

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра фізичної хімії

Кваліфікаційна робота
Петросової Ганни Рубенівни

**ВПЛИВ ОБРОБКИ НОСІЯ НА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ Co-Fe
СИСТЕМИ, НАНЕСЕНОЇ НА УЛЬТРАДИСПЕРСНІ АЛМАЗИ, В РЕАКЦІЇ
МЕТАНУВАННЯ CO₂**

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

Науковий керівник:

Гайдай С.В., кандидат хімічних наук, доцент

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Фрицький І.О.

“ ____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

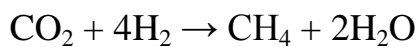
Зміст

ВСТУП.....	3
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	5
1.1. Реакція метанування	5
1.2. Вибір каталізатора.....	6
1.3. Вибір носія	9
1.3.1. Носій у гетерогенному каталізі.....	9
1.3.2. Вуглецеві матеріали та їх каталітичні властивості.....	10
1.3.3. Наноалмази у якості носія каталізаторів	12
1.4. Обробка наноалмазів	13
1.5. Застосування наноалмазів	15
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ.....	16
2.1. Обробка носіїв	16
2.2. Синтез каталізаторів	17
2.3. Методика дослідження каталітичної активності зразків	18
2.4. Скануюча електронна мікроскопія (SEM)	20
2.5. Метод рентгенофазового аналізу.....	21
2.6. Методика вимірювання питомої поверхні.....	23
3. ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	26
3.1. Опис зразків та визначення питомої поверхні	26
3.2. Дослідження каталітичної активності.....	27
3.3. Результати рентгенофазового аналізу.....	31
3.4. Результати досліджень методом скануючої електронної мікроскопії (SEM)	36
3.5. Перспективи застосування композиційного фільтрувального матеріалу, що містить нанопорошки алмазу.....	44
ВИСНОВКИ	49
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	51

Вступ

Останні десятиліття людство стає все більш зацікавлене у вирішенні екологічних проблем планети, зокрема такої, що пов'язана зі збільшенням викидів вуглекислого газу в атмосферу та виникнення парникового ефекту. Тому одним із найважливіших завдань екології є пошук різних методів зниження рівня CO₂ або перетворення його на інші, менш шкідливі сполуки.

У зниженні кількості вуглекислого газу, наприклад, може допомогти вивчення реакції Сабатьє.



Реакція Сабатьє (реакція метанування вуглекислого газу) – каталітичний процес перетворення вуглекислого газу на метан, що перебігає з виділенням тепла. Однак для перебігу такого процесу необхідна присутність каталізатора. Попередні дослідження показали перспективність використання Co-Fe каталізаторів у співвідношенні Co:Fe=93:7 (мас.%), нанесених на поверхню наноалмазів (вміст активної маси становив 20% від маси носія) [1].

Вивчення реакції метанування залишається актуальною і на сьогодні для дослідження ефективних каталізаторів та підбору носіїв для проведення даної реакції. Адже вже у найближчому майбутньому цю реакцію можна буде використати, наприклад, для того, щоб виробляти воду для подальшого використання на міжнародній космічній станції [2,3], використавши у якості реагенту вуглекислий газ, який є продуктом життєдіяльності космонавтів.

Довготривале вивчення реакції Сабатьє показало, що кращими масивними бінарними каталітичними системами для проведення даної реакції є Co-Fe та Ni-Fe системи. А найкращі результати дослідження каталітичної активності отримано для зразка складу Co:Fe = 93:7 за масою у системі Co-Fe каталізаторів, а серед Ni-Fe каталізаторів для зразка Ni:Fe = 80:20 за масою.

У зв'язку з отриманням різних форм нанокарбону проявляється інтерес дослідників до вивчення каталітичних властивостей цих матеріалів, а також

розширення їх практичного використання. Тому попередні дослідження були націлені на використання ультрадисперсного алмазу у якості носія для каталітичної системи в реакції метанування вуглекислого газу. На відміну від інших форм алмаза, наноалмази, отримані детонаційним методом з охолодженням водою [21], мають розвинену поверхню, значну кількість поверхневих функціональних груп, високу адсорбційну активність, що дозволяє використовувати їх в якості наноструктурованого носія для каталізаторів.

Метою даної роботи було дослідження впливу обробки вихідного синтетичного алмазу на каталітичні властивості нанесених на нього Co_3Fe_7 активної маси. Перед нанесенням активної маси нанорозмірний алмаз піддавали:

- а – хімічній обробці (сульфатна кислота + дихромат калію);
- б – послідовній хімічній та термічній обробці.

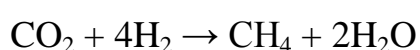
Для досягнення поставленої мети використовувались наступні методи дослідження:

- Каталітичний метод з хроматографічним аналізом газової суміші;
- Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ);
- Рентгенофазовий аналіз (РФА);
- Вимірювання питомої поверхні зразків (методом БЕТ).

1. Огляд літератури

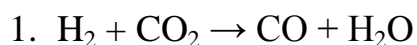
1.1. Реакція метанування

Реакція метанування CO_2 – екзотермічна каталітична реакція, в якій вуглекислий газ та водень перетворюються на метан та воду. Також відома як реакція Сабатьє [1].

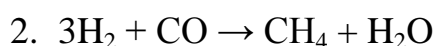


$$\begin{aligned}\Delta H &= -165 \text{ кДж/моль} \\ \Delta G_{298} &= -114 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

Деякі попередні дослідження [2] наводили припущення щодо механізмів реакції гідрогенування CO_2 , і прийшли до висновку, що реакція може йти не одним шляхом. Було помічено, що в залежності від каталізаторів продукти можуть варіюватися. В результаті реакції можуть утворюватися чадний газ (CO), метан (CH_4), етилен або вищі вуглеводні. Проте у більшості випадків розглядається варіант, коли реакція метанування CO_2 перебігає через стадію послідовного перетворення CO_2 на CH_4 з утворенням проміжної сполуки CO :



$$\Delta H = 41 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta H = -206 \text{ кДж/моль}$$

У промисловості процес метанування можна використати при потребі видалення невеликих залишкових кількостей оксидів карбону, що не перевищують 2% загального вмісту газів. Особливо часто він використовується у тих випадках, коли присутність метану не погіршує умов подальшої переробки чи використання газів. Метанування може бути використане як заключна стадія очистки газу після каталітичного перетворення монооксиду карбону (CO) у вуглекислий газ.

Реакція метанування може бути відтворена навіть у місцях, далеких від постійного постачання води, наприклад, на міжнародній космічній станції (МКС) [3, 4]. Ідея полягає у тому, щоб проводити дану реакцію, використовуючи в якості реагенту вуглекислий газ, що є продуктом життєдіяльності космонавтів та водень, що отримують при добуванні кисню з води шляхом електролізу. Таким чином, в результаті відтворення даного процесу можна отримати кисень, метан, та воду. Кисень та воду можна використати для забезпечення життєдіяльності людей, метан можна використати як проміжний продукт для подальших синтезів або піддати піролізу, у результаті якого він розпадеться на вуглець і водень. Водень, що утворився, можна знову використати для повторного проведення реакції метанування.

Також, продовжуючи дослідження, пов'язані з космосом, вчені запропонували використати реакцію Сабатьє для отримання можливості зниження вартості пілотованого дослідження Марсу шляхом використання місцевих ресурсів [5, 6]. В цьому випадку реакція метанування може бути проведена з використанням водню, який буде постачатися з Землі, та вуглекислого газу, який є основною складовою атмосфери Марсу (його вміст близько 95% [7]). Внаслідок проведення реакції утвориться метан та вода, яку можна шляхом електролізу розкласти на водень та кисень. Водень використати знову для проведення реакції Сабатьє, а кисень разом з метаном використати в якості ракетного палива, тим самим зменшивши вартість палива і усунувши потребу в постачанні необхідних витратних матеріалів.

1.2. Вибір каталізатора

Як зазначалося у попередньому розділі, для отримання одного із цільових продуктів в реакції метанування вуглекислого газу підбір каталізаторів відіграє

вирішальну роль. Найбільш активними для даної реакції вважаються [8] каталізатори платинової групи (Рутеній, Родій, Платина, Паладій). Також до активних каталізаторів відносять Нікель та Кобальт. Проте застосування благородних металів не є найкращим через високу вартість каталізаторів даної групи металів. Тому підбір каталізаторів, завдяки яким можна забезпечити високу каталітичну активність цільового продукту при низьких температурах та тисках є і досі актуальним і має важливе наукове та практичне значення.

Каталізатори поділяються на гомогенні (кисотно-основні, металокомплексні та каталізатори міжфазного переносу) та гетерогенні (масивні, нанесені та іммобілізовані) (рис.1.1).

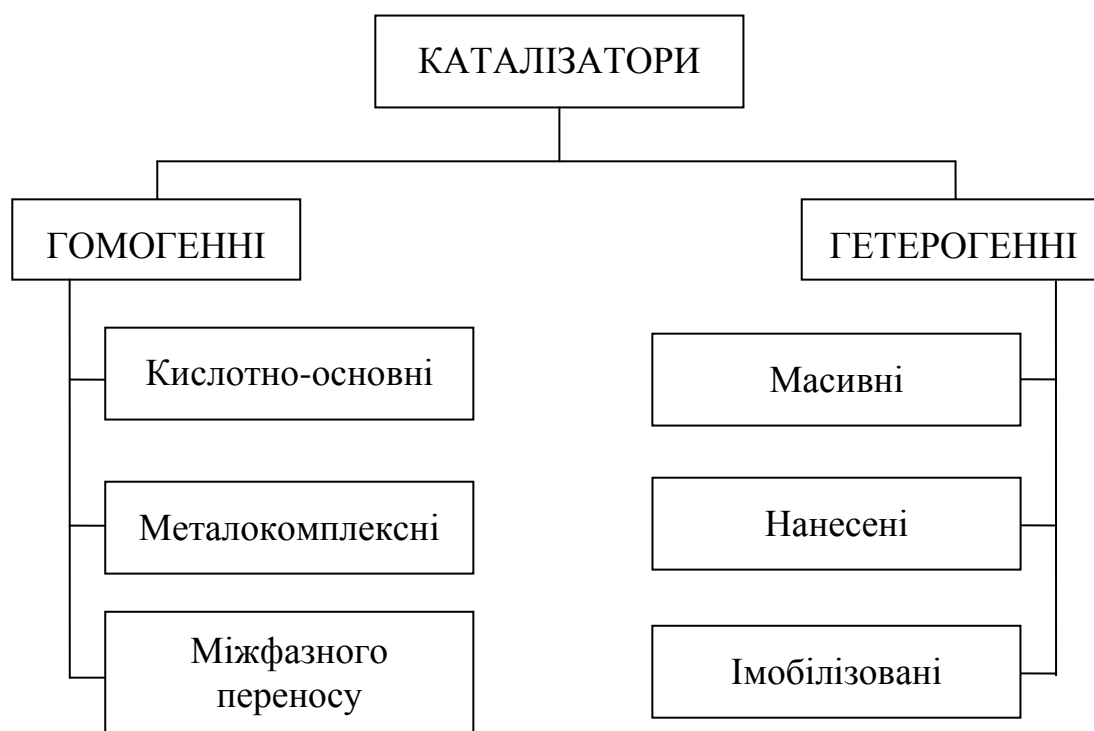


Рис. 1.1. Класифікація каталізаторів

До гомогенних відносять каталізатори, що знаходяться в одній фазі з реагентами.

Гетерогенними називаються каталізатори, що утворюють окрему фазу, яка не змішується з реагентами та продуктами. Зазвичай, це тверді каталізатори. Як правило, гетерогенні каталізатори класифікують за типом активних центрів.

Масивні каталізатори повністю складаються з активного компоненту, а активні центри являють собою вільні для реагентів атоми чи групи атомів на поверхні каталізатора.

Нанесені каталізатори складаються з носія та активного компонента, що нанесений на його поверхню. При цьому носій може бути як інертним, так і проявляти певну каталітичну дію.

Імобілізовані каталізатори – це такі каталізатори, в яких активний компонент хімічно закріплений на поверхні твердого матеріалу (носія).

При дослідженні реакції Сабатьє були підібрані системи каталізаторів різного типу. Найбільш ефективними у гетерогенному каталізі є каталізатори на основі перехідних металів. Це перехідні метали, що належать до VIII – XI груп періодичної системи. В реакції метанування широко використовуються каталізатори на основі благородних металів такі як Pt, Pd, Rh, Re, Ru та інші [8]. Масивні каталізатори платинової групи показали результати селективного гідрування при 403 – 473 К та атмосферному тиску. Рутеній, наприклад, [8] каталізує реакцію настільки добре, що на виході отримуємо тільки метан, без побічних продуктів, таких як CO. При нанесенні тих самих каталізаторів на поверхню, каталітична активність значно зросла.

Проте такі каталізатори не дуже вигідні з економічної точки зору, тому краще застосовувати в якості активної фази метали VIII групи, такі як Fe, Co або Ni.

Використавши замість каталізаторів платинової групи масивні бінарні системи Ni-Fe, Ni-Co та Co-Fe, виявилось, що результат дослідження каталітичної активності для даних систем не гірший за результат, отриманий для каталізаторів платинової групи. У роботах дослідників КНУ ім. Т.Шевченка [9-11] були проаналізовані системи масивних каталізаторів Ni-Co, Ni-Fe та Co-Fe. Для масивних Ni-Fe каталізаторів максимальна ступінь перетворення вуглекислого газу на метан складала 65% при температурі 300°C, а для масивних Co-Fe каталізаторів ступінь перетворення складала 99% при температурі 350°C. [9-11].

Останнім часом у реакції метанування CO_2 найбільш широко застосовуються нікелеві каталізатори, особливо нанесені на носії. Такий вибір дослідників пояснюється високою активністю та селективністю нікелевих каталізаторів при низьких температурах [12-14]. Крім того, в реакціях метанування широко застосовуються каталізатори, нанесені на поверхню таких сполук як Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 та TiO_2 . Носії каталізаторів мають велику площу поверхні та пористість, а також термічну та хімічну стабільність [15-18]. При порівнянні Ni-Co системи масивних каталізаторів та нанесених на оксид Алюмінію [19], виявили, що каталітична активність нанесених каталізаторів значно вища, ніж масивних, отримавши у результаті 78% конверсії вуглекислого газу та 99% селективності метану при 400°C . Однак, при використанні Ni-Fe каталізаторів [20] виявилось, що додавання невеликого вмісту Феруму до системи каталізаторів підвищує каталітичну активність системи при більш низьких температурах.

Проаналізувавши статті останніх років, можна прийти до висновку, що нанесення каталізаторів на поверхню значно покращує їх каталітичну активність. Тому в даній роботі для проведення реакції метанування була обрана система Co-Fe каталізаторів, яка була нанесена на наноалмаз.

