

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

О. В. Іщенко
А. Г. Дяченко
С. В. Гайдай
А. В. Вакалюк

ХІМІЧНА ПРИРОДА ТА СТРУКТУРА ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Монографія

УДК 544.47:544.344
Х46

Рецензенти:

д-р хім. наук, пров. наук співроб. О. Б. Логінова
(Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля);
д-р хім. наук, проф. І. В. Комаров,
д-р хім. наук, проф. І. О. Савченко
(Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

*Рекомендовано до друку вченою радою хімічного факультету
(протокол № 4 від 27 жовтня 2020 року)*

*Ухвалено науково-методичною радою
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 1–21 від 28 січня 2021 року)*

Іщенко О. В.

Х46 Хімічна природа та структура гетерогенних каталізаторів :
монографія / О. В. Іщенко, А. Г. Дяченко, С. В. Гайдай,
А. В. Вакалюк. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2021. –
208 с.

ISBN 978-966-933-148-9

Представлено результати досліджень багатокомпонентних каталітичних систем і показано роль хімічної природи та структури у формуванні гетерогенних каталізаторів. Вплив хімічної природи та структури гетерогенних каталізаторів на їхню каталітичну активність проілюстровано на реакціях синтезу аміаку, окиснення монооксиду вуглецю й метанування вуглекислого газу.

Для студентів хімічних, біологічних і хіміко-технологічних спеціальностей, а також аспірантів і наукових співробітників.

УДК 544.47:544.344

© Іщенко О. В., Дяченко А. Г., Гайдай С. В., Вакалюк А. В., 2021
© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ISBN 978-966-933-148-9 ВПЦ "Київський університет", 2021

ВСТУП

Розробка та синтез каталізаторів із передбаченням їхньої каталітичної дії є складним комплексним завданням для сучасної науки. Каталізатор повинен поєднувати високу селективність із великою швидкістю утворення продуктів і зберігати ці властивості протягом усього періоду роботи. Основним фактором, що визначає ці якості, є природа каталітично активної фази, а також матеріал носія та присутність промоторів.

Реакції окиснення CO, метанування CO₂ та синтезу аміаку – це поширені реакції гетерогенного каталізу, вивчаючи які можна наблизитись до з'ясування природи активного центру каталізатора. З іншого боку реакція окиснення CO та метанування CO₂ – це екологічно важливі реакції, перша з яких нейтралізує отруйний газ шляхом каталітичного процесу, а інша – перетворює CO₂ на паливо. Синтез аміаку – промислово важливий процес, що потребує дешевих каталізаторів, які б працювали за низьких температур і тисків.

Каталізатори на основі *3d*- і *4d*-металів є відомими для цих реакцій. Властивості складних каталітичних систем, до яких можуть входити як оксиди металів, так і самі метали, відрізняються від властивостей чистих металів і їхніх оксидів, і шляхом варіювання складу каталізаторів можна підвищити їх активність. Актуальним залишається пошук носіїв для активних каталізаторів як окиснення CO, метанування CO₂, так і синтезу аміаку. Поряд із традиційними носіями: силікагелем, алюмогелем, цеолітами тощо, в останній час "нове дихання" отримали вуглецеві носії. Це пов'язано з появою їхніх нових модифікацій, таких як фулерени, терморозширений графіт, нанотрубки, волокна й різні форми активованого вугілля. Крім того суттєвий крок вперед зробила хімія поверхні вуглецевих матеріалів, що дозволяє проводити різнома-

нітне хімічне модифікування поверхні вугілля й отримання матеріалів із наперед заданими властивостями.

Під час розробки нових каталізаторів завжди виникало запитання, що має бути основним у процесі пошуку нових високоактивних систем: хімічна природа каталізаторів чи його структура. Розглянемо це питання на двох двокомпонентних системах Co–Fe та Ni–Fe.

ГЛАВА 1

Co–Fe система

1.1. Діаграма стану Co–Fe системи

Згідно із фазовою діаграмою двокомпонентної Co-Fe системи (рис. 1.1) для кобальту існує дві поліморфні модифікації: низькотемпературна (ϵ) із гексагональною структурою та високотемпературна (β) із кубічною гранецентрованою ґраткою [1–4]. Температура $\epsilon \leftrightarrow \beta$ -переходу становить 420 °С. За більш високих температур аж до температури плавлення кобальт не має структурних перетворень. Магнітне перетворення відбувається за 1115 °С.

Температура $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перетворення заліза під час додавання кобальту спочатку дещо зростає й досягає 985 °С за вмісту кобальту 45 мас.%. Однак, у процесі збільшення кількості кобальту до 75 мас.% і вище, температура $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -перетворення заліза різко знижується до кімнатної. У діапазоні концентрацій приблизно ~75–91 мас.% кобальту існує двофазна ділянка співіснування твердих розчинів на основі α - та γ -заліза.

Для твердих розчинів із 91–97 мас.% Co присутній дифузний перехід від фаз $\gamma + \alpha$ до ϵ -фази, водночас температура такого переходу наближається до кімнатної (γ – гранецентрований кубічний розчин Co–Fe; α – об'ємцентроване кубічне залізо; ϵ – гексагональний Co).

1.2. Особливості перебігу реакції синтезу аміаку на металічних каталізаторах

Передбачення каталітичної дії й синтез каталізаторів є складною проблемою. Каталізатор повинен поєднувати високу селективність із великою швидкістю утворення продуктів і зберігати

ці властивості протягом усього періоду роботи. Основним фактором, що визначає ці якості, є природа каталітично активної фази, а також матеріалу носія та присутність промоторів.

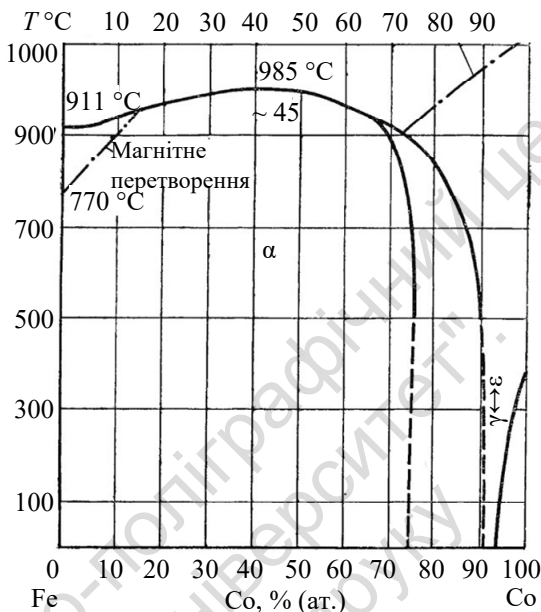
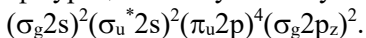


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Co-Fe [1-4]

Реакція синтезу аміаку – це відома реакція гетерогенного каталізу, вивчаючи яку можна наблизитись до з'ясування природи активного центру. З іншого боку синтез аміаку – це промислово важлива реакція, що потребує дешевих каталізаторів, які б працювали за низьких температур і тисків.

Вивчення взаємозв'язку фізико-хімічних характеристик системи з її каталітичними властивостями – це одне з основних напрямів з'ясування каталітичної дії. Активація молекули азоту має важливе значення для зв'язування атмосферного азоту через аміак [5,6].

Електронна конфігурація молекули азоту така [7]:



Електрони зв'язувальних $\sigma_g 2s$ орбіталей у сукупності з антизв'язувальними $\sigma_u^* 2s$ електронами практично не дають внесків

в утворення зв'язку між атомами азоту. Для молекулярних орбіталей, утворених із $2p$ -атомних, ситуація найбільш сприятлива для міцного зв'язку: зв'язуючі орбіталі ($\pi_u 2p$ і $\sigma_g 2p_z$) повністю заповнені електронами, а антизв'язувальні ($\pi_g^* 2p$ і $\sigma_u^* 2p_z$) – вільні. Це приводить до дуже високої міцності зв'язку – 941,4 кДж/моль [5] у молекулі азоту. Молекула азоту – це найміцніша серед усіх відомих гомоядерних двоядерних молекул, за міцністю $N\equiv N$ -зв'язку вона поступається лише гетероядерній молекулі CO. Висока міцність обумовлена тим, що на малих відстанях (рівноважне між'ядерна відстань у молекулі азоту складає всього 0,11 нм) різко збільшується міцність π -зв'язку через ефективне перекриття p -орбіталей за π -типом [7].

Суттєвою обставиною, що пояснює хімічну інертність азоту, є також висока міцність першого π -зв'язку, що треба розірвати. У молекулі азоту на розрив першого зв'язку витрачається набагато більша енергія (450 кДж/моль), ніж на розрив наступного (200 кДж/моль). Тому стадія, яка пов'язана з розірванням першого π -зв'язку, і є лімітуючою, а подальше гідрування адсорбованого азоту перебігає швидко.

На чистих поверхнях таких металів як титан, цирконій, ніобій, молібден, лантан, тантал, вольфрам молекулярний азот хемосорбується навіть за кімнатної температури [8,9].

Багато елементів спроможні утворювати нітриди. Нітриди поділяються за типом хімічного зв'язку на іонні, ковалентні та металоподібні (тверді розчини занурення). Електропозитивні елементи першої та другої груп Періодичної системи утворюють іонні нітриди, які можна описати звичайними хімічними формулами (Li_3N , Mg_3N_2 та інші) і є похідними від $[N^{3-}]$. Ці нітриди гідролізуються водою до аміаку та відповідних гідроксидів.

Елементи головної підгрупи третьої групи Періодичної системи утворюють ковалентні нітриди. Нітрид бору має структуру графіту чи алмазу (боразон), а нітриди інших елементів цієї підгрупи – структуру вюртциту, яка дуже близька до алмазу.

Перехідні метали третьої, четвертої та п'ятої груп утворюють нітриди типу MN (M -Sc, Ce, La, Pr, Zr, Hf, V, Nb, Ta), а для металів шостої, сьомої та восьмої груп більш типові нітриди типу M_xN ($x > 1$), наприклад: Mo_2N , W_2N , Ni_3N , Co_3N , Mn_4N , Fe_4N

та ін. Металоподібні нітриди перехідних елементів мають кубічну ґратку зі структурою NaCl і характеризуються виключно високими температурами плавлення, високою твердістю, металічною провідністю й металічним блиском, а також хімічною інертністю (особливо нітриди металів четвертої та п'ятої груп). Ці сполучення занурення, у яких азот міститься в міжвузловому просторі ґратці металу, схожі на карбіди та бориди занурення. Синтезуються вони нагрівом (за 1100–1300 °С) порошкоподібного металу в середовищі азоту чи аміаку.

Елементи побічної підгрупи четвертої групи Періодичної системи проявляють високу спорідненість до азоту, із яких лише залізо, кобальт і нікель можуть утворювати нітриди, причому лише під час взаємодії з аміаком. Наприклад, Fe_4N і Fe_2N утворюються за реакцією з аміаком за 400–500 °С. Утворення цих нітридів супроводжується збільшенням об'єму металічної ґратки внаслідок занурення атомів азоту в її міжвузля. Деякі метали утворюють нітриди за взаємодії з N_2 , тоді як інші можна отримати тільки непрямим шляхом. Метали, що активні в синтезі аміаку, розташовані в побічних підгрупах шостої-восьмої груп Періодичної системи Менделєєва.

Теплоти утворення нітридів корелюють із теплотами адсорбції азоту на відповідних металах. За низьких температур (–180 °С) спостерігається рухлива молекулярна адсорбція азоту на поверхні заліза з початковою теплотою 40 кДж/моль, яка зменшує роботу виходу електрона [5]. За кімнатної температури азот адсорбується більш міцно з початковою теплотою 290 кДж/моль.

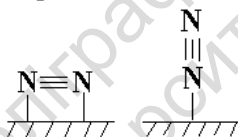
За даними [6] азот на поверхні заліза адсорбується, в основному, на грані {111}, а не на {100} чи {110}. У роботі [9] дослідили адсорбцію азоту на гранях {100}, {111} і {110} металічного заліза і прийшли до висновку, що за температур, що вище за кімнатну, перебігає дисоціативна адсорбція азоту, яка встановлена методом УФС за появою у спектрі хемосорбованого рівня $\text{N}2\text{p}$ -стану. Цей тип адсорбції характеризується початковими значеннями коефіцієнта прилипання 10^{-7} і початковими енергіями активації 21,0 і 29,4 кДж/моль для граней {100} і {111}, відповідно. Причому зазначені величини підвищуються зі зростанням ступеня заповнення поверхні хемосорбованим азо-

том. Енергії активації десорбції для граней $\{100\}$, $\{111\}$ і $\{110\}$ складають 210–250 кДж/моль. За даними методу дифракції повільних електронів на грані Fe $\{100\}$ реалізується структура $c(2 \times 2)$, а на гранях $\{111\}$ і $\{110\}$, за думкою авторів, відбувається перебудова поверхні.

У роботі [10] автори при вивченні реакції синтезу аміаку на мікрочастинках заліза спостерігали, що після обробки каталізаторів у середовищі аміаку за 400 °С переважно утворюються грані Fe $\{111\}$.

Автори роботи [10] встановили, що адсорбція азоту перебігає на гранях Fe $\{111\}$, і ці грані мають активність на 2–3 порядки вищу, ніж щільно упакована в α -структурі заліза грань $\{111\}$.

Утворення двох форм адсорбованого азоту за температур, нижчих кімнатної, відмічалось у роботі [8]. Ці стани були віднесені до молекулярно адсорбованих частинок:



Перша з цих частинок характеризується $N(1s_{1/2})$ – лінією у РФ спектрі за 400,2 еВ, друга – за 405,3 еВ. Адсорбція азоту за більш високих температур перебігає з дуже низькою ймовірністю прилипання ($\leq 10^{-6}$) і супроводжується появою $N(1s_{1/2})$ – лінії за 397,2 еВ. Цьому стану відповідає дисоціативно хемосорбована частинка:



Для дестабілізації молекули азоту можна або видалити електрон зі зв'язувальної орбіталі (іонізація), або перемістити його на антизв'язувальну [7]. Вигідно також перенести електрони зі зв'язувальної на антизв'язувальну орбіталь молекули азоту. Це можна зробити, використовуючи каталізатор. Для цього повинні існувати одночасно два типи зв'язку: донорно-акцепторний і дативний. Такі зв'язки можуть утворювати метали з незаповненим d -підрівнем, наприклад, залізо, яке має електронну конфігурацію валентних оболонок – $3d^6 4s^2$.

Утворення π -зв'язку молекули азоту з окремим атомом заліза можна представити у вигляді, наведеному на рис. 1.2.

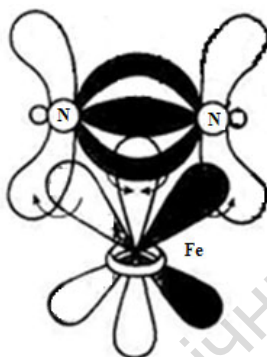


Рис. 1.2. Схематичне зображення π -комплексу [10–12]

Відбувається, з одного боку, взаємодія зв'язувальних орбіталей азоту з вакантними (чи частково зайнятими) орбіталями металу за донорно-акцепторною схемою (N_2 – донор, М – акцептор). З іншого – вакантні антизв'язувальні π_g^* -орбіталі молекули азоту взаємодіють із заповненими d_{xz} і d_{yz} орбіталями за дативною схемою та відбувається перенесення електронної густини з металу на азот.

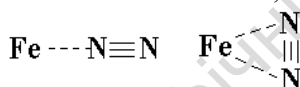
Окрім π -комплексу можливе утворення лінійного (за взаємодії одного атома азоту з одним атомом металу) комплексу (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Схематичне зображення δ -комплексу [10–12]

Дативна взаємодія також відбувається у процесі перекривання d_{xz} і d_{yz} орбіталей атома металу з π_g^* -орбіталею молекули азоту (рис. 1.4). Однак у донорно-акцепторній взаємодії з боку азоту бере основну участь неподілена пара 2s електронів азоту.

Подібна взаємодія приводить, з одного боку, до більш міцного зв'язку метал-азот за рахунок зміцнення донорно-акцепторного зв'язку, але, з іншого – до меншої дестабілізації $N\equiv N$ ніж у π -комплексі. Це добре узгоджується з проведеними в роботі [13] розрахунками взаємодії молекули азоту з окремим атомом заліза у нульвалентному стані. Розрахунок показав, що енергетично більш вигідний стійкий лінійний комплекс, але у π -комплексі:



дестабілізація зв'язку $N\equiv N$ більша. На реальному каталізаторі молекулярний азот взаємодіє не з окремим атомом металу, а з цілою групою атомів – кластером. Водночас спочатку утворюється більш стійкий лінійний комплекс, а потім по мірі "занурення" молекули азоту у ґратку металу до взаємодії підключаються бокові атоми, які діють на молекулу азоту за " π -типом". Усе це разом приводить до ефективної дестабілізації $N\equiv N$ зв'язку.

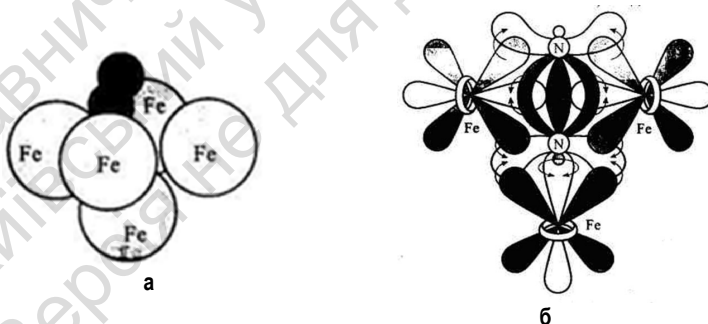


Рис. 1.4. Взаємодія молекули азоту з кластером заліза:
а – модель; б – перекривання орбіталей [12]

Стан азоту, що адсорбується на залізній фользі, вивчався також методом Оже спектроскопії [14]. Форма та положення піків

в Оже спектрах показують оточення атома, особливо коли валентні електрони беруть участь в Оже-процесі. Оже-спектри, що отримані за низьких (100 °С) і більш високих (400 °С) температур, відрізняються один від одного. У першому випадку Оже спектр схожий зі спектром молекулярного азоту, у другому – зі спектром нітриду чи дисоціативно хемосорбованого азоту.

У роботі [15] на основі вивчення ізотопного обміну також дійшли висновку, що за температури до 100 °С азот адсорбується на залізній плівці в молекулярному вигляді.

Для з'ясування природи хемосорбованого азоту вивчався вплив попередньої адсорбції азоту на наступну хемосорбцію монооксиду вуглецю [16]. Адсорбція азоту на залізі за 500 °С не зменшує кількість хемосорбованого СО за (-223) і (-200 °С). Однак в інтервалі температур 30–300 °С адсорбція азоту гальмує наступну хемосорбцію СО, причому цей ефект зростає зі зменшенням температури. Із цих дослідів було зроблено висновок, що азот хемосорбується на залізі у двох формах: молекулярній (до 200 °С) і дисоціативній (вище 400 °С). Було також показано [15], що швидкість гідрування адсорбованого азоту сильно залежить від температури адсорбції азоту. Дослідження проводились за фіксованих температур, кількості адсорбованого азоту та парціальних тисках водню. На основі залежності реакційної здатності адсорбованого азоту від температури адсорбції автори [17, 18] дійшли висновку про існування двох різних адсорбованих станів азоту на залізі (L- і H-форми). Із цих двох станів L-форма, що спостерігалась у процесі адсорбції азоту за 210 °С, проявляє більш високу реакційну здатність відносно до молекулярного водню за 200 °С, ніж H-форма, що відповідає хемосорбції азоту за 440 °С. Енергія активації гідрування азоту у H-формі складає 50–62 кДж/моль, достатньо добре збігається з відповідним значенням для гідрування нітриду заліза, що додатково свідчить на користь дисоціативного характеру адсорбції азоту в цій формі. Узагальнення даних із хемосорбції азоту на поверхні різних металів, що наведені в роботі [19], приводить до висновку про схожість у адсорбційній поведінки молекулярного азоту та монооксиду вуглецю – молекули, що ізоелектронна молекулі азоту, і має аналогічний тип молекулярних орбіталей.

Останнім часом багато уваги приділяють вивченню рутенієвих каталізаторів синтезу аміаку. Автори роботи [20] дослідили позитивний вплив барію та цезію на каталітичні властивості Ru-Cs/MgO. Було показано, що цезій є електронним промотором, а барій є структурним промотором. Запропоновано модель можливих активних центрів адсорбції азоту на кластерах рутенію. Активний центр моделюється кластерами Ru_n (n=6,7), які стабілізовані у вуглецевій нанотрубці. У роботі наведено розрахунки молекулярно-адсорбованих та атомарно-адсорбованих форм азоту. Показано, що дисоціативна адсорбція супроводжується деформацією металічної наночастинки. Проведені розрахунки показали, що у процесі дисоціації молекули азоту відбувається зміна не лише довжини зв'язку N-N, але й параметрів кластера рутенію, який "перебудовується" у процесі дисоціації молекули азоту. Показано, що атоми цезію виявляють позитивний вплив на електронну структуру активного центру рутенію, понижуючи активаційний бар'єр.

У роботі [21] вивчалась реакція синтезу аміаку на (Ru+Cs)/C зразках. Методом термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом вивчались десорбовані форми аміаку з поверхні каталізаторів. Показано, що дефектна поверхня активних частинок і велика кількість приповерхневого водню сприяють утворенню аміаку за температур, вищих за 250 °С, з адсорбованого азоту та приповерхневого водню.

1.2.1. Масивні Co–Fe каталізатори

Розглянемо металічну Co–Fe систему у реакції синтезу аміаку. Залізо – відомий компонент аміачних каталізаторів [22]. Вибір другого компонента – кобальту, обумовлено такими міркуваннями. Можна очікувати, що в системі Co–Fe реалізується каталізатор оптимальний за енергією зв'язку хемосорбованого азоту з поверхнею, тому що при переході від заліза до кобальту характер хемосорбції азоту змінюється з переважно дисоціативного на переважно молекулярний. За своїми магнітними й рядом інших фізико-хімічних властивостей система залізо-кобальт може викликати суттєвий інтерес із погляду з'ясування ролі електронного фактора в каталізі на металах. Можливість варіювання способів отримання Co–Fe мета-

лічних катализаторів робить цю систему цікавою з погляду з'ясування впливу умов формування катализаторів на їхні фізико-хімічні властивості загалом, а особливо активність [23].

Зразки катализаторів для досліджень синтезувалися шляхом сумісного розчинення металів в азотній кислоті з подальшим їхнім співосадженням розчином аміаку до утворенням гідроксидів. Одержані суспензії упарювали та висушували. Для усунення впливу неконтрольованих домішок використовувалися особливо чисті залізо й кобальт.

Дослідження активності катализаторів проводили на установці проточного типу за атмосферного тиску з використанням ретельно очищеної азотоводневої суміші стехіометричного складу. Формування зразків проводилось у цій самій азотоводневій суміші за ступеневим збільшенням температури.

Поверхня зразків вимірювалась під час каталітичного експерименту хроматографічно за низькотемпературною адсорбцією азоту. Методика використана в роботі [23], дозволила отримувати інформацію про питому каталітичну активність (A) на всіх етапах дослідження. *Питомою каталітичною активністю* слід вважати кількість синтезованого аміаку, віднесена до одиниці часу й одиниці поверхні поділу метал-газ. Інакше кажучи, питома каталітична активність – це швидкість утворення аміаку на одиниці міжфазної поверхні.

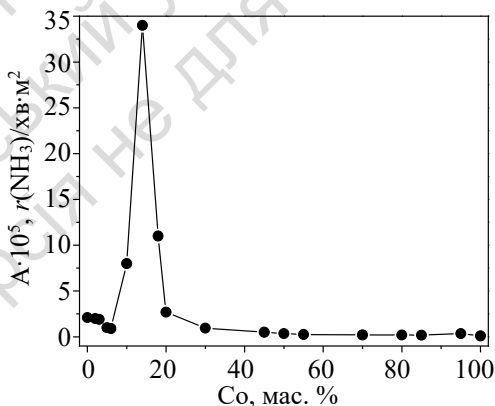


Рис. 1.5. Каталітична активність (A) Co-Fe сплавів за 420 °C

На рис. 1.5 наведено ізотеру питомої каталітичної активності для всієї сукупності досліджених зразків. На ізотермі спостерігається яскраво виражений максимум за вмісту кобальту 14 мас. %.

Відомо, що в каталітичному синтезі аміаку вирішальну роль відіграє характер взаємодії азоту з каталізатором [24]. Для вивчення стану хемосорбованого під час каталітичної реакції азоту було використано метод програмованої термодесорбції з використанням мас-спектрометра (ТДМС) як індикатора десорбованих частинок [24].

Для Co–Fe зразків на ТД спектрах азоту, хемосорбованого за різних температур із реакційного середовища, спостерігається ряд піків: низькотемпературні – α і високотемпературні – β .

Асиметрична форма десорбційних α -піків відповідає молекулярній формі хемосорбованого азоту. Азот, що хемосорбований у цій формі, як бачимо з рис. 1.6, зафіксовано лише на індивідуальному кобальті.

Піки β -форми – симетричні та відповідають дисоціативно хемосорбованому азоту. β_3 -форма хемосорбованого азоту, для якої температура максимуму (T_m) більша за 400 °С, знайдена лише на зразках із високим вмістом заліза. На рис. 1.7 наведено ТД спектри азоту з поверхні зразка 100 мас.% Fe.

Кількість азоту в цій формі в каталізаторах мала. Імовірно, що β_3 -форма відповідає азоту, що розчинений у приповерхневому шарі каталізатора. Це бачимо зі співставлення термодесорбційного спектра азоту з поверхневого шару заліза та спектра термічного розкладу Fe₂N (рис. 1.8).

У ділянці T_m від 300 до 600 °С на Co–Fe каталізаторах можна розрізнити дві: β_1 - і β_2 -форми азоту з різною енергією зв'язку.

На рис. 1.9 наведено термодесорбційні спектри зразків із найвищою каталітичною активністю (14 мас.% Co). За температури адсорбції 400 °С знайдено всі три: β_1 , β_2 і β_3 -форми. За більш високої температури адсорбції, що відповідає 470 °С, у термодесорбційному спектрі залишається лише β_2 -форма. Цікаво, що β_2 -форма азоту з'являється лише в умовах, коли зразок починає достатньо активно працювати як каталізатор синтезу аміаку.

Можна припустити, що β_2 -форма відповідає поверхневому атомарному азоту, який перебуває в рівновазі з синтезованим аміаком і воднем газової фази. Справді, кількість β_2 -форми (рис. 1.10) змінюється симбатно з активністю Co–Fe каталізаторів.

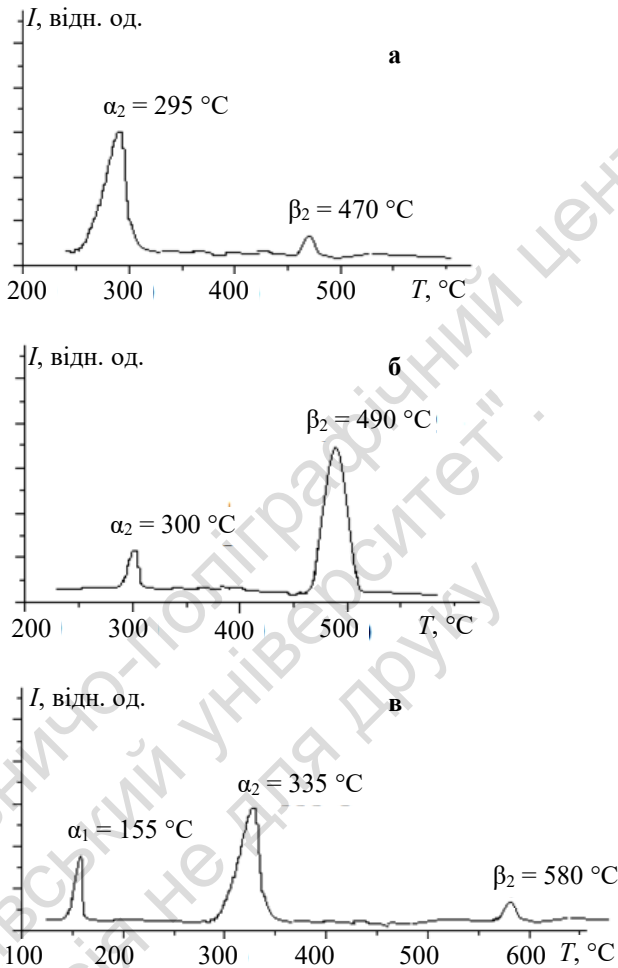


Рис. 1.6. ТД спектри азоту з поверхні зразка 100 мас.% Со:
 а - $T_{adc} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$; б - $T_{adc} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; в - $T_{adc} = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$

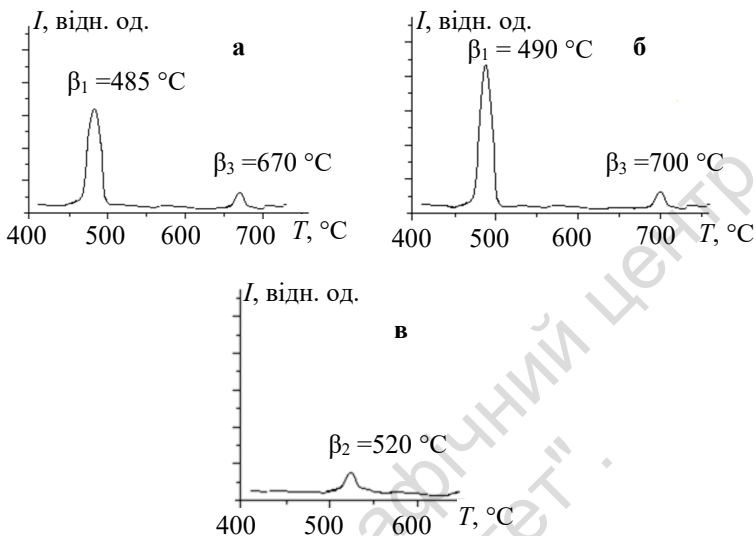


Рис. 1.7. ТД спектри азоту з поверхні зразка 100 мас.% Fe:
 а – $T_{адс} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $T_{адс} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – $T_{адс} = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$

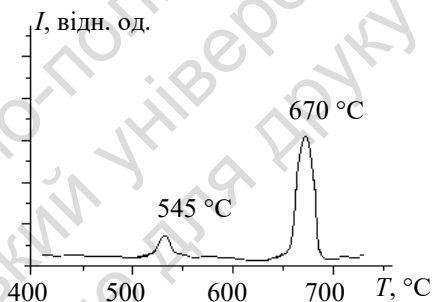


Рис. 1.8. Спектр термічного розкладу $\epsilon - \text{Fe}_2\text{N}$

Для кількісної характеристики енергетичного стану різних форм хемосорбованого азоту було розраховано енергії активації десорбції.

Для β_2 -форми азоту, що відповідає за каталіз, значення енергії активації десорбції найбільш близьке до оптимального (рис. 1.11).

Енергія активації десорбції азоту з поверхні Co–Fe катализаторів розраховувалися за формулою:

$$E_d = E_a + q = 85 + 162 = 247 \text{ кДж/моль}, \quad (1.1)$$

де $E_a = 85 \text{ кДж/моль}$ [25], $q_{онт} = 162 \text{ кДж/моль}$ [26].

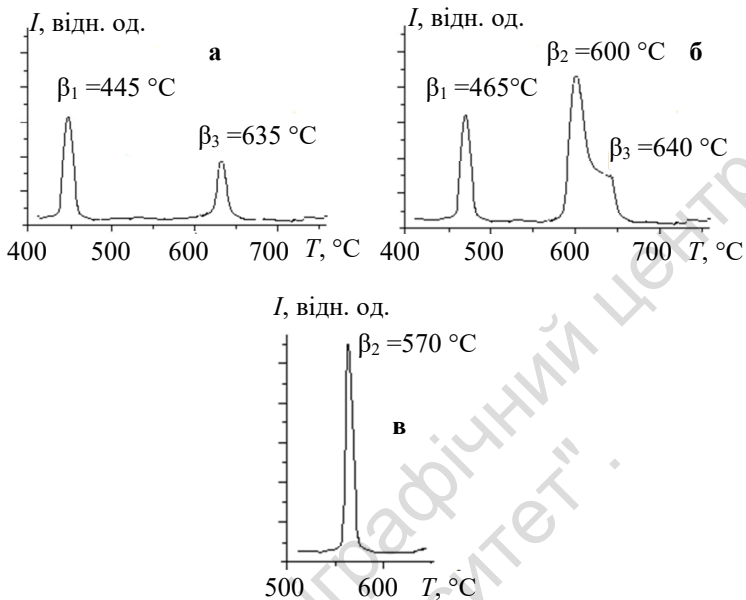


Рис. 1.9. ТД спектри азоту з поверхні зразка 14 мас. % Со 86-мас. % Fe:
 а – $T_{\text{адс}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$; б – $T_{\text{адс}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$; в – $T_{\text{адс}} = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$

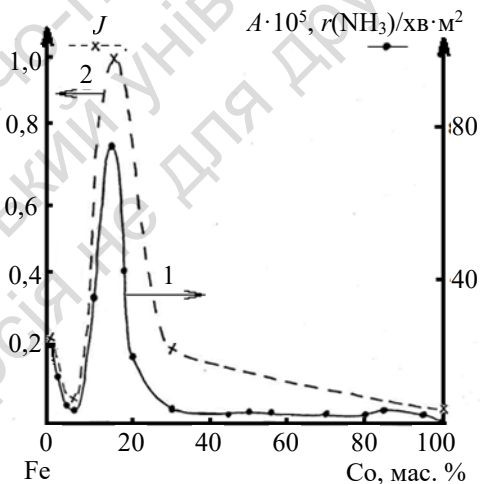


Рис. 1.10. Активність (А) Со-Fe каталізаторів (кр.1)
 і відносна кількість (J) β_2 – форми азоту
 на поверхні Со-Fe каталізаторів (кр.2) за $T_{\text{адс}} = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$

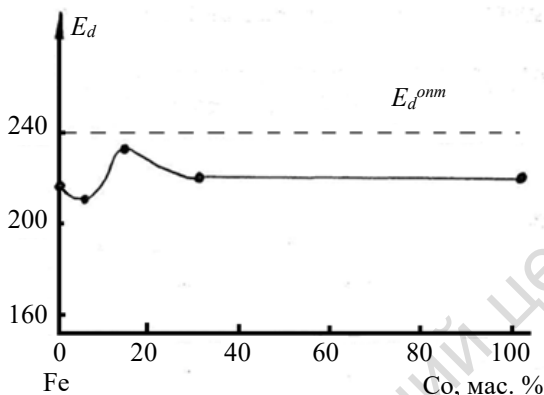


Рис. 1.11. Енергія активації десорбції азоту з поверхні Со–Fe каталізаторів

Однак, заповнення валентного шару – це не єдиний прояв ролі електронного фактора в цій системі. Варто зауважити, що більш легке перенесення електрона по d -орбіталях каталізатора повинно посилити процес дисоціативного розпаду молекули азоту, яка зв'язана з активним центром. Відповідно до літературних даних [27] максимальна здатність до перенесення електрона по d -підрівнях спостерігається у Со–Fe сплавах, що містять 14 мас. % Со. Таким чином, проявляється кореляція між каталітичною активністю Со–Fe сплавів у синтезі аміаку та збільшенням їхньої здатності до перенесення електронної густини по d -орбіталях.

