *Chem. Eng. News* 2012, 90, 10.
8. Chemical Composition of Natural Gas, <http://www.uniongas.com/about-us/about-natural-gas/Chemical-Composition-of-Natural-Gas#L> (accessed Oct 23, 2013).
9. Schut, J. H. How Shale Gas Is Changing Propylene, <http://plasticsengineeringblog.com/2013/02/20/how-shale-gas-is-changingpropylene/> (accessed Oct 23, 2013).
10. Hekonsen SF, Holmen A (2008) Oxidative dehydrogenation of alkanes. In: Ertl G, Knoezinger H, Schuth F (eds) *Handbook of heterogeneous catalysis*, vol 4, 2nd edn. Wiley, Weinheim, pp 3384–3400.
11. Henning DA, Schmidt LD (2002) Oxidative dehydrogenation of ethane at short contact times: species and temperature profiles within and after the catalyst. *Chem Eng Sci* 57(14):2615–2625.
12. Lundeng R, Lindveg OA, Kvisle S, Reier-Nielsen H, Holmen A (1999) Short contact time oxidative dehydrogenation of C2 and C3 alkanes over noble metal gauze catalysts. *Appl Catal A* 187(1):25–31.
13. H. Ba, S. Podila, Y. Liu, X. Mu, J.- M. Nhut, V. Papaefthimiou, S. Zafeiratos, P. Granger, C. Pham- Huu, *Catal. Today*, 2015, 249, 167–175.
14. J. Zhang, X. Liu, R. Blume, A. Zhang, R. Schlögl and D. S. Su, *Science*, 2008, 322, 73–77.
15. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides Jesper J. H. B. Sattler, Javier Ruiz-Martinez, Eduardo Santillan-Jimenez, and Bert M. Weckhuysen *Chemical Reviews* 2014 114 (20), 10613-10653
16. / ссылка на сам обзор/
17. Nagai, Y.; Hirabayashi, T.; Dohmae, K.; Takagi, N.; Minami, T.; Shinjoh, H.; Matsumoto, S. *J. Catal.* 2006, 242, 103.

18. Frey, F. E.; Huppke, W. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1933, 25, 54.
19. Olsbye, U.; Virnovskaia, A.; Prytz, Ø.; Tinnemans, S. J.; Weckhuysen, B. M. *Catal. Lett.* 2005, 103, 143.
20. Weckhuysen, B. M.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 14437.
21. Michorczyk, P.; Ogonowski, J.; Zeńczak, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2011, 349, 1.
22. Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A. *Catal. Today* 1999, 51, 223.
23. Chaar, M. A.; Patel, D.; Kung, M. C.; Kung, H. H. *J. Catal.* 1987, 105, 483.
24. Weckhuysen, B. M.; Keller, D. E. *Catal. Today* 2003, 78, 25.
25. Jackson, S. D.; Stair, P. C.; Gladden, L. F.; McGregor, J. In *Metal Oxide Catalysis*; Jackson, S. D., Hargreaves, J. S. J., Eds.; Wiley-VHC Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2009; pp 595–612.
26. McGregor, J.; Huang, Z.; Shiko, G.; Gladden, L. F.; Stein, R. S.; Duer, M. J.; Wu, Z.; Stair, P. C.; Rugmini, S.; Jackson, S. D. *Catal. Today* 2009, 142, 143.
27. M. S. Chen, M. C. White, *Science*, 2010, 327, 566–571.
28. W. Qi, D. S. Su, *ACS Catal.*, 2014, 4, 3212–3218.
29. D. Chen, A. Holmen, Z. J. Sui, X. G. Zhou, *Chin. J. Catal.*, 2014, 35, 824–841.
30. X. Liu, D. S. Su, R. Schlögl, *Carbon*, 2008, 46, 547–549.
31. J. Zhang, D. Su, A. Zhang, D. Wang, R. Schlögl, C. Hébert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 119, 7319–7323.
32. B. Frank, S. Wrabetz, O. V. Khavryuchenko, R. Blume, A. Trunschke, R. Schlögl, *ChemPhysChem*, 2011, 12, 2709–2713.
33. J. Zhang, D. Su, A. Zhang, D. Wang, R. Schlögl, C. Hébert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 119, 7319–7323.
34. N. Keller, N. I. Maksimova, V. V. Roddatis, M. Schur, G. Mestl, Y. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 1885–1888.
35. J. W. Diao, H. W. Liu, J. Wang, Z. B. Feng, T. Chen, C. X. Miao, W. M. Yang, D. S. Su, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 3423–3425.
36. M. F. R. Pereira, J. M. Orfao, J. L. Figueiredo, *Appl. Catal. A*, 1999, 184, 153–160.
37. L. Liu, Q. F. Deng, B. Agula, X. Zhao, T. Z. Ren, Z. Y. Yuan, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 8334–8336.
38. T. T. Thanh, H. Ba, L. Truong-Phuoc, J.-M. Nhut, O. Ersen, D. Begin, I. Janowska, D. L. Nguyen, P. Granger, C. Pham-Huu, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 11349–11357.
39. J. Zhang, D. S. Su, R. Blume, R. Schlögl, R. Wang, X. Yang, A. Gajović, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 8640–8644.
40. R. Wang, X. Y. Sun, B. S. Zhang, X. Y. Sun, D. S. Su, *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 6324–6331.
41. Z. K. Zhao, Y. T. Dai, G. F. Ge, G. R. Wang, *ChemCatChem*, 2015, 7, 1135–1144.
42. Z. K. Zhao, Y. T. Dai, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 13442–13451.
43. Z. K. Zhao, Y. T. Dai, G. F. Ge, Q. Mao, Z. M. Rong, G. R. Wang, *ChemCatChem*, 2015, 7, 1070–1077.
44. D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, et al., Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano* 4 (8) (2010) 4806e4814.