1.3. Вибір носія

1.3.1. Носій у гетерогенному каталізі

Роль носія в гетерогенному каталізі полягає у запобіганні агломерації або спікання активного компоненту, що дозволяє підтримувати велику площу контакту активної каталітичної маси та реагентів. Іноді носій навіть може вплинути на властивості активної маси (ефект «сильної взаємодії метал-носій»).

В гетерогенному каталізі активність каталізатора, як правило, пропорціональна його питомій поверхні. Велику питомою поверхню мають пористі високодисперсні каталізатори або такі каталізатори, що отримують шляхом нанесення активних компонентів на пористі носії. Зі зменшенням розміру частинок питома поверхня зростає.

У якості носіїв використовують природні (глина, пемза, азбест тощо) та синтетичні (силікагелі, алюмосилікати, оксиди алюмінію, магнію, цирконію тощо) матеріали з високо розвиненою питомою поверхнею та пористістю. Проте у випадку багатостадійних реакцій, коли кінцевий продукт може піддаватися подальшим небажаним перетворенням, висока пористість нанесених каталізаторів виявляється не вигідною внаслідок можливості переходу реакції у внутрішньо-дифузійну область.

Носії, які виявляють інертність до даного каталітичного процесу, вступаючи у взаємодію з активним компонентом, зазвичай сильно впливають на каталітичні властивості нанесених каталізаторів. Використання саме нанесених каталізаторів дозволяє збільшити поверхню каталізатора, що працює, зменшити кількості дорогих активних речовин (наприклад, Pt, Pd, Ag), якщо такі використовуються у роботі, запобігти рекристалізації та спіканню активного компоненту при високих температурах, подовжити термін роботи каталізатору, а також збільшити дисперсність активної фази, тим самим збільшити ступінь її використання.

1.3.2. Вуглецеві матеріали та їх каталітичні властивості

Останні десятки років науковцями дедалі більше уваги приділяється вивченню різних модифікацій Карбону. До основних модифікацій відносяться алмаз, графіт, карбін, графен, нанотрубки та фулерени. Через значний інтерес дослідників до вивчення властивостей даних матеріалів, в останні роки значно розширилася сфера застосування вуглецевих матеріалів. Таким чином карбін, наприклад, використовується у фотоелементах [22]; графіт – для виготовлення

плавильних тиглів, електродів, нагрівальних пристроїв, у якості твердих мастильних матеріалів та навіть для отримання синтетичних алмазів [23]; алмаз, завдяки своїй твердості найчастіше застосовується у якості абразивних матеріалів, для виготовлення абразивних кругів для загострення інструментів та шліфовки різних виробів, для різки твердих мінералів, а також у якості дорогоцінного каміння [24]. До того ж, слід окремо відзначити ультрадисперсний алмаз (наноалмаз), який відрізняється від звичайного алмазу деякими властивостями і через це знайшов застосування у якості сорбентів, каталізаторів та навіть у лікарських засобах та мікроелектроніці [25].

Досить часто дослідники задавались питанням щодо використання вуглецевих матеріалів у каталізі. Наприклад, при дослідженні реакції дегідрування етилбензолу [26] наноалмази показали втричі вищу каталітичну активність, ніж К-Fe система каталізаторів, яка використовувалася у даній реакції раніше. Дослідження вуглецевих каталізаторів та їх застосування в реакції рідкофазного окиснення фенолу [27] показало, що такі вуглецеві матеріали як наноцибулини (оніони), каталітичний волокнистий вуглець та вуглецевий матеріал «Сибуніт-4» проявляють невисоку каталітичну активність в окисненні фенолу, в той час як наноалмаз не дає жодних результатів при використанні його у якості каталізатора. Проте ультрадисперсні алмази можна використати у якості носія для нанесення металічних систем каталізаторів.

До носіїв каталізаторів висувають такі вимоги:

- хімічна інертність матеріалу;
- велика площа поверхні;
- дисперсність;
- пористість;
- термостійкість;

- висока теплопровідність (зادля запобігання локальних перегрівів каталізатору);
- висока механічна міцність (стійкість до гідродинамічним навантаженням, до стирання).

Завдяки перерахованим вище властивостям наноалмаз є гарним носієм для нанесення активної маси каталізаторів.

Існує багато наукових досліджень [28-30], присвячених використанню різних вуглецевих матеріалів у якості носіїв. До таких матеріалів відносяться алотропні модифікації вуглецю: алмаз, графіт, карбін, фулерени, вуглецеві нанотрубки та інші. При цьому у вуглецевих матеріалів є низка переваг перед іншими речовинами, здатними виконувати роль носія:

- стійкість до дії кислотного та лужного середовищ та вологи;
- каталізатори на вуглецевих носіях за каталітичними властивостями часто є кращими за каталізатори на оксидних носіях;
- вартість видобутку дорогоцінних металів при утилізації відпрацьованих каталізаторів на вуглецевих носіях нижча, ніж на оксидних.

Пористі вуглецеві матеріали відповідають більшості вимогам до носіїв каталізаторів. Наприклад, до властивостей алмазу відносять інертність, велику площу поверхні, дисперсність, термостійкість та високу механічну стійкість, що дозволяє використовувати його у якості носія в даному дослідженні.

1.3.3. Наноалмази у якості носія каталізаторів

В літературі [31] приведені відомості про те, що нанесені на ультрадисперсні алмази частинки каталізатору (наприклад, Pd) особливо стійкі до агломерації в атмосфері водню: таким чином, наприклад, відновлення водню при 600°C не призводить до росту розміру частинок Pd на ультрадисперсних алмазах

(10-20 нм), хоча при аналогічній обробці каталізаора на активованому вугіллі він зростає до 100 нм.

Перспективність використання наноалмазів в каталізі пояснюється [32-33] передусім їхньою високорозвиненою поверхнею, завдяки чому вони мають велику сорбційну ємність. Важливо відмітити, що матеріали на основі ультрадисперсних алмазів більш доступні у порівнянні з іншими вуглецевими матеріалами, такими як фулерени або нанотрубки.

Закріплення металу на наноалмазах проводять методом просочування з розчинів відповідних кислот та солей, а також методом лазерного електродиспергування металів.

Гетерогенні каталізатори на основі ультрадисперсних алмазів випробувані для конверсії CO в CO₂, у реакціях гідрування та гідрогенізаційного амінування, перспективні при використанні у каталітичних реакціях розкладення спиртів, у реакції гідрогенізації ацетилену [34] (у якості каталізатора використовувався нікель (Ni), нанесений на наноалмаз), а також у реакціях гідродехлорування ароматичних хлорпохідних [31], як у дослідженні, зазначеному вище.

1.4. Обробка наноалмазів

Хімічна модифікація поверхні наноалмазу – це хімічне перетворення поверхневих функціональних груп, яке не видозмінює алмазне ядро. [35] Це видозміна поверхні, її хімічного стану, що дозволяє змінювати фізико-хімічні властивості поверхні та отримувати функціональні матеріали з певними властивостями, які необхідні. Крім того, при проведенні хімічної модифікації поверхні змінюється її реакційна здатність. Завдяки цьому з'являється можливість створення нових перспективних матеріалів, яким будуть притаманні не лише властивості алмазу, а й властивості тих речовин, якими був оброблений даний

наноалмаз, що призведе до збільшення області практичного застосування наноалмазів, отриманих детонаційним шляхом.

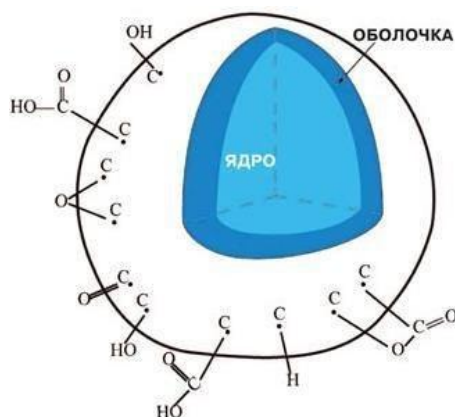


Рис. 1.2. Схематичне зображення наноалмазу та функціональних груп на його поверхні [49]

В останні роки, після зростання інтересу до наноалмазів через можливість використання їх для доставки лікарських засобів [36-38], з'явилась потреба у модифікації поверхні УДА для того, щоб прикріпити на його поверхню біологічно активні речовини, цільові ліганди, ліки, нуклеїнові кислоти [39]. У роботі, присвяченій адсорбції тетрацикліну та ванкоміцину [40], поверхню наноалмазу модифікували прищепленням до поверхні карбоксильних (-COOH) та аміногруп (-NH₂), що вплинуло на адсорбційні властивості УДА. В аналогічному дослідженні [41] вміст карбоксильних груп був підвищений за рахунок обробки поверхні сульфатною та нітратною кислотами. Та за результатами роботи, вихідні наноалмази з різними функціональними групами на поверхні (амінні, амідні, спиртові та карбоксильні групи) показали вищу ефективність вивільнення лікарського засобу, ніж оброблені наноалмази, що містять на поверхні лише карбоксильну групу.

В 2021 році білоруські дослідники у своїй статті [43] описали використання модифікованих УДА детонаційного синтезу у якості носіїв для паладієвих каталізаторів та перевірили каталітичну активність отриманих композитів у

реакції крос-сполучення (реакція Судзукі - Міяури). В якості відновників виступали водень та гідразин, утворюючи відповідно УДА-Pd-H₂ та УДА-Pd-N₂H₄.

1.5. Застосування наноалмазів

Спершу наноалмази детонаційного синтезу використовувалися лише у абразивних інструментах та шліфувальних порошках, алмазних пастах [24], проте з часом сфера застосування УДА значно розширилася. Таким чином, через високу твердість наноалмазів та дуже маленький розмір частинок, УДА широко застосовують у якості добавок для гальванічних покриттів та охолоджуючих змащуючих рідин [44], а також є ефективними модифікаторами тертя у мастилі [45]. Наноалмази також часто застосовувалися для створення алмазних паст для обробки поверхонь мікроелектроніки [24, 46], завдяки якій збільшується термін служби мікроелектроніки та підвищується радіаційна стійкість матеріалів, що використовуються для створення мікроелектроніки [44].

В останні роки активно досліджується можливість застосування наноалмазів для доставки біологічно активних та лікарських засобів [36]. Це пов'язано зі значною кількістю функціональних груп на поверхні УДА, що дає можливість модифікувати поверхню наноалмазу та приєднувати до неї біологічно активні або лікарські речовини [39]. До того ж, наноалмази детонаційного синтезу не мають канцерогенних та мутагенних властивостей, що забезпечує перевагу даних матеріалів при застосовуванні їх у доставці [47-48].

2. Експериментальні методики

2.1. Обробка носіїв

У даній роботі у якості носія для дослідження каталітичної активності були взяті зразки ультрадисперсних алмазів з подальшою їх обробкою.

Опис досліджуваних зразків поданий нижче:

- **Вихідний зразок** – ультрадисперсний алмаз (УДА) з маркуванням АСУД-99, отриманий детонаційним методом з охолодженням водою [21].
- **Хімічно оброблений зразок УДА:** вихідний зразок був оброблений розчином «царської водки» (суміші хлоридної та нітратної кислот у співвідношенні 3:1) для видалення залишків металічних домішок, після чого зразок був оброблений хромовою сумішшю (суміш сульфатної та хромової кислот у співвідношенні 1:1) для видалення залишків графіту.
- **Хімічно та термічно оброблений зразок УДА:** вихідний зразок, який піддавали газофазному окисненню. На поверхні ультрадисперсних порошоків алмазу знаходиться велика кількість кисневмісних груп, які у більшості визначають агрегаційні властивості порошоків. У даній роботі поверхня УДА була повністю очищена від кисневмісних груп шляхом її графітизації в атмосфері аргону при температурі 1000°C, після чого утворений вуглецевий шар був видалений шляхом термоокиснення киснем повітря. Температура окиснення вуглецевого шару складала 450°C, бо при даній температурі відбувається окиснення вуглецевої фази, в той час як самі алмази ще не окиснюються.

•

2.2. Синтез каталізаторів

Синтез нанесених каталізаторів на основі Co та Fe у співвідношенні 93% до 7% був проведений наступним методом:

1. На аналітичних терезах проводиться зважування носія. Виходячи з отриманого значення, розраховується маса металів, яка має бути нанесена на носій (в даній роботі нанесення активної маси у кількості 20 мас.% від маси носія). Відповідно перераховується маса чистих металів, необхідних для підтримання співвідношення мас $\text{Co:Fe}=93:7$.
2. До наважки суміші металів у необхідному співвідношенні ($\text{Co:Fe}=93:7$) невеликими порціями додається теоретично розрахований об'єм концентрованої нітратної кислоти до повного розчинення металів. Для кращого розчинення реакція проводиться при нагріванні на піщаній бані.
3. Після цього отриманий розчин упарюється до об'єму, який розраховується, виходячи з вологоємності зразку носія.
4. Зразки алмазів рівномірно просочують отриманими нітратними розчинами металів, слідкуючи за тим, щоб поверхня була повністю вкрита розчином.
5. Після цього зразки висушуються у термошафі при температурі 180°C .
6. Після повного приготування зразки відновлюють у потоці воднево-гелієвої суміші у співвідношенні 1:1 за атмосферного тиску протягом 2 годин при температурі 400°C .

Цей метод, завдяки рівномірному просоченню з розчину дозволяє одержати нанесений каталізатор, у якому активна маса рівномірно розподілена по поверхні носія.

2.3. Методика дослідження каталітичної активності зразків

Каталітична активність вимірювалась за допомогою хроматографа Shimadzu GC-2014 з використанням детектора за теплопровідністю. Для цього зразки поміщали у проточний реактор і пропускали газову суміш, склад якої встановлювався хроматографічно.

Умови проведення даного дослідження:

- Склад газової суміші: 2% CO₂, 55% H₂, 43% He;
- Загальний потік 100 мл/хв.;
- Наважка зразка близько 1 г.

На рисунку 2.1 показана схема будови мікрокаталітичної установки, за допомогою якої здійснювалося дослідження каталітичної активності усіх зразків.