Отже, хімічна природа металічних сплавів, які працюють як каталізатори, (наприклад, кобальт-залізна система) проявляється в тому, що з підвищенням концентрації одного з компонентів (у цьому випадку кобальту) у сплаві відбувається поступове заміщення більш міцно хемосорбованих форм азоту на менш міцно зв'язані форми, а кількість оптимальної форми хемосорбованого азоту із проміжним значенням енергії активації десорбції проходить через максимум. На електронному рівні це, у першу чергу, пов'язано з поступовим заповненням зовнішнього валентного рівня під час переходу від заліза до кобальту, що призводить до зміни характеру й міцності донорно-акцепторного та дативного зв'язків азоту з металом.

Однак, заповнення валентного шару – це не єдиний прояв ролі електронного фактора в наведеній системі. Можна вважати, що

спрощення перенесення електрона по d -орбіталях каталізатора повинно підвищити процес дисоціативного розпаду молекули азоту, зв'язаної з активним центром. У зв'язку з цим звертає на себе увагу той факт, що відповідно до літературних даних [27] в межах 14 мас.% Co здатність до перенесення електрона по d -підрівнях максимальна. Отже, встановлена кореляція між каталітичною активністю Co–Fe сплавів у синтезі аміаку та підвищенням їхньої здатності до перенесення електронної густини по d -орбіталях.

Беручи до уваги вищесказане, варто зазначити, що каталізатор повинен мати не лише оптимальну хімічну природу (електронну будову), але також мати відповідну структуру, яка б забезпечувала оптимальну геометрію активного центру для ефективної взаємодії з реагентом.

Для з'ясування впливу структурних особливостей Co–Fe сплавів на їхню активність у реакції синтезу аміаку відновлені зразки каталізаторів піддавались прожарюванню за температури 750 °C в азотно-водневій суміші протягом 6 год. Після прожарювання температура знижувалась і вимірювалась поверхня й активність зразків.

Значення активності прожарених зразків на порядок менші за активність непрожарених (рис. 1.12).

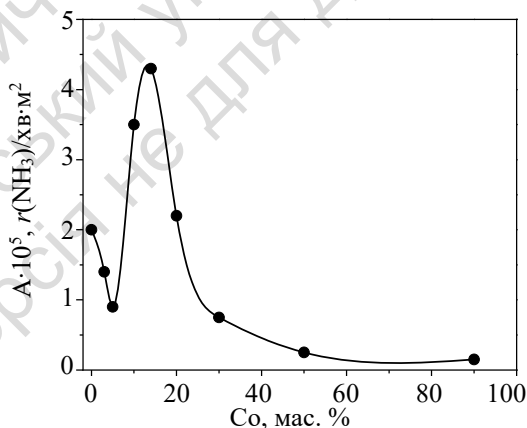


Рис. 1.12. Каталітична активність Co–Fe зразків після прожарювання за 750 °C

Необхідно зазначити, що максимальне зниження активності під час прожарювання спостерігається в межах концентрацій 14–18 мас. % Со (рис. 1.12). Для цих самих складів, як було показано рентгеноструктурним дослідженням, характерна максимальна неупорядкованість структури невідпалених зразків. Отже, неупорядкованість ґратки каталізатора, яка сприяє підвищенню його каталітичної активності, особливо ефективно проявляється в каталізаторах оптимального складу.

Вплив неупорядкованості структури повинен проявлятися на здатності каталізаторів до хемосорбції азоту. Дослідження цього ефекту проводилось на зразках індивідуального заліза, які формувались за різних температур. Як бачимо з даних, наведених на рис. 1.13, кількість відповідальної за каталіз β_2 -форми азоту закономірно зменшується зі збільшенням температури формування каталізаторів і корелює з їхньою каталітичною активністю.

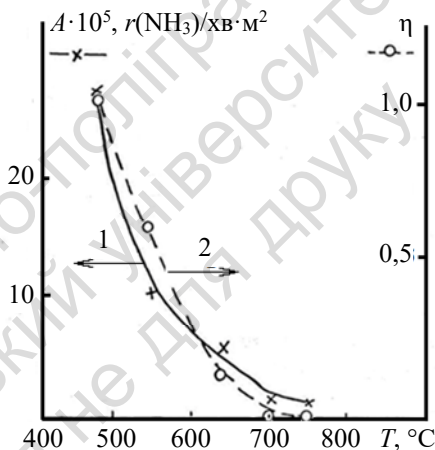


Рис. 1.13. Залежність питомої каталітичної активності (A) заліза (кр. 1) і відносної кількості величини піку десорбції азоту (η) (кр. 2) із поверхні залізного зразка від температури формування каталізатора

Цікава інформація про структурні особливості Co–Fe каталізаторів була отримана методом Мессбауерівської спектроскопії [28].

Для α -твердого розчину кобальту в залізі мессбауерівський спектр аналогічний спектру індивідуального заліза (рис. 1.14). Аналіз залежності особливостей надтонкої структури (НТС) ГР-

спектрів показав, що для концентрацій кобальту до 14 і понад 18 мас.%. Co–Fe сплави однородні за складом відповідно до даних рентгенофазового аналізу.

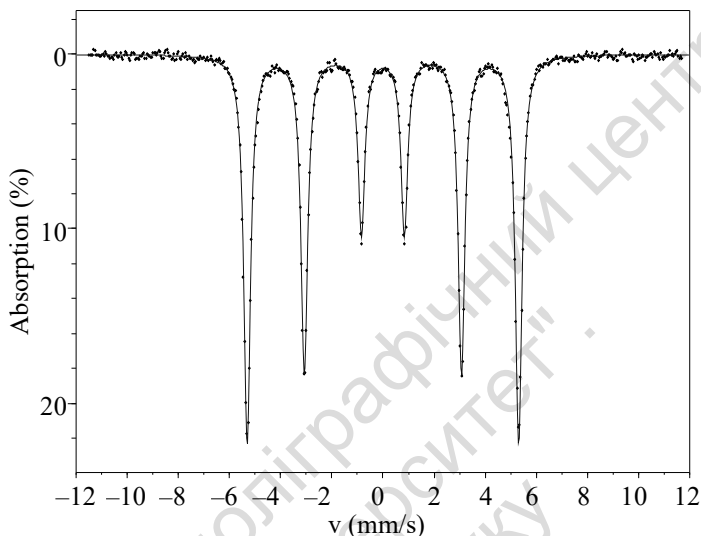


Рис. 1.14. Мессбауерівський спектр індивідуального заліза

Яскрава аномалія спостерігається в діапазоні 14–18 мас.% Co. На рис. 1.15, наведено мессбауерівський спектр зразка з вмістом кобальту 14 мас.%. Цей спектр можна представити у вигляді двох підсистем надтонкої структури з різними значеннями H_{ef} . Атоми кобальту нерівномірно розташовані у α -твердому розчині, тобто є "фаза" (I), яка збагачена кобальтом, і "фаза" (II), яка бідна на кобальт.

Отже, для вивчених кобальтзалізних каталізаторів із допомогою мессбауерівської спектроскопії встановлено незвичне явище мікротерогенності рентгенооднорідних сплавів.

На рис. 1.16 представлена залежність між складом, що визначався за величиною H_{ef} і хімічним складом зразків. У межах концентрацій 0–14 і 18–100 мас.% Co, де сплави однорідні, склади збігаються, а для 14–18 мас.% Co видно чітке розшарування на дві "фази" з різними магнітними властивостями.

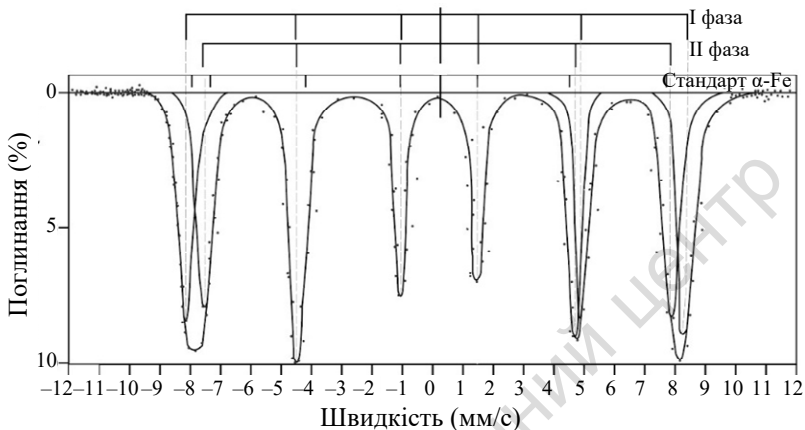


Рис. 1.15. Мессбауерівський спектр Co-Fe сплаву з вмістом кобальту 14 мас. %

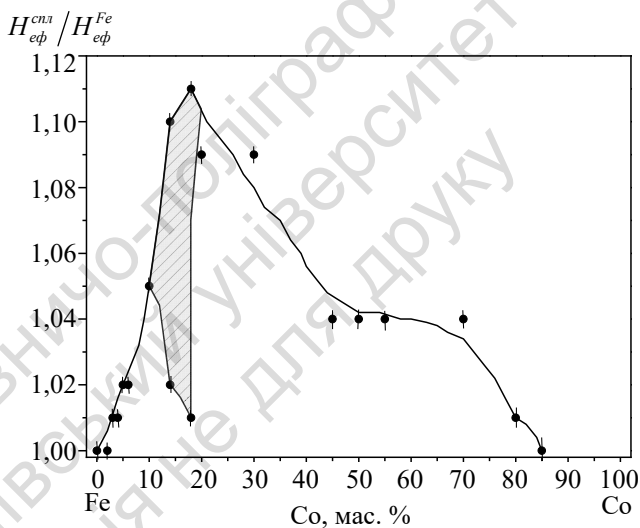


Рис. 1.16. Залежність відносної напруженості ефективного поля на ядрі заліза в Co-Fe сплаві до напруженості ефективного поля на ядрі чистого заліза (H_{ef}^{cnn}/H_{ef}^{Fe}) від складу Co-Fe сплавів

Отже, найбільш активні в реакції синтезу аміаку кобальт-залізнi каталізатори належать до мікронеоднорідних неупорядкованих сплавів.

Явище підвищеної активності границь розділу фаз (ефект Хедвелла) відомо з літературних даних [29] і вивчалось на прикладах гетерогених рентгенонеоднорідних систем на кафедрі фізичної хімії [22]. У звичайній гетерофазній системі частинки контактуючих фаз достатньо великі та протяжність границі розділу відносно невелика. У випадку мікрогетерогеності ефект Хедвелла повинен бути більш яскраво представлений і можна очікувати, що він дасть значний внесок у підвищення каталитичної активності системи.

Виникнення особливих структурних характеристик високоактивних каталізаторів відбувається на стадії їхнього формування.

Для з'ясування механізму формування каталізаторів проводилось дослідження процесу відновлення оксидних Co-Fe каталізаторів воднем гравіметричним методом.

Із даних, наведених на рис. 1.17, бачимо, що додавання оксидів кобальту, які більш легко відновлюються, до оксиду заліза призводить до збільшення швидкості відновлення каталізаторів особливо різко в межах 14 мас. % Co.

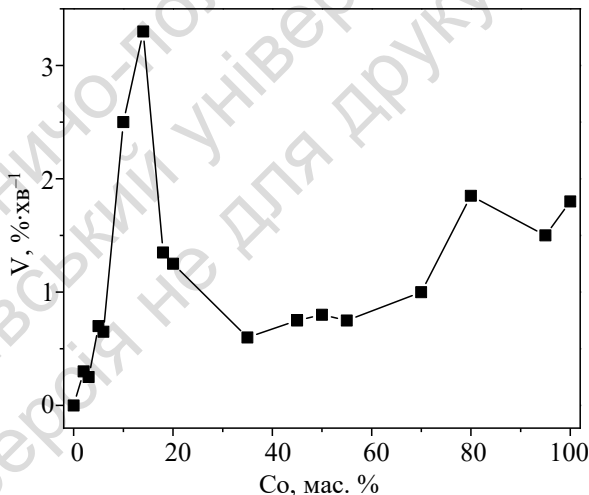


Рис. 1.17. Залежність швидкості відновлення Co-Fe каталізаторів від складу Co-Fe сплавів

Характерно, що для невідновлених зразків у діапазоні 10–20 мас.% Со методом рентгенофазового аналізу разом із фазою Fe_2O_3 знайдена фаза CoFe_2O_4 . У всіх інших зразках кобальт міститься у вигляді оксиду.

Відповідно, створення оптимальної структури активних каталізаторів пов'язано з високим ступенем відновлення еквімолекулярної суміші Fe_2O_3 і CoFe_2O_4 та формуванням активних зразків за мінімально можливих температур, що має сприятливий вплив на створення низькотемпературних каталізаторів синтезу аміаку.

Д. Дауден [30] застосував біноміальне розподілення для інтерпретації даних перебігу гетерогенно-каталітичних реакцій на гомогенних металічних сплавах-каталізаторах. За моделлю Даудена, сплав є статистичною сукупністю кластерів (ансамблів) різного складу. Якщо у бінарному сплаві AB існують n -атомні кластери, які містять k атомів певного компоненту A , то імовірність (P_n^k) утворення таких кластерів дається біноміальним розподіленням:

$$P_n^k = C_n^k x_A^k (1 - x_A)^{n-k} \quad (1.2)$$

тут фігурує x_A – мольна частка компоненту A у сплаві, яка, як і ймовірність, змінюється від нуля до одиниці.

Якщо у якійсь реакції переважно працюють кластери певного складу, що мають k атомів компоненту A , то каталітична активність пропорційна P_n^k і на кривій залежності активності від складу сплаву з'являється максимум, положення якого на осі абсцис визначається співвідношенням:

$$x_A^{\max} = k / n \quad (1.3)$$

Для Со–Fe сплавів-каталізаторів на залежності активності в реакції синтезу аміаку від складу (рис. 1.2) є чітко виражений максимум за 14 мас.% Со, що відповідає 13 мол.% отже $x_A^{\max} = 0,125 \approx 0,13$.

За $n = 8$ це відповідає одному атому кобальту на 7 атомів заліза, тобто оптимальними є кластери складу Fe_7Co . З'ясувалося, що саме такі кластери мають оптимальні електронні і хемосорбційні характеристики для найкращого перебігу реакції синтезу аміаку.

Отже, кобальт проявляє комплексний вплив на властивості залізного каталізатора синтезу аміаку. Він змінює хімічну природу сформованого каталізатора, а також впливає на хімізм реакції його формування, сприяючи створенню оптимальних структурних характеристик.

Можна зробити висновок, що каталізатор з оптимальним хімічним складом повинен також мати оптимальні структурні характеристики, які забезпечуються кристалічною ґраткою, в основному за рахунок присутності нерівноважних високоіндексних граней. На таких гранях реалізуються активні ділянки з оптимальними електронними й геометричними параметрами. Збільшення кількості активних ділянок повинно призводити до зростання каталітичної активності.

1.2.2. Нанесені Co-Fe каталізатори

Синтез аміаку відбувається за відносно жорстких умов: високі температури та тиск. Тому каталітично активні матеріали потребують захисту. Крім традиційного промотування аміачного каталізатора цікавим виявився шлях його стабілізування через використання носіїв, зокрема на основі вуглецевих матеріалів, що мають розвинену поверхню, а також дозволяють широке фізико-хімічне модифікування поверхневого шару.

Зазначимо також, що застосування вуглецевих матеріалів як носіїв для каталізаторів має деякі обмеження. Наприклад, перебіг реакції окиснення CO відбувається в надлишку кисню за відносно високих температур. За таких умов можливе вигорання вуглецевого носія, а отже руйнування каталізатора. Під час синтезу аміаку це неможливо, незважаючи на високі тиск і температуру, оскільки газова реакційна суміш не містить окисників (відносно до водню азот звичайно є окисником, але з вуглицем він за цих умов не реагує).

Вивчення бінарних сплавів на основі заліза в реакції синтезу аміаку показало необхідність стабілізації питомої поверхні отриманих каталізаторів, яка під час роботи об'ємних зразків значно зменшується, що призводить до зниження активності зразків. Одним із шляхів розв'язання цієї проблеми – це викори-

стання носіїв різної хімічної природи. Як носії використовували активовану вуглецеву волокнисту тканину (ВВТ) із питомою поверхнею $1400 \text{ м}^2/\text{г}$ і алюмогель із питомою поверхнею $410 \text{ м}^2/\text{г}$ [31–33]. Зразки готувались просочуванням носіїв нітратом заліза з подальшим відновленням азотоводневою сумішшю стехіометричного складу. Кількість нанесеного на носії заліза становила 4 мас.%. Продуктивністю (С) була швидкість хімічної реакції, що віднесена до одиниці маси каталізатора, за фіксованого часу контакту газової суміші з каталізатором.

На залізі, нанесеному на алюмогель, спостерігається дві форми дисоціативно хемосорбованого азоту: β_1 і β_2 (рис. 1.18). На залізі, нанесеному на ВВТ, зафіксовано лише β_1 -форму азоту з енергією активації десорбції, що наближається до оптимальної (248 кДж/моль) (табл. 1.1).

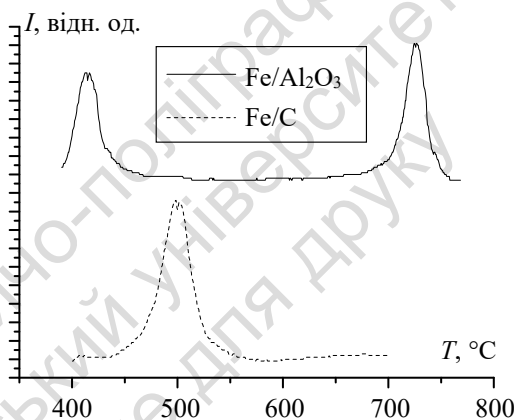


Рис. 1.18. ТД спектр N_2 із поверхні нанесеного заліза

Висока продуктивність заліза, нанесеного на вуглецеву тканину, забезпечується відносно великою кількістю відповідальної за каталітичний синтез аміаку β_1 -форми азоту з оптимальною енергією активацією десорбції

Отже, використання ВВТ як носія для вивчених бінарних металічних $\text{Co}-\text{Fe}$ каталізаторів [34,35] у реакції синтезу аміаку є перспективним.

Таблиця 1.1

Температури максимумів піків десорбції (T_m),
енергії активації десорбції (E_d) і продуктивність (С)
для нанесених залізних каталізаторів

Зразок	$C \cdot 10^5$, $z(\text{NH}_3)/(\text{хв} \cdot z_{\text{кат.}})$ за 550 °С	Форма азоту	T_m , °С	E_d , кДж/моль
Fe/C	17,6	β_1	595	248
Fe/Al ₂ O ₃	8,0	β_1	415	195
		β_2	727	285

Зразки готувалися просочуванням ВВТ відповідно розрахованими кількостями нітратів заліза й кобальту та парамолібдатом амонію. Загальна кількість нанесеної активної маси становила 10 мас.%. Відновлення нанесених на ВВТ каталізаторів проводилось азотоводновою сумішшю стехіометричного складу у процесі ступінчатого підйому температури від 350 до 550 °С. За активність каталізаторів було вибрано швидкість хімічної реакції, що віднесена до одиниці поверхні поділу метал – газ. Загальна поверхня зразків визначалась під час каталітичного експерименту за низькотемпературною адсорбцією азоту.

Після вимірювання активності зразки переносили у кварцову кювету в струмені азотоводнової суміші та витримували в реакційній суміші за 400 °С протягом 1 год. ТД спектри знімались у процесі лінійного нагрівання (33 К/с) із використанням мас-спектрометра МІ 1309 як ресстратора часточок, що десорбуються.

На рис. 1.19 наведені результати визначення каталітичної активності Со–Fe зразків за 450 °С. Незначне збільшення каталітичної активності спостерігається під час концентрації кобальту 10–14 мас.%. На рис. 1.20 представлено ТД спектри азоту з поверхні Со–Fe каталізаторів, які нанесені на ВВТ. Отримані результати відповідають даним, що були отримані для масивних Со–Fe зразків [23]. Симетричний характер піків у ТД спектрах вказує на хемосорбцію азоту в атомарній формі на поверхні нанесених Со–Fe зразків. Азот хемосорбується у двох формах: β_1 і β_2 . Перша (β_1 -форма) відповідає азоту, який перебуває в рівновазі із синтезованим аміаком і воднем у газовій фазі. Інша (β_2 -форма) відповідає азоту, що розчинений у приповерхневому шарі каталізатора.

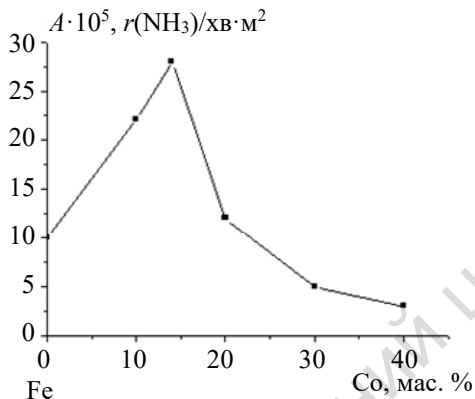


Рис. 1.19. Каталітична активність Co–Fe нанесених на ВВТ зразків за 450 °С

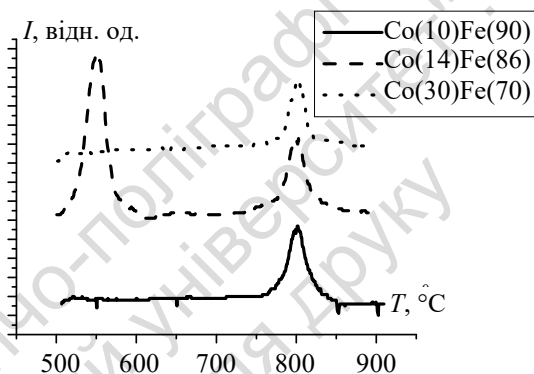


Рис. 1.20. ТД спектр N_2 із поверхні нанесених на ВВТ Co–Fe зразків

Отже, вивчення каталітичної активності та стану азоту на поверхні металічних зразків дає можливість зробити висновки про перспективність використання системи Co–Fe як активної маси для нанесених каталізаторів. Також є цікавим подальший пошук вуглецевих матеріалів для використання їх як носіїв для цієї системи.

Під час дослідження каталітичної активності в реакції синтезу аміаку та вивченні стану поверхні нанесених на вуглецевий носій Co–Fe сплавів показано, що високій каталітичній активності сприяє перебування на поверхні вивчених зразків дисоціативної форми хемосорбованого азоту з оптимальними значеннями енергії зв'язку. Це також підтверджує, що носій сприяє збереженню активних центрів Co–Fe каталізаторів.

1.3. Реакція метанування CO_2

Стрімкий розвиток промисловості призводить до поступового, проте постійного, підвищення концентрації вуглекислого газу в атмосфері планети, що погіршує екологічну ситуацію на Землі та спричиняє кліматичні зміни. Ця глобальна проблема спонукає до створення та дослідження багатьох різноманітних методів утилізації діоксиду карбону. З іншого боку тепер розгортається пошук альтернативних відновлюваних шляхів отримання енергії. Широко розповсюджене використання сонячної енергії та енергії вітру відкрило проблему акумулювання отриманої енергії, оскільки існуючі типи акумуляторів не дають можливості повністю поглинути всю вироблену енергію. Існуюча концепція "Power-to-Methane", включає в себе перетворення вуглекислого газу на метан, використовуючи надлишок енергії з вітро- та сонячних електростанцій і дає можливість розв'язання як енергетичних, так і екологічних питань. Однак висока хімічна стабільність молекули діоксиду карбону спонукає шукати нові концепції та підходи до полегшення умов перебігу процесу метанування. Розробка ефективних каталізаторів є одним із найбільш важливих аспектів у цій галузі дослідження [36–45].

Систематичне вивчення кобальт-залізної металічної системи пов'язано з відомою високою активністю кобальту в реакції метанування CO_2 [46]. Залізо, у свою чергу, відіграє роль структуруючого компоненту, надаючи системі стійкості до спікання [22]. Ще однією важливою особливістю каталізаторів на основі Fe є утворення поверхневих форм вуглецю: ізольовано-адсорбованого атомарного карбону (C_α), полімерного поверхневого карбону (C_β), карбиду заліза (C_γ) і графітизованого вуглецю (C_δ), кожен із яких проявляє специфічну активність під час гідрогенування CO_x [47]. Склад каталізаторів і кількість утвореного CH_4 наведено в табл. 1.2.

Для синтезу каталізаторів було використано таку методику: наважку суміші металів із заданим співвідношенням масою 5 г розчиняли у 50 мл концентрованої нітратної кислоти й охолоджували до кімнатної температури. Далі розчин обробляли амоніаком, доводячи рН до 7,0–8,0 для нейтралізації надлишку

HNO_3 та повного осадження гідроксидів. Отриману суспензію повільно упарювали та висушували за температури 180°C . Відновлення утворених сумішей оксидів проводили газовою сумішшю (50 % об. H_2 , 50 % об. He) протягом 2 год за температури 350°C безпосередньо у проточному реакторі.

Для визначення оптимальної температури попереднього відновлення активної фази каталізаторів було проведено термогравіметричне дослідження.

На рис. 1.21. приведена типова для зразків системи Co-Fe температурна залежність втрати маси у процесі відновлення зразка у суміші $\text{Ar}+\text{H}_2$. На диференціальній кривій спостерігається три діапазони втрати маси. Два з них розташовані за низьких температур, третій – в інтервалі $260\text{--}375^\circ\text{C}$, і саме він відповідає процесу відновлення оксидної фази. Відтак, відновлення каталізатора проводили саме за температури 375°C , запобігаючи можливому спіканню та термодеструкції частинок зразка.

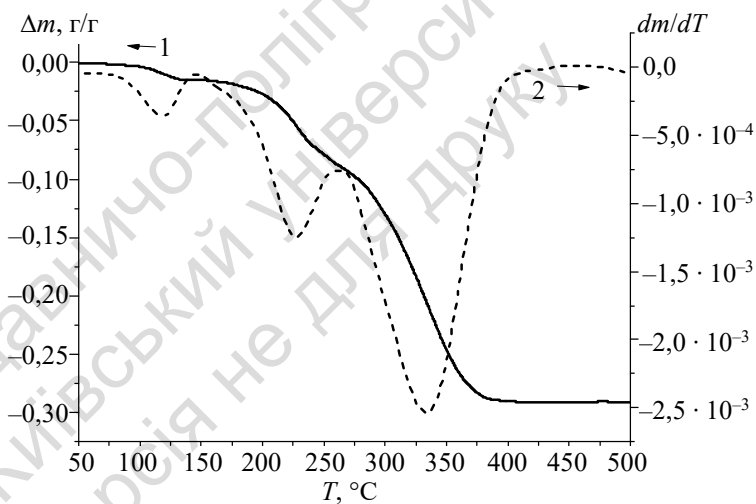


Рис. 1.21. Температурна залежність втрати маси в інтегральній (1) і диференціальній (2) формах для зразка $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$

Каталітична активність зразків досліджувалася у проточному реакторі за таких умов: склад газової суміші – 2 % CO_2 , 55 % H_2 , 43 % He ; загальний потік 0.1 л/хв; наважка зразка 1 г. Склад газової

суміші встановлювався хроматографічно з використанням детектора за теплопровідністю (хроматограф Shimadzu GC-2014) [47].

Для відображення активності одержаних зразків було побудовано ізотерму каталітичної активності (300 °C) від складу активної фази (рис. 1.22). Таку температуру було обрано для зручності порівняння, оскільки за цієї температури досягнуто 100 % перетворення вуглекислого газу на метан для активного зразка.

Таблиця 1.2
Склад каталізаторів і кількість утвореного CH₄ (%) за 300 °C

Зразок	Склад за металами, мас. %		W, % T = 300 °C
	Co	Fe	
Co ₁₀₀	100	0	53,56
Co ₉₇ Fe ₀₃	97	3	97,16
Co₉₃Fe₀₇	93	7	99,26
Co ₉₀ Fe ₁₀	90	10	85,85
Co ₈₅ Fe ₁₅	85	15	89,52
Co ₈₀ Fe ₂₀	80	20	51,85
Co ₇₅ Fe ₂₅	75	25	51,93
Co ₇₀ Fe ₃₀	70	30	43,51
Co ₅₀ Fe ₅₀	50	50	10,84
Co ₂₅ Fe ₇₅	25	75	8,34
Co ₂₀ Fe ₈₀	20	80	7,16
Co₁₅Fe₈₅	15	85	15,46
Co ₁₀ Fe ₉₀	10	90	0,36
Fe ₁₀₀	0	100	0,31

Найвищу активність продемонстрували каталізатори в інтервалі концентрацій кобальту 85–97 мас.% (Co₈₅Fe₁₅, Co₉₀Fe₁₀, Co₉₃Fe₀₇, Co₉₇Fe₀₃). Вони показують повне перетворення CO₂ зі збереженням високої селективності відносно CH₄. Також варто зазначити, що зразки з низьким вмістом кобальту, до 50 мас.%, мають приблизно рівні кількості CO і CH₄. Монооксид карбону практично зникає у випадку каталізаторів, у яких кількість кобальту становить 70 мас.%. Варто зазначити, що для зразка індивідуального Co кількість утвореного CH₄ не досягає 100 %-го виходу. Проте, навіть відносно невеликі добавки заліза помітно збільшують вихід метану.

Отримані дані вказують на те, що найбільш активні Co–Fe зразки розташовані в межах високих концентрацій кобальту. Згідно із

фазовою діаграмою (рис. 1.1) системи Co–Fe в цьому діапазоні концентрацій існує зона неоднорідності.

Для твердих розчинів із 91–97 мас. % Co наявний дифузний перехід від фаз $\gamma+\alpha$ до ϵ -фази, причому температура самого переходу наближається до кімнатної (γ – гранецентрований кубічний розчин Co–Fe; α – об'ємноцентроване кубічне залізо; ϵ – нормальний гексагональний Co). Відомо, що каталітична активність сумішей залежить від фазового складу. Гетерогенні суміші мають вищу каталітичну активність ніж гомогенні, тобто наявність межі поділу двох різних твердих фаз підвищує активність зразків [22]. Отже, ефект збільшення каталітичної активності пов'язаний, швидше за все, із наявністю межі поділу між фазами. Отже, склад самого активного каталізатора ($\text{Co}_{97}\text{Fe}_{03}$) відповідає переходу $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ -фаз.

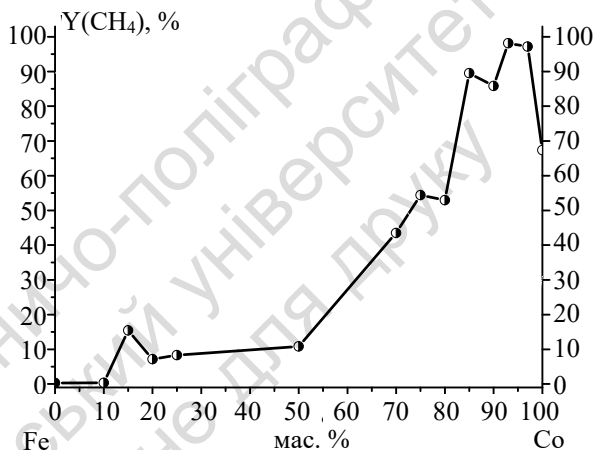


Рис. 1.22. Залежність кількості утвореного CH_4 за температури $300\text{ }^\circ\text{C}$ від вмісту Co (мас.%) у активній фазі каталізатора

Оскільки каталізатори з високим вмістом заліза показують лише слідові кількості метану на тлі значних кількостей CO, робота з ними не є зручною з погляду виявлення закономірностей реакції метанування. Однак треба відзначити, що на загальному фоні низької активності Co–Fe каталізаторів за великого вмісту заліза все ж таки спостерігається невелике збільшення активності

в інтервалі концентрацій 10–20 мас.% Co. Цей факт можна пояснити тим, що хоча хімічна природа і не відповідає оптимальному складу (велика кількість заліза має низьку активність у реакції метанування CO_2 , а кількість високоактивного кобальту – мала) тут відіграє роль наявність двох фаз, про що говорилось під час розгляду реакції синтезу аміаку, тобто в системі існує мікрогетерогенність, яка на фоні невдалої кількісної комбінації кобальту й заліза все ж таки незначно, але збільшує активність каталізаторів.

Каталізатори Co–Fe системи досліджувалися методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). На мікрофотографії індивідуального кобальту (рис. 1.23) спостерігаємо рихлі частинки з середнім розміром 40 мкм. Часточки мають переважно правильну, сферичну будову, що може пояснюватись гексагональною ґраткою кобальту. Дефектність поверхні дещо знижена порівняно з активним зразком, наслідком чого є суттєве зниження каталітичної активності.

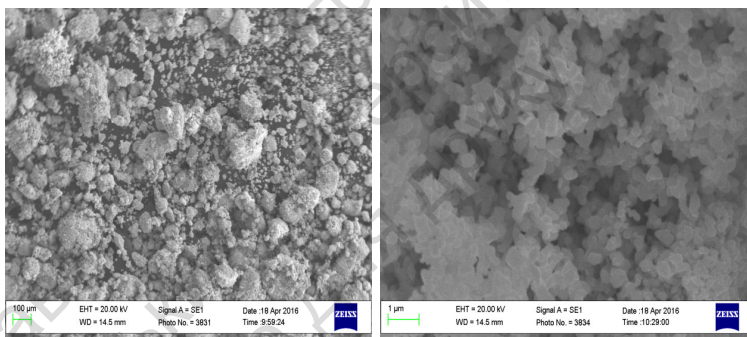


Рис. 1.23. Мікрофотографії зразка Co_{100}

Зразок індивідуального заліза (рис. 1.24) на відміну від інших має чітко виражену лускату структуру, що є наслідком нашарування нових порцій металу на поверхню частинок у процесі синтезу. Часточки мають неправильну форму із середнім розміром близько 100 мкм.

На рис. 1.25 і 1.26 наведені мікрофотографії найбільш активного ($\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$) і менш активного зразків ($\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$).