45. L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, et al., Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the xrd, tem and electron spectroscopy methods, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 195 (2014) 145e154.
46. Dimiev AM, Tour JM. Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano* 2014;8: 3060–8.
47. Erickson K, Erni R, Lee Z, Alem N, Gannett W, Zettl A. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Adv Mater* 2010;22(40):4467–72.
48. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9, 1276-1291 (2007).
49. Z. Xu, B. Zheng, J. Chen, C. Gao, Highly efficient synthesis of neat graphene nanoscrolls from graphene oxide by well-controlled lyophilization, *Chem. Mater.* 26 (23) (2014) 6811e6818.
50. А.А. Абакумов, И.Б. Бычко, А.С. Николенко, П.Е. Стрижак Залежність структури багаточасткового оксиду графену від ступеня графітизації вихідного графіту, *Теорет. и эксперим. химия*, (2018), 54, 168-174.
51. S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, Visualization of defect densities in reduced graphene oxide, *Carbon* 50 (10) (2012) 3666e3673.
52. Y. Ren, T. Zhao, G. Su, Y. Ma, Online tracking of the thermal reduction of graphene oxide by two-dimensional correlation infrared spectroscopy, *Vib. Spectrosc.* 96 (2018) 32e45.
53. J.M. Orza, M.V. García, I. Alkorta, J. Elguero, Vibrational spectra of 3,5-dimethylpyrazole and deuterated derivatives, *Spectrochim. Acta A* 56 (8) (2000) 1469e1498.
54. A. Dimiev, D.V. Kosynkin, L.B. Alemany, P. Chaguine, J.M. Tour, Pristine graphite oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (5) (2012) 2815e2822.
55. M.J. Webb, P. Palmgren, P. Pal, O. Karis, H. Grennberg, A Simple method to produce almost perfect graphene on highly oriented pyrolytic graphite, *Carbon* 49 (10) (2011) 3242e3249.
56. Y.J. Oh, J.J. Yoo, Y.I. Kim, J.K. Yoon, H.N. Yoon, J.H. Kim, et al., Oxygen functional groups and electrochemical capacitive behavior of incompletely reduced graphene oxides as a thin-film electrode of supercapacitor, *Electrochim. Acta* 116 (2014) 118e128.
57. Y.N. Singhababu, P. Kumari, S. Parida, R.K. Sahu, Conversion of pyrazoline to pyrazole in hydrazine treated n-substituted reduced graphene oxide films obtained by ion bombardment and their electrical properties, *Carbon* 74 (2014) 32e43.
58. S. Park, Y. Hu, J.O. Hwang, E.S. Lee, L.B. Casabianca, W. Cai, et al., Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping, *Nat. Commun.* 3 (2012) 638.
59. H. Estrade-Szwarcckopf, XPS Photoemission in carbonaceous materials: a “defect” peak beside the graphitic asymmetric peak, *Carbon* 42 (8e9) (2004) 1713e1721.
60. D. Deng, X. Pan, L. Yu, Y. Cui, Y. Jiang, J. Qi, et al., Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis, *Chem. Mater.* 23 (5) (2011) 1188e1193.

61. Primo, A., Neatu, F., Florea, M. *et al.* Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nat Commun* 5, 5291 (2014).
62. S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, M. Antonietti, H. García, Active sites on graphene-based materials as metal-free catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 4501e4529.
63. C.C. Huang, H.M. Chen, C.H. Chen, J.C. Huang, Effect of surface oxides on hydrogen storage of activated carbon, *Separ. Purif. Technol.* 70 (3) (2010).
64. G. Sastre, A. Forneli, V. Almasan, V.I. Parvulescu, H. García, Isotopic H/D exchange on graphenes. A combined experimental and theoretical study, *Appl. Catal., A* 547 (2017) 52e59.
65. Frank, B.; Zhang, J.; Blume, R.; Schlögl, R.; Su, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6913-6917.
66. Chen, C.; Zhang, J.; Zhang, B.; Yu, C.; Peng, F.; Su, D. *Chem. Commun.* 2013, 49, 8151-8153.
67. Sorescu, D.C.; Jordan, K.D.; Avouris, P. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 11227-11232.
68. Hart, P. J.; Vastola, F. J.; Walker Jr, P. L. *Carbon* 1967, 5, 363-371.
69. W. Qi, D. Su, Metal-Free Carbon Catalysts for Oxidative Dehydrogenation Reactions, *ACS Catal.* 49 (2014) 3212-3218.
70. J. Zhang, D.S. Su, R. Blume, R. Schlögl, R. Wang, X. Yang, A. Gajovic, Surface Chemistry and Catalytic Reactivity of a Nanodiamond in the Steam-Free Dehydrogenation of Ethylbenzene, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 8640-8644.
71. R.M. Rioux, H. Song, J.D. Hoefelmeyer, P. Yang, G. A. Somorjai, High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 2192-2202.