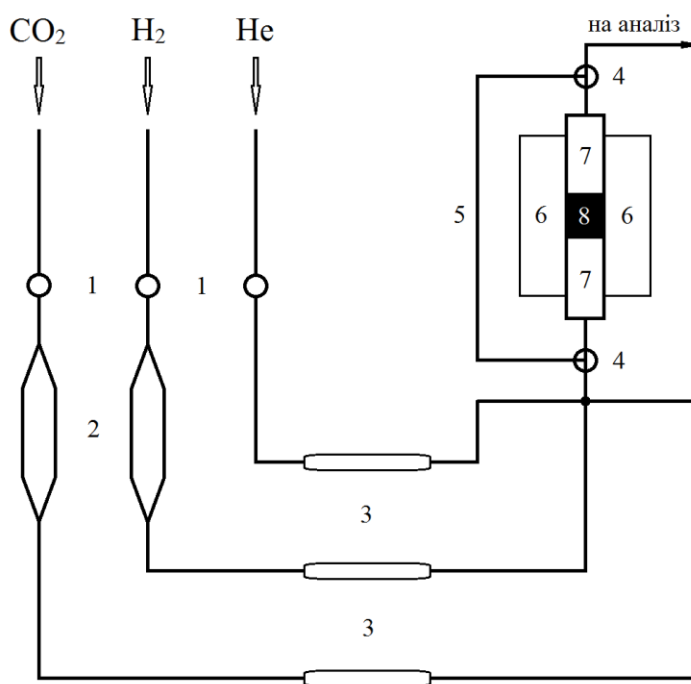


Рис. 2.1 Схема будови каталітичної установки:

- 1) крани тонкого регулювання; 2) моностати; 3) реометри;
4) трьохходові крани; 5) обвід; 6) піч; 7) реактор; 8) каталізатор.

Мікрокаталітична установка (рис. 2.1) побудована таким чином, щоб необхідні для дослідження газу (CO_2 , H_2 та He) змішувалися до проходження через реактор. Для забезпечення цього перед реактором встановлені трьохходові крани (4). Лінії CO_2 та He починаються з кранів тонкого регулювання (1), що дозволяє встановити вхідний потік газів з балонів в установку. З міркувань безпеки H_2 одержується з води безпосередньо перед використанням за допомогою генератору водню.

Тонке регулювання потоків H_2 та CO_2 виконується за допомогою зміни рівня рідини у моностагах (2).

Для лінії He моностаг не потрібний через значний вхідний тиск та потік цього компоненту. Потоки газів вимірюються за допомогою відкаліброваних реометрів (3). Завдяки трьохходовим кранам (4) перед реактором та після нього газова суміш може бути запущена у обвід, а реактор – ізольований. Після реактору або обводу газова суміш аналізується.

Порядок проведення аналізу.

Зразок каталізатора завантажується у проточний лінійний реактор (внутрішній діаметр 8 мм), маншон (діаметр 1 мм) встановлюється впритул до шару каталізатора та містить термопару, за показами якої відслідковується температура. Реактор поміщений у піч електроопору з програмованим контролером, за допомогою яких досягається та утримується задана температура.

Розділення газової суміші на компоненти відбувалося на хроматографічний колонці довжиною 1 м, внутрішнім діаметром 3 мм, адсорбент – молекулярні сита.

Для дослідження каталітичної активності зразків була використана наступна методика:

- Відновлення металів при температурі 400°C впродовж 2-х годин.
- Вимірювання каталітичної активності при поступовому піднятті температури до 400°C . Крок підняття температури становив 25°C , він досягався максимально швидко і утримувався протягом 10 хвилин з неперервним хроматографічним аналізом суміші.

Мірою каталітичної активності була температура досягнення максимального ступеня перетворення CO₂ на CH₄ (T_x).

У таблиці 2.1 наведені всі досліджувані зразки з врахуванням їх складу, вмісту активної фази та співвідношення металів в активній фазі.

Таблиця 2.1. Склад досліджуваних зразків

Склад каталізаторів (вміст активної фази)	Співвідношення металів в активній фазі
C (АСУД-99)	-
Co-Fe	Co:Fe=93:7
Co-Fe/C (20%)	Co:Fe=93:7
Co-Fe/C₁ (20%)	Co:Fe=93:7
Co-Fe/C₂ (20%)	Co:Fe=93:7

Умовні позначення:

- C – вихідний зразок УДА;
- C₁ – хімічно оброблений зразок УДА;
- C₂ – хімічно та термічно оброблений зразок УДА.

2.4. Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ)

Метод скануючої електронної мікроскопії – оптичний метод дослідження морфології та хімічного складу поверхні зразка, який базується на аналізі відбитого електронного зображення. Мікрофотографії, отримані зі скануючого

електронного мікроскопа, тривимірні, що дозволяє детально дослідити структуру поверхні.

В скануючому електронному мікроскопі електронний промінь (енергія електронів в діапазоні 1-40 eV), сфокусований магнітними лінзами в 1-5 нм проєкцію (зонд), сканує поверхню зразка. Потік частинок, які вибиваються з поверхні (вторинні електрони, оже-електрони, характеристичне рентгенівське випромінювання) реєструється детекторами і на основі цих даних будується електронне зображення.

Реєстрація вторинних електронів за допомогою SEI детектора дозволяє з високою роздільною здатністю встановити морфологію поверхні зразка. Тоді як детектування розсіяних електронів (BEC детектор) дає інформацію для встановлення хімічного складу та просторове розподілення елементів.

У даній роботі метод скануючої електронної мікроскопії (SEM) застосовувався для встановлення розмірів частинок та їх складу на поверхні нанесених каталізаторів, для цього був використаний SEM моделі Zeiss EVO 50, обладнаний ЕДС-аналізатором серії Inca (Oxford Instruments) із роздільною здатністю по поверхні ЕДС-спектра 1 мкм.

Найбільша глибина проникнення – 1,5 мкм. Хімічний аналіз зразків проведено методом енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) SEM REMMA-102-2, кількісні розрахунки хімічного складу виконані за стандартною методикою ZAF-корекції.

2.5. Метод рентгенофазового аналізу

Рентгенофазовий аналіз – метод якісного та кількісного визначення фазового складу кристалічних зразків. Основою методу є вивчення дифракційної картини рентгенівських променів, відбитих досліджуваним зразком.

Дифрактограма кожної речовини є унікальною, що дозволяє ідентифікувати окремі фази у поліфазних зразках. Дифрактограма поліфазного зразка – це сума рентгенограм окремих фаз.

При рентгенофазному аналізі за положенням дифракційних піків на дифрактограмі розраховують бреггівські кути θ . Міжплощинні відстані розраховуються за формулою Вульфа-Брегга (1):

$$\boxed{2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda} \quad (1), \text{ де:}$$

d_{hkl} – міжплощинна відстань;

θ – бреггівський кут (кут ковзання);

n – порядок дифракційного максимуму;

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

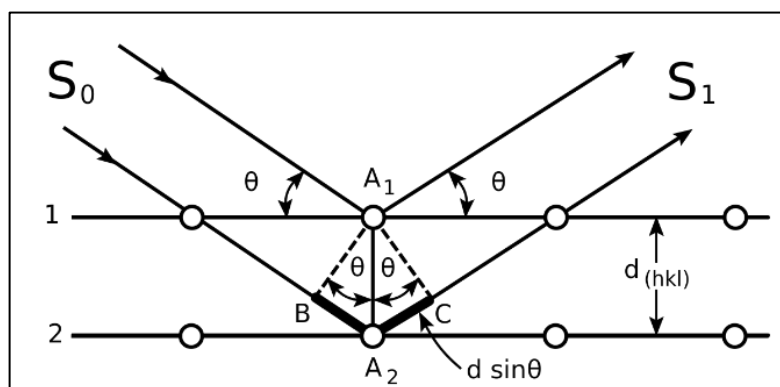


Рис. 2.2. Схематичне зображення бреггівської дифракції

Одержані з обрахунку дифрактограми міжплощинні відстані порівнюють з їх відомими значеннями для індивідуальних фаз. Фазу можна вважати встановленою при наявності не менше трьох її найбільш інтенсивних ліній.

Для проведення якісного рентгенофазового аналізу вимірюють положення ліній d_{hkl} і їх інтенсивність I_{hkl} . Кожна кристалічна фаза дає індивідуальну дифракційну картину, яка визначається положенням лінії та їх інтенсивністю. Рентгенограма суміші кількох фаз є результатом накладання рентгенограм кожної з них. Тому визначення однієї фази або суміші декількох фаз може бути

проведено шляхом порівняння рентгенограм відомих сполук і дослідженої речовини, тобто рентгенометричне визначення сполук зводиться до співставлення даних експеримента d_{hkl} і I_{hkl} з теоретичними даними з довідника.

У даній роботі фазовий склад зразків досліджували за допомогою рентгенівського дифрактометра DRON-4-07 з використанням монохроматичного відфільтрованого $\text{CuK}\alpha$ випромінювання ($\lambda = 0,15418$ нм при кімнатній температурі). Сканування проводили з кроком $(2\theta) = 0,05^\circ$, час накопичення сигналу в точці становив 5 с.

Співставлення експериментально отриманих фаз з теоретичними даними було здійснено за допомогою програми «Match!».

2.6. Методика вимірювання питомої поверхні

Вимірювання питомої поверхні необхідно для того, щоб дізнатися середні розміри частинок та середній радіус пор частинок, від чого залежать адсорбційні властивості різних матеріалів.

Для визначення питомої поверхні порошків та каталізаторів використовується метод визначення питомої поверхні за ізотермами адсорбції. В даній роботі дослідження питомої поверхні проводилося методом Брунауера-Еммета-Теллера (метод BET).

Оцінку середнього розміру агрегатів алмазних часточок проводили на основі даних, що були отримані за допомогою лазерного мікроаналізатора розміру зерен «LMS-30» фірми «Seishin» (Японія).

Адсорбційно-структурні та фізико-хімічні дослідження поверхні порошків проводилися класичним методом адсорбції газів при низьких температурах у відповідності з принципом BET за допомогою газоадсорбційного аналізатора NOVA 2200 («Quantachrome», USA), якій призначений для вимірювання

пористості, питомої площі поверхні, радіусу пор та ін. Принцип дії – статичний манометричний метод.

На приладі знімали ізотерми адсорбції і десорбції при температурі рідкого азоту (відтворюваність $\sim 0,5\%$), використовуючи газу особливої чистоти марки А: азот – як адсорбат, гелій – для визначення об'єму.

- Ізотерма адсорбції представляє собою залежність величини адсорбції азоту від відносного тиску азоту:

$$\frac{P/P_0}{a[(1-P/P_0)]} = \frac{C-1}{a_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{a_m C} \quad (2), \text{ де:}$$

a_m (мл/г) – об'єм моношару;

C – енергетична константа рівняння БЕТ;

Аналіз питомої поверхні проводили за кількома вимірами об'єму адсорбованого азоту при $P/P_s = 0,05 \dots 0,3$. Дегазація зразків здійснювалася у вакуумі $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па при 473 К. Об'єм адсорбованого у моношарі азоту V_m визначали із співвідношення (3):

$$V_a = \frac{V_m C^0 P}{(P_s - P)[1 + (C^0 - 1)P/P_s]} \quad (3), \text{ де:}$$

V_m – об'єм газу, необхідного для утворення моношару;

V_a – об'єм газу, адсорбованого при тиску P ;

C^0 – постійна приладу, рівна $C^0 = \exp(\Delta E / RT)$;

P_s – тиск насичення азоту.

Питому поверхню S_{num} ($\text{м}^2/\text{г}$) визначали за допомогою виразу (4):

$$S_{num.} = \frac{0,2687S}{(s+i)} \quad (4), \text{ де:}$$

S – площа поперечного перерізу, займана адсорбованою молекулою азоту, $S = 1,62 \cdot 10^{-13} \text{ мм}^2$;

s і i – величини, знайдені з графіка рівняння БЕТ (метод Брунауер – Еммет – Теллер) (5):

$$\frac{P}{V(P_S - P)} = \frac{1}{V_m C^0} + \left(\frac{C^0 - 1}{V_m C^0} \right) \frac{P}{P_S} \quad (5)$$

Також у даній роботі для досліджуваних зразків були виміряні такі фізико-хімічні параметри як питомий електроопір, електрокінетичний потенціал, об'єм пор, середній радіус пор, середній діаметр частинок та адсорбційний потенціал.

3. Отримані результати та їх обговорення

3.1. Опис зразків та визначення питомої поверхні

Під час виконання даної кваліфікаційної роботи були досліджені ультрадисперсні алмази з подальшою їхньою хімічною та термічною обробкою.

Питома поверхня даних зразків вимірювалася методом БЕТ. У таблиці 3.1 наведені зразки з врахуванням їх складу та значення питомої поверхні.

Таблиця 3.1. Склад та значення питомої поверхні досліджуваних зразків

Зразки (вміст активної фази)	Склад зразка	Питома поверхня, $S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$
C	Вихідний УДА	240
C1	Хімічно оброблений УДА	240
C2	Хімічно та термічно оброблений УДА	260
Co93-Fe07 [11]	Масивний Co-Fe каталізатор у співвідношенні Co:Fe = 93:7	20
Co93-Fe07/C (20%)	Co-Fe каталізатор, нанесений на вихідний УДА	190
Co93Fe07/C1 (20%)	Co-Fe каталізатор, нанесений на хімічно оброблений УДА	230
Co93Fe07/C2 (20%)	Co-Fe каталізатор, нанесений на хімічно та термічно оброблений УДА	145

Як видно з таблиці, хімічна обробка поверхні УДА не вплинула на значення питомої поверхні, тоді як внаслідок термічної обробки спостерігається незначне збільшення питомої поверхні зразка.

Слід відмітити, що після нанесення активної Co-Fe маси, питома поверхня хімічно обробленого зразка не сильно зменшилась, в той час як питома поверхня

хімічно та термічно обробленого УДА зменшилась майже вдвічі. Тому для усіх висвітлених в даній роботі зразків були проведені додаткові дослідження, результати яких представлені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. Текстульні характеристики поверхні досліджуваних зразків

Зразок Показник	Вихідний УДА	Хімічно оброблений УДА	Хімічно та термічно оброблений УДА
Питома поверхня $S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	240	240	260
Об'єм пор, $V, \text{ мл/Г}$	0,8	1,0	1,8
Середній радіус пор, $R, \text{ \AA}$	93	86	141
Середній діаметр частинок, $d_{\text{ср.}}, \text{ мкм}$	9,0	12,6	4,8

Як видно з таблиці, після хімічної обробки зразка об'єм пор дещо збільшується, а подальша термічна обробка призводить до суттєво збільшення об'єму пор. Проте середній радіус пор та середній діаметр частинок по-різному змінюються в залежності від типу обробки носія. Хімічна обробка носія сприяє збільшенню середнього діаметру частинок, але в процесі подальшої термічної обробки розмір частинок зменшується майже втричі. В той час як середній радіус пор суттєво збільшується після термічної обробки.

3.2. Дослідження каталітичної активності

У ході роботи був досліджений вплив обробки наноалмазу на каталітичні властивості системи. Наноалмаз є перспективним матеріалом для застосування його у якості носія для нанесення каталітичних систем, оскільки він має розвинену поверхню, значну кількість поверхневих функціональних груп та високу адсорбційну активність. Зразки каталізаторів були приготовлені за

методиками наведеними у розділі 2. Під час попередніх досліджень [48], було показано, що наноалмаз з нанесеною 20% Co-Fe активною масою (Co93-Fe07/C) має високу каталітичну активність в реакції метанування CO₂. Мірою каталітичної активності була температура досягнення максимального ступеня перетворення. Результати вимірювання каталітичної активності для Co93-Fe07/C показані на рисунку 3.1.