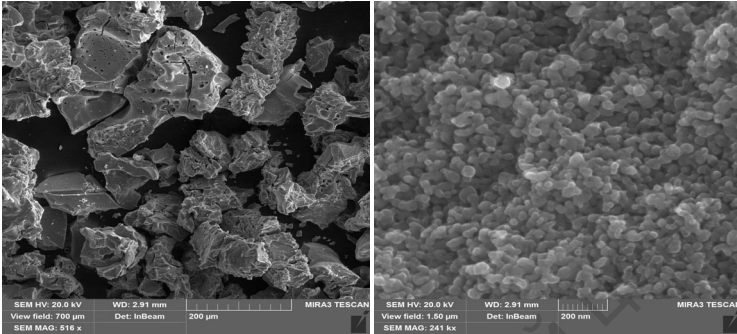


Рис. 1.24. Мікрофотографії зразка Fe_{100}

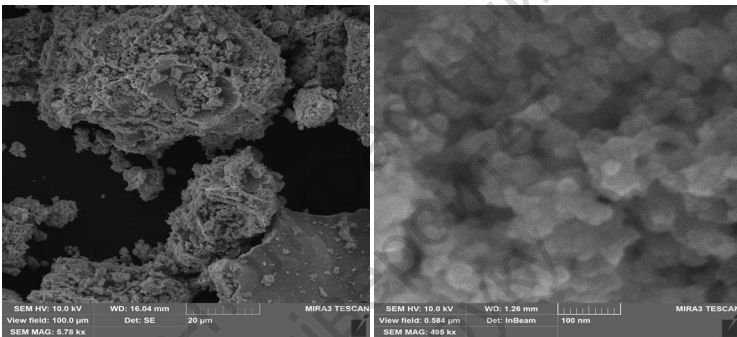


Рис. 1.25. Мікрофотографії зразка $Co_{93}Fe_{07}$

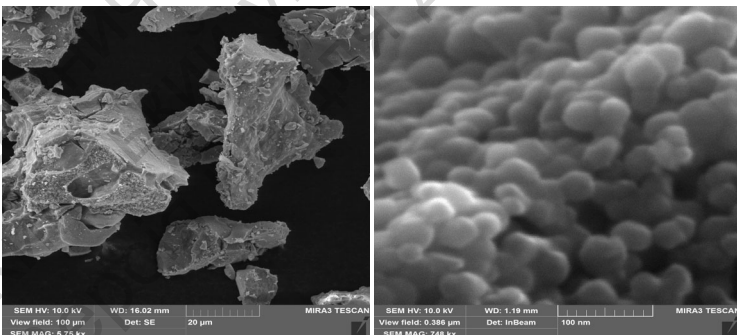


Рис. 1.26. Мікрофотографії зразка $Co_{15}Fe_{85}$

На мікрофотографії активного каталізатора видно його більш дефектну поверхню порівняно з неактивним (масштаб 20 мк). У процесі збільшення зображення до нанометрового діапазону

аналіз показує наявність агломератів розміром близько 80–100 нм. Для неактивного зразка спостерігаються більші агломерати, які, імовірно, були отримані під час спікання. Причому, розмір окремих частинок становить близько 40 нм для Co_9Fe_7 і близько 80 нм для $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$. Поверхневий шар активного зразка має значно складнішу топологію й більш піноподібну, рихлу структуру, що має позитивний вплив на кількість каталітичних центрів. Питома поверхня для всіх досліджених зразків становила близько $18 \text{ м}^2/\text{г}$, що свідчить про відсутність значної різниці в доступній поверхні.

Макроскопічна структура зразків також має досить суттєві відмінності. Для активної фази каталізатора Co_9Fe_7 притаманна невелика кількість агрегатів мікронного діапазону з пористою поверхнею. Середній розмір пор для активного зразка становить менше 100 нм, що вказує на наявність як мікро-, так і мезопор. Для $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ характерні великі агрегати розміром 10–50 мкм із відносно гладкою поверхнею. Також варто зазначити, що ці утворення мають щільну структуру, що складається з 70–80 нм сферіодальних частинок, які спікаються в товстий шар.

Дані СЕМ ЕДС для зразка індивідуального кобальту (рис. 1.27) показують присутність невеликих кількостей вуглецю, що може свідчити про незначний процес карбонізації поверхні під час перебігу реакції (табл. 1.3). Для зразка індивідуального заліза жодних кількостей карбону зареєстровано не було.

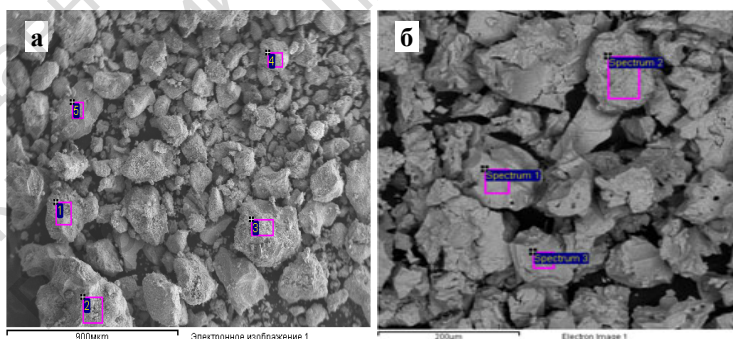


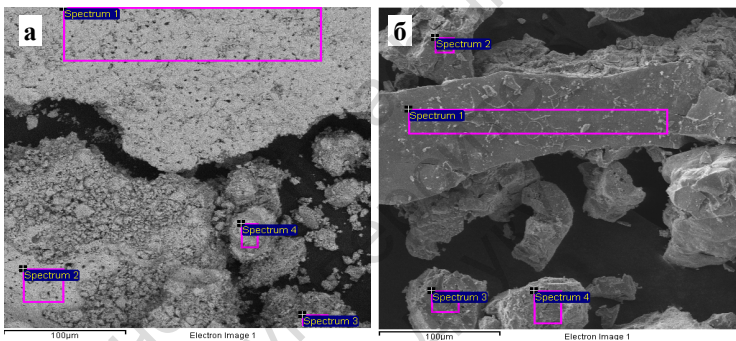
Рис. 1.27 Мікрофотографії зразків Co_{100} (а) і Fe_{100} (б)

Таблиця 1.3

Дані ЕДС аналізу зразків Co_{100} і Fe_{100}

Точка аналізу	Зразок Co_{100} , вміст елементів, мас. %			Зразок Fe_{100} , вміст елементів, мас. %	
	Co	O	C	Fe	O
1	76,62	19,85	3,54	72,93	27,07
2	84,51	12,45	3,04	73,65	26,35
3	75,79	21,15	3,06	76,56	23,44
4	78,04	19,05	2,92	–	–

Дані ЕДС СЕМ аналізу $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ і $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ (рис. 1.28) показують, що для активного зразка співвідношення залишається сталим і відповідає заданому під час синтезу (табл. 1.4).

Рис. 1.28. Мікрофотографії зразка $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ (а) і зразка $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ (б)

Таблиця 1.4

Дані ЕДС аналізу зразка $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$

Точка аналізу	Вміст елементів, мас. %			Співвідн. Fe:Co	
	Fe	Co	O	За аналізом	За синтезом
1	5,25	70,37	24,38	6,95 : 93,05	7:93
2	7,55	89,79	2,66	7,76 : 92,24	
3	9,20	84,40	6,40	9,83 : 90,17	
4	6,50	79,79	13,71	7,53 : 92,47	

Для неактивного каталізатора співвідношення не зберігається й метали розподілені по поверхні нерівномірно (табл. 1.5).

Наявність помітних кількостей кисню є наслідком утворення поверхневого оксидного шару під час пасивації зразків після проведення каталітичних досліджень.

Таблиця 1.5

Дані ЕДС аналізу зразка $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$

Точка аналізу	Вміст елементів, мас. %			Співвідн. Fe:Co	
	Fe	Co	O	За аналізом	За синтезом
1	56,41	33,93	9,30	62,44 : 37,56	85 : 15
2	81,46	6,04	12,50	93,10 : 6,90	
3	69,00	11,06	19,94	86,19 : 13,81	
4	67,35	10,80	19,46	66,59 : 33,41	

Для зразків $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ і $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ до і після каталізу були проведені рентгенофазові дослідження. На рентгенограмі зразка $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ до відновлення (рис. 1.29 а) наявні рефлекси трьох оксидних фаз: Fe_3O_4 ($a=0,836$ нм), Fe_2O_3 ($a=0,543$ нм) і Co_3O_4 ($a=0,808$ нм). Після роботи в реакційній суміші (рис. 1.29 б) спостерігається наявність фаз Fe_3O_4 ($a=0,839$ нм), $\alpha\text{-Fe}$ ($a=0,287$ нм), CoFe_2O_4 ($a=0,835$ нм).

На рентгенограмі активного зразка $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ до відновлення (рис. 1.30 а) присутні інтенсивні піки, що відповідають фазам Co_3O_4 ($a=0,810$ нм) і Fe_3O_4 ($a=0,821$ нм). На рентгенограмі зразка $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ після роботи в реакційній суміші (рис. 1.30 б) присутні три фази Co ($a=0,355$ нм), CoO ($a=0,423$ нм) і Fe ($a=0,349$ нм).

На відміну від неактивного зразка, для зразка $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ було зареєстровано наявність фази металічного кобальту, тому можна зробити висновок, що відсутність фази металічного кобальту значно знижує активність каталізатора.

Для з'ясування стану поміжних сполук у поверхневому шарі каталізаторів були проведені термодесорбційні дослідження (ТПДМС) для Co-Fe системи.

Для зразка чистого кобальту (рис. 1.31) спостерігається три піки десорбції води ($m/z = 18$): фізично-сорбована (110 °С), слабо зв'язана (290 °С) і широкий пік міцно зв'язаної форми (430 °С).

ТД-профілі CO ($m/z = 28$) і CO_2 ($m/z = 44$) мають схожий вигляд. На обох кривих можна виділити два десорбційних піки за 180 °С (α_2 -форма) і 280 °С (α_3 -форма). Десорбція частинок, що відповідають проміжним інтермедіатам, не спостерігається.

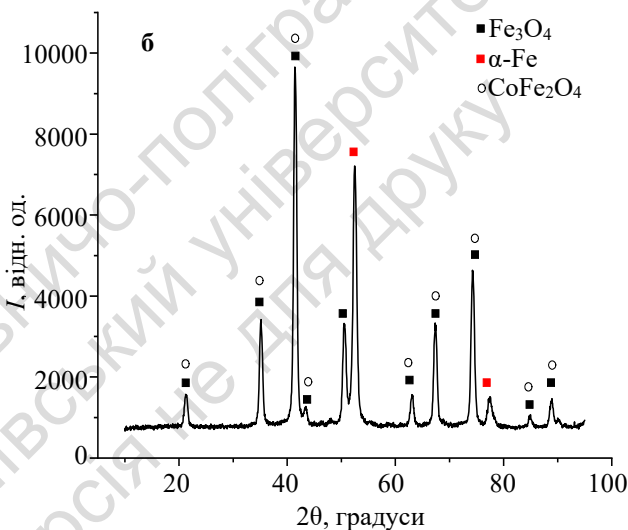
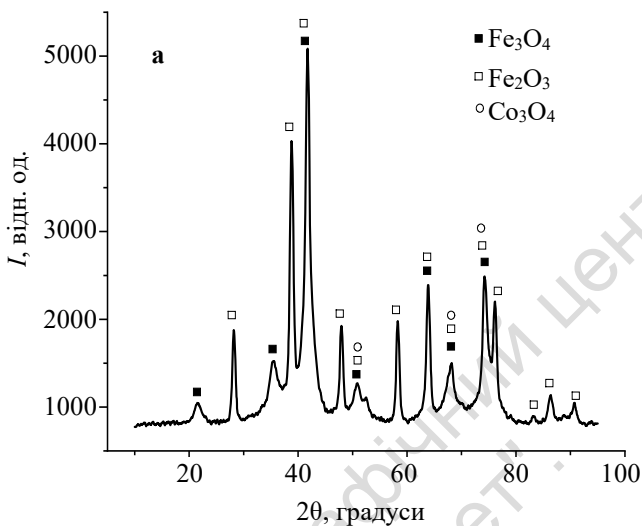


Рис. 1.29. Рентгенограма зразка $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ до відновлення (а) і після роботи в реакційній суміші (б)

Дані ТПДМС дослідження зразка чистого заліза (рис. 1.32) показують іншу картину. Найявний інтенсивний пік низькотемпературної десорбції води близько $100\text{ }^\circ\text{C}$ ($m/z = 18$) і три піки

десорбції CO_2 ($m/z = 44$): $T_m = 100^\circ\text{C}$ (α_1 -форма), 280°C (α_2 -форма), 440°C (α_4 -форма). ТД-профіль CO ($m/z = 28$) аналогічний кривій CO_2 і також має три: α_1 -, α_2 -, α_4 -форми. Варто зазначити, що ці піки мають асиметричний вигляд, що характерно для десорбції першого порядку, тобто з поверхні відлітає безпосередньо частинка CO [21].

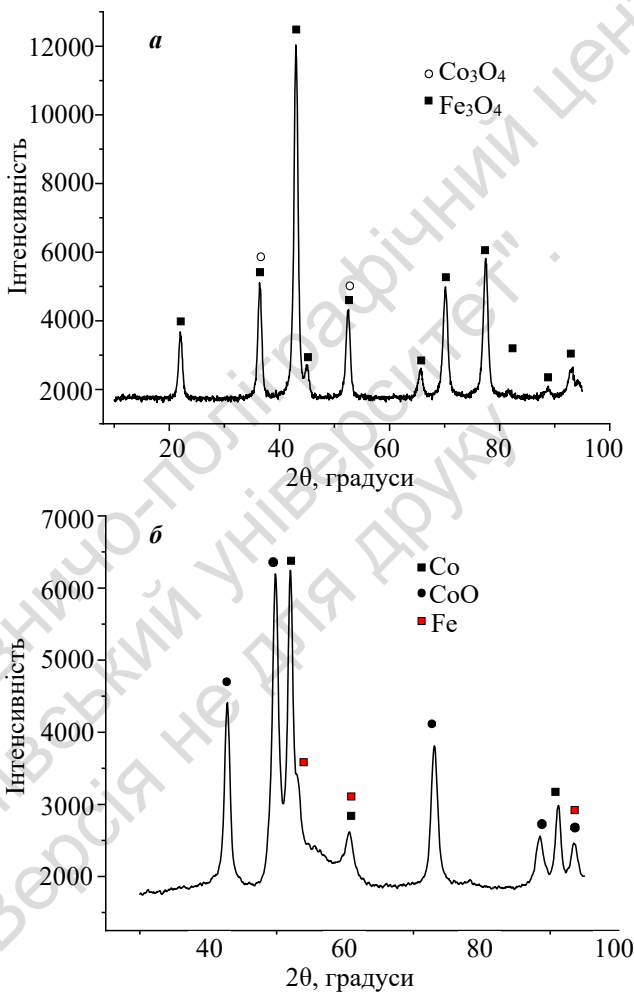


Рис. 1.30. Рентгенограма зразка $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ до відновлення (а) і після роботи в реакційній суміші (б)

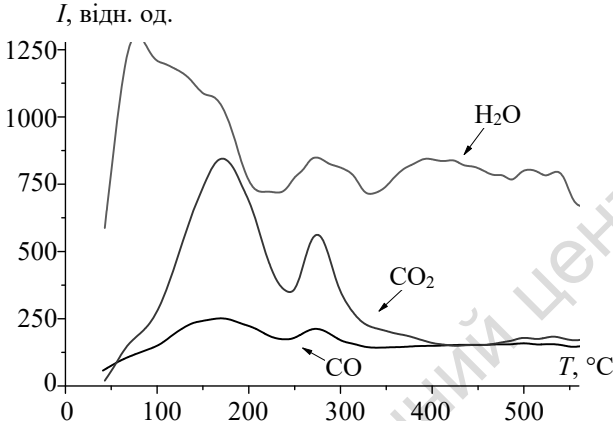


Рис. 1.31. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) зі зразка Co_{100} після каталізу

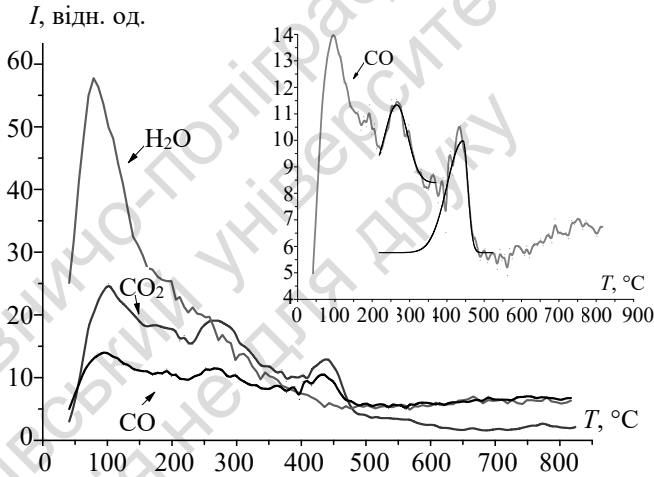


Рис. 1.32. ТД профілі CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) зразка Fe_{100} після каталізу

Для зразка $\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$ (рис. 1.33) спостерігається значна низькотемпературна десорбція води ($m/z = 18$) у діапазоні температур 60–200 $^{\circ}\text{C}$ із чітко вираженим максимумом за 70 $^{\circ}\text{C}$ (фізично адсорбована). Також наявні чотири піки температурної десорбції CO_2 ($m/z = 44$) із $T_m = 70$ $^{\circ}\text{C}$ (α_1 -форма), 250 $^{\circ}\text{C}$ (α_2 -форма)

і 410 °С, 490 °С (α_4 -форми). ТД спектр СО ($m/z = 28$) аналогічний ТД спектру СО₂ також має чотири максимуми, хоча максимум за 250 °С виражений доволі слабо. Температурний діапазон десорбції двох максимумів α_4 -форм СО та СО₂ збігається з діапазоном роботи каталізатора. Десорбція частинок, що відповідають проміжним інтермедіатам, не спостерігається.

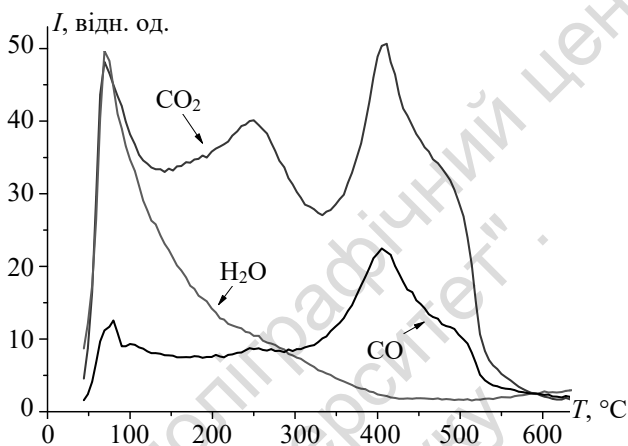


Рис. 1.33. ТД профілі CO₂ ($m/z = 44$), СО ($m/z = 28$), H₂O ($m/z = 18$) зі зразка Co₁₅Fe₈₅ після каталізу

На ТД спектрі для активного зразка (рис. 1.34) наявні два піки десорбції води ($m/z = 18$) із максимумами за температур 75 °С (фізично сорбована) і 315 °С. Поява саме високотемпературної форми десорбованої води в температурному інтервалі роботи каталізатора свідчить про те, що ця форма виникає внаслідок перебігу процесу гідрування на поверхні каталізатора. Також можна спостерігати чотири симетричні піки десорбції СО₂ ($m/z = 44$) з $T_m = 110$ °С (α_1 -форма), 240 °С (α_2 -форма), 315 °С (α_3 -форма) і 450 °С (α_4 -форми). ТД спектр СО також має чотири максимуми: $T_m = 110$ °С (α_1 -форма), уширений максимум десорбції СО ($m/z = 28$) в інтервалі 200–450 °С можна розкласти на три симетричні індивідуальні піки з $T_m = 260$ °С (α_2 -форма), 315 °С (α_3 -форма), 400 °С (α_4 -форми). Форма цих піків симетрична. Це може вказувати на те, що десорбція СО і СО₂ перебігає за другим порядком, тобто спершу відбувається десорбція атомарних С і О, які реком-

бінують у приповерхневому шарі у відповідні молекули [19]. На користь того факту, що з поверхні каталізатора справді десорбуються молекули CO, а це не є наслідком дисоціації CO₂ в камері мас-спектрометра, свідчить значно вища інтенсивність десорбції частинок CO порівняно з інтенсивністю десорбції CO₂.

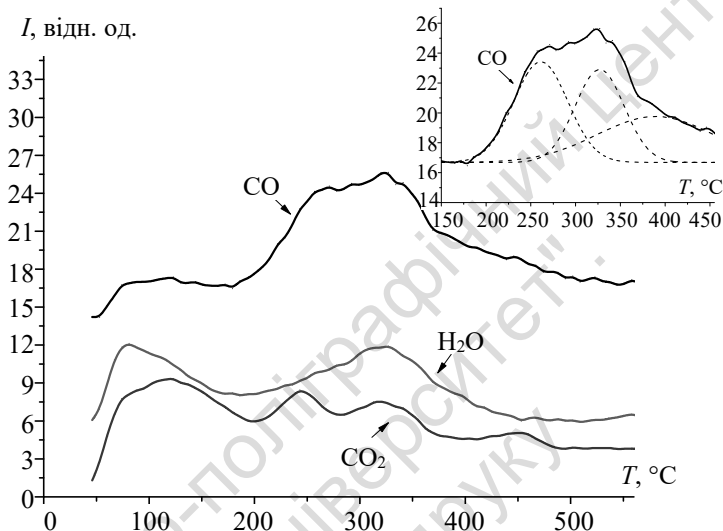


Рис. 1.34. ТД профілі CO₂ ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H₂O ($m/z = 18$) зі зразка Co₉₃Fe₀₇ після каталізу

Загалом, треба зазначити, що на ТД-профілях усіх зразків присутні чітко виражені піки десорбції α_3 -форми CO₂ та CO, які розташовані в температурному діапазоні роботи каталізаторів (200–450 °C). ТД профілі α_3 -форм CO₂ та CO мають симетричний вигляд. Це може вказувати на те, що десорбція CO та CO₂ перебігає за другим порядком, тобто спершу відбувається десорбція атомарних C та O, які у приповерхневому шарі рекомбінують у CO та CO₂, відповідно. Причому, у активного зразка (Co₉₃Fe₀₇) спостерігається одночасна десорбція CO₂, CO і H₂O за $T_m = 315$ °C. Така сама картина спостерігається і для чистого кобальту, тільки в нього кількість десорбованого CO₂ більша за кількість CO за $T_m = 280$ °C. Якщо десорбція всіх зафіксованих частинок спостерігається з різними T_m , то активність знижу-

ється. Це спостерігається для чистого заліза й неактивного зразка ($\text{Co}_{15}\text{Fe}_{85}$). Також необхідно зазначити, що лише для чистого заліза зафіксовано асиметричну форму ТД піка CO . Це свідчить про те, що десорбція перебігає за першим порядком, тобто з поверхні чистого заліза десорбується саме молекула CO .

Можна зробити припущення, що процес метанування на каталізаторах такого типу повинен включати в себе повну дисоціацію молекули вуглекислого газу на окремі атоми вуглецю й кисню з подальшою їхньою взаємодією з воднем з утворення метану й води, відповідно.

Дані ТПДМС дослідження демонструють, що на відміну від Co-Ni системи, на поверхні цих каталізаторів не утворюється проміжних сполук форміатного типу. Виходячи із форм десорбційних піків CO можна сказати, що адсорбований вуглекислий газ відразу дисоціює на окремі атоми, із подальшим приєднанням гідрогену.

Для отримання цікавої інформації про структурні особливості Co-Fe каталізаторів було використано метод Мессбауерівської спектроскопії [48].

Мессбауерівські дослідження проводились за 295 К із використанням $^{57}\text{CoRh}$ як джерела випромінювання. Каталізатор у вигляді порошку змішувався із нітридом бору для утворення адсорбційного зразка з концентрацією активної компоненти 20 mg/cm^2 . Калібровка спектрів проводилась відносно залізної фольги. Отримані спектри (рис. 1.35) оброблялись за методом найменших квадратів. Нульвалентне залізо є основним компонентом лише у зразках $\text{Co}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}$ і $\text{Co}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}$. Інтенсивність складових секстетів становить 3:2:1:1:2:3, що відповідає стану нульвалентного заліза. Величина надтонкого поля для них становить 32,5 і 32,7 Т, а ізомерний зсув дорівнює 0,01, відповідно.

Зразок $\text{Fe}_{1,00}$ виявився чистим магнетитом Fe_3O_4 . У його спектрі присутні два секстети з нульовими ізомерними зсувами та надтонкими полями 49,2 Т і 46,0 Т, які відповідають три- і дво-валентному залізу, відповідно. У зразках $\text{Co}_{0,90}\text{Fe}_{0,10}$ і $\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ магнетит також виявився основним компонентом. У спектрах зразків $\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ і $\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80}$ ідентифіковано Fe_2O_3 .

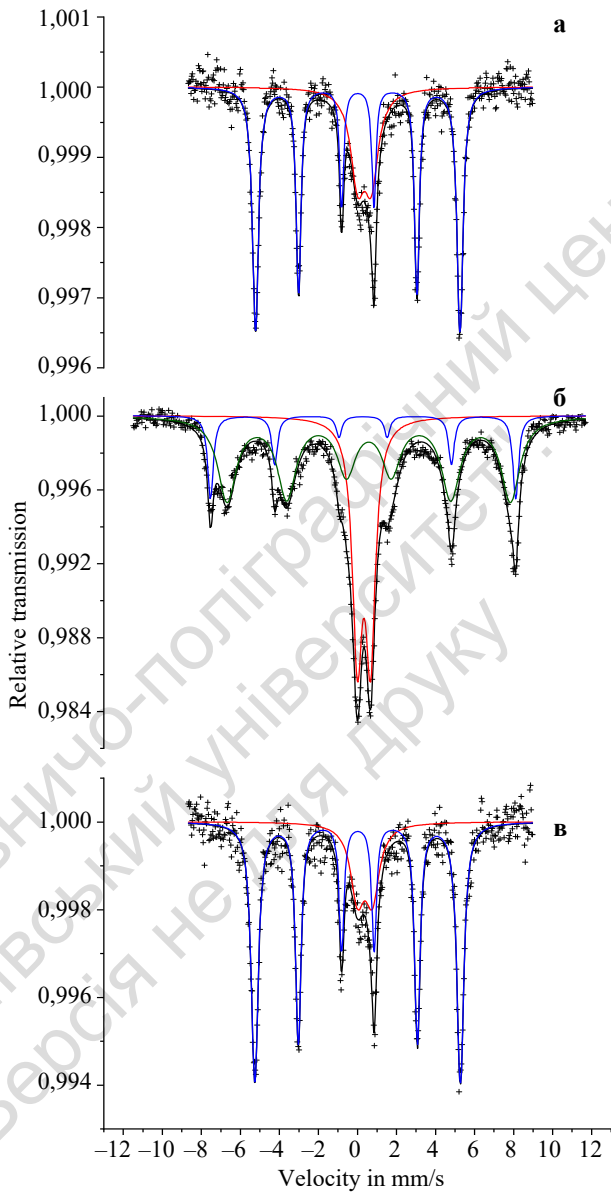


Рис. 1.35. Мессбауерівські спектри $\text{Co}_{93}\text{Fe}_7$ (а), $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (б), $\text{Co}_{85}\text{Fe}_{15}$ (в), $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ (г), $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80}$ (д) Fe_{100} (е), отримані за кімнатної температури

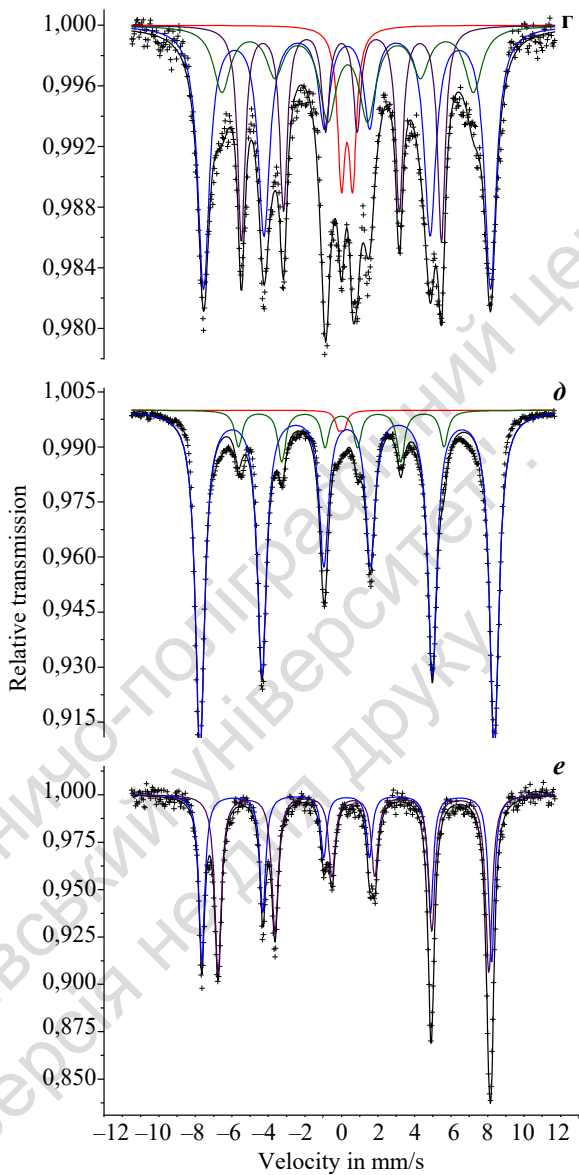


Рис. 1.35 (закінчення). Мессбауєрівські спектри $\text{Co}_{93}\text{Fe}_7$ (а), $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ (б), $\text{Co}_{85}\text{Fe}_{15}$ (в), $\text{Co}_{75}\text{Fe}_{25}$ (г), $\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80}$ (д) Fe_{100} (е), отримані за кімнатної температури

Для всіх зразків було ідентифіковано немагнітний гідроксид заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, спектр якого за кімнатної температури представляє собою дублет. Гідроксид заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ міг утворитися з $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і кристалічної води, які існують за кімнатної температури й дає мессбауерівський спектр з ізомерним зсувом 0,35(2) мм/с і квадрупольним електричним розщепленням 0,62(10) мм/с, що відмінно збігається з літературними даними [49–51]. Лише зразок $\text{Co}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$ має у своєму складі всі типи заліза, що були зафіксовані для цієї системи.

У табл. 1.6 наведені значення виходу метану ($\text{X}(\text{CH}_4)$ за $T=325^\circ\text{C}$) і % вміст різних форм заліза для досліджених Co–Fe каталізаторів із різним співвідношенням металів. Бачимо, що високому виходу метану сприяє збільшення кількості фази $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ у складі каталізаторів, а кількість інших форм заліза на каталітичну активність не впливає.

Таблиця 1.6

**Склад каталізаторів за даними мессбауерівських досліджень
і вихід метану $\text{X}(\text{CH}_4)$ за 325°C**

Зразок		Fe_3O_4 , %	Fe_2O_3 , %	Fe^0 у сплаві, %	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, %	$\text{X}(\text{CH}_4)$ $T=325^\circ\text{C}$, %
Co, мас. %	Fe, мас. %					
92	8	0	0	71	29	100
90	10	69	0	0	31	100
84	16	0	0	79	21	97
75	25	45	21	25	8	58
20	80	0	87	12	1	13
0	100	100	0	0	0	1

Теродесорбційний дослідження дали можливість припустити, що молекула CO_2 адсорбується на поверхні каталізатора в дисоціативній формі, тобто у процесі адсорбції утворюються окремі атоми C та O. Також було зафіксовано відсутність у термодесорбційних спектрах кисеньвмісних проміжних сполук COH^* і COOH^* . Отже, спираючись на дані ТПД МС і Мессбауерівської спектроскопії можна запропонувати для перебігу реакції метанування CO_2 на Co–Fe каталізаторах дисоціативний механізм, який можна уявити за такою схемою, яка наведена на рис. 1.36.

Можемо припустити, що на поверхні каталізатора містяться активні центри, кожен із яких складається з 7 атомів Co та двох атомів Fe, причому два атоми заліза обов'язково між собою повинні мати атом кобальту. Процес метанування перебігає в надлишку водню, тому поверхня каталізатора насичена адсорбованим воднем (Схема, крок 1). Молекула CO₂ адсорбується на активному центрі, причому вуглець на Co, а атоми O на атомах заліза (залізо має більшу спорідненість до кисню ніж кобальт) із подальшим повним розривом на атоми (Схема, крок 2). Атоми водню, які вже адсорбовані на поверхні каталізатора біля активного центра поступово взаємодіють із адсорбованими вуглицем з утворення CH₄ і киснем із поступовим утворенням H₂O через групу OH (Схема, крок 3). Зафіксована сполука Fe(OH)₃ підтверджує можливість утворення проміжної сполуки Fe(OH)*. Лімітуючою стадією, на нашу думку, є десорбція з поверхні активного центра саме H₂O, унаслідок високої спорідненості Fe до кисню. Завдяки цієї високої спорідненості заліза до кисню є можливість зафіксувати проміжну сполуку Fe(OH)* у вигляді Fe(OH)₃ у мессбауерівських спектрах. Утворення метану перебігає дуже швидко [49, 50], тому на термодесорбційних спектрах не були зафіксовані проміжні сполуки CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺.

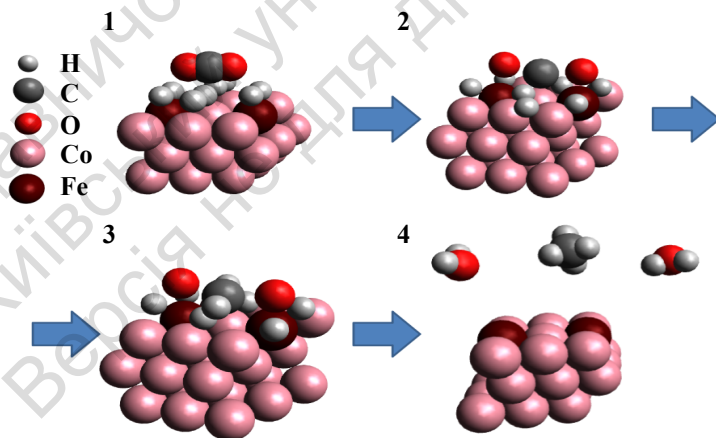


Рис. 1.36. Запропонований механізм перебігу реакції метанування для Co-Fe каталізаторів

На основі одержаних даних про властивості Co–Fe каталітичної системи в реакції метанування CO₂ можна зробити такі висновки:

➤ склад активної фази має суттєвий вплив на ефективність каталізатора. Загалом прослідковується тенденція збільшення кількості метану зі зростанням концентрації кобальту у складі зразка. Крім того, каталізатори з високим вмістом Co демонструють значно нижчі кількості утвореного CO. Ізотерма каталітичної активності (рис. 1.19) демонструє максимум отриманого метану для значень концентрацій кобальту у складі каталізатора вище 90 мас.%, що є наслідком присутності фазової неоднорідності;

➤ на рентгенограмі активного зразка після відновлення присутня фаза металічного Co, чого не спостерігається для неактивного зразка, де кобальт містяться у вигляді шпінелі;

➤ дані ТПДМС дослідження демонструють, що на відміну від Co–Ni системи, на поверхні даних каталізаторів не утворюється проміжних сполук форміатного типу. Виходячи з форм десорбційних піків CO можна сказати, що адсорбований вуглекислий газ відразу дисоціює на окремі атоми, із подальшим приєднанням водню;

➤ у Co–Fe каталізаторах за даними мессбауерівської спектроскопії залізо існує у вигляді таких сполук: Fe⁰, Fe₂O₃, Fe₃O₄ і Fe(OH)₃·xH₂O. Причому каталітична активність корелює з кількістю фази Fe(OH)₃·xH₂O. Цей факт підтверджує те, що кисень адсорбується на залізі й утворення води є лімітуючою стадією процесу метанування CO₂ в розглянутій двокомпонентній системі;

Підводячи підсумок результатів досліджень Co–Fe каталітичної системи можна показати роль хімічної природи та структури гетерогенних каталізаторів.

Отже хімічна природа каталізаторів така.

У процесі підбору активного каталізатора для конкретної хімічної реакції треба спершу визначити активний метал і дослідити діапазон фазової діаграми двокомпонентної системи з максимальною концентрацією цього металу. Для реакції синтезу аміаку – це металічне залізо, а активні каталізатори містяться в концентраційному інтервалі діаграми стану до 30 мас.% Co (рис. 1.1).

Для реакції метанування CO_2 активним металом є кобальт, тому активні двокомпонентні системи треба шукати в межах концентрацій кобальту вищих за 70 мас.% (рис. 1.1).

Суть хімічної природи каталізатора полягає в необхідності формування активного центру на його поверхні та відповідати таким умовам:

➤ кожен із металів у складі активного центру каталізатора має проявляти певний ступінь непасивності (чи іншими словами неінертності) до відповідної реакції. Наприклад, у реакції синтезу аміаку залізо є активним металом, кобальт – непасивним; у реакції метанування CO_2 кобальт – активний метал, залізо – непасивний (непасивний у цьому контексті означає, що метал проявляє деяку, хоч і незначну, активність).

➤ активний центр повинен складатися з більшої кількості активного металу й меншої кількості непасивного металу. Для синтезу аміаку активний центр – це сім атомів заліза й один атом кобальту, а для метанування CO_2 – сім атомів кобальту та два атоми заліза.

➤ також вирішальну роль в утворенні активного центру поверхні каталізатора відіграє реакційне середовище, яке формує необхідний для цієї реакції центр – активність свіжосинтезованих каталізаторів після їхнього внесення в реакційне середовище деякий час змінюється (підвищується) до сталого значення [52].

➤ за принципом енергетичної відповідності (мультиплетна теорія каталізу), який складається з відповідності енергії зв'язку в реагуючої молекули й енергією взаємодії між каталізатором і складовими мультиплетного комплексу. Це відмінно ілюструється на прикладі Co-Fe каталізатора реакції синтезу аміаку. Із підвищенням концентрації кобальту у сплаві відбувається поступове заміщення більш міцно хемосорбованих форм азоту на менш міцно зв'язані форми, а кількість оптимальної форми хемосорбованого азоту із проміжним значенням енергії активації десорбції проходить через максимум. На електронному рівні це, у першу чергу, пов'язано з поступовим заповненням зовнішнього валентного рівня під час переходу від заліза до кобальту, що призводить до зміни характеру та міцності донорно-акцепторного й дативного зв'язків азоту з металом і спрощуєть-

ся процес перенесення електрона по *d*-орбіталях каталізатора, що в свою чергу сприяє прискоренню процесу дисоціативного розпаду молекули азоту, зв'язаної з активним центром.

Для підвищення активності встановленого активного каталізатора необхідно покращити структуру цього зразка. Для реакції синтезу аміаку підібраний метод синтезу каталізаторів в умовах далеких від рівноваги (теорія пересичення С. З. Рогинського [53]) дав змогу отримати зразок ($\text{Co}_{14}\text{Fe}_{86}$) із мікрогетерогенністю в межах рентгенооднорідних сплавів, що підвищило активність аміачних каталізаторів на порядок. Для реакції метанування CO_2 активний каталізатор ($\text{Co}_{93}\text{Fe}_7$) міститься в діапазоні звичайної гетерогенності – дифузного переходу від фаз $\gamma+\alpha$ до ϵ -фази. Це є проявом структурного фактора. Варто додати, що структурний фактор має вплив навіть на низькоактивні каталізатори дещо підвищуючи їхню активність. Прикладами є зразок $\text{Co}_{95}\text{Fe}_5$ в реакції синтезу аміаку (рис. 1.5) і зразок $\text{Co}_{14}\text{Fe}_{86}$ у реакції метанування CO_2 (рис. 1.22).

ГЛАВА 2

Ni-Fe система

2.1. Діаграма стану Ni-Fe системи

Нікель, подібно до γ -заліза, має кубічну гранецентровану гратку. Атомний радіус нікелю лише на 2 % менший за атомний радіус заліза [54], унаслідок чого нікель і γ -залізо мають необмежену взаємну розчинність. На діаграмі стану (рис. 2.1.) видно, що в інтервалі концентрацій нікелю 10–60 мас% співіснують фази: α -залізо, γ -залізо та γ -нікель. Незважаючи на значну кількість досліджень системи Ni-Fe, дані різних авторів узгоджуються лише для температур вищих за 500–600 °C.

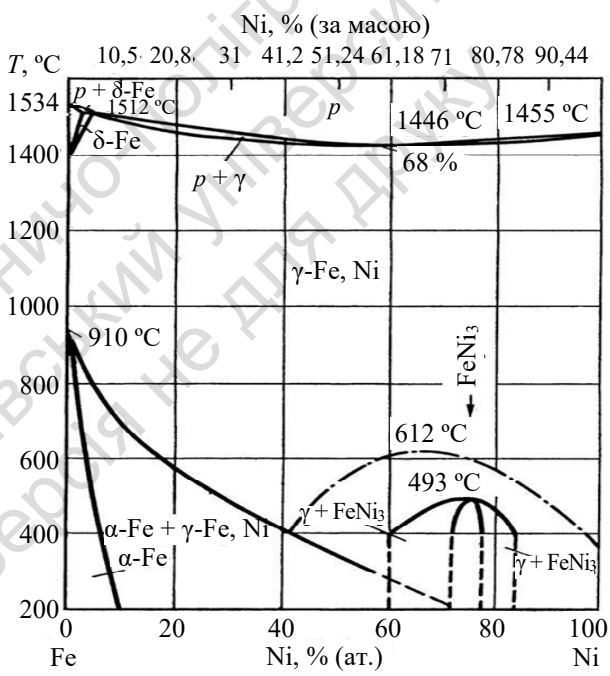


Рис. 2.1. Діаграма стану бінарної Ni-Fe системи j [1-4]

Це пояснюється тим, що з одного боку, зі зниженням температури значно розширюється інтервал співіснування α - і γ -фаз. З іншого боку, а це є основною причиною, зі зниженням температури приведення складів α - і γ -фаз до рівноважного стану дуже гальмується через різке зменшення швидкості дифузії атомів металів у кристалічній ґратці сплаву.

Окрім того нікель утворює із залізом ряд інтерметалічних сполук. Відповідно до ряду даних, які добре узгоджуються між собою [3, 55], за температури 400 °С утворюється сполука FeNi_3 , яка існує в інтервалі вмісту нікелю 60–83 мас.% і утворює гомогенні тверді розчини в інтервалі 72–77 мас.% нікелю. Отже, за концентрації нікелю менше 72 мас.% і більше за 77 мас.% існують двофазні зони, які у своєму складі мають γ -фазу та фазу інтерметаліду FeNi_3 .

2.2. Синтез аміаку

Ni–Fe система викликає особливий інтерес для вивчення залежності каталітичних властивостей змішаних систем від їхнього фазового складу.

Каталітична активність Ni–Fe системи в реакції синтезу аміаку досліджувалася в інтервалі концентрацій 0–100 мас.% Ni (рис. 2.2) [22].

Сплави готувалися співосадженням гідратів хлоридів заліза та нікелю розчином аміаку з подальшим сушінням і відновленням азотоводною сумішшю. Температуру у процесі відновлення піднімали від 300 до 550 °С із зупинкою через кожні 50 °С на 7 год. На останньому етапі синтезу каталізатори витримувалися в реакційному середовищі протягом доби за 550 °С. За активність (A) було вибрано швидкість каталітичної реакції, що віднесена до одиниці поверхні розділу тверде тіло – газ. Активність вимірювалася протягом 24 год і залишалася постійною. На рис. 2.2 наведено значення активності Ni–Fe каталізаторів.

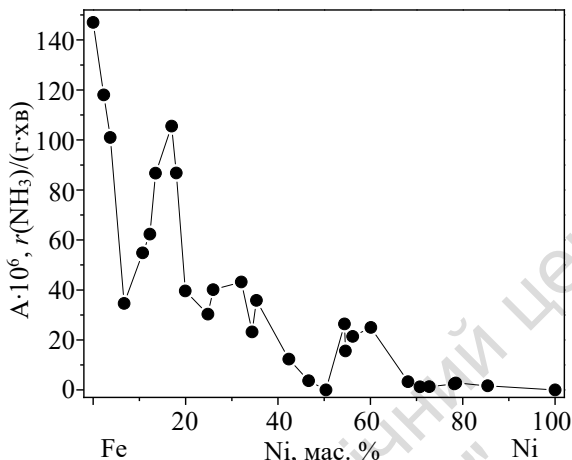


Рис. 2.2. Залежність активності Ni-Fe каталізаторів від їхнього складу

Як бачимо з наведених даних (рис. 2.2) додавання нікелю до заліза знижує значення активності каталізаторів. Крива залежності активності сплавів від їхнього складу має складний вигляд з декількома екстремальними точками. Індивідуальний нікель має дуже низьку активність у реакції синтезу аміаку. За невеликих концентрацій нікелю активність різко знижується, досягаючи відносного мінімуму за концентрації нікелю 7–10 мас.%. Далі підвищення концентрації нікелю сприяє зростанню активності Ni-Fe каталізаторів. У інтервалі концентрацій 10–35 мас.% Ni спостерігаються два відносних максимуми, де відповідно до діаграми стану Ni-Fe системи (рис. 2.1), де існують одночасно α - і γ -фази. До того ж на ділянці 50–70 мас.% нікелю спостерігається ще один відносний максимум активності, який можна пов'язати з одночасним існуванням γ -фази і сполуки FeNi_3 .

Для Ni-Fe каталізаторів у межах існування α -твердого розчину (в інтервалі 0–15 мас.% Ni) спостерігається зниження каталітичної активності в реакції синтезу аміаку (рис. 2.3). Як зазначалось раніше, у реакції синтезу аміаку визначальну роль відіграє процес дисоціативної хемосорбції азоту на поверхні каталізатора, тому важливим є вивчення властивостей азоту, що хемосорбується на поверхні Fe-Ni каталізатора у процесі каталітичної реакції [56].

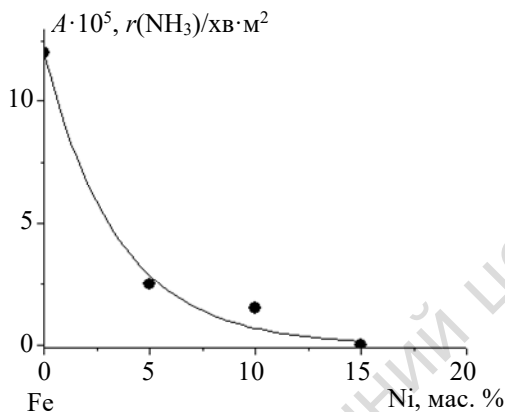


Рис. 2.3. Каталітична активність Ni-Fe зразків

Ni-Fe каталізатори готувались розчиненням заліза й нікелю в азотній кислоті з подальшим висушуванням і прожарюванням за 500 °С до повного розкладу нітратів з утворенням оксидів. Відновлення оксидів проводилось в азотоводневій суміші стехіометричного складу на установці проточного типу за атмосферного тиску протягом 12 год під час ступінчастого підйому температури від 250 до 450 °С. Каталітична активність Ni-Fe каталізаторів вимірювалась на проточній установці за атмосферного тиску. Дані каталітичної активності наведено на рис. 2.3. Питома поверхня зразків вимірювалась хроматографічно методом низькотемпературної адсорбції азоту на кожному етапі експерименту. Після вимірювання активності каталізатори переносились у кварцову кювету, витримувались в азотоводневій суміші за 400 °С. Для вивчення хемосорбованого на поверхні каталізаторів азоту використовувався метод термодесорбції з мас-спектрометричною реєстрацією десорбованих частинок (МІ 1309) (рис. 2.4).

За симетричним характером десорбційних спектрів азоту можна зробити висновок, що молекула азоту утворюється у приповерхневому шарі шляхом рекомбінації десорбованих із поверхні атомів азоту. На залізі спостерігаються дві форми азоту: β_1 і β_2 , що відрізняються за T_m і для кожної системи каталізаторів значення містяться у визначених межах. β_2 -форма, для якої температура максимуму десорбції (T_m) більша за 700 °С, відпові-

дає азоту, розчиненому у приповерхневому шарі заліза, що бачимо зі співставлення ТД спектра азоту з поверхні заліза зі спектром термічного розкладу $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ [56, 24].

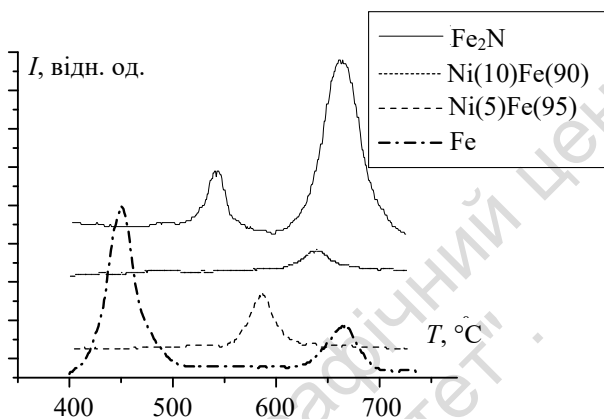


Рис. 2.4. ТД спектр N_2 із поверхні Ni-Fe каталізаторів

β_1 -Формі азоту відповідає ТД спектр із T_m в інтервалі від 300 до 700 °C (рис. 2.4). Із даних, наведених на рис. 2.4 та в табл. 2.1, бачимо, що на поверхні Ni-Fe каталізаторів існує лише β_1 -форма азоту, а її кількість зменшується зі збільшенням вмісту нікелю.

Таблиця 2.1

Температури максимумів піків десорбції (T_m) та енергії активації десорбції (E_d) для Ni-е каталізаторів

Вміст Ni, мас.%	Форма азоту	η^*	$T_m, ^\circ\text{C}$	$E_d, \text{кДж/моль}$
0	β_1	1,00	450	198
	β_2	0,30	670	260
5	β_1	0,12	580	230
10	β_1	0,06	630	249
15	β_1	—	—	—

Отже, ТД дані для Ni-Fe сплавів підтверджують зв'язок між кількістю та формою дисоціативно хемосорбованого азоту й каталітичною активністю зразків.

Проведені дослідження показали, що для Ni-Fe каталізаторів не знайдено оптимального співвідношення металів для отри-

мання систем із більш високою активністю, ніж чисте залізо. І навіть існування багатьох фаз у цій системі, тобто наявність гетерогенності, не дозволяє структурному фактору значно підвищити активність.

2.3. Реакція метанування CO₂

Згідно з літературними даними [57] каталітична активність системи Ni–Fe залежить від її фазового складу, тому в роботі досліджувалася каталітична активність Ni–Fe каталізаторів у широкому діапазоні концентрацій Ni. Для порівняння також досліджувалися зразки індивідуальних металів нікелю й заліза. Окрім того дослідження [57–64] показали, що каталізатори на основі нікелю мають високі показники активності в реакції відновлення CO₂, а залізо є відомим структуруючим агентом [57, 58].

2.3.1. Масивні Ni–Fe каталізатори

Для дослідження каталітичної активності синтезувалися зразки із заданим ваговим співвідношенням металів Ni та Fe за двома методиками. Одна з них полягає в осадженні заданого співвідношення нітратів металів розчином аміаку, а інша методика – у розкладі нітратних солей. Склад синтезованих каталізаторів зі значеннями їхньої питомої поверхні та каталітичної активності наведені в табл. 2.2. За міру каталітичної активності було взято вихід метану (W, %) за температури максимального перетворення CO₂ у CH₄ (350 °C).

Із наведених у табл. 2.2 даних бачимо, що зразки із високим вмістом нікелю (95–80 і 70–60 мас. %) демонструють високий вихід метану, а найактивнішими виявилися зразки Ni₉₀Fe₁₀ та Ni₈₀Fe₂₀, оскільки кількість утвореного метану становить 66 об.% за температури 350 °C.

Під час вибору концентраційного співвідношення металів керувалися діаграмою стану Fe–Ni системи [1–4].

Таблиця 2.2

Склад і властивості синтезованих Ni-Fe каталізаторів

Зразок	Склад, мас. %		Y(CH ₄), %	S _{пнтг} , м ² /г
	Ni	Fe		
Ni ₁₀₀	100	0	57	4,3
Ni ₉₅ Fe ₀₅	95	5	64	9,1
Ni ₉₀ Fe ₁₀	90	10	66	5,2
Ni ₈₅ Fe ₁₅	85	15	63	1,3
Ni ₈₀ Fe ₂₀	80	20	66	16
Ni ₇₅ Fe ₂₅	75	25	14	2
Ni ₇₀ Fe ₃₀	70	30	62	1,8
Ni ₆₅ Fe ₃₅	65	35	55	3,1
Ni ₆₀ Fe ₄₀	60	40	55	2,4
Ni ₅₀ Fe ₅₀	50	50	40	4,5
Ni ₄₀ Fe ₆₀	40	60	43	2,4
Fe ₁₀₀	0	100	0	7,0

Для визначення оптимальної температури відновлення оксидних Ni-Fe зразків до їхнього металічного стану застосовувався метод термогравіметрії [65].

На рис. 2.5. наведені криві, що відображають процес відновлення індивідуальних металів.

Для зразка Ni₁₀₀ незначні втрати маси під час нагрівання до 200 °С відповідають втраті води та свідчать про неповну міру висушування зразка у процесі синтезу. Наступний інтервал (207–250 °С) відповідає втраті залишкових функціональних груп, що утворюються у процесі синтезу на етапі осадження. І, нарешті, втрата маси, якій на диференційній кривій відповідає пік за 277 °С (рис. 2.5 а), відбувається під час відновлення оксиду нікелю до металічного стану. У випадку індивідуального заліза (рис. 2.5 б) процеси втрати маси зсунуті в більш високотемпературний інтервал і завершуються близько 550 °С.

На рис. 2.6 наведені дані термогравіметричного аналізу для двокомпонентних зразків Ni-Fe системи, що мають високі виходи метану (Ni₉₅Fe₀₅, Ni₈₅Fe₁₅, Ni₈₀Fe₂₀), а також для зразка Ni₇₅Fe₂₅, який показав найнижчу каталітичну активність.

У загальному вигляді втрати маси для зразків такого типу можна поділити на три температурні інтервали: перший – до 120 °С, другий – 150–250 °С і третій – 250–310 °С. Для зразків Ni₉₅Fe₀₅ і Ni₈₅Fe₁₅ на диференціальній кривій наявні піки в усіх температур-

них інтервалах втрати маси. Піки з $T_{\max} = 190$ і 240 °C для зразків $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$ і $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_{15}$ відповідають втраті функціональних груп. Оскільки етап співосадження розчином аміаку в ході синтезу проводився до $\text{pH} = 7$, то ймовірно, що у суспензії містяться залишки нітратів, гідроксидів металів і нітрат амонію. Цим можна пояснити відносно значні втрати маси в середньому температурному інтервалі для всіх досліджуваних зразків.

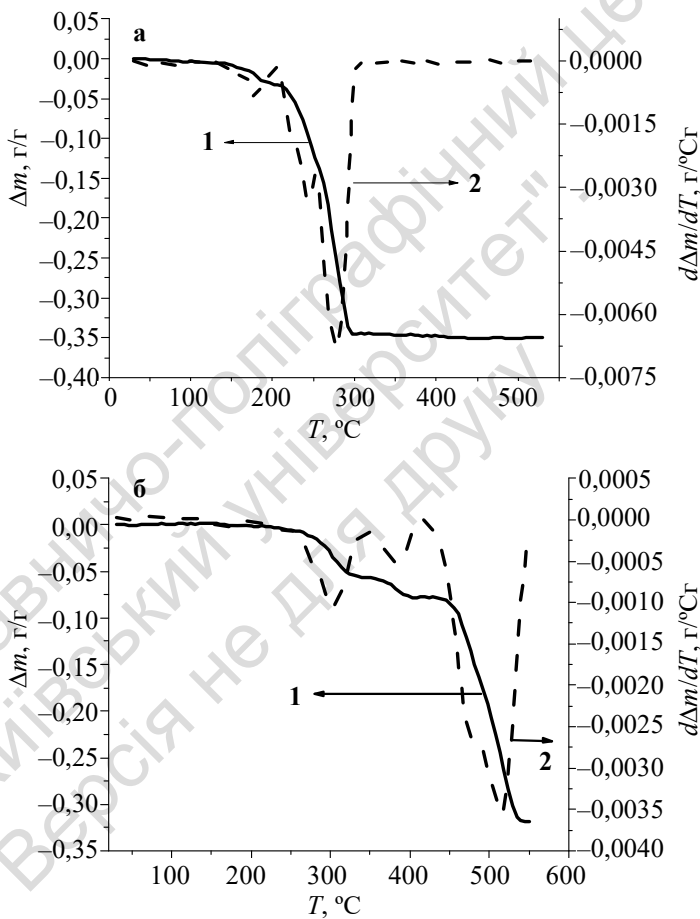


Рис. 2.5. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) і диференціальній (2) формах для зразків індивідуальних металів: а – Ni_{100} , б – Fe_{100}

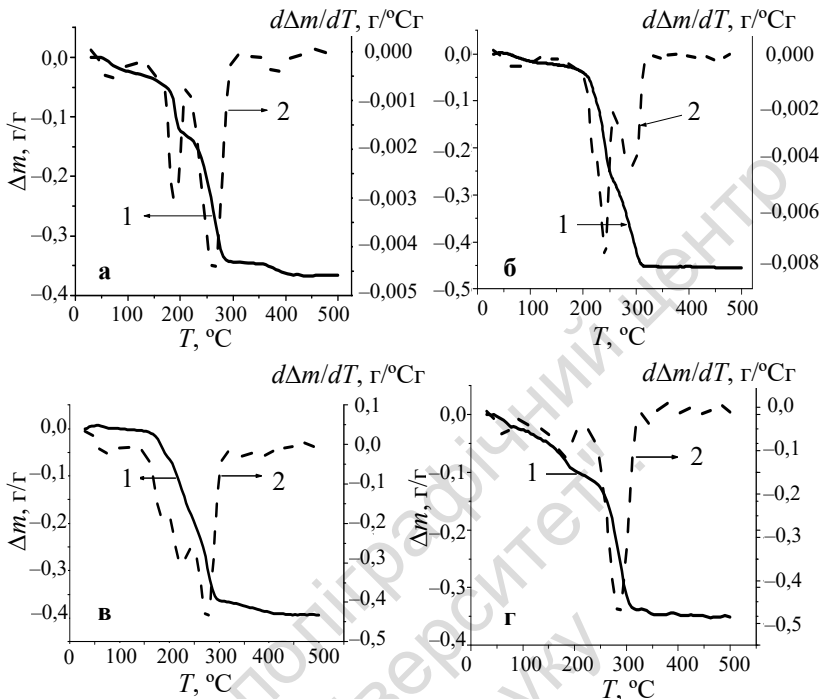


Рис. 2.6. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) і диференціальній (2) формах для зразків: а – $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$, б – $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_{15}$, в – $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, г – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$

На диференціальній кривій зміни маси зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (рис. 2.6 в) присутні три етапи втрати маси: за температури до 120 °C відбувається видалення фізично сорбованої води, до 200 °C – розклад залишкових функціональних груп, а найбільш інтенсивний пік із максимумом близько 285 °C відповідає повному відновленню оксидів нікелю та заліза до їхнього металічного стану, що відповідає літературним даним, наведеним у [66].

Згідно з даними, представленим на рис. 2.6 г, диференціальна крива показує, що втрати маси у зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ відбуваються в чотири стадії. Оскільки фізично сорбована вода слабо зв'язана з поверхнею зразків, її втрата відбувається за невисоких температур до 120 °C, далі пік за 180 °C відповідає розкладу залишкових функціональних груп, а наступні стадії з температурними

максимумами за 220, 276 °С відповідають поетапному відновленню зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$. Отже результати термогравіметричного аналізу показують, що загальна втрата маси відбувається в температурному інтервалі 30–300 °С, а оптимальна температурна відновлення Ni-Fe зразків у струмені водню складає 300 °С.

Дослідження каталітичної властивості проводилося у проточному реакторі за атмосферного тиску [67, 68]. Реакційна газова суміш складалася із 2 об. % CO_2 , 55 об. % H_2 і 43 об. % He (гелій використовувався як газ носій). Загальна швидкість газового потоку складала 0,1 л/хв, а наважка каталізатора – 1 г. Аналіз газової суміші проводився за допомогою детектора по теплопровідності на газовому хроматографі Shimadzu GC-2014.

Зазвичай, у експерименті проводяться два температурних підйоми: під час першого відбувається припрацювання каталізатора у реакційній суміші з формуванням активних центрів поверхні каталізатора, тому його можна вважати завершальною стадією синтезу каталізатора. Під час другого підйому безпосередньо визначається каталітична активність досліджуваного зразка. Під час проведення експерименту температурний гістерезис не спостерігається, тому на всіх графічних зображеннях наведені лише криві, що відповідають температурному підйому.

Оскільки для синтезу зразків використовувалися дві методики, тому доречним було порівняння каталітичної активності для зразків з однаковим складом, але синтезованими за різними методами. На рис. 2.7 представлені температурні залежності виходу метану для каталізаторів $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$ і $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, що були синтезовані за методом осадження аміаком (крива 1) і методом розкладу нітратів (крива 2). Для зразка $\text{Ni}_{95}\text{Fe}_{05}$ обидві криві мають різкий підйом до 250 °С після чого досягають насичення, але водночас каталізатор одержаний методом осадження має вищі показники кількості метану (62 об.%) на відміну від такого, що синтезований методом розкладу нітратів (56 об.%). У випадку зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, одержаного методом осадження, кількість метану за температури 300 °С становить 57 об.%, тоді як метод розкладу нітратів дозволяє одержати зразок, для якого кількість синтезованого CH_4 становить 40 об.% за тієї ж температури.

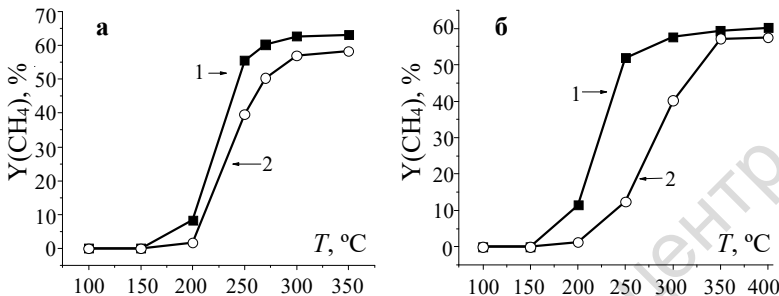


Рис. 2.7. Температурна залежність виходу метану для каталізаторів: Ni₉₅Fe₀₅ (а) і Ni₈₀Fe₂₀ (б) одержаних за різними методиками: осадження аміаком (крива 1), розклад нітратів (крива 2)

Отже можна зробити висновок, що методика синтезу, яка включає стадію осадження аміаком, є більш ефективною для одержання Ni–Fe каталізаторів метанування CO₂. Усі подальші дослідження фізико-хімічних властивостей Ni–Fe системи проводилися для зразків, синтезованих за методом осадження аміаком.

Далі наведені графіки зміни відносної концентрації CH₄, CO та CO₂ у проточному реакторі, що були зареєстровані під час другого температурного підйому. Для зразка індивідуального нікелю, який, як відомо з літературних джерел, використовується у промисловості як каталізатор метанування [69, 70], перетворення CO₂ починається за температури вище 200 °С та інтенсивно збільшується, досягаючи максимуму за 400 °С (рис. 2.8). Водночас основним продуктом реакції є метан, а монооксид вуглецю присутній у кількості, що не перевищує 8 %.

Додавання у склад каталізатора незначної кількості феруму відчутно впливає на процес метанування. Як бачимо з рис. 2.9 конверсія двоокису карбону набуває більш стрімкого характеру й досягає максимальних значень в інтервалі температур 270–400 °С. Водночас кількість синтезованого метану також зростає до 63–66 % порівняно зі зразком індивідуального нікелю (60 %), а кількість монооксиду карбону навпаки зменшується до 3 %.

Подальше збільшення концентрації феруму у складі каталізатора сприяє процесу гідрогенізації двоокису карбону з утворенням метану. На рис. 2.10 представлені дані зміни відносних концентрацій CH₄, CO та CO₂ зі зростанням температури для каталізаторів, що містять 10, 15 і 20 мас. % феруму. Не зважаючи

на те, що ці зразки проявляють вищу активність у процесі метанування, уникнути утворення монооксиду карбону не вдається. Його кількість залишається приблизно однаковою у всьому температурному інтервалі досліджень і не перевищує 2 %.

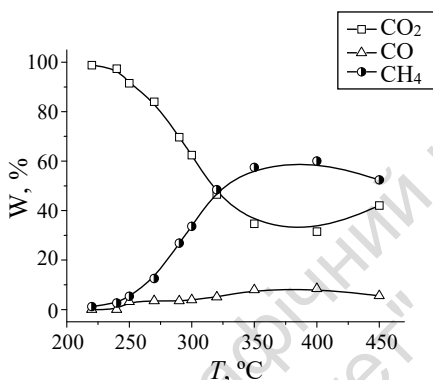


Рис. 2.8. Температурна залежність зміни кількості CH₄, CO та CO₂ (W, %) у ході реакції для зразка Ni₁₀₀

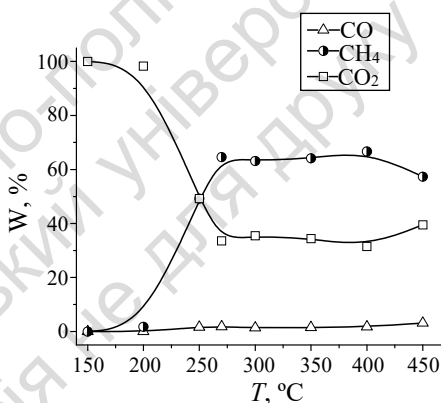


Рис. 2.9. Температурна залежність зміни кількості CH₄, CO та CO₂ (W, %) у ході реакції для зразка Ni₉₅Fe₀₅

Для зразка Ni₉₀Fe₁₀ перетворення CO₂ починається вже за 200 °C, після чого різко зростає до 62 % і досягає максимального значення (68 %) за 350 °C (рис. 2.10а). Подальше підвищення температури до 450 °C не сприяє процесу метанування. Кількість конвертованого CO₂ й утвореного CH₄ знижуються.

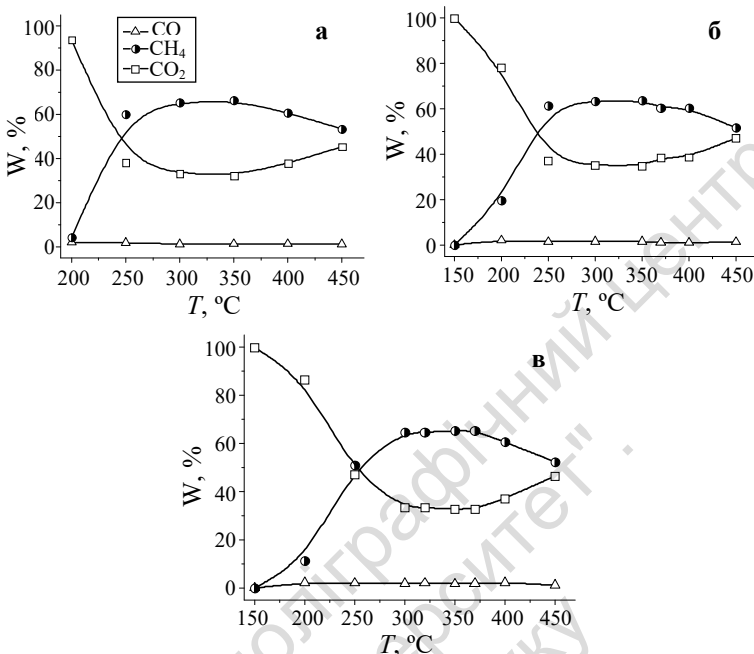


Рис. 2.10. Температурна залежність зміни кількості CH_4 , CO та CO_2 (W, %) у ході реакції для зразків:
 а – $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$, б – $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_{15}$, в – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$

На катализаторах $\text{Ni}_{85}\text{Fe}_{15}$ та $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ процес метанування відбувається більш активно. Бачимо, що за температури 200 °C перетворення CO_2 складає 22 і 24 % відповідно (рис. 2.10 б, в). Водночас максимальні кількості утвореного метану досягаються в інтервалі температур 300–350 °C.

Як показують проведені каталітичні експерименти, присутність феруму у складі катализатора підвищує його активність, збільшуючи вихід метану. Водночас зі зростанням концентрації феруму до 20 мас.% кількість утвореного метану також зростає. Подальші дослідження показали, що зразок $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ різко відрізняється від попередніх. Із рис. 2.11 бачимо, що перетворення CO_2 для зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ суттєво нижче, ніж для описаних перед цим зразків і максимально становить 25 % за 370 °C. Водночас метан і монооксид карбону утворюються в однакових кількостях 12–15 %.

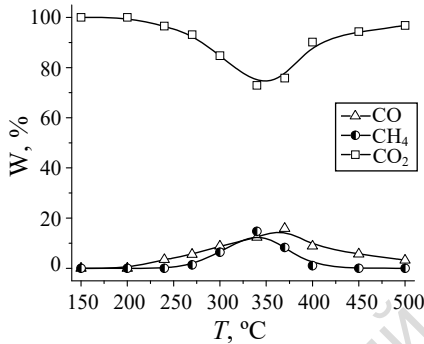


Рис. 2.11. Температурна залежність зміни кількості CH_4 , CO та CO_2 (W , %) у ході реакції для зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

Отже можна припустити, що саме таке концентраційне співвідношення металів у складі Ni-Fe каталізатора є неактивним. Пояснення причин такої поведінки каталізатора, що складається з 75 мас. % Ni та 25 мас. % Fe , варто шукати в особливостях його структури. Це пояснюється можливістю утворення інтерметаліду FeNi_3 в інтервалі концентрацій Ni 72-75 мас. % (рис. 2.1).

Відомо, що у біметалічних системах гетерогенні контакти на межі поділу фаз мають підвищену каталітичну активність порівняно з близькими до них за хімічним складом гомогенними композиціями [71]. Тому утворення індивідуальної сполуки з точно визначеним складом понижує каталітичну активність.

Далі на рис. 2.12 представлена каталітична активність групи зразків, що мають у своєму складі більш високий вміст феруму: $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}$, $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{35}$, $\text{Ni}_{60}\text{Fe}_{40}$. Поведінка цих каталізаторів у реакції метанування загалом має схожий характер. Як бачимо, за концентрації феруму 30-40 мас. % у складі зразків, їхня активність значно вища ніж для 25 мас. % Fe . Водночас ступінь перетворення CO_2 має високі значення (38-66 %), але не досягає максимальних, що спостерігалися для зразків більш збагачених нікелем (рис. 2.10). Кількість утвореного метану також має тенденцію до зменшення на декілька відсотків, а на додачу з підвищенням температури кількість монооксиду вуглецю зростає до 20 % (рис. 2.12).