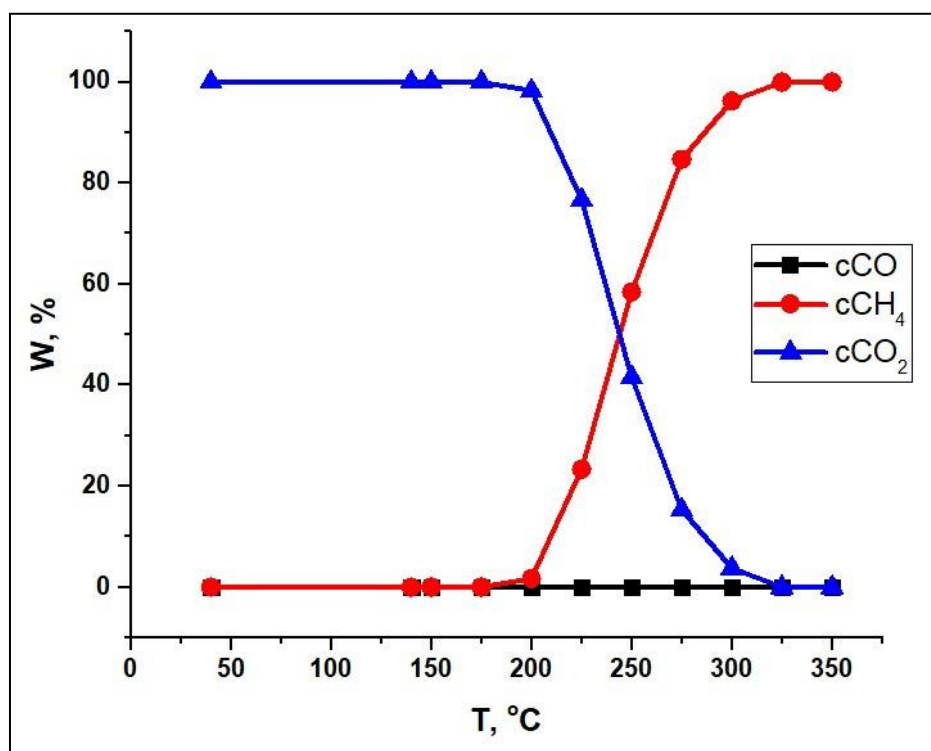


Рис. 3.1 Температурна залежність виходу CH₄, CO та CO₂ для Co93-Fe07/C.

З рисунка видно, що за температури 325°C відбувається повне перетворення вуглекислого газу на метан без утворення побічних продуктів.

Після одержаних результатів було вирішено продовжувати досліджувати властивості наноалмазу як носія для Co-Fe системи та дослідити вплив різної обробки наноалмазу на каталітичні властивості. Для цього вихідний зразок наноалмазу був оброблений за двома шляхами:

А. Хімічна обробка (сумішшю хлоридної та нітратної кислот та подальша обробка сульфатною кислотою та дихроматом Калію) – (C1).

Б. Послідовна хімічна та термічна обробка – (C2).

Методика проведення обробки носія описана у розділі 2.

Дослідження каталітичної активності в реакції метанування CO_2 для $\text{Co}_{93}\text{-Fe}_{07}/\text{C1}$ (рис. 3.2) показало, що максимальне перетворення CO_2 становить лише 22% і досягається за температури 500 °С. При цьому кількість утвореного метану досягає лише 2% і на додачу утворюється 20% монооксиду карбону.

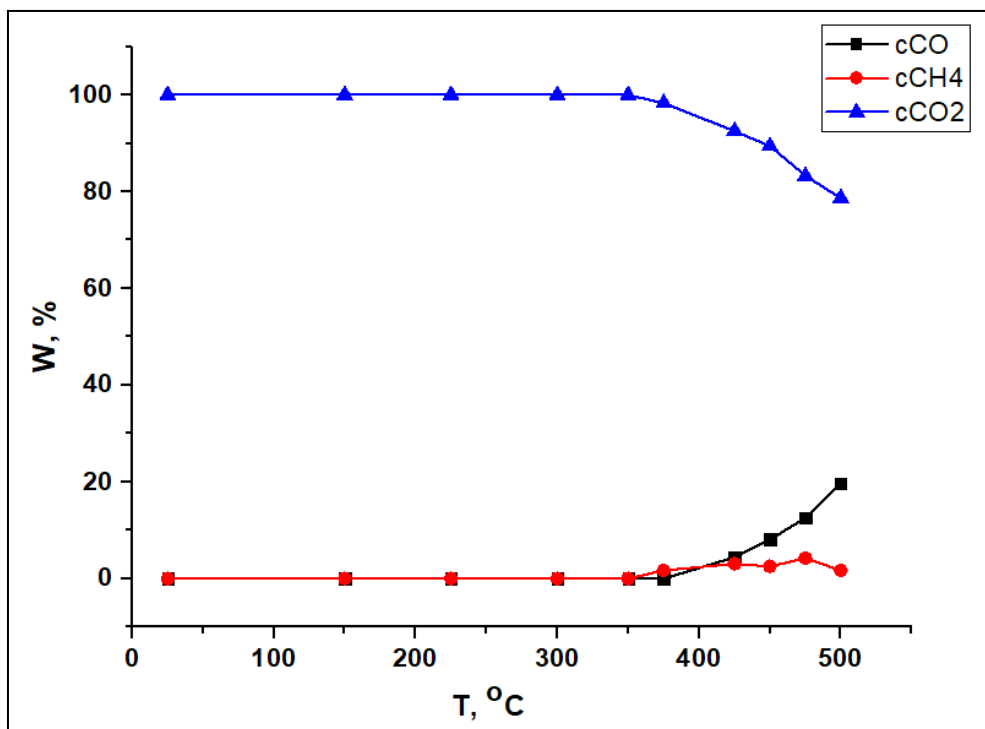


Рис. 3.2 Температурна залежність виходу CH_4 , CO та CO_2 для $\text{Co}_{93}\text{-Fe}_{07}/\text{C1}$

Таким чином можна стверджувати, що хімічна обробка УДА перед нанесенням активної Co-Fe маси значно погіршує каталітичні властивості такого нанесеного каталізатора в реакції метанування CO_2 .

Також була досліджена каталітична активність для $\text{Co}_{93}\text{-Fe}_{07}/\text{C2}$, для якого УДА перед нанесенням активної маси піддавались хімічній та термічній обробці. Результати даного експерименту представлені на рисунку 3.3.

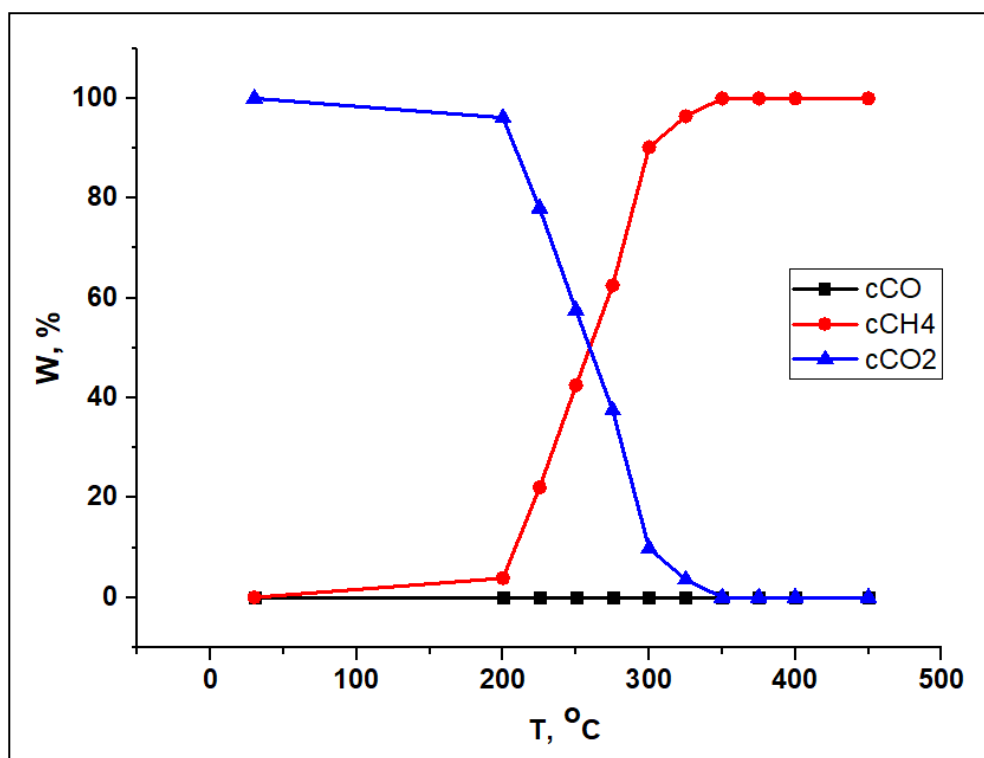


Рис. 3.3 Температурна залежність виходу CH₄, CO та CO₂ для зразка Co₉₃-Fe₀₇/C₂

З рисунка видно, що для зразка, що представляє собою нанесену активну Co₉₃-Fe₀₇ масу на хімічно та термічно оброблений наноалмаз, відбувається повне перетворення вуглекислого газу на метан без утворення побічних продуктів при 350°C.

Співставлення результатів каталітичного експерименту для трьох нанесених каталізаторів (рис.3.4) показало наступне:

- хімічна обробка вихідного УДА значно погіршує каталітичну активність в реакції метанування CO₂;
- після хімічної та термічної обробки каталітична активність зразка повністю відновлюється.

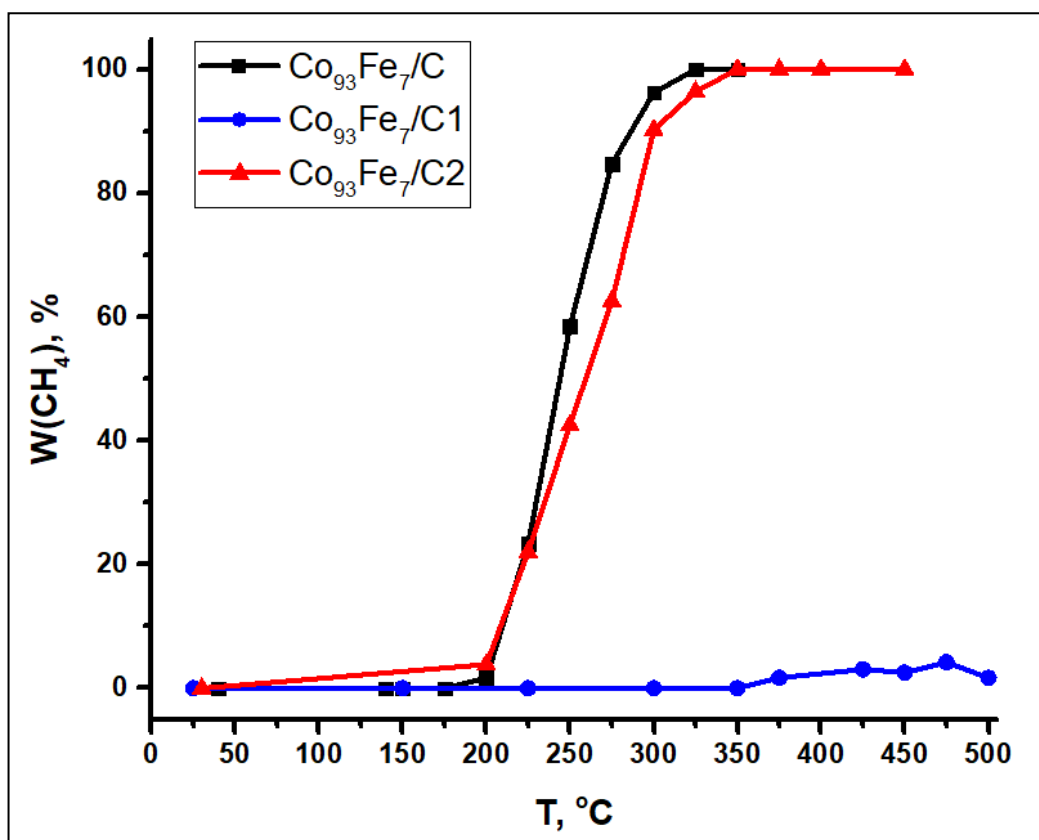


Рис. 3.4. Залежність виходу метану від температури для систем:
 – 20% $\text{Co}_{93}\text{Fe}_7/\text{C}$
 – 20% $\text{Co}_{93}\text{Fe}_7/\text{C1}$
 – 20% $\text{Co}_{93}\text{Fe}_7/\text{C2}$

Проведення хімічної і термічної реконструкції поверхні ультрадисперсних алмазів детонаційного синтезу марки АСУД99 проводили з метою зниження кисневмісних груп і отримання більш розвиненої поверхні.

Проте, така обробка вихідних носіїв не призвела до суттєвого покращення каталітичних властивостей нанесених $\text{Co}_{93}\text{Fe}_7/\text{C}$ каталізаторів в реакції метанування CO_2 .

3.3. Результати рентгенофазового аналізу

Дослідження фазового складу вихідних носіїв та нанесених Co-Fe каталізаторів проводили методом рентгенофазового аналізу за методикою, вказаною у розділі 2. На рис. 3.5 представлені результати рентгенофазового

аналізу для вихідного УДА та зразка Co₉₃-Fe₀₇/C. З рисунка 3.5 видно, що на поверхні вихідного УДА присутні рефлекси, що відповідають кристалічній ґратці діаманту ($2\theta = 44^\circ$), графіту ($2\theta = 23,63^\circ$), а також аморфному карбону (широке гало з центром $2\theta = 21^\circ$). На дифрактограмі нанесеного каталізатора Co₉₃-Fe₀₇/C після його роботи у реакції метанування присутні рефлекси, характерні для алмазу, а також для фази Co в металічному та окисненому станах (CoO) та рефлекси, характерні для FeO.