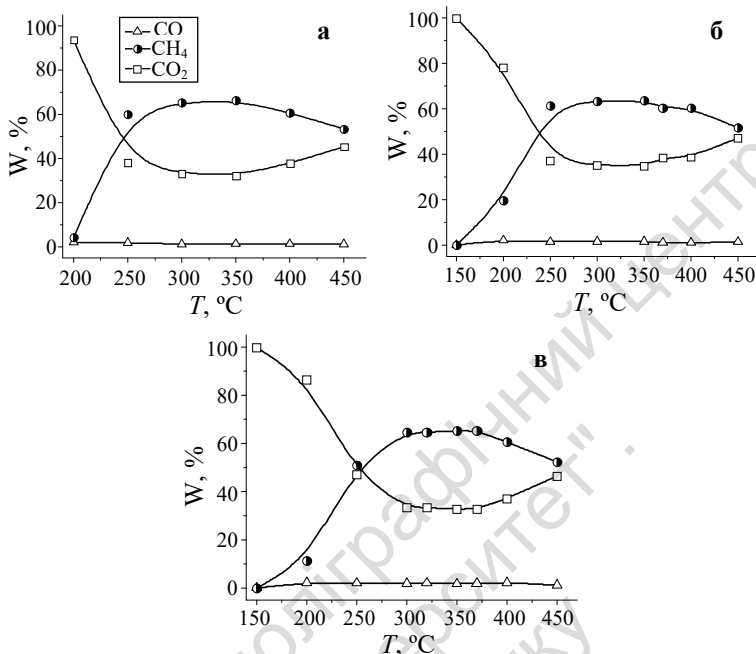


Рис. 2.12. Температурна залежність зміни кількості CH₄, CO та CO₂ (W, %) у ході реакції для зразків:
 а – Ni₇₀Fe₃₀, б – Ni₆₅Fe₃₅, в – Ni₆₀Fe₄₀

У випадку, коли у складі зразка каталізатора вміст феруму становить 50 мас.% і вище (Ni₅₀Fe₅₀, Ni₄₀Fe₆₀) перетворення CO₂ стає все більш слабким і досягає лише 40 % (рис. 2.13). Вихід метану водночас також значно зменшується. Подальше дослідження Ni–Fe каталізаторів у реакції метанування CO₂ з високим вмістом феруму не представляє інтересу й лише в окремих випадках може мати порівняльний характер.

На рис. 2.14 представлені дані зміни концентрацій CH₄, CO і CO₂ для зразка індивідуального заліза. Зразок Fe₁₀₀ виявляє досить низьку каталітичну активність у реакції метанування з малим ступенем перетворення CO₂ у продукти та низьким виходом CH₄, що не суперечить літературним даним [72].

Результати дослідження каталітичної активності зразків Ni–Fe системи показали, що всі, за виключенням одного, зразки вияв-

ляють активність у процесі метанування CO_2 . Реакція перебігає в діапазоні температур 220–450 °С. Водночас максимальна конверсія CO_2 у CH_4 досягається за температур 300–350 °С.

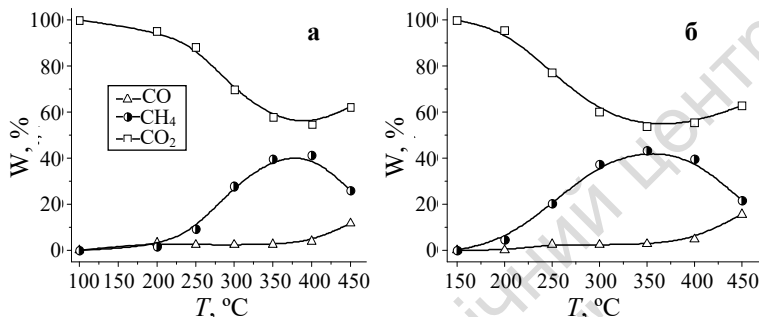


Рис. 2.13. Температурна залежність зміни кількості CH_4 , CO та CO_2 (W, %) у ході реакції для зразків: а – $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$, б – $\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{60}$

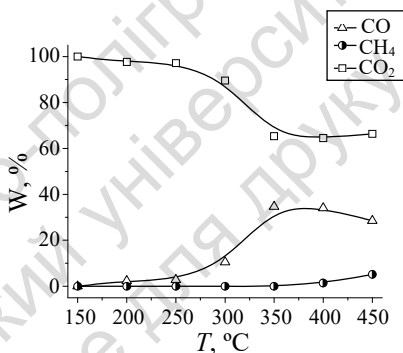


Рис. 2.14. Температурна залежність зміни кількості CH_4 , CO та CO_2 (W, %) у ході реакції для зразка Fe_{100}

На рис. 2.15 представлена залежність активності Ni–Fe каталізаторів від вмісту нікелю у їхнього складі за температури максимального виходу метану.

Зіставлення каталітичної активності усіх досліджуваних зразків (рис. 2.15) і фазової діаграми Ni–Fe (рис. 2.1) показало, що найбільш активні зразки містяться в інтервалі високих концентрацій нікелю. Стає очевидним, що активні каталізатори відповідають гетерогенній ділянці співіснування твердого розчину $\gamma\text{-Fe}$ і сполуки FeNi_3 .

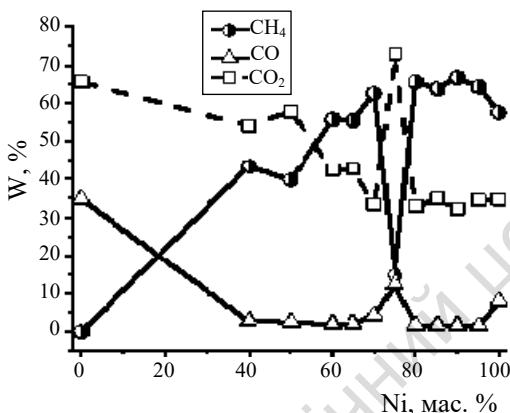


Рис. 2.15. Залежність концентрацій CO₂, CH₄ та CO (W, %) від вмісту Ni у складі Ni-Fe каталізаторів за температури реакції 350 °C

Базуючись на результатах, одержаних методом газової хроматографії, були розраховані значення конверсії CO₂, виходу продуктів реакції (CH₄ і CO), а також селективність по них для кожного каталізатора за температури максимального перетворення CO₂ у CH₄. Результати розрахунків наведені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3
Характеристики Ni-Fe каталізаторів реакції метанування за T = 350 °C

Зразок	Конверсія CO ₂ , %	CH ₄		CO	
		Селективність, %	Вихід, %	Селективність, %	Вихід, %
Ni ₁₀₀	65,4	87,9	57,4	12,1	7,9
Ni ₉₅ Fe ₅	65,6	97,7	64,1	2,3	1,5
Ni ₉₀ Fe ₁₀	67,9	97,8	66,4	2,1	1,4
Ni ₈₅ Fe ₁₅	65,2	97,6	63,6	2,4	1,6
Ni ₈₀ Fe ₂₀	67,2	97,3	65,4	2,6	1,8
Ni ₇₅ Fe ₂₅	27,1	54,4	14,7	45,6	12,4
Ni ₇₀ Fe ₃₀	66,6	93,7	62,4	6,3	4,2
Ni ₆₅ Fe ₃₅	57,4	96,4	55,3	3,6	2,1
Ni ₆₀ Fe ₄₀	57,5	96,7	55,7	3,3	1,8
Ni ₅₀ Fe ₅₀	42,3	93,9	39,7	6,1	2,6
Ni ₄₀ Fe ₆₀	46	94,2	43,4	5,8	2,7
Fe ₁₀₀	34,7	0	0	100	34,7

Отже, висока каталітична активність у реакції метанування спостерігається для зразків, що містять 60–70 мас. % Ni та 80–100 мас. % Ni, а утворення інтерметалічної сполуки FeNi_3 для зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ призводить до різкого зниження його каталітичної активності [22, 73].

Однією з важливих характеристик каталізаторів, що використовуються у промисловості, є їхня термічна стабільність. На рис. 2.16 наведені дані зміни кількості одержаного метану від температури перебігу реакції метанування CO_2 на біметалічних Ni–Fe каталізаторах та індивідуальних металів.

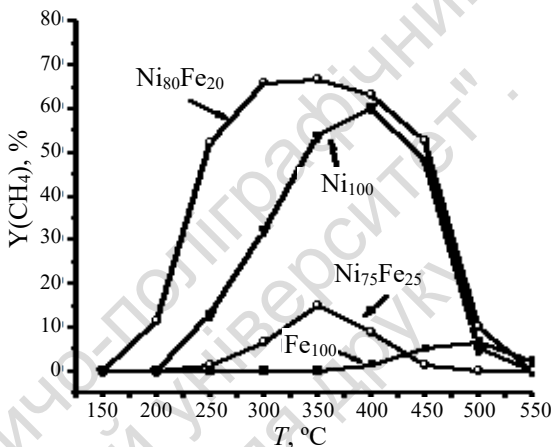


Рис. 2.16. Температурна залежність виходу метану для зразків $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$, Ni_{100} , Fe_{100}

Для зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ високий вихід метану спостерігається в інтервалі температур 300–400 °C, після чого його активність різко падає й повна дезактивація спостерігається за 550 °C. Зразок індивідуального нікелю теж демонструє здатність каталітично перетворювати діоксиду вуглецю на метан за температур до 400 °C, хоча і з нижчою активністю. А от для зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ характерна дуже низька термічна стабільність і його дезактивація відбувається за 450 °C. Активність зразка індивідуального феруму проявляється в інтервалі температур 400–500 °C, але виходи метану водночас мізерні.

Дослідження структури зразків Ni–Fe системи методом РФА до відновлення та після роботи в каталітичному процесі (рис. 2.17 і 2.18) показало, що зразки до відновлення існують у вигляді фаз оксидів Ni та Fe.

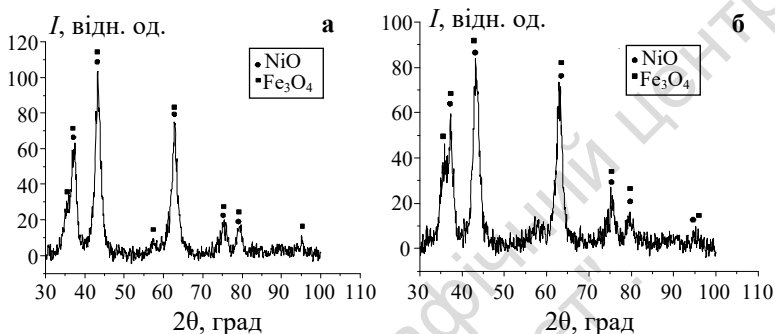


Рис. 2.17. Дифрактограми зразків каталізаторів до відновлення:
а – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, б – $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

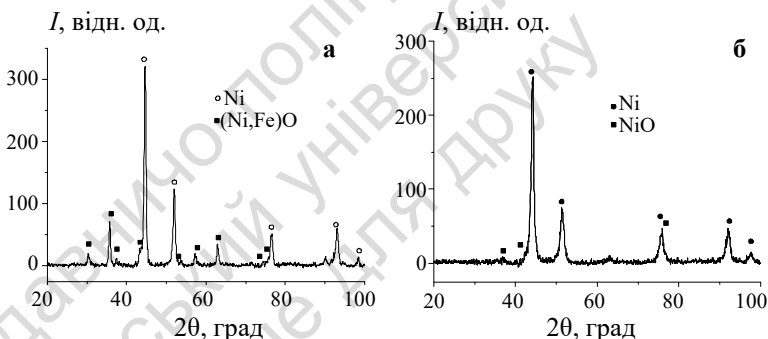


Рис. 2.18. Дифрактограми зразків каталізаторів після роботи
в реакційному середовищі за 300 °С:
а – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, б – $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$

Після роботи каталізаторів у реакції метанування на їхніх дифрактограмах видно рефлекси, що відповідають кубічній гранецентрованій кристалічній фазі з параметрам ґратки 3.54–3.56 Å (дані наведені в табл. 2.4). Ці значення є середніми між такими для індивідуальних Ni (3.520 Å) і Fe (3.568 Å). Це може вказувати на існування різних гранецентрованих фаз, включаючи FeNi_3

і твердий розчин Ni-Fe [72]. Присутність на дифрактограмах незначної кількості NiO можна пояснити тим, що після завершення каталітичної реакції зразки каталізаторів піддаються процесу пасивації на повітрі внаслідок чого їхня поверхня покривається тонкою оксидною плівкою.

Таблиця 2.4

Дані РФА Ni-Fe каталізаторів

Зразок	T, °C	Фаза	Параметри комірки, Å	Розмір кристалітів, нм
Ni ₈₀ Fe ₂₀ до реакції	300	NiO	4,182	5–7
	300	Fe ₃ O ₄	8.367	12–19
Ni ₈₀ Fe ₂₀ після реакції	300	Ni/Fe	3.537	9–13
	500	Ni/Fe	3.542	10–13
Ni ₇₅ Fe ₂₅ до реакції	300	NiO	4.186	5–8
	300	Fe ₂ O ₃	8.338	5–8
Ni ₇₅ Fe ₂₅ після реакції	300	Ni/Fe	3.561	18–23
	500	Ni/Fe	3.556	18–20

Масивні Ni-Fe каталізатори досліджувалися методом СЕМ. Мікрофотографії індивідуального нікелю (рис. 2.19) показують, що зразок складається із круглих гранул розміром 100–200 нм (рис. 2.19 б), які агломеруються у частинки розміром 0,1–0,5 мкм (рис. 2.19 а), утворюючи макропористу поверхню.

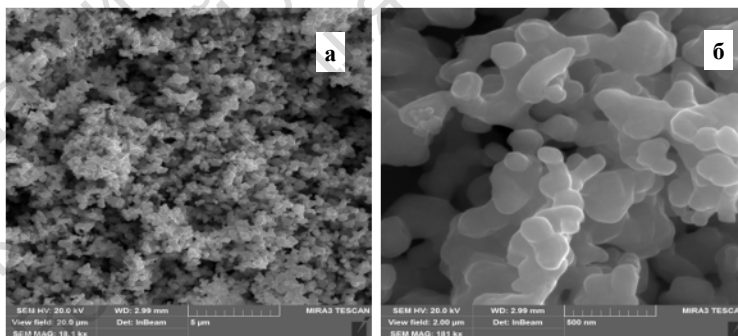


Рис. 2.19. Мікрофотографії зразка Ni₁₀₀:

а – загальний вигляд (масштаб 5 µм), б – детальне зображення (масштаб 500 нм)

Зразок індивідуального феруму (рис. 2.20) відрізняється від інших досліджуваних зразків. Для нього характерна гладка пласька поверхня, яка складається з "лусочок", що нашаровуються одна на одну. Часточки мають неправильну форму, із середнім розміром біля 100 μm .

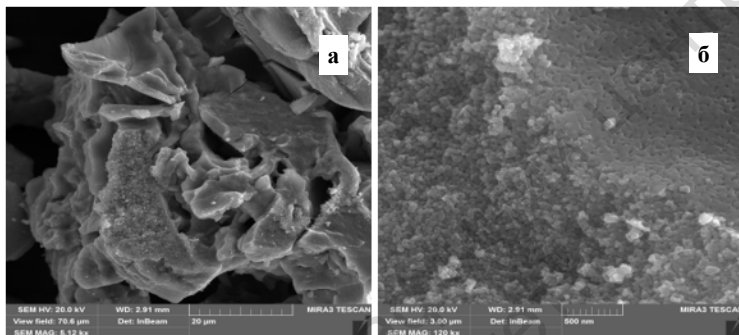


Рис. 2.20. Мікрофотографії зразка Fe_{100} :

а – загальний вигляд (масштаб 20 μm), б – детальне зображення (масштаб 500 нм)

На рис. 2.21 і 2.22 наведені мікрофотографії найбільш активного в реакції метанування ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) і зразка з найнижчою каталітичною активністю ($\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$). Аналіз зображень цих двох зразків вказує на значну різницю у їхній структурі [74, 75].

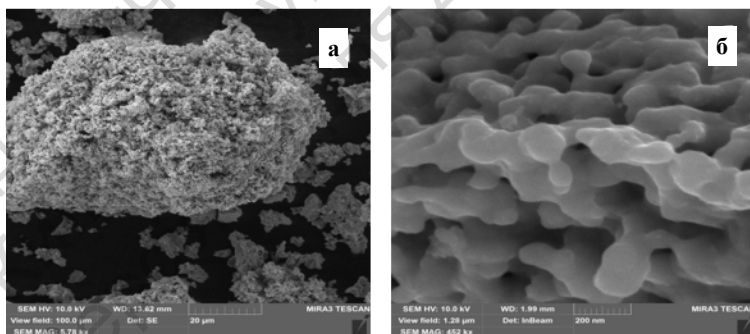


Рис. 2.21. Мікрофотографії зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$:

а – загальний вигляд (масштаб 20 μm), б – детальне зображення (масштаб 200 нм)

На мікрофотографії активного каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ бачимо, що для його поверхні характерний високий ступінь дефектності

(рис. 2.21 а) порівняно з неактивним каталізатором $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ (рис. 2.22 а). Зразок $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ існує у вигляді великих агломератів розміром у декілька десятків мікрон, утворених унаслідок спікання дрібних сферичних часточок діаметром 80–100 нм. Також на мікрофотографії каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (рис. 2.21 б) спостерігаються макропори (діаметр 100–200 нм) і мезопори (діаметр 50 нм).

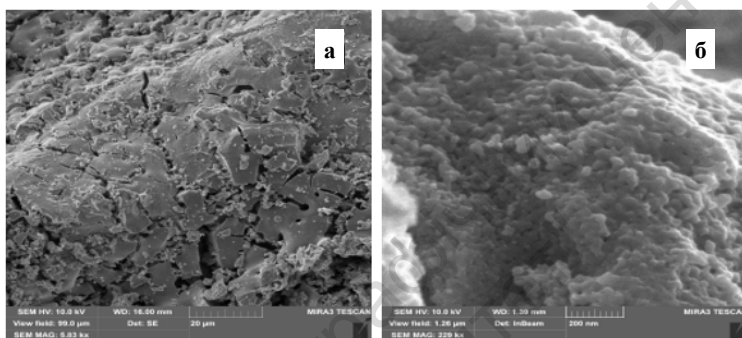


Рис. 2.22. Мікрофотографії зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$:

а – загальний вигляд (масштаб 20 μm), б – детальне зображення (масштаб 200 нм)

Зразок $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ також демонструє агломерати великого розміру з, на відміну від попереднього каталізатора, гладкою непористою поверхнею (рис. 2.22 а). Агломерати з такою поверхнею утворюються внаслідок спікання дрібніших (20–40 нм), порівняно з активним зразком, металічних наночастинок з утворенням більш щільної структури, що безумовно негативно впливає на каталітичну активність зразка $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$.

Енергодисперсійний мікроаналіз (СЕМ ЕДС) елементного складу кожного з досліджуваних зразків проводився в декількох точках поверхні (рис. 2.23, 2.24).

Дані табл. 2.5 показують, що поверхня зразків індивідуальних металів (Ni_{100} і Fe_{100}) має різний ступінь окиснення, а саме для Ni_{100} кількість кисню міститься в межах 1 мас.%, а для Fe_{100} перевищує 20 мас.%, унаслідок високої спорідненості заліза до кисню.

Кількісний мікроаналіз зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ показує, що вміст кисню не перевищує 1 мас.%, а його хімічний склад у різних точках поверхні практично однаковий (табл. 2.6), повністю від-

повідуючи співвідношенню металів, що було задано під час синтезу зразка. А отже, можна вважати, що активні центри катализатора рівномірно розподілені по його поверхні.

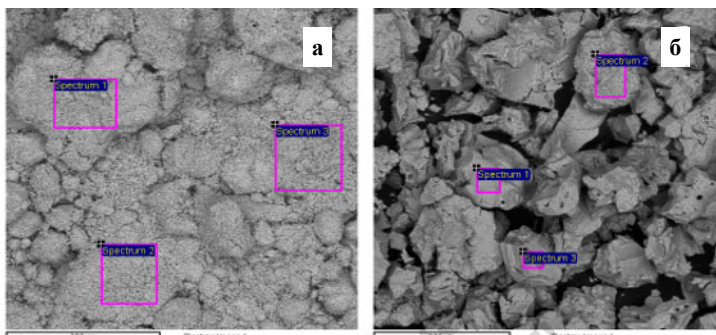


Рис. 2.23. Мікрофотографії зразків із вказаними точками ЕДС аналізу: а – Ni₁₀₀, б – Fe₁₀₀

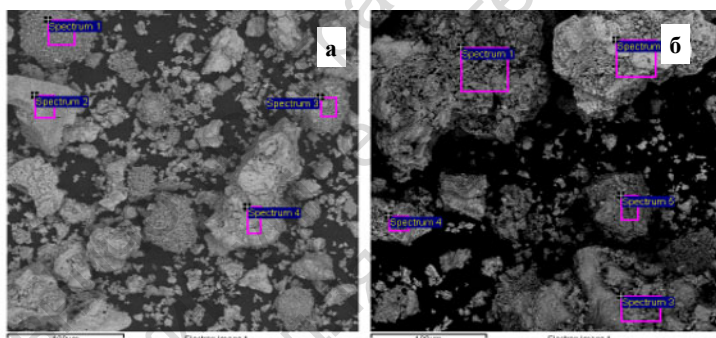


Рис. 2.24. Мікрофотографії зразків із вказаними точками ЕДС аналізу: а – Ni₈₀Fe₂₀, б – Ni₇₅Fe₂₅

Таблиця 2.5

Дані ЕДС аналізу поверхні зразків Ni₁₀₀ і Fe₁₀₀.

Точка аналізу	Ni ₁₀₀ , вміст елементів, мас. %		Fe ₁₀₀ , вміст елементів, мас. %	
	Ni	O	Fe	O
1	98,95	1,05	72,93	27,07
2	99,57	0,43	73,65	26,35
3	99,27	0,73	76,56	23,44

Таблиця 2.6

Дані ЕДС аналізу зразка Ni ₈₀ Fe ₂₀					
Точка аналізу	Вміст елементів, мас. %			Співвідношення Ni:Fe, (%)	
	Fe	Ni	O	Аналіз	Синтез
1	23,43	75,79	0,78	76,38:23,62	80:20
2	21,01	78,18	0,81	78,83:26,87	
3	26,58	72,82	0,60	73,26:26,74	
4	19,54	79,19	1,27	80,21:19,79	

Елементний склад у різних точках поверхні зразка Ni₇₅Fe₂₅ має великі розбіжності: 24–72 мас.% по Ni та 22–52 мас.% по Fe (див. табл. 2.7). Це може свідчити про те, що його поверхня збагачена залізом і, на додачу, значно окиснена, оскільки вміст оксигену становить 5–30 мас.%. Імовірно, що поверхня цього каталізатора насичена часточками оксиду заліза.

Таблиця 2.7

Дані ЕДС аналізу зразка Ni ₇₅ Fe ₂₅					
Точка аналізу	Вміст елементів, мас. %			Співвідношення Ni:Fe, (%)	
	Fe	Ni	O	Аналіз	Синтез
1	31,82	36,74	31,45	53,60:46,40	75:25
2	22,03	72,71	5,26	76,75:23,25	
3	51,59	24,49	23,92	32,19:67,81	
4	28,30	65,60	6,09	69,86:30,14	
5	25,21	53,15	21,64	67,83:32,17	

Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія (ТПД МС) широко використовується для дослідження каталітичних процесів, що відбуваються на межі поділу: тверде тіло-газ [76]. Цей метод дозволяє реєструвати часточки, які десорбуються з поверхні твердого тіла за різних температур, що дає змогу оцінити стан поверхні каталізатора у процесі каталітичної реакції, визначити тип і стан адсорбованих часточок на його поверхні й запропонувати модель механізму реакції.

Подальше дослідження процесу метанування на каталізаторах Ni–Fe системи проводилося методом ТПД МС. Для цього були вибрані зразки з високою (Ni₈₀Fe₂₀) і низькою (Ni₇₅Fe₂₅, Ni₅₀Fe₅₀) каталітичною активністю, а також для порівняння зразки індивідуальних металів Ni₁₀₀ і Fe₁₀₀ (рис. 2.26).

Термодесорбційні температурні максимуми (T_m) для всіх досліджених зразків можна розділити на три діапазони (табл. 2.8): 50–180 °С – часточки слабо зв'язані з поверхнею катализатора; 200–350 °С – часточки з температурою десорбції близькою до температури реакції метанування; 400–500 °С – часточки, що міцно зв'язані з поверхнею катализатора.

Таблиця 2.8

Температурні максимуми (T_m , °С) часточок, десорбованих із поверхні досліджуваних зразків

Зразок	Часточка		
	СО ($m/z = 28$)	СО ₂ ($m/z = 44$)	Н ₂ О ($m/z = 18$)
Ni ₈₀ Fe ₂₀	100, 140, 290, 440	90, 145, 300, 440	90, 210
Ni ₇₅ Fe ₂₅	300	300	90, 210
Ni ₅₀ Fe ₅₀	232	50	50, 90, 450
Ni	245, 300, 440	100, 150, 240, 300	90, 175, 230
Fe	100, 260, 440	100, 280, 440	90

На рис. 2.25 наведені профілі часточок СО ($m/z = 28$), СО₂ ($m/z = 44$) і Н₂О ($m/z = 18$) десорбованих із поверхні зразків Ni₈₀Fe₂₀, Ni₇₅Fe₂₅ і Ni₅₀Fe₅₀. Бачимо, що для активного зразка (Ni₈₀Fe₂₀) ТД максимуми СО та СО₂ зареєстровані з $T_m = 100, 150, 300$ °С тоді як ТД спектри СО та СО₂ з поверхні катализатора Ni₇₅Fe₂₅ (рис. 2.25 б) мають лише один максимум за 300 °С, при чому інтенсивність піку СО значно вища ніж СО₂. Ці дані добре узгоджуються з результатами дослідження каталітичної активності, які показали, що в серії досліджених Ni–Fe зразків найменший вихід СН₄ (6 %) і найвищий вихід СО (9 %) за температури 300 °С (рис. 2.15) спостерігалися для зразка Ni₇₅Fe₂₅.

За одержаними даними можна зробити припущення, що молекула СО₂ адсорбована на поверхні зразка Ni₇₅Fe₂₅ чи Ni₅₀Fe₅₀ розпадається на СО* та О*, водночас монооксид карбону міцно хемосорбується на поверхні катализатора, тим самим перешкоджаючи подальшій реакції гідрогенування. Ці результати узгоджуються з літературними даними [77, 78] де вказано, що у процесі метанування на поверхні катализаторів адсорбується молекула СО₂. Оскільки цей процес може відбуватися на різних активних центрах катализатора з різною енергією активації, то в подальшому це має вплив на механізм реакції та склад реакційної суміші.

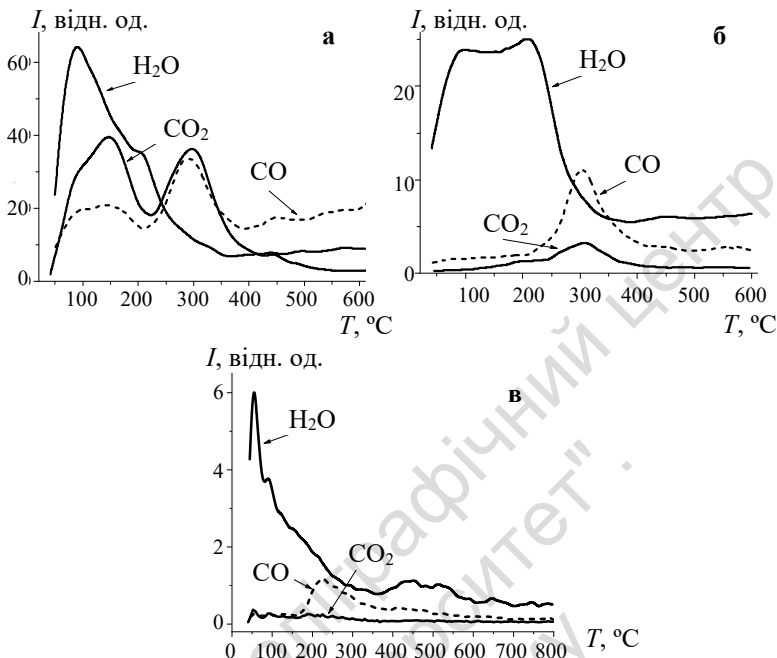


Рис. 2.25. ТД профілі часточок CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), H_2O ($m/z = 18$) десорбованих із поверхні зразків: а – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, б – $\text{Ni}_{75}\text{Fe}_{25}$ і в – $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ після каталізу

Співвідношення між інтенсивностями CO_2 та CO на ТД профілях для активного каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ практично однакові за температури 300°C . Підтвердженням того, що кисень утворюється внаслідок дисоціації саме CO_2 , а не води, можуть бути відповідні ТД профілі H_2O ($m/z=18$) (рис. 2.25), на яких відсутні піки в температурному діапазоні перебігу реакції. Також варто відмітити, що на ТД спектрах досліджених зразків відсутні профілі проміжних кисеньвмісних сполук типу CHO^* , CH_2O^* та ін. [79].

Для зразка індивідуального нікелю ТД профілі десорбованих з поверхні часточок CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$) і H_2O ($m/z = 18$) (рис. 2.26 а) вказують на інтенсивну десорбцію CO_2 ($m/z=44$) у температурному інтервалі $200\text{--}400^\circ\text{C}$ з $T_m = 225$ і 325°C і набагато слабшу десорбцію CO , що є рівномірною протягом усього температурного інтервалу. Також спостерігаються мало інтенсивні профілі часточок CHO^* ($m/z = 29$), CH_2O^* ($m/z = 30$) і HCOOH^*

($m/z = 46$) (рис. 2.26 б). Їхня присутність може вказувати на те, що перебіг реакції метанування на нікелевому катализаторі відбувається за іншим механізмом, ніж для Ni-Fe катализатора.

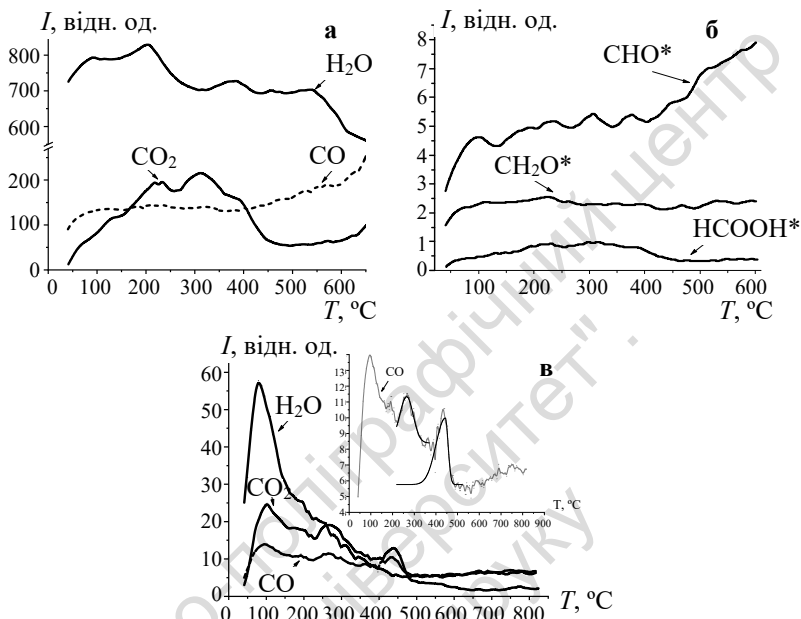
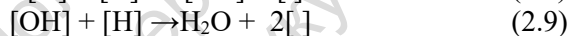
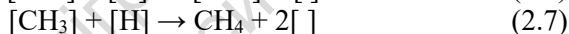
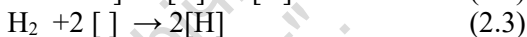


Рис. 2.26. ТД профілі часточок, десорбованих із поверхні зразків: а, б – Ni₁₀₀, в – Fe₁₀₀ після каталізу

Результати ТПД-МС досліджень поверхні індивідуального заліза (рис. 2.26 в) демонструють інтенсивний низькотемпературний пік (близько 100 °C) десорбції води, а також три піки десорбції CO₂ ($m/z = 44$) із $T_m = 100, 280, 440$ °C. ТД профіль монооксиду карбону ($m/z = 28$) повторює вид кривої CO₂, а в інтервалі температур перебігу реакції на катализаторі Fe₁₀₀ форма десорбційного піку CO має асиметричну форму, що відповідає десорбції першого порядку. Це значить, що CO міститься на поверхні цього катализатора в молекулярній формі. Таке твердження корелює з даними каталітичної активності, які демонструють, що продуктами процесу гідрогенування на зразках Ni₁₈₀Fe₂₀, Ni₇₅Fe₂₅, Ni₅₀Fe₅₀ та Ni₁₀₀ є метан і монооксид карбону, тоді як на Fe₁₀₀ утворюється лише CO.

Варто відзначити, що ТД профілі всіх часточок для зразків Ni₁₀₀, Ni₈₀Fe₂₀, Ni₇₅Fe₂₅ і Ni₅₀Fe₅₀ мають симетричну форму, тобто їхня десорбція з поверхні каталізаторів відбувається за другим порядком [80], а саме: молекули CO, CO₂ і H₂O утворюються у приповерхневому шарі каталізатора шляхом рекомбінації відповідних атомів. Це означає, що атоми карбону, кисню та водню можуть існувати окремо на поверхні цих каталізаторів [79–82].

Виходячи з одержаних даних можна зробити висновок, що процес метанування CO₂ на масивних Ni–Fe каталізаторах відбувається шляхом прямого гідрогенування CO₂ до CH₄ за такою схемою:



де [] – це вільне місце на поверхні каталізатора.

Відповідно до наведених перетворень CO₂ хемосорбований на активному центрі каталізатора, який міститься на межі поділу фаз, піддається повній дисоціації до C*_{адс} та O*_{адс} через утворення активного комплексу (рівняння 2.1, 2.2). Потім адсорбований карбон швидко реагує з доступним воднем (із газової фази чи адсорбованим на поверхні каталізатора), унаслідок чого відбувається утворення метану (рівняння 2.4–2.7). Беручи до уваги той факт, що нікель здатний адсорбувати водень із малою енергією активації у значній кількості [21, 83] взаємодія адсорбованих атомів карбону та водню повинна відбуватися дуже швидко, що не дозволяє зареєструвати на ТД спектрах проміжні часточки виду CH*, CH₂*, CH₃*. Утворення води відбувається за схожим механізмом із адсорбованого кисню та доступного водню (рівняння 2.8–2.9). Лімітуючою стадією в цьому процесі є, швидше за все, утворення води.

Викладені результати досліджень дозволяють зробити ряд висновків про властивості масивних Ni-Fe каталізаторів реакції метанування CO₂:

➤ висока каталітична активність у реакції метанування CO₂ спостерігається для масивних Ni-Fe каталізаторів, для яких кількість нікелю становить 60–70 мас.% і 80–95 мас.%. Введення феруму (5–20 мас.%) у склад каталізатора значно підвищує його ефективність;

➤ стрімке пониження каталітичної активності зразка Ni₇₅Fe₂₅ спричинене утворенням інтерметаліду FeNi₃. До того ж його поверхня за даними SEM ЕДС мікроаналізу збагачена залізом і схильна до окиснення;

➤ кількісний SEM ЕДС мікроаналіз високоактивного зразка Ni₈₀Fe₂₀ демонструє мінімально низький вміст кисню (1 мас. %), і рівномірний розподіл активних центрів каталізатора по його поверхні;

➤ дані ТПД-МС досліджень масивних Ni-Fe каталізаторів вказують на десорбцію з їхньої поверхні часточок H₂O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$) і CO₂ ($m/z = 44$) за другим порядком, які утворюються у приповерхневому шарі каталізатора шляхом рекомбінації відповідних атомів;

➤ для індивідуального нікелю окрім десорбованих із поверхні часточок CO₂, CO та H₂O також спостерігалися мало інтенсивні профілі часточок CNO* ($m/z = 29$), CH₂O* ($m/z = 30$) і HCOOH* ($m/z = 46$). Їхня присутність вказує на те, що перебіг реакції метанування на нікелевому каталізаторі відбувається за механізмом, що відрізняється від такого для Ni-Fe каталізатора;

➤ для індивідуального феруму (Fe₁₀₀) зафіксовано асиметричну форму десорбційного піку CO, що відповідає десорбції першого порядку. Це значить, що CO міститься на поверхні цього каталізатора в молекулярній формі, що підтверджується даними досліджень каталітичної активності – на Fe₁₀₀ утворюється лише CO.

2.3.2. Нанесені Ni-Fe каталізатори

Як відомо, одним із самих ефективних методів підвищення активності каталізатора є його нанесення на інертний носій [84–97]. Отже можна покращити селективність процесу за заданим продук-

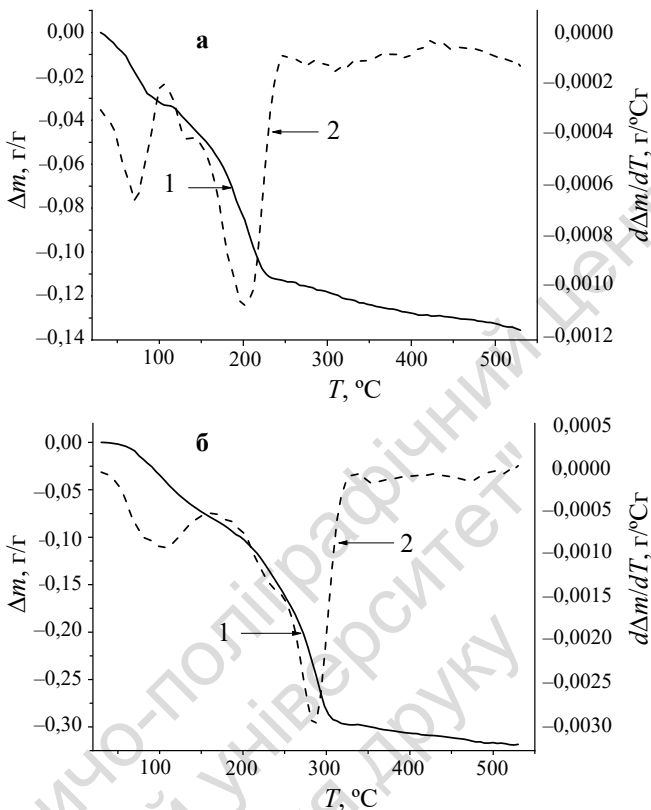


Рис. 2.27. Температурні залежності зміни маси в інтегральній (1) і диференціальній (2) формах для зразків індивідуальних металів: а – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Із даних термогравіметричного аналізу маємо таке: повне відновлення активної фази ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) нанесеної на оксид алюмінію відбувається в інтервалі температур 250–320 $^{\circ}\text{C}$, а саме для каталізатора нанесеного на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ оптимальна температура відновлення становить 250 $^{\circ}\text{C}$, а для нанесеного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 320 $^{\circ}\text{C}$. Відмінності у структурі носіїв мають характерний вплив на властивості каталізаторів, що проявляється, зокрема, і в температурі відновлення активної фази.

У процесі дослідження фізико-хімічних властивостей бінарної Ni-Fe системи були показані переваги методу осадження

аміаком для одержання ефективних каталізаторів у реакції метанування CO_2 . На рис. 2.28 наведені дані каталітичної активності нанесеного $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ каталізатора, синтезованого різними методиками: розкладом нітратів та осадження аміаком. Вихід метану досягає 100 % за температури 250 °C для зразка одержаного методом розкладу нітратів, тоді як застосування методу осадження аміаком дає змогу одержати каталізатор, що сприяє виходу метану в кількості 62 % за тієї ж температури.

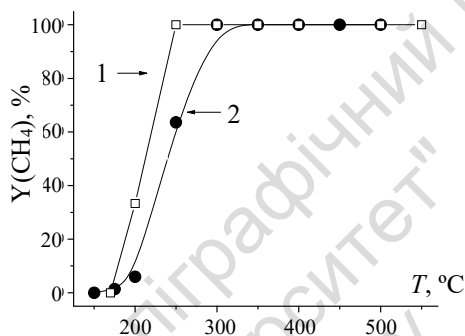


Рис. 2.28. Температурна залежність виходу метану для зразка каталізатора 5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A}2$, що синтезований різними методами: 1 – метод розкладу нітратів, 2 – метод осадження аміаком

Отже для нанесення активної Ni–Fe фази на поверхню оксиду алюмінію слід використовувати метод розкладу нітратів, оскільки каталізатор, одержаний у такий спосіб, має вищу ефективність порівняно із синтезованим методом осадження аміаком.

Із метою визначення оптимальної кількості активної маси на поверхні носія були синтезовані зразки каталізаторів, у яких активна складова ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) наносилася на оксид алюмінію з маркуванням A1 (див. табл. 2.9) у кількості 2, 5, 10 і 20 мас.% від маси носія. Результати дослідження їхньої каталітичної активності наведені на рис. 2.29.

Із наведених на рис. 2.29 температурних залежностей компонентів газової суміші в ході реакції метанування бачимо, що прояв каталітичної активності для зразка 2 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A}1$ починається за температури вище 300 °C, а максимальне перетворення CO_2 у метан спостерігається за 450 °C (рис. 2.29 а). Збі-

льшення кількості активної фази на поверхні носія до 5 мас.% значно підвищує каталітичні характеристики зразка $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$. Конверсія діоксиду карбону починається вже за 200 °С, досягає максимально можливого значення за температури 275 °С і залишається стабільною до 550 °С (рис. 2.29 б). Для зразка 10 мас.% $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$ як і для попереднього характерно повне перетворення CO_2 на метан (рис. 2.29 в), а температурний інтервал каталітичної активності становить (200–550 °С).

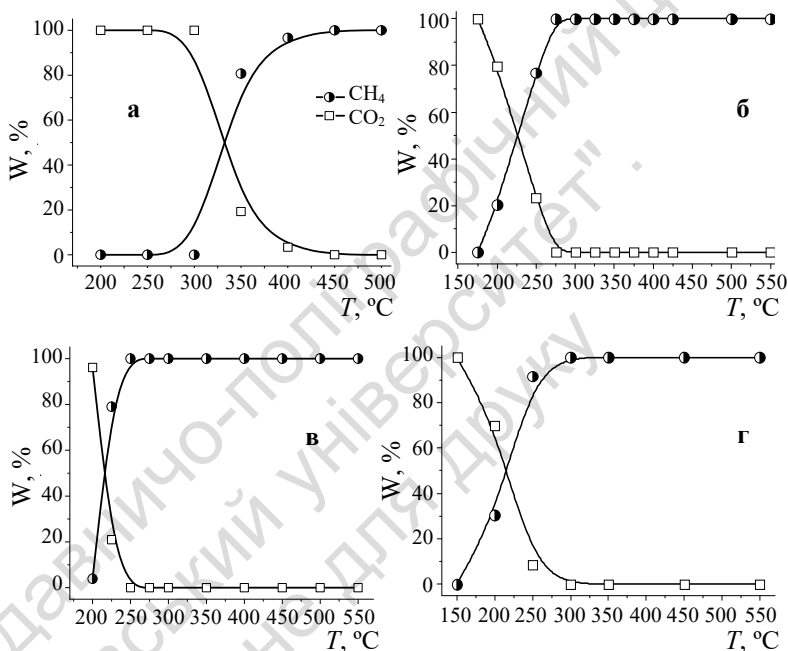


Рис. 2.29. Температурна залежність зміни кількості CH_4 і CO_2 (W, %) у ході реакції для зразків:

а – 2 мас.% $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$, б – 5 мас.% $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$,
в – 10 мас.% $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$, г – 20 мас.% $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}/\text{Al}$

Каталізатор, що містить на поверхні найбільшу кількість активної фази (20 мас.%), також демонструє повну конверсію CO_2 до метану хоча й за вищої температури. Перетворення відбувається в інтервалі 200–550 °С, а досягнення максимальної конверсії за 300 °С (рис. 2.29 г). Варто зазначити, що серед продуктів

реакції гідрогенування CO₂ на каталізаторі, у якому активна фаза (Ni₈₀Fe₂₀) нанесена на оксид алюмінію, монооксид карбону не спостерігається незалежно від кількості нанесеної активної фази, тоді як для масивного каталізатора Ni₈₀Fe₂₀ поряд з утворенням метану видно слідові кількості CO (рис. 2.10).

Результат дослідження залежності каталітичної активності нанесених каталізаторів від кількості активної фази, закріпленої на поверхні носія, показує, що 5 мас.% Ni₈₀Fe₂₀ – є достатньо необхідною кількістю для ефективної роботи каталізатора в реакції гідрогенування CO₂ в широкому температурному інтервалі [98].

Для дослідження впливу типу носія на активність каталізаторів використовували α- та γ-Al₂O₃ з різним ступенем дисперсності (див. табл. 2.9). Кількість активної фази, яка водночас наносилася на поверхню кожного зі зразків оксиду алюмінію, становила 5 мас. % від маси носія.

Склад синтезованих каталізаторів зі значеннями їхньої питомої поверхні та каталітичної активністю наведені в табл. 2.10. Мірою каталітичної активності було взято температуру максимальної конверсії CO₂ (t^{max}).

Таблиця 2.10

Склад і властивості синтезованих нанесених Ni-Fe каталізаторів

Каталізатор	S _{пнрт} , м ² /г	Конверсія CO ₂ , %	t ^{max} , °C
Ni ₈₀ Fe ₂₀ /α-Al ₂ O ₃ (A1)	100	100	250
Ni ₈₀ Fe ₂₀ /α-Al ₂ O ₃ (A2)	74	100	250
Ni ₅₀ Fe ₅₀ /α-Al ₂ O ₃ (A2)	50	100	400
Ni ₈₀ Fe ₂₀ /γ-Al ₂ O ₃ (A3)	250	84	550
Ni ₈₀ Fe ₂₀ /γ-Al ₂ O ₃ (A4)	300	94	550

Як бачимо з наведених даних, найвищу активність проявляють каталізатори, нанесені на α-Al₂O₃ (маркування A1 та A2). Як бачимо з рис. 2.30 температурні криві каталітичної активності нанесених каталізаторів залежать не лише від типу використаного носія, а й від співвідношення компонентів у активній фазі. Так для зразка Ni₅₀Fe₅₀/A2 повна конверсія CO₂ до метану спостерігається за температури 400 °C, а для зразка Ni₈₀Fe₂₀/A2 ця температура є значно нижчою (250 °C).

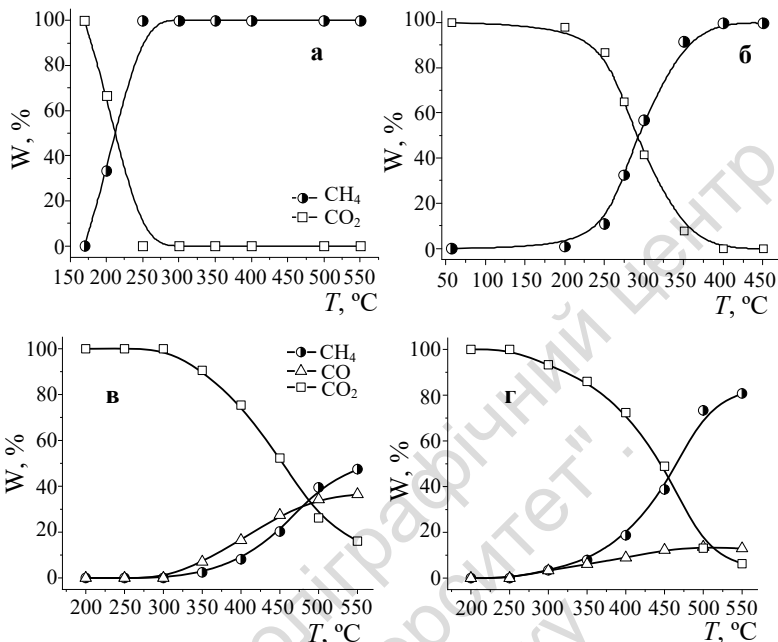


Рис. 2.30. Температурна залежність зміни кількості CH₄, CO та CO₂ (W, %) у ході реакції метанування для зразків:

а – Ni₈₀Fe₂₀/A2; б – Ni₅₀Fe₅₀/A2; в – Ni₈₀Fe₂₀/A3, г – Ni₈₀Fe₂₀/A4

Представлені залежності демонструють очевидну різницю у впливі типу носія на активність нанесених каталізаторів. Так для зразків, де активна фаза нанесена на α -Al₂O₃, спостерігається повне перетворення CO₂ зі 100 % селективністю за метаном уже за 250 °C (рис. 2.29 б і рис. 2.30 а). У випадку використання носія γ -Al₂O₃ конверсія діоксиду карбону складає 80–90 %, а у складі продуктів реакції присутній монооксид карбону (рис. 2.30 в, г). Для зразка Ni₈₀Fe₂₀/A3 реакція гідрогенування CO₂ починається за температури вищій за 300 °C і максимальне перетворення (88 %) вихідного CO₂ спостерігається за 550 °C (рис. 2.30 в). Кількість утвореного CO в інтервалі температур 350–450 °C перевищує кількість метану, максимальний вихід якого досягає 50 об.% лише за високих температур. У випадку зразка Ni₈₀Fe₂₀/A4 перетворення CO₂ починається за більш низь-

кої температури (300 °C), ніж для попереднього, а кількість утвореного основного продукту реакції CH_4 (80 об.%) значно вища ніж CO (12 об.%) у всьому температурному інтервалі перебігу реакції (рис. 2.30 г).

Стає зрозумілим, що для каталізаторів метанування CO_2 є більш перспективним носій $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ніж $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для нанесення на нього активної Ni-Fe бінарної системи. У подальших дослідженнях фізико-хімічних властивостей нанесених каталізаторів використовувалися зразки 5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A2}$, (де A2 – це $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) і 5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{A3}$, (де A3 – це $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Фазовий склад нанесених каталізаторів досліджувався методом рентгенівської дифракції. Реєстрація дифрактограм зразків вихідного оксиду алюмінію відбувалася з використанням $\text{CuK}\alpha$ випромінювання та $\text{CoK}\alpha$ для каталізаторів з Ni-Fe нанесеною активною фазою. На рис. 2.31 представлені дифрактограми каталізаторів, що проявили високу (5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) і низьку (5 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) каталітичну активність. Аналіз одержаних результатів показує, що на дифрактограмах присутні лише рефлекси, що відповідають структурі вихідних носіїв $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, відповідно (рис. 2.31, б). Рефлексів, що відповідають фазам нанесених на поверхню металів активної складової каталізатора визначено не було, що пояснюється їхньою незначною кількістю (5 мас.% від маси носія).

Для дослідження морфології поверхні нанесених Ni-Fe каталізаторів використовувався метод СЕМ.

Перш ніж перейти до викладення властивостей нанесених каталізаторів варто дослідити безпосередньо носії, оскільки морфологія їхньої поверхні має значний вплив на властивості закріпленої на ній активної фази каталізатора [85, 89, 91, 97, 99].

Методом СЕМ досліджувалася поверхня вихідних α - та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.33 та 2.34).

Для зразка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ характерними є, в основному, великі агрегати частинок розміром 10–50 μm , поряд із якими в невеликій кількості видно дрібні не агреговані частинки розміром 3–7 μm (рис. 2.33 а). Вони мають форму неправильних тетра- чи пентагональних призм, поверхня яких має дефекти у вигляді тріщин, розміщених на бокових гранях. Також у тріщинах видно

включення дрібних часточок, розмір яких не перевищує 3 μm . Агрегування часточок відбувається лише по боковим граням призм і може пояснюватися наявністю на них більшої кількості дефектів. Така структура характерна для поверхні високотемпературного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [100].

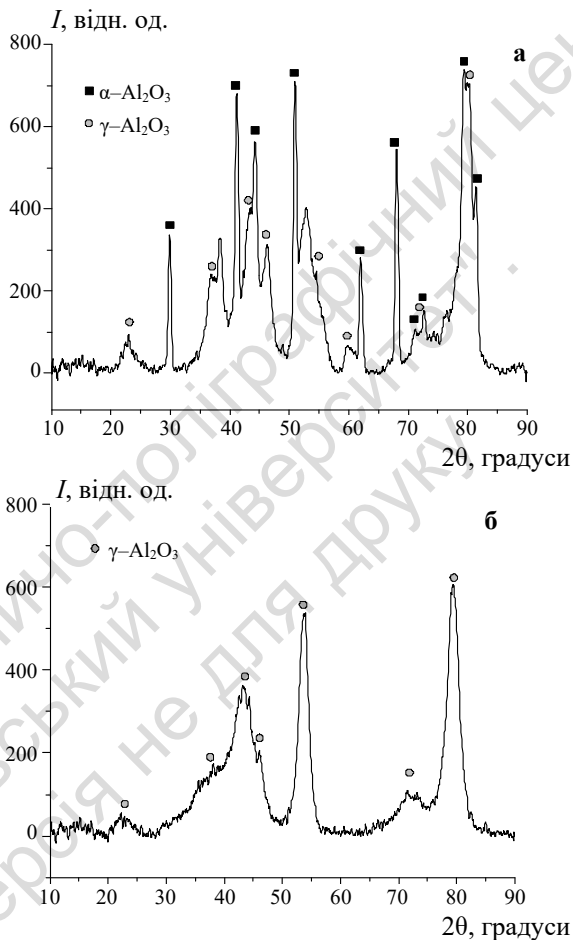


Рис. 2.31. Дифрактограми зразків каталізаторів після роботи у реакційній суміші за 300 °С:
 а – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; б – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

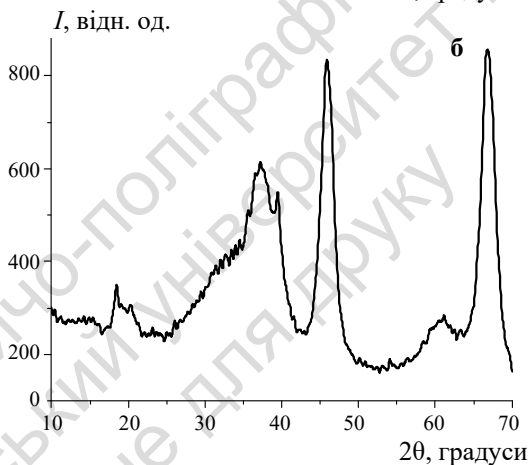
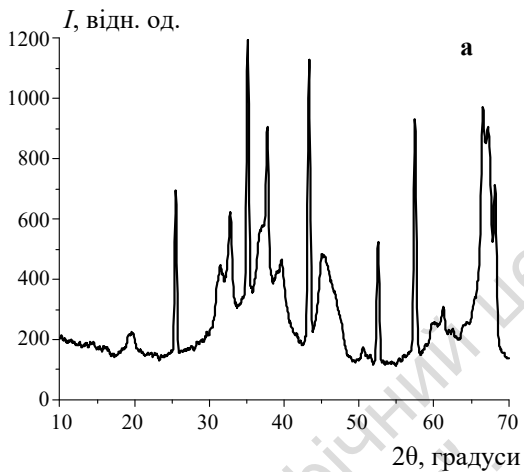


Рис. 2.32. Дифрактограми зразків вихідного оксиду алюмінію:
а – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; б – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Носій $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не має чітко виражених окремих часточок, його поверхня має рихлу структуру (рис. 2.34), яка у процесі більш детального розгляду представляє собою сукупність нанорозмірних частинок (рис. 2.34 б). Така морфологія поверхні пояснює суттєву різницю у значеннях питомої поверхні цих носіїв 68 і $310\text{ м}^2/\text{г}$ для α - та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, відповідно.

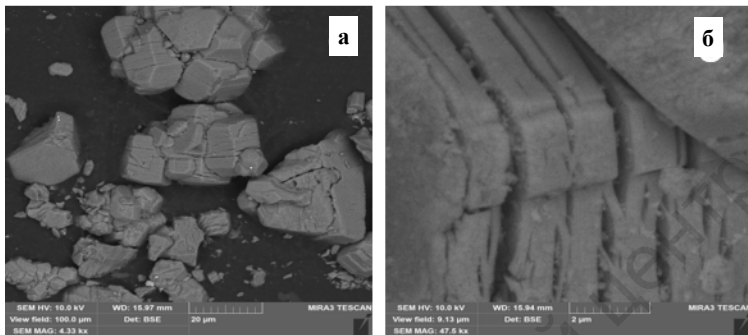


Рис. 2.33. Мікрофотографії зразка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:

а – загальний вигляд (масштаб 20 μm), б – детальне зображення (масштаб 2 μm)

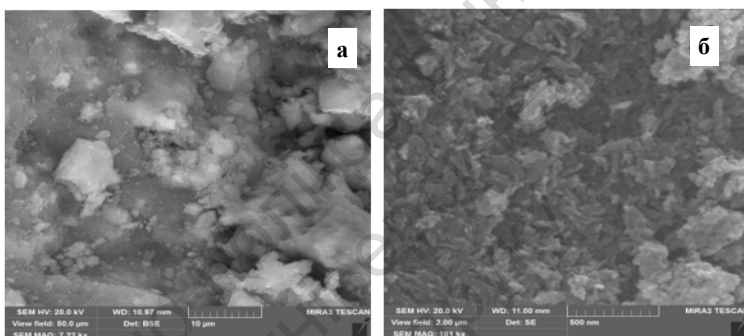


Рис. 2.34. Мікрофотографії зразка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

а – загальний вигляд (масштаб 10 μm), б – детальне зображення (масштаб 500 нм)

Подальший розгляд морфології поверхні нанесених каталізаторів (рис. 2.35 і 2.36) показує, що для зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ структура поверхні носія суттєво не змінюється після нанесення активної фази, а активна фаза знаходиться у вигляді "павутиння", що вкриває деякі агломерати носія (рис. 2.35 а). Водночас бачимо, що часточки нанесеного $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ не проникають у поверхневі тріщини характерні для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а локалізовані на геометричній поверхні носія та є доступними для перебігу каталітичної реакції (рис. 2.35 б).

Порівнюючи зображення поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до та після нанесення активної фази можна сказати, що у процесі синтезу каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ структура поверхні носія зазнає

значних змін. Так на рис. 2.36 видно відсутність зернистості та, як наслідок, високої дисперсності, які спостерігалися для вихідного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поверхня катализатора має гладеньку структуру з розміщеними на ній у хаотичному порядку дрібними уламками розміром від 200 нм до декількох мікрон, які, можливо, є фрагментами нанесеної активної фази.

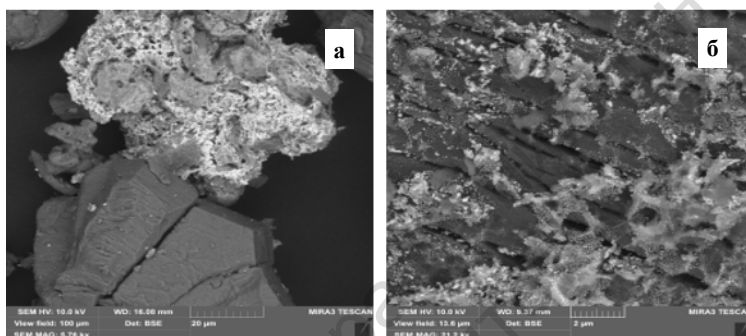


Рис. 2.35. Мікрофотографії зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:

а – загальний вигляд (масштаб 20 μm), б – детальне зображення (масштаб 2 μm)

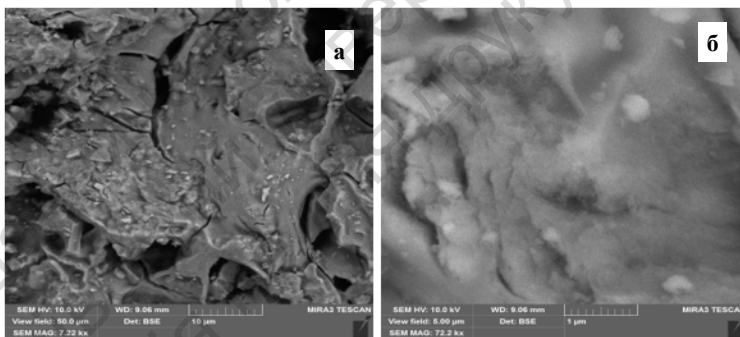


Рис. 2.36. Мікрофотографії зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

а – загальний вигляд (масштаб 10 μm), б – детальне зображення (масштаб 1 μm)

Елементний аналіз поверхні катализаторів проведений методом СЕМ ЕДС, показує, що активна фаза ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) закріплена на поверхні носіїв нерівномірно для обох модифікацій оксиду алюмінію (рис. 2.37).

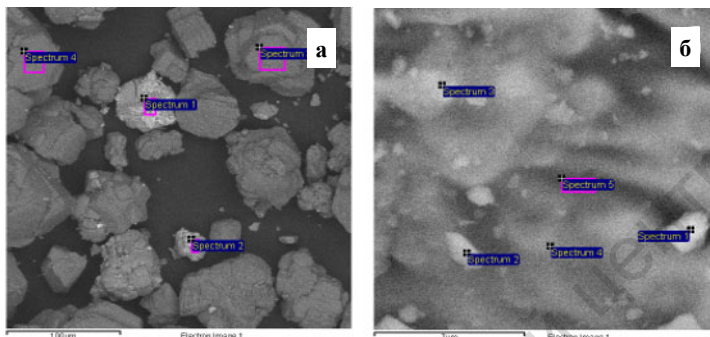


Рис. 2.37. Мікрофотографії зразків із вказаними точками ЕДС аналізу:
а – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Точковий елементний аналіз (табл. 2.11) показує, що для каталізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ співвідношення між компонентами біметалічної активної фази залишається в межах заданих синтезом: Ni (80 мас.%) – Fe (20 мас.%) практично у всіх точках аналізу. Для зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ співвідношення між металами містяться в діапазоні концентрацій 26–42 ат. % для Fe та 74–58 ат. % для Ni. Тобто для зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ зафіксовано фрагменти, що збагачені залізом, збільшення кількості яких, як було показано в розділі 3, призводить до зниження каталітичної активності та сприяє утворенню монооксиду карбону.

Таблиця 2.11

Дані ЕДС аналізу поверхні нанесених каталізаторів

Точка аналізу	$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вміст елементів, ат. %				$\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вміст елементів, ат. %			
	O	Al	Fe	Ni	O	Al	Fe	Ni
1	26,6	30,0	7,7	36,6	66,2	28,7	1,4	3,8
2	22,5	26,4	16,5	34,6	66,2	27,8	2,5	3,5
3	46,2	43,3	2,3	8,2	66,2	31,0	1,1	1,7
4	46,6	46,0	1,7	5,7	66,7	29,2	1,3	2,9
5	–	–	–	–	64,4	32,2	1,0	2,4

За аналогією до масивних каталізаторів було проведено дослідження стану поверхні Ni–Fe каталізаторів, нанесених на різні типи оксиду алюмінію, методом ТПД МС.

Так, для дослідження були вибрані зразки з високими та низькими показниками каталітичної активності, а також вихідні носії.

Оскільки в нанесених каталізаторів активні центри поверхні можуть розміщуватися на межі "нанесена фаза-носій", тому доцільним є дослідження стану поверхні вихідного носія. На рис. 2.38 представлені ТД профілі з поверхні зразків α - та γ - Al_2O_3 .

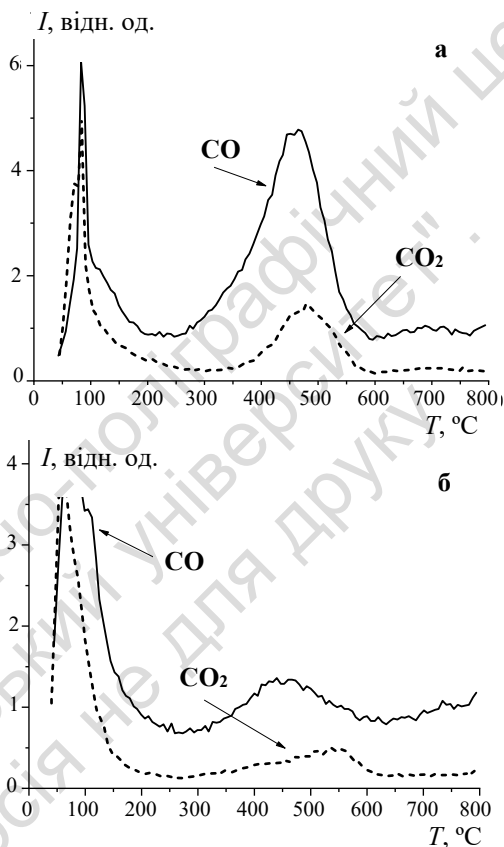


Рис. 2.38. ТД профілі часточок CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), десорбованих із поверхні носіїв каталізаторів: а – α - Al_2O_3 , б – γ - Al_2O_3 після каталізу

ТД профілі частинок CO_2 ($m/z = 44$) і CO ($m/z = 28$) із поверхні α - Al_2O_3 (рис. 2.38 а) мають піки з $T_m = 90$ і 470°C , які відпові-

дають фізичній і хімічній адсорбції на поверхні носія. У випадку $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.38 б) загальна тенденція десорбції CO_2 ($m/z = 44$) і CO ($m/z = 28$) зберігається аналогічною до $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Окрім цього ТД спектри немодифікованих носіїв містять частинки H_2O ($m/z = 18$) (рис. 2.39). Температурні інтервали десорбції води з поверхні носіїв вказують на те, що на їхній поверхні міститься слабо зв'язана вода з $T_m = 70^\circ\text{C}$ і 90°C для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.39 а) і $T_m = 90^\circ\text{C}$ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2.39 б), а також вода міцно зв'язана з поверхнею з $T_m = 440^\circ\text{C}$ для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $T_m = 390^\circ\text{C}$ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

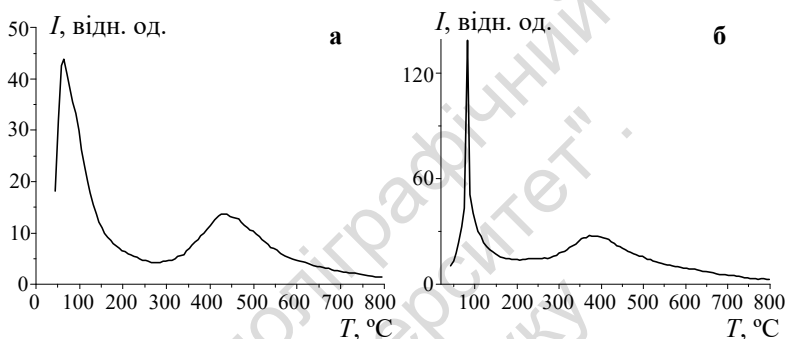


Рис. 2.39. ТД профілі H_2O ($m/z = 18$) десорбованої з поверхні:
а – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і б – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ після каталізу

Температурні максимуми та характер десорбції всіх зареєстрованих часточок із поверхні носіїв свідчать про те, що вони не беруть участі у процесі метанування, оскільки розміщені поза межами температурного інтервалу перебігу реакції на Ni-Fe каталізаторах, нанесених на оксид алюмінію.

Для дослідження стану поверхні Ni-Fe каталізаторів, нанесених на оксиди алюмінію різної морфології, були взяті зразки $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Із поверхні зразків нанесених каталізаторів у широкому інтервалі температур ($50\text{--}600^\circ\text{C}$) спостерігається десорбція таких часточок: CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$) і H_2O ($m/z = 18$) (рис. 2.40.–2.41).

ТД профіль десорбованого CO_2 має два виражені піки: із $T_m = 96^\circ\text{C}$ у інтервалі температур $60\text{--}200^\circ\text{C}$ і $T_m = 240^\circ\text{C}$ у інтервалі температур $180\text{--}320^\circ\text{C}$. Перший пік відповідає десорбції CO_2 , фізично адсорбованого на поверхні каталізатора. Цей про-

цес відбувається за температур нижчих за температури перебігу реакції метанування на поверхні зразка $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Тоді як другий пік ($T_m = 240^\circ\text{C}$) відповідає процесу десорбції з поверхні каталізатора хемосорбованого CO_2 у інтервалі температур перебігу реакції метанування (див. рис. 2.40 а). Інтенсивність піків монооксиду карбону, десорбованого з поверхні каталізатора $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значно нижча аніж для діоксиду. Також процес десорбції CO відбувається за температур нижчих від інтервалу перебігу реакції гідрогенування CO_2 , а це свідчить про те, що монооксид карбону не бере участі у процесі метанування.

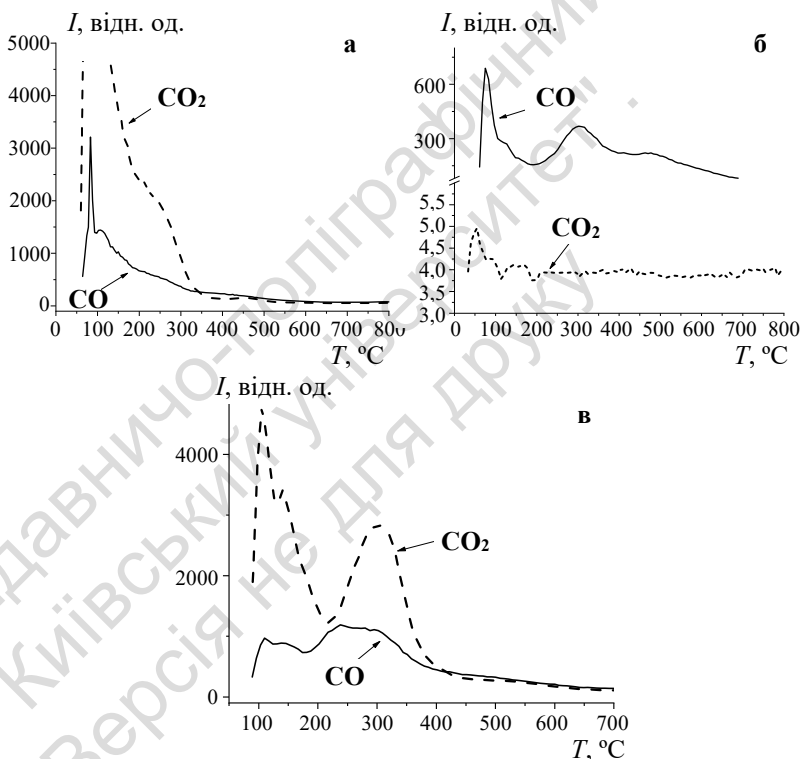


Рис. 2.40. ТД профілі часточок CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$), десорбованих із поверхні зразків:

а – $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, б – $\text{Ni}_{180}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в – $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ після каталізу

Аналіз ТД профілів десорбованих частинок із поверхні ката­лізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показує присутність частинок із $m/z = 44$ і $m/z = 28$, як і у випадку попереднього зразка. Різниця полягає в тому, що співвідношення інтенсивностей цих десорбованих час­тинок прямо протилежне, а саме: десорбція CO ($m/z = 28$) значно інтенсивніша ніж CO_2 ($m/z = 44$). Крім того, у ТД профілі CO_2 зі зразка $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ відсутній пік із максимумом у темпера­турному інтервалі перебігу реакції метанування на цьому ката­лізаторі, натомість спостерігається десорбція CO . Це свідчить про те, що поверхня ката­лізатора $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ вкрита адсор­бованим монооксидом вуглецю, який блокує активні в реакції метанування центри ката­лізатора [101, 102].