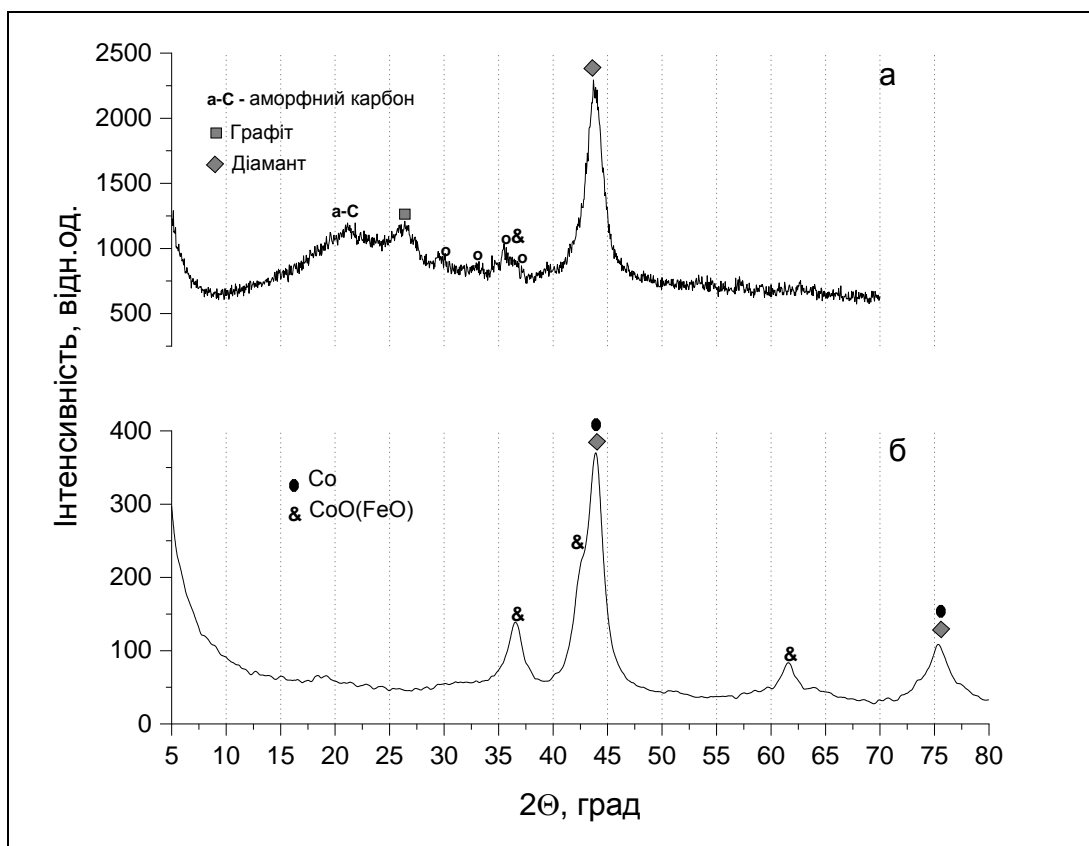


Рис. 3.5. Дифрактограми вихідного носія C (а) та зразка Co₉₃-Fe₀₇/C (б)

Дифрактограми носіїв C1 та C2 для Co-Fe каталізаторів демонструють наявність домішок у складі УДА після його хімічної та хімічно-термічної обробки (рис. 3.6).

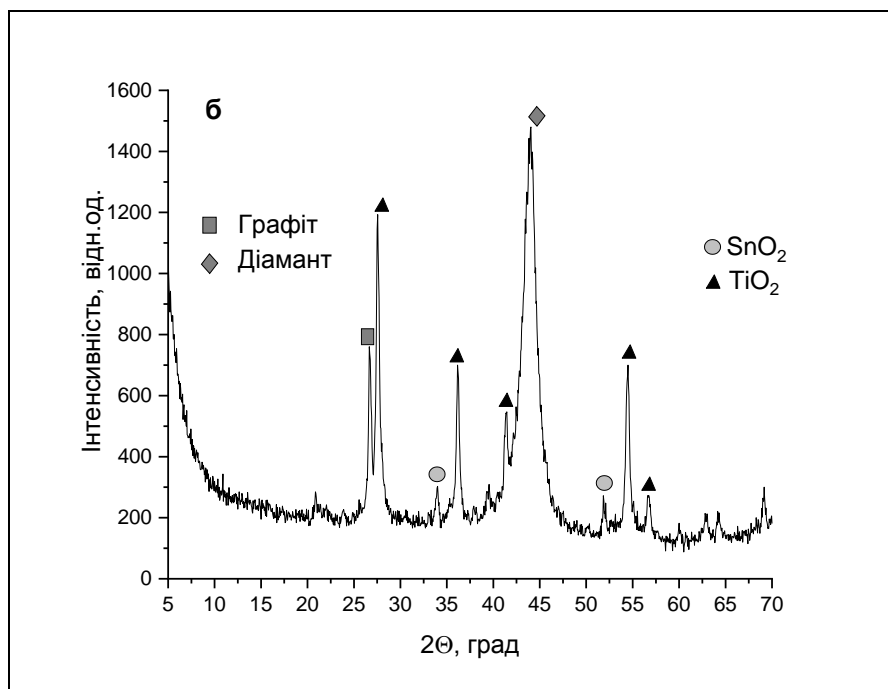
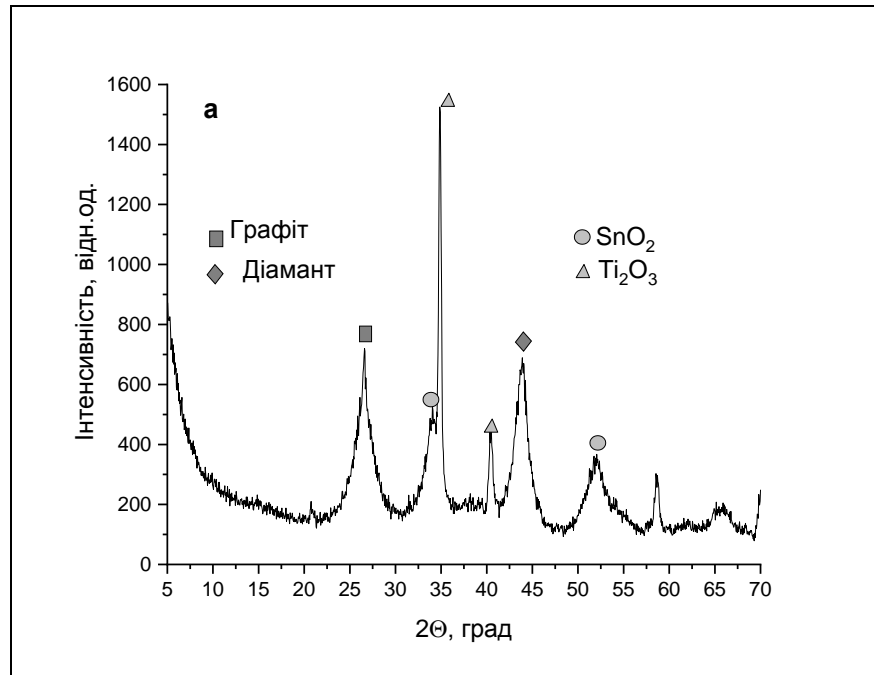


Рис. 3.6. Дифрактограма носіїв: С1 (а) та С2 (б)

Окрім рефлексів з положенням $2\theta = 23,63^\circ$ (графіт) та $2\theta = 43,97^\circ$ (діамант), що відповідають вуглецевій матриці, на поверхні носія С1 зареєстровані рефлекси з положеннями $2\theta = 34,09^\circ$ та $52,09^\circ$, що відповідають оксиду олова (IV), також ідентифіковані рефлекси з положеннями $2\theta = 34,87^\circ$ та $40,40^\circ$, що відповідають оксиду титану (III). Відпалювання при температурі 1000°C хімічно обробленого

УДА призводить до переходу домішкового Ti_2O_3 у TiO_2 з кристалічною ґраткою рутилу, для якого характерні $2\theta = 27,66^\circ; 37,14^\circ; 41,29^\circ; 54,53^\circ$. Як і для попереднього зразка, у складі носія С2 також присутні домішки оксиду олова (рис. 3.6, б)

Як видно на рис. 3.7 в результаті нанесення на поверхню носія С1 активної $Co_{93}-Fe_{07}$ маси зареєстровані рефлекси домішок Ti_2O_3 значно знижуються, а SnO_2 зовсім зникають із дифрактограми. На дифрактограмі $Co_{93}-Fe_{07}/C1$ також відсутній рефлекс, що відповідає графіту. Натомість з'являються низькоінтенсивні рефлекси, що, ймовірно, відносяться до нанесеної $Co-Fe$ маси, а саме Co_3O_4 . Вирізнити всі рефлекси для повної ідентифікації фази не вдається.

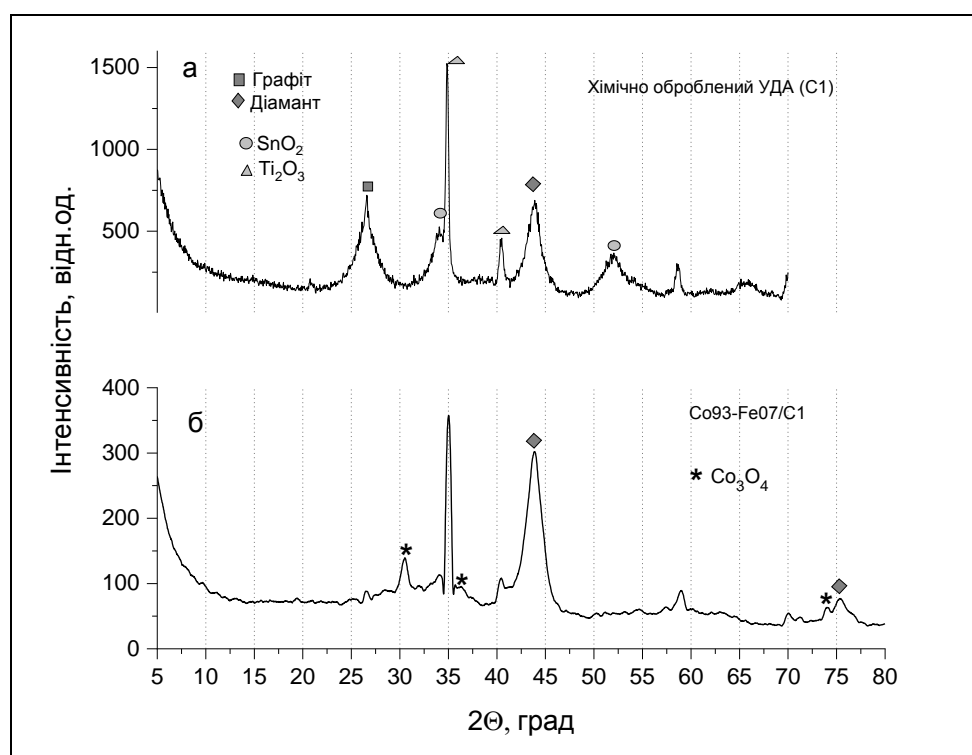


Рис.3.7. Дифрактограми носія С1 (а) та каталізатора $Co_{93}-Fe_{07}/C1$ (б) після його роботи у реакції метанування

На дифрактограмі $Co_{93}-Fe_{07}/C2$ (рис. 3.8) спостерігаються рефлекси фаз оксидів (CoO та FeO), рефлекси, які характерні домішкам оксидів Стануму практично відсутні, а оксиду Титану мають набагато нижчу інтенсивність.

Положення рефлексів металічного кобальту співпадають із положеннями рефлексів діаманту.

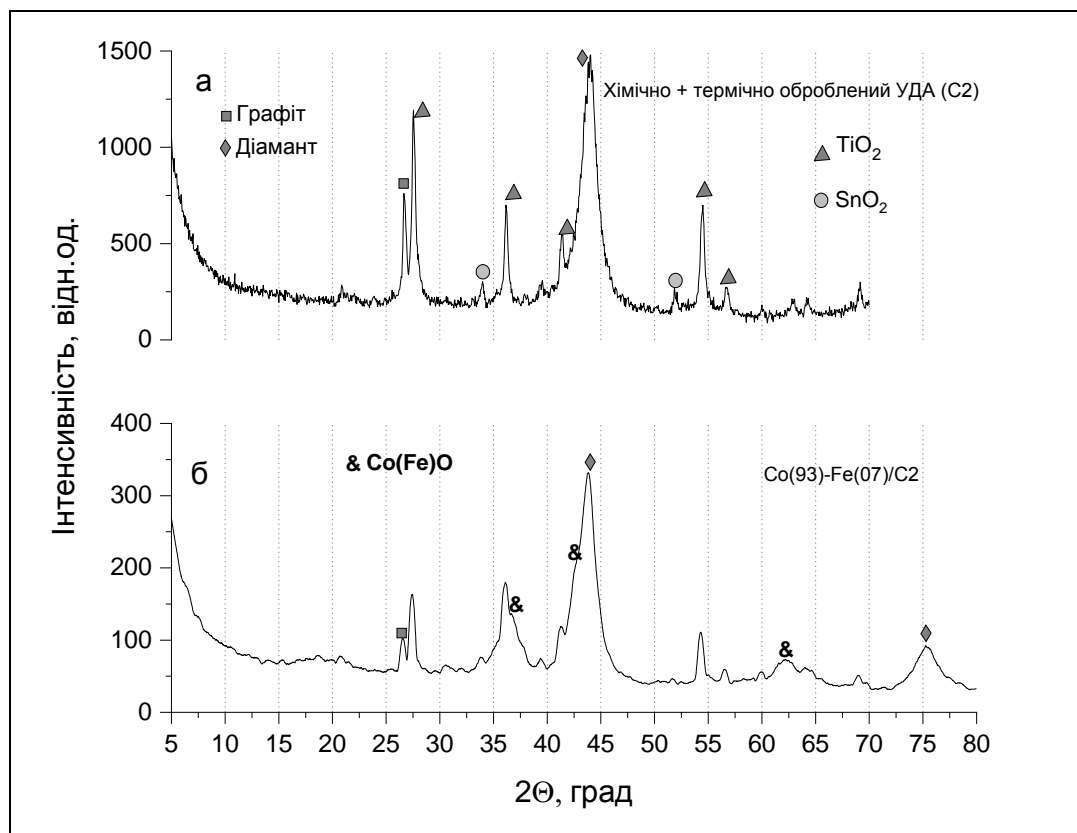


Рис. 3.8. Дифрактограми носія C2 (а) та каталізатора Co93-Fe07/C2 (б) після його роботи у реакції метанування

Таким чином, поява на дифрактограмах для Co93-Fe07/C1 і Co93-Fe07/C2 каталізаторів рефлексів, що відповідають домішкам SnO_2 та Ti_2O_3 і відсутність таких для Co93-Fe07/C зразка може свідчити про випадкову появу цих сполук під час хімічної чи термічної обробки вихідних носіїв. Цю думку підтверджує і той факт, що рефлекси, які відповідають домішкам SnO_2 та Ti_2O_3 зникають повністю чи частково для цих носіїв після нанесення активної маси, адже метали наносились із нітратних розчинів з наступним промиванням на висушуванням при 240°C , що може сприяти видаленню випадкових домішок.

3.4. Результати досліджень методом скануючої електронної мікроскопії (SEM)

Поверхня даних зразків також досліджувалася за допомогою методу скануючої електронної мікроскопії. На SEM зображеннях вихідного носія без обробки (С) при різних збільшеннях (рис. 3.8 - 3.10) видно утворення агломерованих частинок.

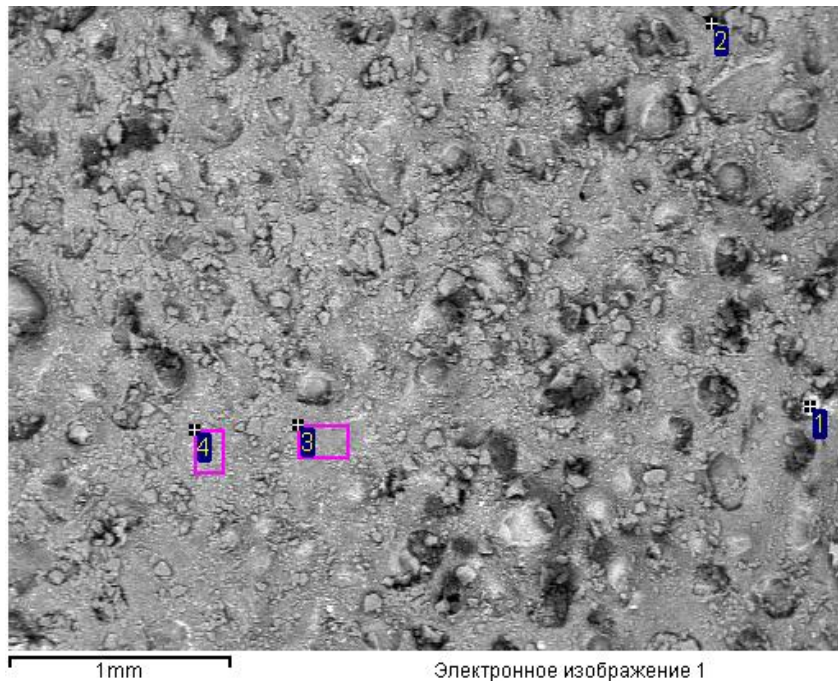


Рис. 3.8 Електронне зображення поверхні вихідного зразка зі збільшенням 70

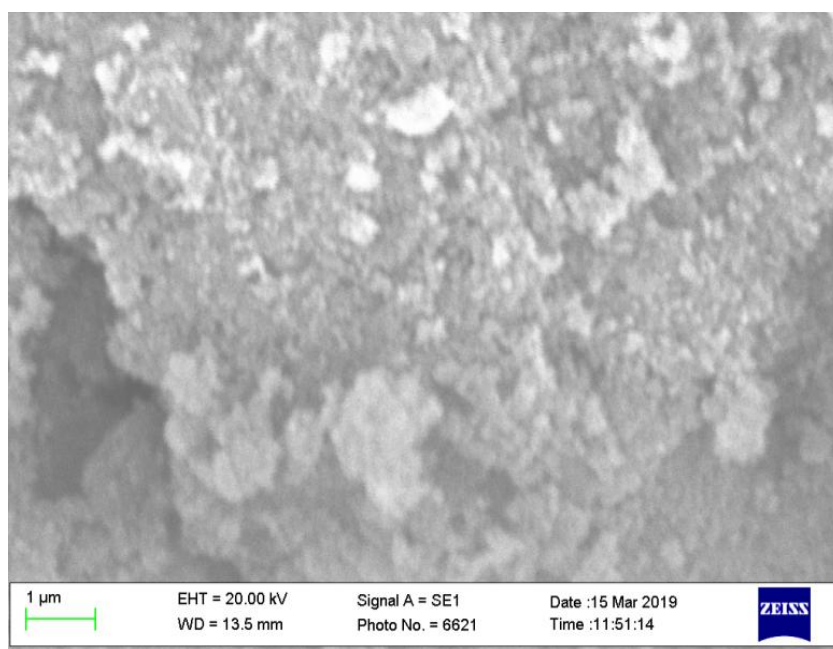


Рис. 3.9 Електронне зображення поверхні вихідного зразка зі збільшенням 25000

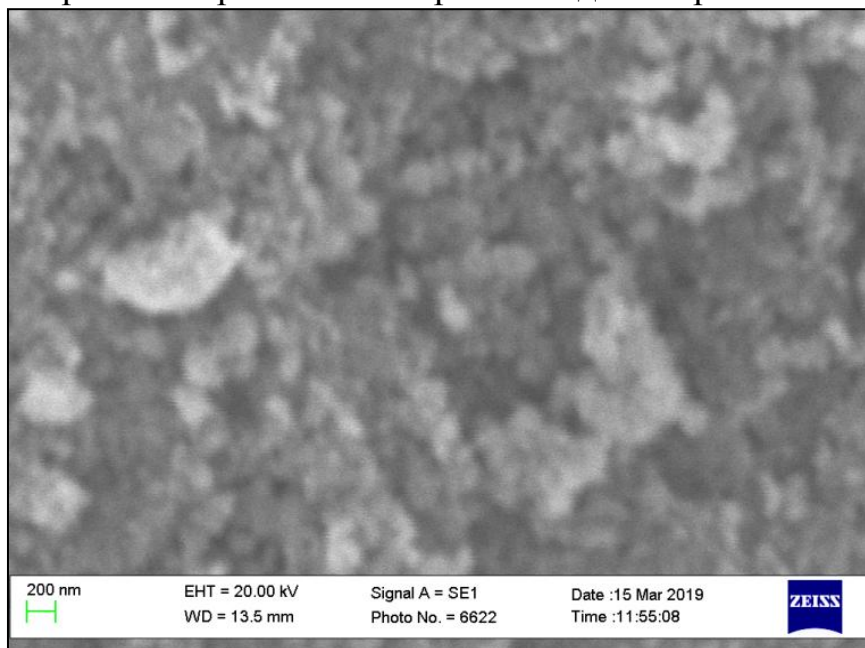


Рис. 3.10 Електронне зображення поверхні вихідного зразка зі збільшенням 50000

Таблиця 3.3. Співвідношення С:О (%) за даними ЕДС

С	О
82,9	17,1
97,4	2,6
81,6	18,4
86,0	14,0

За даними енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС), співвідношення С:О не на всіх ділянках є однаковим, що свідчить про дефектність структури.

На SEM зображеннях $\text{Co}_{93}\text{-Fe}_{07}/\text{C}$ (рис. 3.11) спостерігається утворення агломерованих частинок і рівномірний розподіл активної маси.

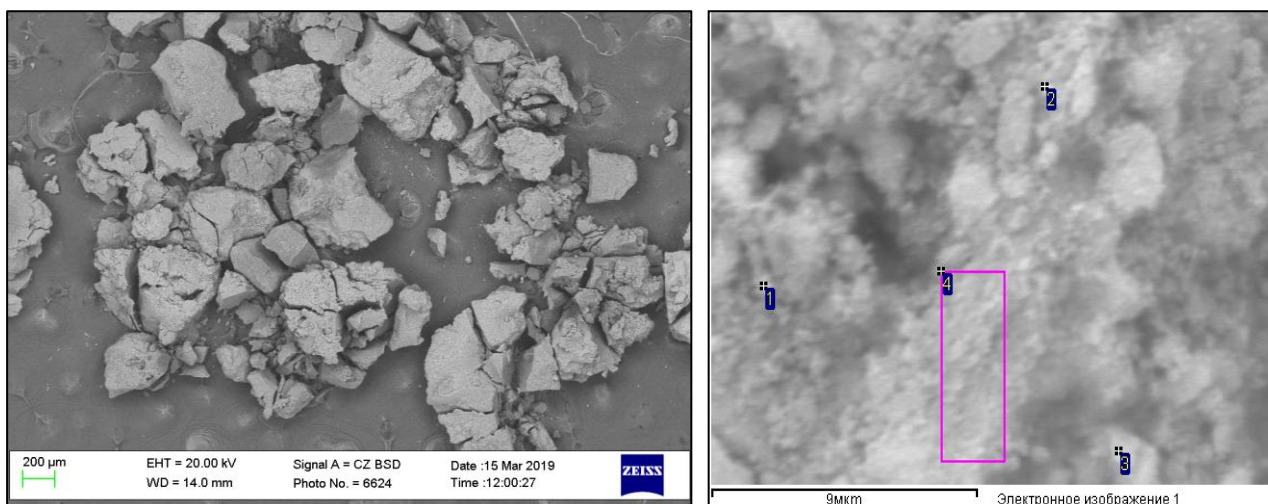


Рис. 3.11 СЕМ зображення вихідного УДА з Co-Fe нанесеними каталізаторами при різних збільшеннях

Розрахунки за даними ЕДС представлені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4. Співвідношення елементів у зразку, (%)

C	O	Co	Fe
76,2	14,0	9,0	0,8
77,4	12,0	9,7	0,9
80,2	10,9	8,0	0,9
76,4	15,0	7,9	0,7
80,5	10,8	7,8	0,9

Таблиця 3.5. Співвідношення Co:Fe (%) в активній фазі

Co : Fe
92 : 8
92 : 8
90 : 10
92 : 8
90 : 10

На мікрофотографії хімічно обробленого УДА (С1) (рис.3.12) видно утворення агломерованих частинок.

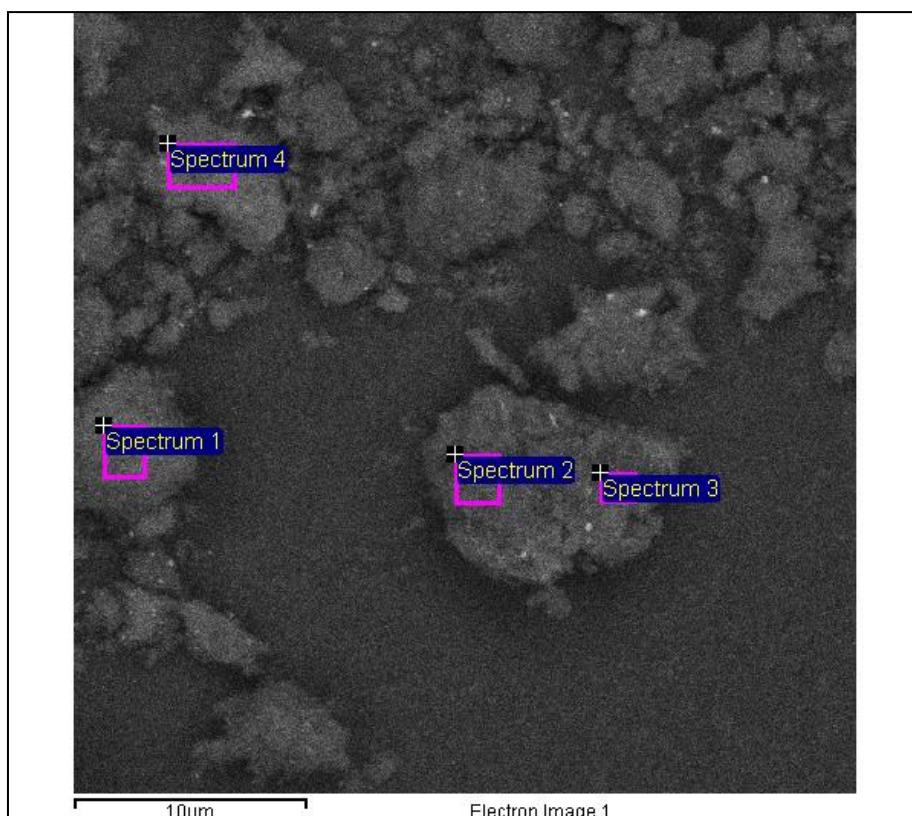


Рис. 3.12 СЕМ зображення хімічно обробленого УДА (С1) без нанесення активної маси

На енергодисперсійному спектрі (ЕДС) видно майже рівномірне співвідношення між Карбоном та Оксигеном (таблиця 3.6), що свідчить про усунення дефектності структури після обробки УДА.

Таблиця 3.6. Дані ЕДС аналізу поверхні зразка хімічно обробленого УДА без нанесення активної маси, (%)

Точка	С	О	Домішки*	Разом
1	91.94	7.04	1.02	100
2	95.08	4.64	0.28	100
3	93.46	5.75	0.79	100
4	93.9	4.45	1.65	100

*Серед домішок виявлені наступні елементи: Si, Ti, Cr, Sn.

Після нанесення активної маси на хімічно оброблений зразок, на мікрофотографіях з'явилися світлі ділянки, що, скоріш за все, відповідають місцям локації нанесених металів (рис.3.13).

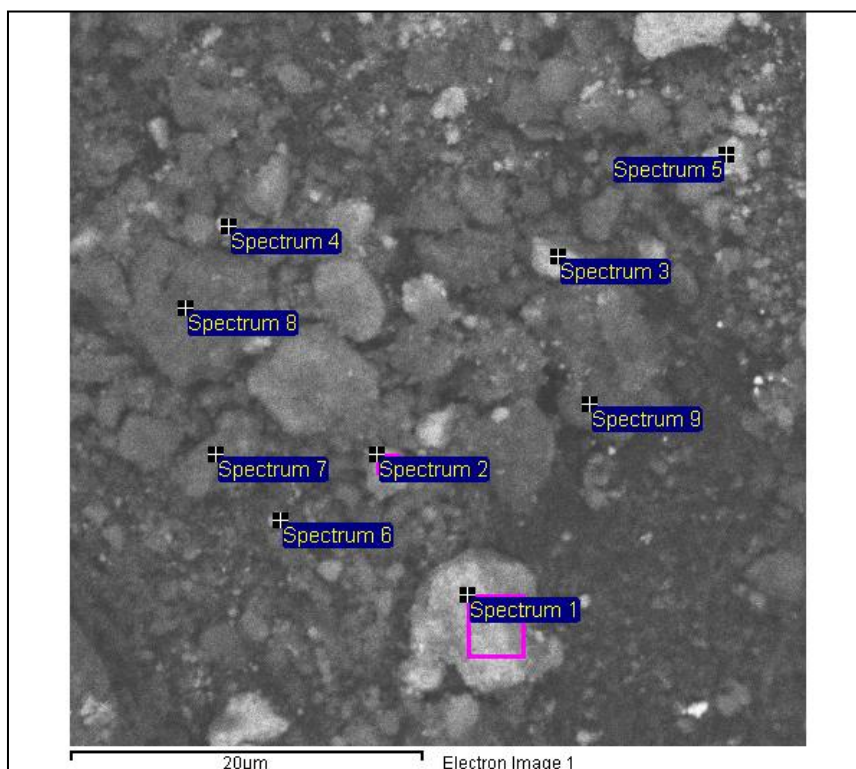


Рис. 3.13. СЕМ зображення Co₉₃-Fe₀₇/C₁ після проведення реакції метанування CO₂ з визначеними точками ЕДС аналізу

Також, аналіз енергодисперсійного спектру (ЕДС) підтверджує появу випадкових забруднень, які з'явилися після хімічної обробки вихідного носія, оскільки зросла кількість домішок, які складають такі елементи як S, Ti, Sn. (Таблиця 3.7).