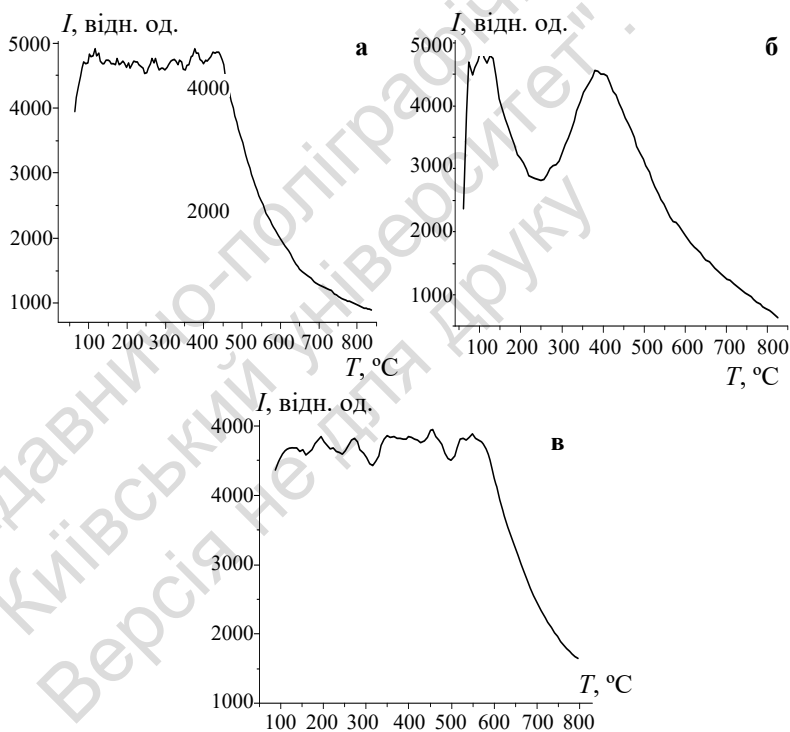


Рис. 2.41. ТД профілі H_2O ($m/z = 18$) десорбованої з поверхні нанесених зразків: а – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; б – $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; в – $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ після ката­лізу

Для всіх каталізаторів інтенсивність ТД профілів води є дуже високою й часом перевищує межі чутливості пристрою, що є досить типовим для каталізаторів, нанесених на оксиди алюмінію.

Виходячи із проведених досліджень можна запропонувати таку схему механізму перебігу реакції метанування CO_2 на Ni–Fe каталізаторах (рис. 2.42).

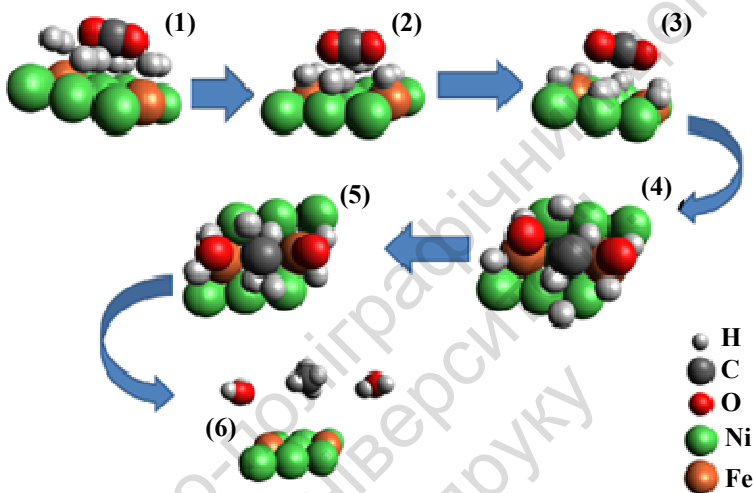


Рис. 2.42. Схема механізму перебігу реакції метанування CO_2 на Ni–Fe каталізаторах

Перший етап – активний центр, який складається з семи атомів Ni і двох атомів Fe. В газовій фазі (над активним центром) – молекули діоксиду вуглецю і водню.

Другий етап – адсорбція молекул водню на атомах Ni і Fe. У молекули діоксиду вуглецю збільшені зв'язки вуглець – кисень.

Третій етап – дисоціація молекули водню на атоми, причому перебігає поверхнева дифузія атомів водню з атомів Fe ближче до атомів Ni. Атоми водню зупиняються в міжвузлях. У молекули діоксиду вуглецю збільшується довжина зв'язків вуглець – кисень.

Четвертий етап – дисоціація молекули діоксиду вуглецю. На атомі Ni адсорбується атом вуглецю, на атомах Fe – атоми кисню.

П'ятий етап – на атомах Fe – адсорбовані молекули води, на атомі Ni – адсорбований метан.

Шостий етап – наведено "чистий" активний центр і в газовій фазі молекули води й метану.

Виходячи з наведених вище досліджень, можна зробити такі висновки:

➤ дослідження активності Ni–Fe каталізаторів, нанесених на α -Al₂O₃ та γ -Al₂O₃ в реакції метанування CO₂ показує, що для зразка 5 мас. % Ni₈₀Fe₂₀/ α -Al₂O₃ температура повної конверсії CO₂ на метан без утворення побічних продуктів становить 250 °C на відміну від масивного каталізатора, для якого $t^{100\%} = 350$ °C;

➤ для одержання високоефективного нанесеного Ni–Fe каталізатора метанування CO₂ доцільно використовувати α -Al₂O₃, оскільки у процесі синтезу структура каталізатора на основі γ -Al₂O₃ руйнується;

➤ для досягнення максимального перетворення CO₂ на метан мінімально достатнім є нанесення 5 мас. % активної фази Ni₈₀Fe₂₀ на носій α -Al₂O₃, а збільшення кількості активної маси на поверхні носія не впливає на його активність у реакції Сабатьє;

➤ за даними ТПДМС досліджень встановлено, що монооксид карбону не бере участі у процесі метанування на Ni₈₀Fe₂₀/ α -Al₂O₃ каталізаторі, оскільки інтенсивність піків CO, десорбованого з поверхні каталізатора Ni₈₀Fe₂₀/ α -Al₂O₃, значно нижча аніж для CO₂ і процес десорбції CO відбувається за температур нижчих від інтервалу перебігу реакції гідрогенування CO₂;

➤ аналіз ТД профілів десорбованих частинок із поверхні каталізатора Ni₈₀Fe₂₀/ γ -Al₂O₃ показує наявність $m/z = 44$ (CO₂) і $m/z = 28$ (CO), як і у випадку попереднього зразка. Різниця полягає в тому, що співвідношення інтенсивностей цих десорбованих частинок прямо протилежне, а саме: десорбція CO ($m/z = 28$) значно інтенсивніша ніж CO₂ ($m/z = 44$). Крім того, у ТД профілі CO₂ зі зразка Ni₈₀Fe₂₀/ γ -Al₂O₃ відсутній пік із максимумом у температурному інтервалі перебігу реакції метанування на цьому каталізаторі, натомість спостерігається десорбція CO. Це свідчить про те, що поверхня каталізатора Ni₈₀Fe₂₀/ γ -Al₂O₃ вкрита адсорбованим монооксидом вуглецю, який блокує активні в реакції метанування центри каталізатора.

Дослідження Ni-Fe металічної системи показали, що в реакції синтезу аміаку хімічна природа для Ni-Fe системи не проявлялася через те, що не утворились необхідні активні центри і, як наслідок, гетерогенна ділянка (тобто структурний фактор) не дає очікуваного ефекту підвищення активності каталізаторів. У реакції метанування CO₂ металічна Ni-Fe система проявляє себе по-іншому. У межах 20 мас.% Fe у складі каталізатора утворюється активний центр, необхідний для перебігу реакції метанування (прояв хімічної природи) і наявність гетерогенності на цій ділянці концентрацій (прояв структури) підвищує каталітичну активність.

ГЛАВА 3

Окиснення CO

У перших двох главах було розглянуто вплив хімічної природи і структури на каталітичну активність двох металічних Co–Fe та Ni–Fe систем у реакціях синтезу аміаку та метанування CO₂. Для Co–Fe каталізаторів хімічна природа проявилась у тому, що з атомів двох металів утворились необхідні активні центри (для синтезу аміаку – в межах 14 мас.% Co, для метанування CO₂ – у межах 93 мас.% Co), наявність гетерогенних ділянок у цих концентраційних інтервалах значно підвищує каталітичну активність – це прояв структурного фактору. У реакції синтезу аміаку не проявилась хімічна природа для Ni–Fe системи через те, що не утворились необхідні активні центри і як наслідок гетерогенна ділянка не дає ефекту підвищення активності каталізаторів. Інша картина спостерігається для Ni–Fe системи в реакції метанування. У межах 20 мас.% Fe утворюється необхідний активний центр для перебігу реакції метанування (прояв хімічної природи) і наявність гетерогенності в цьому діапазоні концентрацій (прояв структури) підвищує каталітичну активність.

Монооксид вуглецю знешкоджується шляхом окиснення його киснем до діоксиду вуглецю. Каталітичне окиснення CO є ефективним способом усунення шкідливих викидів в атмосферу. Крім того каталітичне окиснення CO є одним із важливих процесів екологічного каталізу, а також може широко використовуватись у промисловості для очищення газів від домішок CO [7, 8].

Нині всі відомі блочні каталізатори для процесів газоочистки містять метали платинової групи або їхні суміші з оксидами перехідних *3d*-металів змінної валентності. Однак у цих каталізаторів є ряд недоліків: висока вартість, недостатня механічна міцність за високих навантажень через наявність вторинного носія. Заміна платинових каталізаторів оксидними, чи нанесеними дозволить значною мірою полегшити розв'язання проблеми детоксикації газових викидів.

Окиснення CO є одним із достатньо вивчених процесів у гетерогенному каталізі і зручним для моделювання реакцій глибокого окиснення в газовій фазі з участю молекулярного кисню [7].

Окиснення CO є практично необоротною реакцією в широкому температурному інтервалі. Основний внесок у вільну енергію Гіббса реакції окиснення CO дає велике від'ємне значення ентальпії ($\Delta H^{\circ}_{298} = -282,8$ кДж/ моль). Хоча реакція окиснення CO супроводжується зменшенням ентропії $\Delta S^{\circ} < 0$, і $(-\Delta G^{\circ}) > 0$, велике від'ємне значення ΔH° робить $\Delta G^{\circ} \ll 0$.

Монооксид вуглецю є однією з найбільш міцних двоатомних молекул і слабким донором електронів [102]. Утворення молекулярних орбіталей (МО) монооксиду вуглецю відбувається з атомних орбіталей вуглецю і кисню, які мають різні енергії. Усі орбіталі кисню енергетично нижчі, ніж відповідні атомні орбіталі вуглецю, тому що заряд ядра атома кисню на дві одиниці вищий [10]. Електронну будову молекули CO можна уявити в такому вигляді:

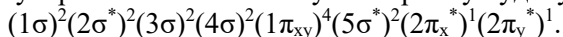
$$(1\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi_{xy})^4(5\sigma^*)^2(2\pi_{xy}^*)^0$$

4 σ -орбіталь (зайнята двома електронами) локалізована, в основному, на атомі кисню; 5 σ^* – орбіталь (зайнята двома електронами) і вакантні 2 π_{xy}^* – орбіталі локалізовані, в основному, на атомі вуглецю.

Дві гібридні орбіталі кисню не відповідають за енергіями гібридним орбіталям вуглецю, $\sigma_{\text{нзв}}$ – орбіталі кисню меншої енергії і на гібридній орбіталі вуглецю більшої енергії. Окрема пара електронів кисню дуже стабільна, у той час як окрема пара електронів вуглецю має в значній мірі р-електронний характер і цим обумовлюються донорні властивості монооксиду вуглецю. Зв'язування вуглецю з киснем відбувається здебільшого за рахунок σ -зв'язку, що локалізований, в основному, на кисні. Сукупність π -орбіталей (π_x і π_y) також локалізована, в основному, на кисні. Антязв'язувальна π^* -орбіталь розташована ближче до р-орбіталей вуглецю, ніж до р-орбіталей кисню. Тепер загальноприйнятим є розгляд природи зв'язку CO з перехідними металами в межах моделі σ - π -зв'язування, що аналогічна зв'язку в карбонілах металів [11, 13, 14, 103].

Молекулярний кисень в основному стані проявляє парамагнітні властивості, що пояснюється наявністю двох неспарених електронів на π^* -антизв'язувальних орбіталях [16].

Молекулярний кисень має таку електронну будову:



Як відомо, за кімнатної температури молекулярний кисень із більшістю молекул взаємодіє повільно, оскільки відновлення молекули кисню проходить через ряд послідовних одноелектронних переносів і перший із них має від'ємний потенціал ($-0,32$ В). Крім того, наявність двох неспарених електронів на вироджених $2\pi^*$ -орбіталях ускладнює реакції кисню за спіном [17].

Отже, не зважаючи на значне зменшення вільної енергії під час окиснення СО, для проходження реакції необхідно ослабити зв'язки в молекулах O_2 і СО, що досягається активацією реагентів за їхньої адсорбції на поверхні каталізатора. У літературі цьому питанню присвячено багато оглядів [17–19, 21].

Відомо, що частота валентних коливань зв'язку вуглець-кисень у молекулі СО в газовій фазі дорівнює 2143 см^{-1} .

Адсорбція СО на чистій поверхні перехідного металу відбувається з нульовою енергією активації з великою швидкістю. Взаємодія СО з адсорбційним центром включає донорно-акцепторний зв'язок з електронним переходом від 5σ -орбіталі СО до d_{xy} -орбіталі металу і зворотним перенесенням електрона з d -орбіталі металу на антизв'язувальну $2\pi^*$ -орбіталь молекули СО.

Такий перерозподіл електронної густини призводить до зменшення міцності зв'язку між атомами кисню та вуглецю в молекулі СО і, відповідно, до зменшення частоти валентного коливання (ν_{CO}) у бік низьких частот порівняно з газоподібною молекулою СО до $2100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. У деяких випадках взаємодія металу і СО є настільки сильною, що відбувається дисоціація молекули СО на атоми [104].

Молекула СО активується при хемосорбції на атомах металів із незаповненою d -оболонкою. Під час окиснення СО активація молекули повинна призводити до розриву одного з π -зв'язків.

Хемосорбція СО без дисоціації на атоми відбувається на металах кінця вставної декади перехідного періода. Метали VIII С підгрупи (Ni, Pd, Pt) добре хемосорбують як кисень, так і мо-

нооксид вуглецю. Однак СО на них адсорбується дуже міцно, що призводить до блокування частини поверхні металу монооксидом вуглецю.

Міцній хемосорбції сприяє локалізація СО на багататомних центрах. У цьому випадку відбувається інтенсивне перенесення електронної густини за дативним механізмом з атомів металу на антив'язувальні орбіталі молекули СО, що дуже дестабілізує зв'язок $C\equiv O$ і може призвести до розщеплення хемосорбованої молекули СО на атоми. У процесі хемосорбції СО на багатоатомних активних центрах реалізується багатоточкова форма, на окремому атомі можлива лише лінійна (торцева) форма хемосорбції СО. Місткова форма міцно зв'язує молекулу СО з поверхнею металу та є не вигідною для каталітичного окиснення СО.

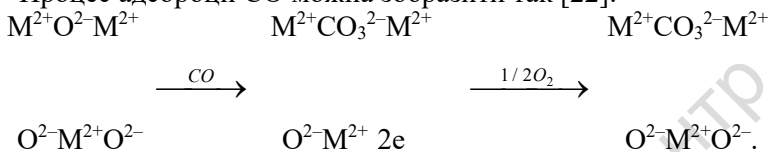
Для пояснення підвищення частоти валентних коливань СО за взаємодії СО з оксидами прийнята концепція σ -комплексу. Зв'язок у такому комплексі здійснюється за допомогою неподіленої пари електронів атома вуглецю, які не беруть участі в утворенні зв'язку всередині ліганда, і тому під час їхнього перенесення на іон металу зростає міцність зв'язку метал-ліганд ($M-CO$) і відносно слабко змінюється енергія зв'язку між атомами ліганда. Водночас на С-атомі зростає позитивний заряд, зростають його акцепторні властивості, що сприяє більш легкій взаємодії з донорами, наприклад, з O^{2-} оксиду [19, 20, 105].

Досліди з вивчення адсорбції СО на оксидах цинку, хрому й марганцю показали, що цей газ може адсорбуватися двома різними способами: оборотно та необоротно [105–109]. У процесі оборотної адсорбції монооксид вуглецю можна виділити в незмінному вигляді під час нагрівання зразка. Значення теплоти адсорбції (42–84 кДж/ моль) підтверджує скоріше хемосорбцію, а не фізичну адсорбцію [110].

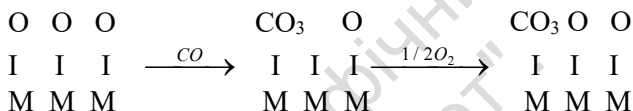
У випадку необоротної хемосорбції монооксиду вуглецю на Cr_2O_3 , Mn_2O_3 під час нагрівання десорбується CO_2 . Було помічено, що після адсорбції СО може адсорбуватися деяка кількість кисню, не зважаючи на те, що значна кількість його була адсорбована на каталізаторі перед асорбцією СО. Було запропоновано, що СО взаємодіє з киснем кристалічної ґратки оксиду, утворюючи водночас поверхневий карбонат іон. Ненасиченість щодо

кисню після адсорбції CO на Cr₂O₃ і Mn₂O₃ слід вважати результатом появи аніонної вакансії під час адсорбції CO.

Процес адсорбції CO можна зобразити так [22]:



Калориметричні дослідження [110] дозволили отримати дані, які підтверджують, що склад поверхневого комплексу відповідає карбонат-іону. Механізм утворення комплексу можна зобразити такою схемою:



Хоч основні результати підтверджують утворення поверхневого карбонатного комплексу, залишається незрозумілою роль іонів кисню кристалічної ґратки оксидів. Домінуючу роль у цих процесах може виконувати рухомий адсорбований кисень.

Молекула CO може синхронно взаємодіяти з різними активними центрами, які складаються з одного, двох, трьох атомів (рис. 3.1).

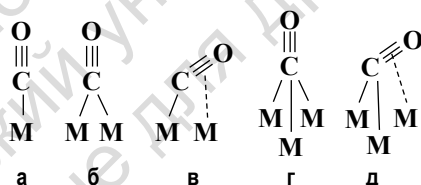


Рис. 3.1. Форми координації молекули CO. Взаємодія CO з одним (а), двома (б, в) і трьома (г, д) атомами металу

Збільшення кількості атомів активного центру, із якими взаємодіє молекула CO, приводить до зміцнення зв'язку CO–M, що є небажаним для каталізу.

Взаємодія компонентів газової фази з поверхнею каталізатора та перетворення її внаслідок адсорбції залежать від розміру частинок каталізатора. Більше всього змінюються властивості наночастинок (кластерів), що мають розміри 1–4 нм. Наприклад,

форма адсорбції CO на мікрочастинках метала залежить від їхніх розмірів [111]. На частинках Pd розміром 2–30 нм CO адсорбується в лінійній формі, а на великих спостерігається багаточотокова адсорбція CO.

Кисень може адсорбуватися як у молекулярній, так і в атомарній формі, утворюючи заряджені або нейтральні частинки [3].

Під час зростання температури більш вигідною є абсорбція кисню в атомарній формі.

Згідно з [109] активація O₂ повинна бути більш сприятливою на парних атомах. Через високу електронегативність O-атомів дисоціація молекулярного кисню на одному атомі металу термодинамічно ускладнена, тому що призводить до збільшення заряду металу на чотири одиниці, а на двоатомному – на дві.

Встановлено існування різних форм кисню під час адсорбції, і їхній реакційній здатності приділяється багато уваги [109, 111–116].

Більша частина нейтральних і заряджених форм (O₂, O₂⁻, O⁻) парамагнітна й добре спостерігаються ЕПР. Так, методом ЕПР доведено існування O₂⁻, O⁻ на частково відновлених оксидах цинку, ванадію, хрому [17]. Ці форми кисню спостерігаються у спектрах ЕПР за низьких температур (20–150 °C). За більш високих температур спостерігається десорбція.

Сигнал від O⁻ в чистому вигляді отримують у процесі розкладання N₂O на поверхні оксидів [113]. Відмічається, що O⁻ є достатньо довгоживучими іонами. Час існування O⁻ в атмосфері CO, тобто час, за який кількість O⁻ зменшується в "e" разів, за 150 °C і 1,33 · 10⁴ Па дорівнює 10⁻²–10⁻³ с. За цієї ж температури за відсутності CO час існування O⁻ складає години [117].

Встановлено [113, 118, 119], що частинки O⁻ мають високу реакційну здатність і реагують із CO, H₂ і вуглеводнями за температур, близьких до 77 К. Накопичено значний матеріал із дослідження реакцій глибокого окиснення. Встановлено, що активність оксидних каталізаторів у цих реакціях залежить від міцності зв'язку поверхневого кисню (*q*) [120, 121]. Ця залежність побудована на тому, що величина *q* із деяким коефіцієнтом α входить як складова частина в енергію активації (*E_a*) реакції, лімітуюча стадія якої перебігає з відривом кисню від поверхні каталізатора.

$$E = A + \alpha q.$$

Тому найбільша активність окиснення СО досягається за наявності на поверхні слабо зв'язаного кисню.

Міцність зв'язку кисню з поверхнею оксидів залежить від багатьох факторів: від заряду катіона, електронегативності, окисно-відновного потенціала, поляризованості.

У реакції окиснення СО активно працюють оксиди кобальту, заліза й міді. Діаграми станів двокомпонентних оксидних Со, Fe, Си систем дуже складні, тому що кожному металу відповідає два, три оксиди та в системі (Со–Fe–О) існують багатокомпонентні шпинелі. Використання діаграм стану для визначення гетерогенних ділянок не є можливим і це ускладнює процес пошуку активних складів. Для цих оксидних систем необхідно підібрати таку методику синтезу, яка б дала утворення відповідних активних центрів із можливим утворенням неоднорідних систем.

Далі для спрощення розуміння розглядатимуться залежності для металів (водночас варто пам'ятати, що йдеться про їхні кисеньовмісні сполуки), а вид відповідних сполук, у яких містяться ці метали, вказуватиметься окремо.

3.1. Со–Fe оксидна система

Систематичне вивчення кобальт-залізної оксидної системи пов'язано з відомою високою активністю оксидів кобальту в реакції окиснення СО. Оксид заліза (III) відіграє структуруючу роль у цій системі. Каталізатори готувались розчиненням відповідних металів у концентрованій азотній кислоті з подальшим випаровуванням і висушуванням за 200 °С протягом 36 год [122].

На залежностях ступеня перетворення СО в СО₂ від температури для всіх зразків оксидної Со–Fe системи спостерігається гістерезис. На ТД спектрах для всіх зразків цієї серії спостерігались також піки β₁-форми води зі слабо зв'язаних із поверхнею фрагментів і реєструвались частинки Н₃О⁺ і НО₂[•] (НО₂[•] – позитивно заряджений радикал), що дає можливість реакції окиснення СО перебігати за гетерогенно-гомогенним механізмом [123].

Дані про всі вивчені зразки наведені на рис. 3.2, де показано залежність температури 100 %-го перетворення CO в CO₂ (t_m^{100}) від складу каталізаторів. Додавання кобальту різко підвищує каталітичну активність кобальт-залізних оксидних каталізаторів. Найактивнішим зразком є зразок складу: Co – 15 мас. %, Fe – 85 мас. %.

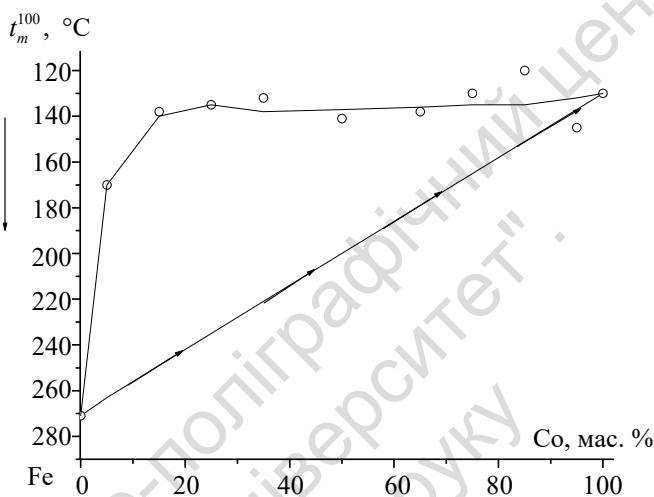


Рис. 3.2. Залежність температури 100 %-го перетворення CO в CO₂ від складу оксидних Co-Fe каталізаторів

Різке підвищення активності відносно до адитивних значень в інтервалі концентрацій Co 15–30 мас.% пов'язано із зоною високої дисперсності зразків. Значення питомої поверхні складає 80–110 м²/г (рис. 3.3).

Рентгенофазовий аналіз показав, що зразки, до складу яких входить залізо або кобальт, представляють собою оксиди відповідних елементів: Fe₂O₃ ($a = 0,50356$, $b = 0,50356$, $c = 1,37486$ нм) і Co₃O₄ (кубічна гранецентрована ґратка з параметром ґратки $a = 0,80895$ нм) (вставити опис і пояснення параметрів ґратки). Зразки з надлишком заліза мають структуру Fe₂O₃, а зразки з надлишком кобальту – Co₃O₄. Збільшені параметри ґраток свідчать про часткове заміщення атомів металу, який міститься в надлишку, на атоми металу, що знаходиться у зразках у невеликих кількостях.

Після проведення каталітичного експерименту зразки вакуувалися та проводилась адсорбція СО за 100 °С протягом 1 год. Після повільного охолодження проводилося ТД дослідження стану поверхні каталізаторів. Отримані термодесорбційні дані показали, що у ТД спектрах відсутній газ-адсорбат СО, а реєструється лише СО₂.

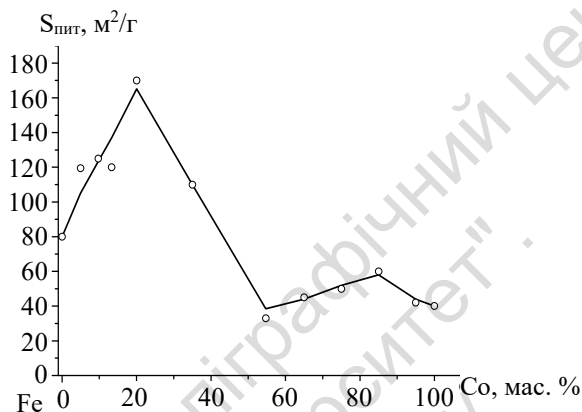
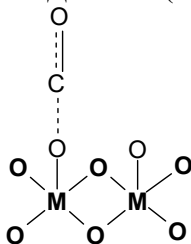


Рис. 3.3. Залежність питомої поверхні від складу Со-Fe оксидних каталізаторів

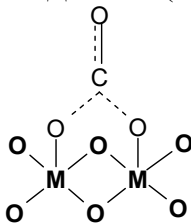
Оскільки після адсорбції монооксид вуглецю в ТД спектрах не спостерігається, то логічно припустити, що СО адсорбується на поверхневих атомах кисню оксидів з утворенням досить стійких інтермедіатів. За енергією активації десорбції з поверхні Со-Fe оксидних каталізаторів десорбуються чотири форми СО₂:

α_1 -форма, E_a до 100 кДж/моль (T_m до 90 °С), – фізично адсорбований СО₂;

α_2 -форма, $E_a = 100\text{--}120$ кДж/моль ($T_m = 90\text{--}151$ °С),



α_3 -форма, $E_d = 121\text{--}220$ кДж/моль ($T_m = 152\text{--}140$ °С),



α_4 -форма, $E_d > 230$ кДж/моль ($T_m > 142$ °С).

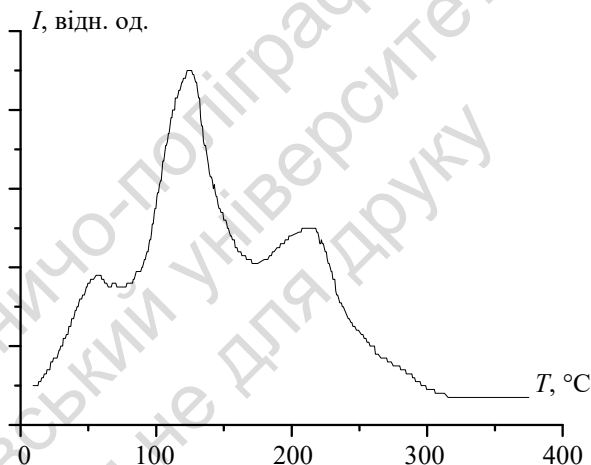
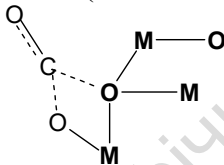


Рис. 3.4. ТД профіль CO_2 з поверхні зразка складу 85 мас. % Со – 15 мас. % Fe

На рис. 3.4 представлений типовий ТД профіль CO_2 для оксидної кобальт-залізної системи. Асиметричність піків свідчить, що CO_2 десорбується з поверхні в молекулярному вигляді та CO_2 в газовій фазі утворюється з поверхневого інтермедіату, а не внаслідок рекомбінації часточок під час десорбції, наприклад, хемосорбованого атома кисню та хемосорбованого СО.

У табл. 3.1 наведено дані про енергію активації десорбції (E_d) CO_2 для всіх оксидних Co–Fe зразків.

α_2 -Форма спостерігається майже на всіх зразках. α_4 -Форма присутня на ТД спектрах лише разом з α_2 і α_3 -формами та у зразках збагачених кобальтом. Наявність α_2 -форми з $E_d = 111\text{--}116$ кДж/моль із більшою інтенсивністю, ніж інші форми CO_2 , характерно для найбільш активних зразків, тобто ця форма слабо зв'язаного хемосорбованого CO найбільш сприятлива для каталізу.

Таблиця 3.1

Значення енергії активації десорбції CO_2 з поверхні оксидних Co–Fe каталізаторів

Склад зразків, мас. %		t_m^{100} °C	E_d , кДж/моль			
Co	Fe		α_1	α_2	α_3	α_4
0	100	272	100	–	151,165	–
5	95	167	87	128	150	–
14	86	135	88	114	–	–
25	75	132	88	116,128	–	–
35	65	126	87	111,123	–	–
50	50	142	97	120,128	–	–
65	35	136	93	116,124	–	–
75	25	126	90	111,128	–	–
85	15	120	90	111,140	–	–
95	5	146	90	129	–	298
100	0	130	105	124,148	–	265;305

За даними мессбауерівської спектроскопії [124, 125] зразок, що не містить кобальту (рис. 3.5, табл. 3.2), є оксидом тривалентного заліза зі структурою корунду, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Комп'ютерний аналіз показав, що мінімальному значенню середньоквадратичного відхилення відповідає модель із двома системами ліній магнітної надтонкої структури (НТС), Fe^{3+} (магн.)-1 і Fe^{3+} (магн.)-2, характерних для структури гематиту. Компонента з більш вузькими лініями, Fe^{3+} (магн.)-1, домінує у спектрі. Більш детальний аналіз ширини та форми ліній магнітної НТС показав, що спектр зразка швидше за все характеризує бімодальний розподіл частинок гематиту за розміром. Справді, оксиди, які синтезуються співсадженням і прожа-

рюванням відповідних гідроксидів і нітратів, містять, зазвичай, кластери різних розмірів, зокрема дуже малого розміру.

Бімодальний розподіл кластерів гематиту за розміром характерний практично для всіх зразків за винятком зразка з концентрацією заліза 5 мас.% (табл. 3.2). Розглянемо це більш детально на прикладі зразків Fe/Co=50/50 і Fe/Co=15/85 (зразки 5 та 8). На рис. 3.5, в наведені мессбауерівські спектри зразка 5 за температур -27 і -183 °С. Спектри цих зразків (таблиця: зразки 5* і 8*) за кімнатної температури складаються з набору ліній надтонких структур від магнітних кластерів Fe₂O₃ (стані Fe³⁺(магн.)-1 і Fe³⁺(магн.)-2), які розрізняються за величиною ефективного внутрішнього поля на ядрі заліза (H_{in}) і шириною ліній "парамагнітної" компоненти. За температури -183 °С у спектрах присутня лише одна система ліній НТС із $H_{in} \sim 52,5$ Т і $\Gamma \sim 0,36$ мм/с (зразок 5*) і $H_{in} \sim 52,7$ Т і $\Gamma \sim 0,45$ мм/с (зразок 8*) від компоненти Fe³⁺(магн.).

Як бачимо з табл. 3.2, для кластерів гематиту не спостерігається переходу Моріна [126], а значення внутрішнього поля на ядрі Fe не досягає величини $H_{in} \sim 54,0$ Т, характерної для масивного матеріалу. Наявність структурних недосконалостей повинно робити більш широкими лінії спектрів, цього не спостерігається в експерименті, тому отриманий результат найбільш реалістично віднести до розмірного ефекту.

Справді, для частинок гематиту із середнім діаметром $d \sim 50$ нм у інтервалі температур $-193 - (-183)$ °С спостерігається перехід Моріна. Однак уже за $d \sim 30$ нм цей перехід відсутній, хоча інші параметри спектрів є характерними для масивного матеріалу.

Для ще більш дрібних кластерів гематиту ($d \sim 15$ нм) перехід Моріна також не спостерігається й до того ж значно зменшується величина H_{in} . Ураховуючи ці дані, середній розмір кластерів гематиту у зразка 5 повинен розташовуватися в межах $15 < d < 30$ нм, причому для бімодального розподілу кластерів за розміром повинна бути характерна асиметрія ліній НТС, особливо помітна на внутрішніх схилах. Це і спостерігається в експерименті. Таку асиметрію частково можна віднести за рахунок утворення невеликої кількості кубічної залізо-кобальтової шпінелі Co_xFe_{3-x}O₄ ($x \sim 2$). Отже, в Co-Fe зразках, незалежно від співвідношення Co:Fe, формується єдина залізо-кобальтова

структура кластерів гематиту із середнім розміром $15 < d < 30$ нм, яка характеризується бімодальним розподілом кластерів за розміром: для частинок більшого розміру, що описуються станом $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-1$, характерне більш вузьке розподілення за значеннями надтонкого поля $H_{in} \sim 50$ Т, а для частинок меншого розміру, які описуються станом $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-2$, більш широким розподіленням кластерів за розміром зі значеннями надтонких полів поблизу $H_{in} \sim 48$ Т.