Слід зазначити, що розподіл металів по поверхні УДА досить рівномірний, проте на поверхні виявлено лише маленький відсоток Кобальту (співвідношення активної маси до маси носія = 20:100), а, враховуючи співвідношення між компонентами активної маси (Co:Fe = 93:7), стає очевидним, чому прилад не зміг зафіксувати наявність Феруму в усіх досліджених точках поверхні зразка.

Таблиця 3.7. Співвідношення елементів для Co93-Fe07/C1 після проведення реакції метанування CO₂ за даними ЕДС, (%)

Точка	С	О	Со	Fe	Домішки*	Разом
1	77.33	15.27	1.19	0.53	5.68	100
2	74.45	19.15	0.97		5.43	100
3	81.96	12.44	0.8		4.8	100
4	74.52	16.53	1.43		7.52	100
5	75.71	16.34	0.97		6.98	100
6	86.27	11.13	0.52		2.08	100
7	90.13	6.88	1.87		1.12	100
8	94.01	3.41	1.8		0.78	100
9	92.18	6.52	0.83		0.47	100

*Серед домішок виявлені наступні елементи: S, Ti, Sn.

На СЕМ зображеннях хімічно та термічно обробленого УДА (С2) також спостерігається утворення агломерованих частинок різних розмірів (рис. 3.14). Нерівномірність співвідношення Карбону та Оксигену в різних ділянках поверхні свідчить про дефектність структури.

Аналіз енергодисперсійного спектра (ЕДС) також підтверджує появу випадкових забруднень, що з'явилися під час обробок вихідного носія, проте відносна кількість домішок в цілому менша (таблиця 3.8), ніж для носія, що зазнав лише хімічну обробку (С1). Світлі ділянки на мікрофотографіях характеризуються більш високим вмістом домішкових елементів в порівнянні з темним ділянками поверхні.

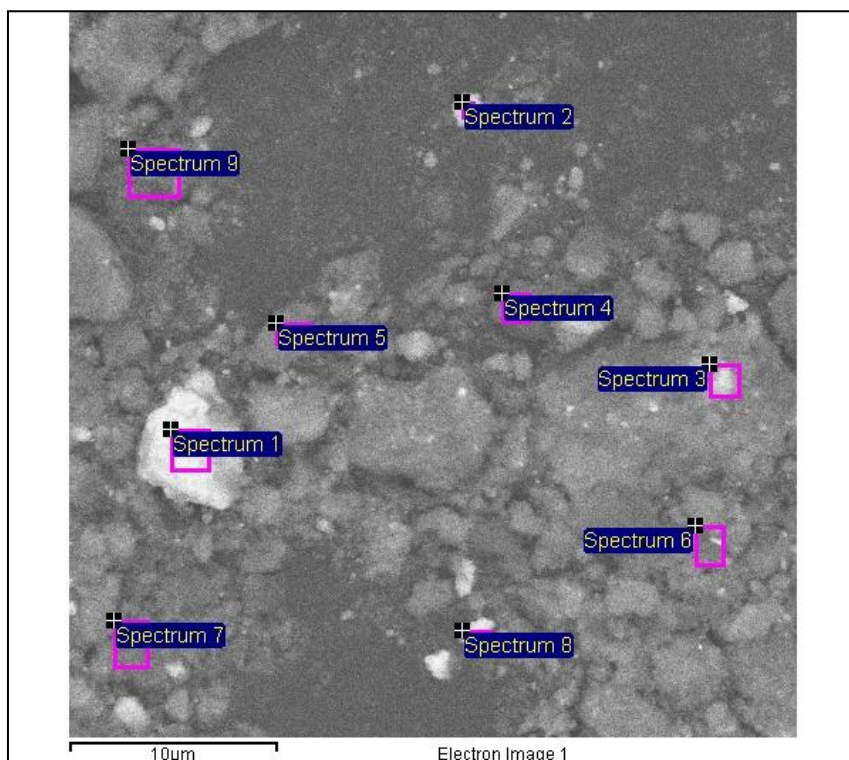


Рис. 3.14. СЕМ зображення хімічно та термічно обробленого УДА (С2) без нанесення активної маси

Таблиця 3.8. Співвідношення елементів у зразку хімічно обробленого УДА без нанесення активної маси за даними ЕДС, (%)

Точка	С	О	Домішки*	Разом
1	72.92	19.71	7.37	100
2	85.57	11.47	2.96	100
3	89.71	8.14	2.15	100
4	95.89	3.97	0.14	100
5	94.54	4.83	0.63	100
6	95.10	3.88	1.02	100
7	95.21	4.53	0.26	100
8	85.92	11.71	2.37	100
9	94.59	4.97	0.44	100

* Серед домішок виявлені наступні елементи: Si, S, Cl, Ti, Sn.

SEM зображення $\text{Co}_{93}\text{-Fe}_{07}/\text{C}_2$ нічим суттєво не відрізняється від SEM зображення C_2 . Співвідношення між металами активної маси розрахувати не можливо через малий вміст Феруму у вихідному розчині і неможливість зафіксувати наявність цього елемента в більшості досліджених точок.

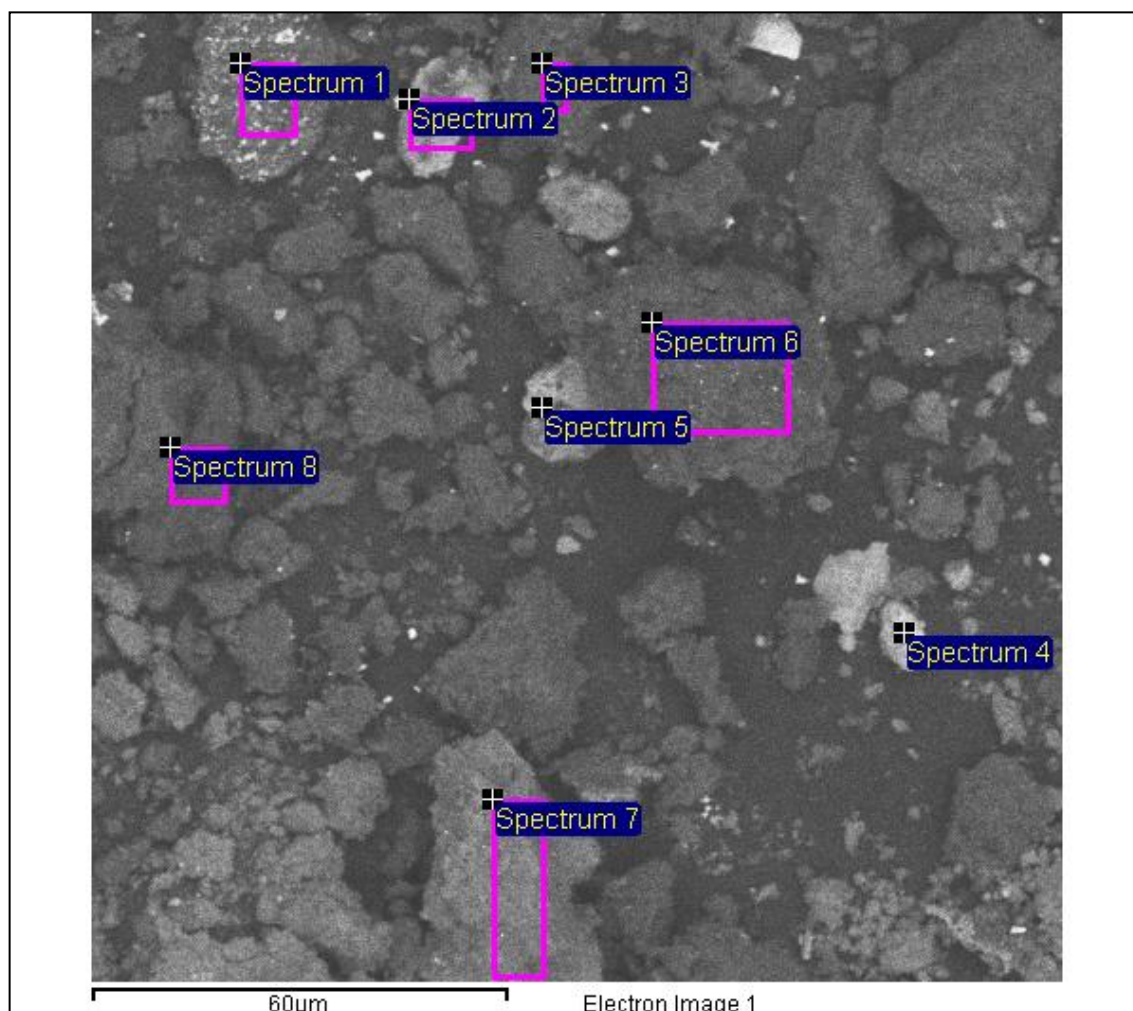


Рис. 3.15. SEM зображення $\text{Co}_{93}\text{-Fe}_{07}/\text{C}_2$ після каталітичного експерименту

Також неможливо за даними SEM прослідкувати переважну локацію активної маси, адже в деяких світлих ділянках поверхні (точки 4 і 5) спостерігається концентрування металів активної маси, в той час, як в точці 2, яка теж є світлою ділянкою, вміст металів мізерний. Натомість, в точці 7 (сіра ділянка) вміст Кобальту є суттєвим.

Таблиця 3.9. Співвідношення елементів для Co₉₃-Fe₀₇/C₂ за даними ЕДС, (%)

Точка	C	O	Co	Fe	Домішки*	Разом
1	85.02	10.91	1.61		2.46	100
2	62.8	24.37	0.63		12.20	100
3	92.97	5.77	0.85		0.41	100
4	49.86	15.86	30.22	2.93	1.13	100
5	65.49	16.33	17.45	0.73	-	100
6	91.96	5.37	1.57		1.1	100
7	82.19	11.73	5.62		0.46	100
8	92.27	5.95	1.31		0.47	100

* Серед домішок виявлені наступні елементи: Si, S, Cr, Ti, Sn.

3.5. Перспективи застосування композиційного фільтрувального матеріалу, що містить нанопорошки алмазу

Однією з найбільш розповсюджених технологій для видалення важких металів із водного середовища є фільтрування. Вибір фільтрувальних матеріалів надзвичайно широкий. Для більшості процесів розроблено спеціальні фільтрувальні матеріали.

В роботі досліджували вплив термічного та хімічного активування та модифікування порошків ультрадисперсних алмазів детонаційного синтезу марки

АСУД 99 на формування їх фізико-хімічних характеристик. Для модифікування поверхні порошків алмазів марки АСУД 99 використовували фізико-хімічні, електрохімічні та термохімічні методи обробки.

За результатами дослідження було встановлено, що у порівнянні з УДА з більшим вмістом вуглецевої фази sp^2 -гібридизації наноалмази марки АСУД 99, характеризуються:

- найменшим вмістом домішкових елементів;
- найбільшою величиною питомого електроопору;
- найменшою питомою площею поверхні, адсорбційним та електрокінетичним потенціалом.

Таблиця 3.10. Фізико-хімічні характеристики нанопорошку алмазу детонаційного синтезу після хімічного модифікування

Характеристики	Марка порошку
	АСУД-99
Вміст домішок (неспалений залишок), мас. %	0,45
Питома площа поверхні, m^2/g	237,2
Питомий електроопір, Ом·м	$6,0 \cdot 10^8$
Електрокінетичний потенціал, мВ	+12

В таблиці 3.10 наведено фізико-хімічні властивості нанопорошку алмазу детонаційного синтезу марки АСУД 99 з вмістом вуглецевої фази sp^3 -гібридизованого карбону 99 мас.% після хімічного модифікування.

Для підвищення адсорбційної здатності нанопорошків, що містять 99 мас.% sp^3 -гібридизованого карбону, було проведено реконструкцію їх поверхні термохімічним методом, який дозволяє знизити вміст кисневмісних

груп. Результати вимірювання адсорбційно-структурних характеристик порошків вихідних і з реконструйованою поверхнею (питома площа поверхні, об'єм та радіус пор, адсорбційний потенціал) наведено у таблиці 3.11.

Таблиця 3.11. Фізико-хімічні властивості поверхні вихідного нанопорошку алмазу марки АСУД 99 до та після її реконструкції (С та С2)

Характеристики	Нанопорошок алмазу марки АСУД 99	
	до реконструкції (С)	після реконструкції (С2)
Питома площа поверхні, $S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	237	256
Об'єм пор, V, мл/г	1,045	1,82
Середній радіус пор, R, Å	86	141
Середній діаметр агрегатів частинок, $d_{\text{ср.}}$, мкм	12,6	4,8
Адсорбційний потенціал, A, Дж/г	12,2	14

Порівняння фізико-хімічних властивостей нанопорошку алмазу АСУД 99 до та після реконструкції показує, що реконструкція поверхні порошку дозволила отримати більш розвинуту поверхню (її питома площа зросла на 7%), збільшення адсорбційного потенціалу відбулося на 10%, суттєво знизився середній розмір агрегатів частинок.

Для досліджень було виготовлено фільтрувальні матеріали на основі природних та синтетичних полімерів (суміш целюлози, лавсанового та каолінового волокон у співвідношенні 20:40:40) для очищення технологічних зливів від вмісту важких металів без добавок та з використанням добавок нанопорошків марок АСУД 99 (С) з питомою площею поверхні $S_{\text{пит}} = 237,2$ м²/г і АСУД99 (С2) з $S_{\text{пит}} = 256,4$ м²/г у кількості 2,0 % від маси волокнистої складової у вигляді водної суспензії з концентрацією 1,3–1,5 %. Стабільність суспензії

оцінювали за швидкістю зміни її оптичної щільності, яка вимірюється за допомогою електричного фотометра КФК-3-01 «ЗОМЗ». Так, швидкість зміни оптичної щільності суспензії з порошком (С) склала 0,53 Б/хв., суспензії з порошком марки С2 – 0,21 Б/хв.

З метою дослідження кінетики сорбції, суспензію адсорбента змішували з розчином NiSO_4 з таким розрахунком, щоб концентрація іонів нікеля в суміші була 200 мг/дм^3 , а вміст адсорбенту 5 мг/дм^3 . Дослідження проводили при постійному перемішуванні. Проби відбирали через відповідні фіксовані проміжки часу (2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 і 80 хв), сорбент відділяли від розчину за допомогою лабораторної центрифуги, після чого визначали залишковий вміст іонів нікелю в розчині фотометричним методом. Результати досліджень представлені на рис. 3.16.

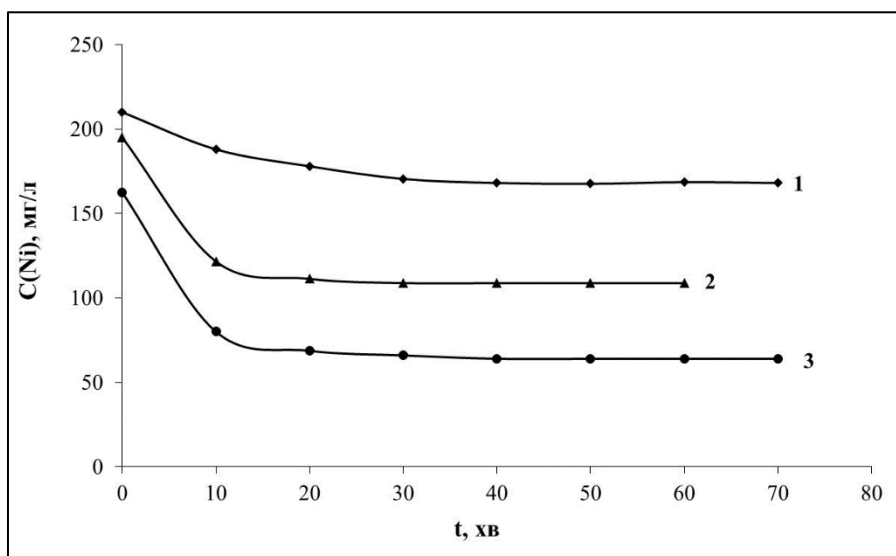


Рисунок 3.16. Зміна концентрації іонів нікелю від часу контакту з нанопорошками алмазу (С) - (2), (С2) - (3) та без алмазів - (1)

Як видно з рис. 3.16, концентрація нікелю при використанні фільтрувального матеріалу без алмазів протягом перших 20 хвилин зменшилась на 15 %. При використанні нанопорошку алмазу (С) протягом перших 10 хв. концентрація іонів нікелю в розчині зменшилась на 23% і через 25 хв. досягла рівноваги. У випадку використання нанопорошку алмазу С2 концентрація іонів нікелю протягом уже перших 5 хв. зменшилась на 51 %, а рівноважна

концентрація встановилась через 15 хв. Як показали експерименти нанопорошки алмазу С і С2 ефективно видаляють іони нікелю із водних розчинів в статичних умовах. При цьому збільшення питомої площі поверхні алмазів марки С з 242 м²/г до 265 м²/г алмазів марки С2 сприяє збільшенню адсорбційного потенціалу не менше, ніж на 20%, що призводить до ефективного зниження вмісту нікелю в розчині.

Таким чином, підвищення екологічної безпеки методів отримання порошків синтетичних алмазів досягається шляхом очищення технологічних зливів після вилучення алмазної сировини від вмісту в них важких металів до гранично допустимих норм. Очищення відбувається за допомогою застосування на початку - реагентного методу з використанням гідроксиду кальцію, потім флокулянтів, а для очистки питної води використовують фільтри з добавками нанопорошків алмазу.

Висновки

1. Досліджено вплив хімічної (С1), а також послідовних хімічної і термічної обробок (С2) ультрадисперсних алмазів марки АСУД99 на текстурні характеристики вихідного зразка. Показано, що хімічна обробка носія сприяє збільшенню середнього діаметру частинок, але в процесі подальшої термічної обробки розмір частинок зменшується майже вдвічі порівняно з вихідним зразком, а середній радіус пор суттєво збільшується.
2. Досліджено каталітичну активність в реакції метанування CO_2 $\text{Co}_9\text{3-Fe}_0\text{7}$ (20%) активної маси, нанесеної на вихідний УДА (С), хімічно оброблений (С1), а також хімічно і термічно оброблений С(2). Встановлено, що хімічна обробка вихідного носія перед нанесенням активної $\text{Co}_9\text{3-Fe}_0\text{7}$ маси значно погіршує каталітичну активність в реакції метанування CO_2 , а послідовні хімічна і термічні обробки повністю відновлюють каталітичну активність до початкової.
3. Методами рентгенофазового аналізу і СЕМ показано появу домішок оксиду олова (IV), оксиду титану (III), що з'являються під час хімічної обробки носія. Відпалювання при температурі 1000°C хімічно обробленого УДА призводить до переходу домішкового Ti_2O_3 у TiO_2 з кристалічною ґраткою рутилу. Очевидно, що ці домішки потрапили випадково в процесі хімічної обробки, так як для вихідного носія вони були відсутні, а в процесі термічної обробки і нанесення активної маси з нітратних розчинів їх кількість суттєво зменшується.
4. Використання порошоків наноалмазу як елемента композиційного фільтрувального матеріалу показало, що послідовні хімічна і термічна обробки вихідного алмазу дозволяють збільшити відсоток вилучення іонів нікелю з водних розчинів з 15% до 51% при меншому часі контакту з

фільтрувальним матеріалом. При цьому збільшення питомої площі поверхні алмазів марки АСУД99 (С) з 242 м²/г до 265 м²/г під час хімічної і термічної обробки (С2) сприяє збільшенню адсорбційного потенціалу не менше, ніж на 20%, що призводить до ефективного зниження вмісту нікелю в розчині.

Список використаних джерел

1. S. Rönsch, J. Schneider, S. Matthischke, M. Schlüter, M. Götz, J. Lefebvre, P. Prabhakaran, S. Bajohr // Review on methanation – From fundamentals to current projects. – 2016. – Vol. 166. – p. 276-296.
2. B. Miao, M. Su Su Khine, W. Xin, S. Haibin, C. Siew Hwa // Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation / Catalysis Science & Technology. – 2016. – Vol. 102. – p. 6-12.
3. NASA Content Administrator //The Sabatier System: Producing Water on the Space Station // Space Station Research. – 2011.
4. P. Harding // Soyuz TMA-01M docks with ISS as crews conduct hardware installation. – 2010.
5. J. Bryner // Giant Pool of Water Ice at Mars' South Pole // Science & Astronomy. – 2007.
6. S. Adan-Plaza, K. Carpenter, L. Elias, R. Grover and other // LPI Contribution. – 1998. – №966. – p. 171-194.
7. Максим Заболоцкий // Общие сведения об атмосфере Марса, Spacegid.com. – 2013.
8. Н. Жилева // Метанирование диоксида углерода в присутствии нанесенных катализаторов на основе комплексов металлов платиновой группы. – 2002.
9. R. Meshkini-Far , A. Dyachenko , S. Gaidai , O. Bieda, M. Filonenko and O. Ischenko // Catalytic Properties of Ni-Fe Systems in the Reaction of CO₂//ACTA PHYSICA POLONICA A. – 2018. - №4. – Vol.133. – p. 1088-1090.
10. М. Жлуденко, О.Бєда, А.Дяченко, О. Іщенко // Термодесорбційне дослідження стану поверхні об'ємних Ni-Co каталізаторів реакції гідрогенування CO₂ / Поверхность. – 2016. – №. 8. – с.112-117.

11. M. Zhudenko, A. Dyachenko, O. Bieda, S. Gaidai, M. Filonenko and O. Ischenko // Structure and Catalytic Properties of Co–Fe Systems in the Reaction of CO₂ Methanation / ACTA PHYSICA POLONICA A. – 2018. - №4. – Vol.133. – p. 1084-1087.
12. L. Xu, F. Wang et al. // CO₂ methanation over a Ni based ordered mesoporous catalyst for the production of synthetic natural gas / RSC Adv. 6. – 2016. – p. 28489–28499.
13. D. Wierzbicki et al. // The influence of nickel content on the performance of hydrotalcite-derived catalysts in CO₂ methanation reaction / Int. J. Hydrogen Energy, 42. – 2017. – p. 23548–23555.
14. B. Mutz et al. // Operando Raman spectroscopy on CO₂ methanation over alumina-supported Ni, Ni₃Fe and NiRh_{0.1} catalysts: role of carbon formation as possible deactivation pathway / Appl. Catal. A Gen., 556. – 2018. – p. 160–171
15. A.H. Zamani, R. Ali, W.A.W. Abu Bakar // Optimization of CO₂ methanation reaction over M*/Mn/Cu-Al₂O₃ (M*: Pd, Rh and Ru) catalysts / J. Ind. Eng. Chem., 29. – 2015. – p. 238–248.
16. H.T.T. Nguyen et al. // Highly durable Ru catalysts supported on CeO₂ nanocomposites for CO₂ methanation / Appl. Catal. A Gen. 577. – 2019. – p. 35–43.
17. H. Takano et.al. // CO₂ methanation of Ni catalysts supported on tetragonal ZrO₂ doped with Ca²⁺ and Ni²⁺ ions / Int. J. Hydrogen Energy 40. – 2015. – p. 8347–8355.
18. W. Li, X. Nie et al. // ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation / Appl. Catal. B Environ. 220. – 2018. – p. 397–408.
19. Q. Liu et al. // Cobalt doped Ni based ordered mesoporous catalysts for CO₂ methanation with enhanced catalytic performance / Int. J. Hydrogen Energy 43. – 2018. – p. 4893–4901.

20. S. Valinejad Moghaddam et al. // Carbon dioxide methanation over Ni-M/Al₂O₃ (M: Fe, Co, Zr, La and Cu) catalysts synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method / Int. J. Hydrogen Energy 43. – 2018. – p. 16522–16533.
21. Г. Богатырёва, А. Шевченко, С. Гайдай, О. Лещенко // Модифицирование наноалмазов оксидами переходных металлов / Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Сборник научных трудов. – 2012. – № 15. – с.381-387.
22. Сладков А.М. // Карбин – третья аллотропная форма углерода. – М.: Наука, 2003. – с. 151.
23. Р. В. Лобзова // Графит / Большая советская энциклопедия : [в 30 т.] / гл. ред. А. М. Прохоров. — 3-е изд. — М. : Советская энциклопедия, 1969—1978.
24. Васильев Л.А., Белых З.П. // Алмазы, их свойства и применение. – Москва: Недра, 1983 - с.101.
25. Белякова Л.Д. и др. // Исследование химии поверхности ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии/ Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.1 , с. 66-74
26. Nanodiamond excels as industrial catalyst./ Focus on Catalysts. – Volume 2011, Issue 1. – January 2011. – Page 6.
27. Таран О.П., Полянская Е.М. и др. // Углеродные катализаторы для глубокого жидкофазного окисления органических экотоксикантов кислородом воздуха в водных растворах / Journal of Siberian Federal University. – Chemistry (3). – 2010. – p. 234-244.
28. П. Кугатов // Использование пористых углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов//Башкирский химический журнал. – 2011. – Том 18. – №1. – с.98-105.
29. С. Гайдай, В. Гринько, М. Жлуденко, А. Дяченко, В. Ткач, О. Ищенко// Активність нанесених на вуглецеве волокно Fe-Co-каталізаторів у реакції метанування CO₂ //Сверхтвердые материалы. – 2017. – № 2. – с.62-70.

30. М. Жлуденко, Т. Захарова, С. Гайдай, А. Яцимирський //Активність Со-Ni нанесених на терморозширений графіт та SiC каталізаторів в реакції CO_2+H_2 //Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2015. – № 1. – с.54-57.
31. Е. Локтева, Е. Голубина, С. Качевский, А. Харланов и др.// Ультрадисперсный алмаз - новый углеродный носитель для катализаторов гидродехлорирования // КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ. – 2011. – Том 52. – № 1. – с.149-159.
32. И. Кулакова // Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 2004. – Том 48. – № 5. – с.97-106.
33. А. Шевченко, Г. Ильницкая, В. Ткач, И. Зайцева и др. // Наноалмазные порошки с разными магнитными характеристиками // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения. – 2013. – № 16. – с.274-279.
34. Е. Тверитинова, И. Кулакова, Ю. Житнев, А. Харланов // Влияние поверхности наноалмаза детонационного синтеза на каталитическую активность нанесенных никелевых катализаторов в гидрогенизации ацетилен / Журнал физической химии. – 2013. – Том 87. – №7. – с.1138.
35. И.И. Кулакова, Г.В. Лисичкин, Р.Ю. Яковлев // Химическое модифицирование поверхности детонационного наноалмаза / Учебное пособие МГУ. – Москва. – 2018.
36. Р.Ю. Яковлев, Н.Г. Селезнев, Г.В. Лисичкин, Н.Б. Леонидов // Наноалмазы в фармации и медицине / Учебно-методическое пособие РГМУ им. И.П.Павлова. – Рязань. – 2016.
37. Y.X.L. Dai // Nanodiamonds for nanomedicine / Nanomedicine. – 2009. – p. 207–218.
38. U.T.Uthappa et al. // Nanodiamonds and their surface modification strategies for drug delivery applications / Journal of Drug Delivery Science and Technology. – Volume 60. – 2020.

39. M. Chipaux, K.J. van der Laan, S.R. Hemelaar et al. // Nanodiamonds and their applications in cells / *Small* 14. – 2018.
40. J. Giammarco, V.N. Mochalin, J. Haeckel, Y. Gogotsi // The adsorption of tetracycline and vancomycin onto nanodiamond with controlled release / *J. Colloid Interface Sc.*, 468. – 2016. – p. 253–261.
41. Y. Astuti et al. // Enrichment of Nanodiamond Surfaces with Carboxyl Groups for Doxorubicin Loading and Release / *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 172. – 2017.
42. А. А. Луговский и др. // Каталитические системы для реакций кросс-сочетания на основе модифицированных ультрадисперсных алмазов / *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. – Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 1. – с. 7–14.*
43. Долматов В.Ю. // Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение / СПб.: Изд-во СПбГПУ. – 2003. – 344с.
44. Долматов В.Ю. // Детонационные наноалмазы в маслах и смазках / *Сверхтвердые материалы. – № 1. – 2010. – с.19-28.*
45. Вуль А. Я. // *Материалы электронной техники. – № 3. – 1999. – с.4.*
46. Долматов В.Ю. // Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение / *Успехи химии. – 2007. – Том 76, № 4. –с.375-397.*
47. W.-W.Z. Kuang-Kai Liu, Chi-Ching Wang et al. // Covalent linkage of nanodiamond paclitaxel for drug delivery and cancer therapy / *Nanotechnology* 21. – 2010.
48. Петросова Г.Р., Дяченко А.Г., Гайдай С.В., Ільницька Г.Д., Зайцева І.М. // Ультрадисперсні алмази як носії для Со-Fe системи в реакції метанування СО₂ / *Тези доповідей XX Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії».* – 2019. – с.159.
49. А.Е.Воробьев, К.А.Воробьев // *Наноалмазы. Монография / М.: Мир науки. – 2018.*