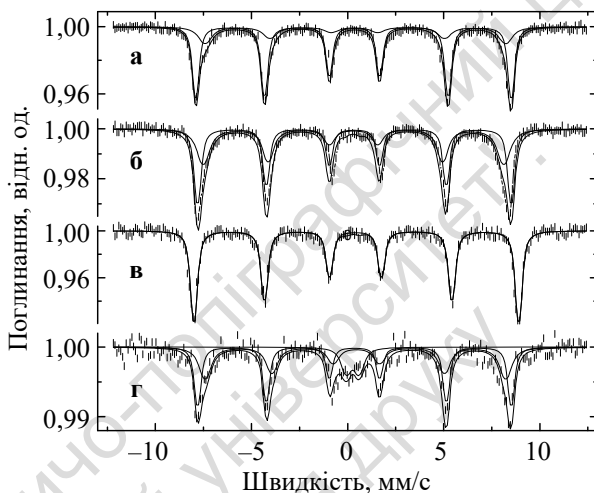


Рис. 3.5. Мессбауерівські спектри за $T = 27$ °С оксидів Co–Fe:

а – 100 мас.% Fe; б – 50мас.% Co –50мас.% Fe;
в – 50мас.% Co –50мас.% Fe ($t = -183$ °С); г – 85мас.% Co –15мас. Fe %

Під час зниження температури вимірювання мессбауерівських спектрів до (-183 °С) обидва набори кластерів показують єдине внутрішнє поле на ядрі заліза, тобто спостерігається ефект насичення. Як бачимо з даних отриманих за (-183 °С), для зразків 5^* і 8^* (табл. 3.2) дублет від $\text{Fe}^{3+}(\text{парамагн.})$ компоненти не зникає. Крім того, кількість цієї компоненти та відповідні їй значення квадрупольного розщеплення (КР), ширини лінії (Γ) і величини ефективного внутрішнього поля на ядрі заліза (H_{in}) майже не змінюється. Усе це дозволяє з достатньо великою ймовірністю вважати, що дублет у системі Co–Fe характеризує

шпінель $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, тобто кобальтит Co_3O_4 , який допований на $\sim 5\text{--}7\%$ іонами Fe^{3+} . Це означає, що іони заліза заміщують іони кобальту у гратці шпінелі Co_3O_4 . Відносна інтенсивність цього сигналу підвищується по мірі зменшення вмісту Fe у зразках, досягаючи максимальної величини 30% за концентрації заліза $5\text{ мас.}\%$. Для самого активного каталізатора ($85\text{ мас.}\%$ Co – $15\text{ мас.}\%$ Fe) із температурою 100% перетворення CO у CO_2 120°C спостерігається максимальна кількість "парамагнітної фази" (13%) на фоні двох магнітних компонент: $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-1$ і $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-2$. Необхідно відзначити, що поява "парамагнітної фази" призводить до збільшення каталітичної активності зразків (табл. 3.2).

Можна припустити, що утворення в оксидній Co–Fe системі кобальтиту, що допований залізом, на фоні двох магнітних компонент: $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-1$ і $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-2$, сприяє більш низькотемпературному окисненню CO у CO_2 .

Отже, методом мессбауерівської спектроскопії показано, що утворення в оксидній Co–Fe системі кобальтиту, який допований залізом, на фоні двох магнітних компонент: $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-1$ і $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-2$ сприяє низькотемпературному окисненню CO в CO_2 .

Після каталітичного експерименту зразки були досліджені методом рентгено-фотоелектронної спектроскопії (РФС). Отримані дані наведені в табл. 3.3–3.4.

Із наведених у табл. 3.3 даних бачимо, що хімічний склад Co–Fe оксидних зразків в об'ємі та в поверхневому шарі однаковий. Залізо міститься у стані Fe_2O_3 , про що свідчать значення енергії зв'язку 3р електронів $55,7\text{eV}$ [127]. Кобальт у поверхневому шарі міститься у стані Co^{2+} з енергією зв'язку $2p_{3/2}$ електронів ($781,0\text{ eV}$), що відповідає значенню для сполуки $\text{Co}(\text{OH})_2$ [127].

У поверхневому шарі Co–Fe оксидних зразків знайдено кисень (табл. 3.4, рис. 3.6, 3.7). Загальна кількість поверхневого кисню відносно до металів значна (59 і $70\text{ мол.}\%$). За значеннями енергії зв'язку $1s_{1/2}$ електронів можна виділити три форми поверхневого кисню: кисень кристалічної ґратки ($529,6\text{--}531,0\text{ eV}$), адсорбований кисень ($531,0\text{--}532,0\text{ eV}$), кисень гідроксильної групи ($532,0\text{--}533,5\text{ eV}$). Кисень кристалічної ґратки та адсорбований знайдено в обох зразках. Кисень гідроксильної групи знайдений лише в поверхневому шарі зразка, який показав найвищу каталітичну активність серед Co–Fe оксидних зразків.

Таблиця 3.2

Каталітична активність (t^{100}) і мессбауерівські дані для оксидів Co-Fe системи (I3-ізомерній зсув відносно α -Fe; K3-квадрупольний зсув у спектрах із магнітним розщепленням або квадрупольне розщеплення у спектрах з "парамагнітними" компонентами; Γ – ширина лінії; H_{in} – поле на ядрі заліза (Тесла))

Co/Fe мас. %	t^{100} , °C	Компонента	I3	K3	Γ	H_{in} , $\pm 0.5T$	Відн. вміст, $\pm 5\%$
			± 0.03 мм/с				
0/100	272	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,35	0,19	0,34	50,8	71
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,38	0,21	0,76	48,3	29
5/95	167	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,19	0,34	50,7	54
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,35	0,19	0,72	48,5	46
14/86	135	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,21	0,34	50,1	40
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,37	0,17	0,72	48,0	53
		Fe ³⁺ (парам.)	0,36	0,66	0,52	–	7
35/65	126	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,19	0,33	50,6	53
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,40	0,17	0,73	48,5	47
50/50	142	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,19	0,35	50,4	51
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,31	0,23	0,64	48,4	48
		Fe ³⁺ (парам.)	0,26	0,77	0,44	–	1
*)50/50	142	Fe ³⁺ (магн.)	0,43	0,23	0,36	52,5	99
		Fe ³⁺ (парам.)	0,26	0,77	0,44	–	1
65/35	136	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,21	0,35	49,8	50
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,39	0,19	0,73	47,7	46
		Fe ³⁺ (парам.)	0,27	0,75	0,45	–	1
65/25	126	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,39	0,27	0,41	50,2	64
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,37	0,21	0,77	47,1	36
85/15	120	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,37	0,17	0,34	50,4	44
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,44	0,19	0,65	48,4	43
		Fe ³⁺ (парам.)	0,25	0,66	0,55	–	13
95/5	146	Fe ³⁺ (магн.)	0,40	0,21	0,48	49,3	70
		Fe ³⁺ (парам.)	0,29	0,72	0,54	–	30

*) $t = -183$ °C.

Таблиця 3.3

Дані РФС для зразків Co-Fe оксидної системи

Склад зразків, мас.%		Енергія зв'язку основних електронів, eV		Склад за даними РФС, мас.%	
Co	Fe	Co ²⁺ 2p _{3/2}	Fe ³⁺ 3p	Co	Fe
5	95	781,2	55,5	5	95
85	15	781,0	55,5	86	14

Таблиця 3.4

Дані РФС для кисню для зразків Co-Fe оксидних систем

Склад зразків мас.%		Енергія зв'язку $1s_{1/2}$ електронів кисню, eV			Загальна кількість кисню, мол.%,	Співвідношення форм кисню, мол%		
Co	Fe	O _{кр}	O _{адс}	O _п		O _{кр}	O _{адс}	O _п
5	95	529,8	532,0	—	71	80	20	—
85	15	530,0	531,9	533,4	59	62	30	8

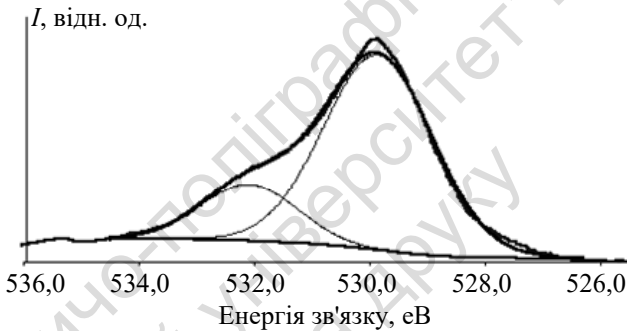
де O_{кр} – кисень у кристалічній ґратці;O_{адс} – кисень, адсорбований на поверхні;O_п – кисень у поверхневій OH-групі.

Рис.3.6. РФ-спектр кисню з поверхні 95%Fe-5%Co

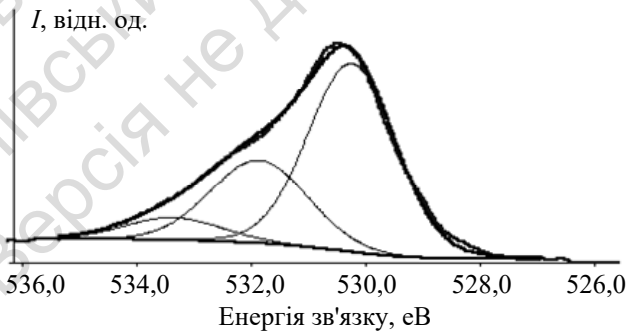


Рис. 3.7. РФ-спектр кисню з поверхні 15%Fe-85%Co

Отже, усі оксидні Co–Fe каталізатори працюють за відносно низьких температур. Це обумовлено, по-перше, наявністю в цій системі шпінелі складу $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, існування якої підтверджується рентгенівськими та мессбауерівськими дослідженнями. По-друге, із поверхні цих каталізаторів десорбується CO_2 в α_2 -формі з енергією в межах 111–116 кДж/моль, що сприятливо для низькотемпературного каталізу. По-третє, встановлено, що в поверхневому шарі активного каталізатора кисень міститься у складі гідроксильної групи, що теж позитивно впливає на підвищення каталітичної активності.

Для всіх Co–Fe оксидних зразків на температурній залежності спостерігається гістерезис, який обумовлений наявністю на ТД спектрах β_1 -форми води та частинок H_3O^+ і HO_2^* .

3.2. Cu–Fe оксидна система

Оксид міді (II) один із найактивніших каталізаторів реакції окиснення CO серед оксидів. Відносно до оксидів міді оксид заліза (III) відіграє структуруючу роль. Cu–Fe зразки готувалися розчиненням суміші чистого заліза та міді (ос. ч.) в азотній кислоті (х. ч) із подальшим випаровуванням і висушуванням протягом 36 год за 200 °C [128–130]. Зразки також додатково формувалися в реакційній суміші. За каталітичну активність була температура 100 % перетворення CO в CO_2 (t^{100}).

Для чистих оксидів заліза, міді та для зразків із високим вмістом заліза спостерігається гістерезис на залежностях ступеня перетворення CO в CO_2 від температури експерименту.

Для зразків із малим вмістом заліза (від 5 до 35 мас. % Fe) на залежностях ступеня перетворення CO в CO_2 від температури експерименту гістерезис відсутній.

Наявність чи відсутність гістерезисів для Cu–Fe зразків (аналогічна тим, як було показано вище для систем Co–Fe) виявилася тісно пов'язаною з характером адсорбції кисень-водневих частинок. За ТД даними десорбційні піки води мають симетричний характер, тобто десорбція є рекомбінаційною. Можна чітко розрізнити дві β -форми: β_1 – вода, що утворюється у процесі рекомбінації слабо

зв'язаних із поверхнею фрагментів ($E_d < 145$ кДж/моль) і β_2 – з міцно зв'язаних ($E_d > 150$ кДж/моль). Відповідні дані наведено в табл. 9.6. Також для всіх зразків, де спостерігався гістерезис, знайдені асиметричні піки H_3O^+ (m/z 19) і HO_2^+ (m/z 33). Для зразків із вмістом заліза від 5 до 35 мас. % Fe, у яких гістерезис відсутній, цих мас не зафіксовано.

Характерний ТД спектр води зразків, для яких гістерезиси не зафіксовані, представлений на рис. 3.8.

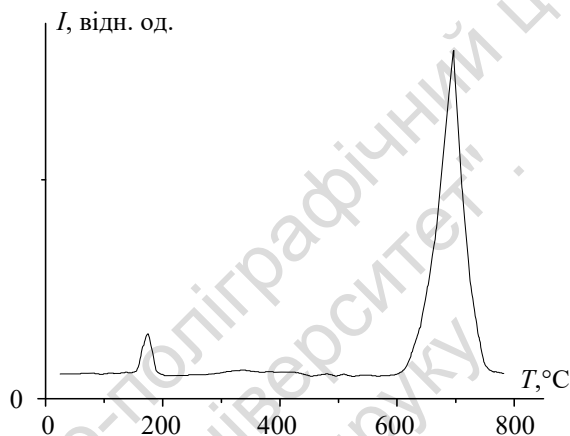


Рис. 3.8. ТД профіль води для зразка 85 мас. % Cu – 15 мас. % Fe

Дані ТД наведено в табл. 3.5. Для цієї системи підтверджується встановлена вище закономірність про зв'язок між наявністю гістерезисів і β_1 -піків води з малою E_d , і, відповідно, перебігом окиснення CO за гетерогенно-гомогенним механізмом.

Під час вивчення каталітичної активності оксидної Cu–Fe системи було встановлено різке відхилення від адитивності (рис. 3.9).

Із цієї залежності бачимо, що всі залізо-мідні оксидні зразки мають більшу каталітичну активність, ніж чисті оксиди. Це явище синергізму насамперед може обумовлюватися різною природою провідності контактуючих оксидів, а саме, оксид міді є напівпровідником *p*-типу, а оксид заліза є напівпровідником *n*-типу. Логічно припустити, що в місцях контакту напівпровідників різного типу виникають сприятливі умови для швидкого перебігу реакції окиснення CO.

Таблиця 3.5

Температура 100 %-го перетворення CO в CO₂, енергії активації десорбції (E_d) для двох форм води й наявність гістерезисів для зразків оксидної Cu-Fe системи

Склад зразків, мас. %		t ¹⁰⁰ , (°C)	E _d , кДж/моль		Гістерезис
Cu	Fe		<145	>145	
0	100	272	100 ,124	150	+
15	85	163	86, 108 ,131	–	+
25	75	165	88 ,120,137	–	+
65	35	165	94,125	241 ,267	–
85	15	134	131	276	–
95	5	150	122	273	–
100	0	192	100, 114 ,128,143	–	+

Примітка: жирним шрифтом указані більш інтенсивні піки для десорбованої води.

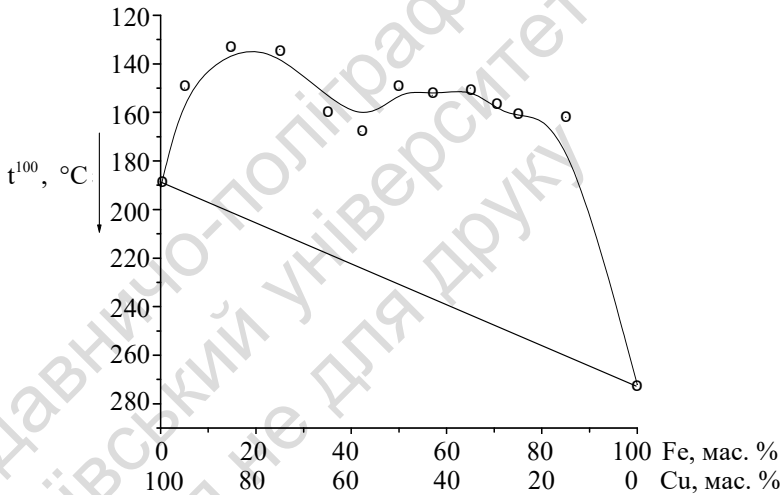


Рис. 3.9. Залежність температури 100 % перетворення CO в CO₂ від складу оксидної мідно-залізної системи

Після проведення каталітичного експерименту зразки переносились у кварцову кювету, проводилась адсорбція CO за 100 °C протягом 1 год і знімався ТД спектр. Під час адсорбції молекула CO з'єднується з атомами кисню, які містяться на поверхні оксидних каталізаторів, тому у процесі десорбції на ТД спектрах спостерігаємо виділення молекул CO₂ як і для описаних вище Co-Fe оксидних

катализаторів. Усі піки десорбції діоксиду вуглецю мають асиметричний вигляд, що свідчить про молекулярну десорбцію CO_2 з поверхні Fe–Cu оксидних зразків. Характерні ТД профілі CO_2 для всіх зразків Fe–Cu оксидної системи представлені на рис. 3.10–3.16.

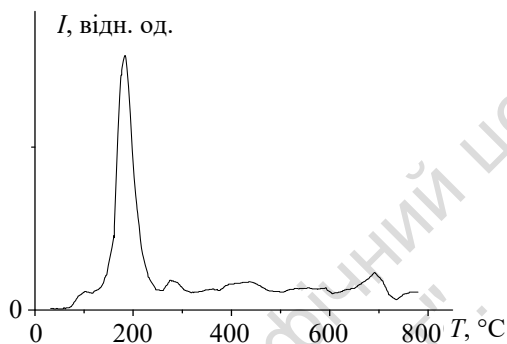


Рис. 3.10. ТД профіль CO_2 для зразка 85 мас. % Cu – 15 мас. % Fe

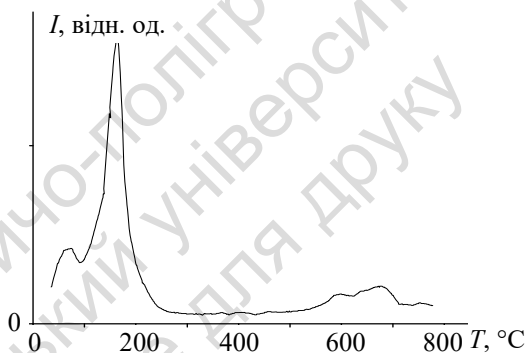


Рис. 3.11. ТД профіль CO_2 для зразка 25 мас. % Cu – 75 мас. % Fe

Для всіх зразків Cu–Fe оксидної системи також спостерігались всі чотири α -форми CO_2 :

α_1 -форма, E_d = до 105 кДж/моль,

α_2 -форма, E_d = 108–148 кДж/моль, (T_m у межах 110–250 °C)

α_3 -форма, E_d = 150–222 кДж/моль, (T_m – 250–500 °C)

α_4 -форма, E_d > 237 кДж/моль, (T_m > 500 °C).

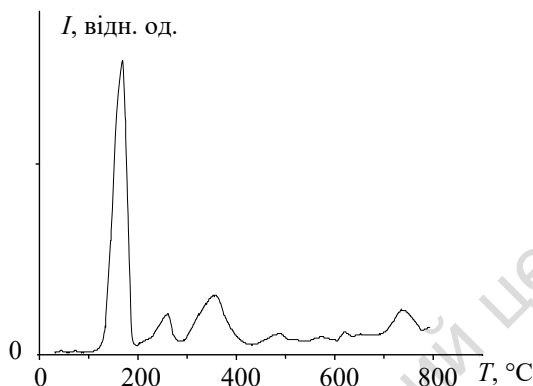


Рис. 3.12. ТД профіль CO_2 для зразка 95 мас. % Cu – 5 мас. % Fe

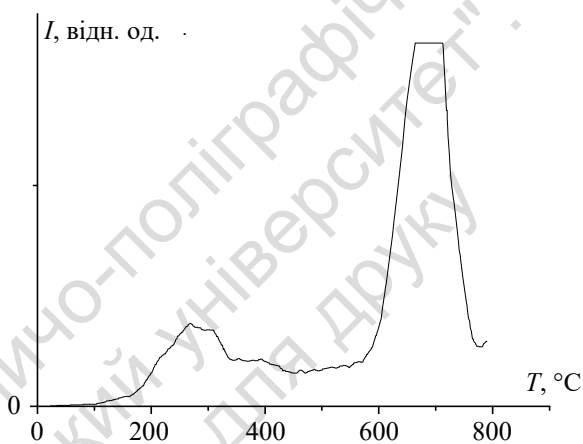


Рис. 3.13. ТД профіль CO_2 для зразка 100 мас. % Cu

Як бачимо з наведених на рис. 3.13 даних, для оксиду міді спостерігається α_4 -форма CO_2 за високих температур із набагато більшою інтенсивністю, ніж α_3 -форма CO_2 . Для оксиду заліза (рис. 3.14) спостерігаються лише інтенсивні піки α_3 -форми CO_2 з меншими значеннями енергії активації десорбції. Усі зразки Cu-Fe оксидної системи мають більш інтенсивні піки α_2 -форми CO_2 , тобто додавання заліза до міді в Cu-Fe оксидній системі призводить не лише до збільшення питомої поверхні (прояв структуруючих властивостей заліза), але й до утворення

на поверхні активних центрів, які можуть хемосорбувати CO_2 у α_2 -формі з меншими значеннями E_d (прояв хімічного фактора).

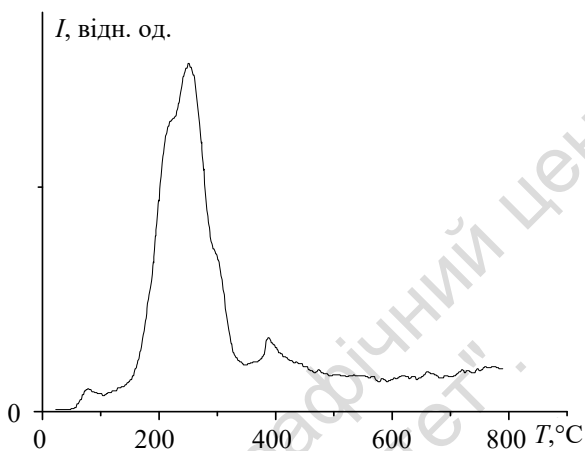


Рис. 3.14. ТД профіль CO_2 для зразка 100 мас.%Fe

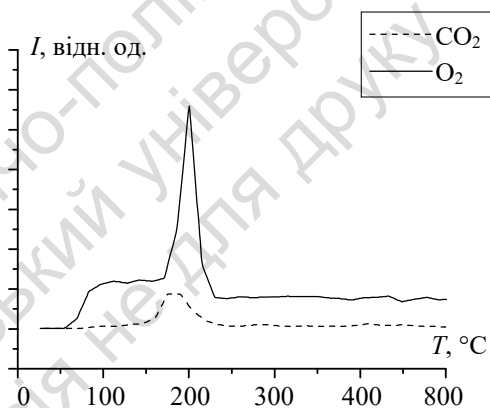


Рис. 3.15. ТД профілі CO_2 , O_2 для зразків: 85 мас.% Cu – 15 мас.% Fe

Значення енергії активації десорбції (E_d) CO_2 з поверхні оксидної залізо-мідної системи наведено в табл. 3.6.

Із даних, наведених на рис. 3.15, бачимо, що для найактивнішого зразка (85 мас.% Cu – 15мас.% Fe) діоксид вуглецю й молекулярний кисень десорбується майже з однаковою енергією

десорбції ($E_d = 134$ кДж/моль). Причому кисню десорбується значно більше, ніж діоксиду вуглецю. Це свідчить про те, що на поверхні зразка утворюються активні центри, на яких адсорбується кисень, а потім адсорбується молекула CO з подальшою десорбцією у вигляді CO₂.

Таблиця 3.6

Каталітична активність каталізаторів та енергія активації десорбції (E_d) CO₂ з поверхні Cu-Fe оксидних зразків

Склад зразків, мас.%		t^{100} , °C	E_d , кДж/моль			
Cu	Fe		α_1	α_2	α_3	α_4
0	100	272	100	–	150,170	–
15	85	160	–	128,142	–	–
25	75	164	96	123	–	275
35	65	150	105	128,140	–	–
43	57	154	102	127	–	–
58	42	168	–	119,130	–	–
65	35	162	96	127	–	–
85	15	134	105	134	153,196	281
95	5	150	–	123	151,181	298
100	0	192	–	128	150,160	237,266,269

Примітка: Жирним шрифтом вказані більш інтенсивні піки десорбції CO₂.

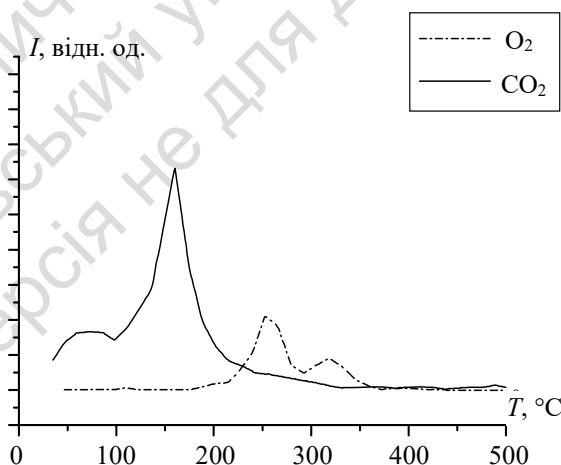


Рис. 3.16. ТД спектр CO₂, O₂ для зразка 25 мас. % Cu – 75 мас. % Fe

Із поверхні менш активного зразка (25 мас. % Cu – 75 мас. % Fe) (рис. 3.16) O₂ та CO₂ десорбуються з різною енергією, а це, у свою чергу, призводить до зниження каталітичної активності.

Для визначення впливу магнітних характеристик заліза на властивості оксидних Cu–Fe каталізаторів були зняті мессбауєрівські спектри [124]. Результати досліджень представлені в табл. 3.7 і на рис. 3.17. За даними мессбауєрівської спектроскопії зразок, що не містить міді, є оксидом тривалентного заліза зі структурою корунду (α – Fe₂O₃).

Комп'ютерний аналіз показав, що мінімальному значенню параметра середньоквадратичного відхилення відповідає модель із двома системами ліній магнітних надтонких структур (НТС), Fe³⁺(магн.)–1 і Fe³⁺(магн.)–2, які характерні для структури гематиту. Компонента з більш вузькими лініями, Fe³⁺(магн.)–1, домінує у спектрі. Більш детальний аналіз ширини та форми ліній магнітної НТС показав, що спектр цього зразка швидше за все характеризує бімодальне розподілення частинок гематиту за розміром.

Бімодальним називається розподіл кластерів (частинок) α – Fe за розміром з двома яскраво вираженими й достатньо вузькими максимумами: один максимум для Fe³⁺(магн.)–1, який має вигляд достатньо вузької лінії і практично відповідає монодисперсному розподілу, другий максимум для Fe³⁺(магн.)–2 – відповідає достатньо широкій лінії.

Справді, оксиди, які отримуються розчиненням і випаровуванням солей, містять, зазвичай, кластери різних розмірів, зокрема дуже малі [131].

Бімодальний розподіл кластерів гематиту за розміром характерний для зразків усіх складів за винятком зразка з концентрацією заліза 95мас.% Cu – 5мас.% Fe. Для зразків із вмістом заліза 58 мас.% Cu –42 мас.% Fe та для зразків із більшим вмістом оксиду заліза спостерігається "парамагнітний" сигнал, який можна віднести до суперпарамагнітних кластерів гематиту. Дані наведені в табл. 3.7.

Суперпарамагнітними кластерами можна назвати такі ділянки, у кожній з яких ще зберігається магнітний порядок, але поміж цими ділянками цей магнітний порядок зруйновано [132].

Таблиця 3.7

Каталітична активність (t^{100}) і параметри
 мессауерівських спектрів Cu-Fe оксидної системи
 (I3 – ізомерний зсув відносно α -Fe; K3 – квадрупольний зсув у спектрах
 із магнітним розщепленням чи квадрупольне розщеплення у спектрах
 із "парамагнітними" компонентами; Г – ширина лінії; H_{in} – поле на ядрі)

Склад зразків, %мас. Cu/Fe	t^{100} , °C	Компонента	I3	K3	Г	H_{in} , ±0.5 Т	Відносна кількість, ±5 (%мол.)
			±0.03 мм/с				
95/5	150	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,14	0,55	49,8	100
85/15	134	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,33	0,23	0,38	49,6	36
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,35	0,14	0,76	48,3	64
75/25	140	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,40	0,19	0,33	50,9	52
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,36	0,17	0,55	49,4	48
70/30	184	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,19	0,38	49,9	49
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,36	0,14	0,76	48,0	51
65/35	160	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,21	0,34	49,6	52
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,39	0,25	0,82	47,6	48
58/42	156	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,35	0,21	0,36	49,2	41
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,32	0,19	0,71	47,4	55
50/50	148	Fe ³⁺ (парамагн.)	0,39	0,64	0,70	–	4
		Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,19	0,33	48,8	38
43/57	156	Fe ³⁺ (магн.)-2	0,31	0,19	0,73	47,1	62
		Fe ³⁺ (магн.)-1	0,36	0,20	0,45	48,0	39
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,35	0,20	0,72	45,2	58
		Fe ³⁺ (парамагн.)	0,30	0,72	0,43	–	3
		Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,19	0,38	48,6	47
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,37	0,19	0,73	45,9	49
		Fe ³⁺ (парамагн.)	0,37	0,66	0,42	–	4
		Fe ³⁺ (магн.)-1	0,36	0,19	0,44	47,9	45
30/730	158	Fe ³⁺ (магн.)-2	0,36	0,27	0,76	45,1	52
		Fe ³⁺ (парамагн.)	0,31	0,66	0,42	–	3
		Fe ³⁺ (магн.)-1	0,36	0,20	0,39	50,0	38
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,34	0,21	0,71	47,8	55
25/75	164	Fe ³⁺ (парамагн.)	0,29	0,68	0,48	–	7
		Fe ³⁺ (магн.)-1	0,36	0,20	0,37	49,9	43
15/85	162	Fe ³⁺ (магн.)-2	0,35	0,20	0,72	47,7	53
		Fe ³⁺ (парамагн.)	0,31	0,72	0,51	–	4
		Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,19	0,38	50,4	56
		Fe ³⁺ (магн.)-2	0,38	0,21	0,65	48,4	34
5/95	156	Fe ³⁺ (парамагн.)	0,34	0,71	0,47	–	10
		Fe ³⁺ (магн.)-1	0,35	0,19	0,34	50,8	71
0/100	272	Fe ³⁺ (магн.)-2	0,38	0,21	0,76	48,3	29

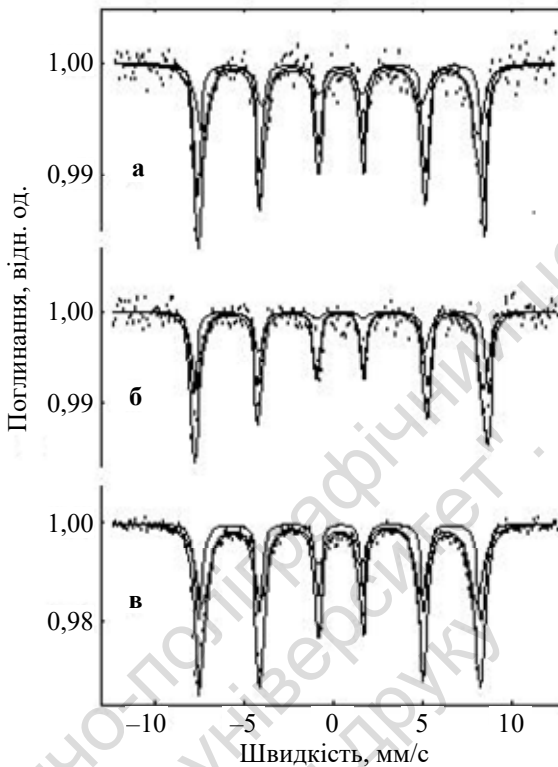


Рис. 3.17. Мессбауерівські спектри за 27 °С Cu–Fe оксидів:

а) 85мас.% Cu –15мас.% Fe; б) 75мас.% Cu –25мас.% Fe; в) 50мас.% Cu –50мас.% Fe

Для бімодального розподілу кластерів за розміром характерна асиметрія ліній НТС, яка дуже помітна на внутрішніх схилах спектра. Це і спостерігається в експерименті. Отже, у залізо – мідних оксидних зразках, незалежно від співвідношення заліза та міді, формується лише одна залізозмісна структура кластерів гематиту з середнім розміром $15 < d < 30$ нм, яка характеризується бімодальним розподілом кластерів за розміром. Для частинок більшого розміру (діаметр кластерів 25–30 нм), які описуються станом $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-1$, характерний більш вузький розподіл зі значенням надтонкого поля $H_{in} \sim 50\text{T}$. Для частинок меншого розміру (діаметр кластерів 20–25 нм), які описуються станом

Fe^{3+} (магн.)-2, характерний більш широкий розподіл кластерів за розміром із значенням надтонкого поля $H_{in} \sim 48\text{T}$.

У всіх інших зразках залізо-мідної оксидної системи співвідношення кластерів діаметром 20–25 нм (Fe^{3+} (магн.)-2) залишається приблизно однаковим. Каталітична активність теж не дуже відрізняється для зразків оксидної залізо-мідної системи й температури 100 % перетворення CO в CO_2 коливаються від 150 °C до 170 °C.

Як бачимо з даних, наведених у табл. 3.7 і на рис. 3.17, у активного зразка 85 мас.% Cu – 15 мас.% Fe ($t^{100} = 134$ °C) спостерігається максимальна кількість кластерів розміром 10–25 нм ("малих" кластерів) – 64 %, значення надтонкого поля $H_{in} \sim 48,3$ Т. Каталітична активність цього зразка різко підвищується, і він працює за більш низьких температур.

У зразка з 50 мас.% Cu – 50 мас.% Fe спостерігається більша кількість "малих" кластерів (Fe^{3+} (магн.) – 2), але для них значення надтонкого поля менше, ніж у активного зразка, і становить 47,1 Т. Унаслідок наявності малого значення надтонкого поля каталітична активність для цього зразка також знаходиться в межах 150–170 °C.

Для встановлення впливу структури на каталітичну активність залізо-мідних оксидних зразків було прогріто за 200 °C у реакційній суміші (рис. 3.18) три зразка: 100 мас.% Fe, 58 мас.% Cu – 42 мас.% Fe та 85 мас.% Cu – 15 мас.% Fe.

Відповідні параметри мессбауерівських спектрів цих зразків наведені в табл. 3.8.

Каталітична активність у чистого оксиду заліза після прогрівання за 200 °C збільшилась, але ці значення температури 100 %-го перетворення перебувають у межах 230–270 °C, а тому значно нижчі, ніж у інших зразків цієї системи.

У зразка 58 мас.% Cu – 42 мас.% Fe до прогрівання t^{100} складала 168 °C, а після – вона складає 172 °C, тобто таким чином, каталітична активність для цього зразка знизилась. Зниження каталітичної активності обумовлено відсутністю однієї компоненти Fe^{3+} (магн.)-2, і спостерігаємо лише одну компоненту Fe^{3+} (магн.)-1 із підвищеними значеннями $H_{in} \sim 49,5\text{T}$.

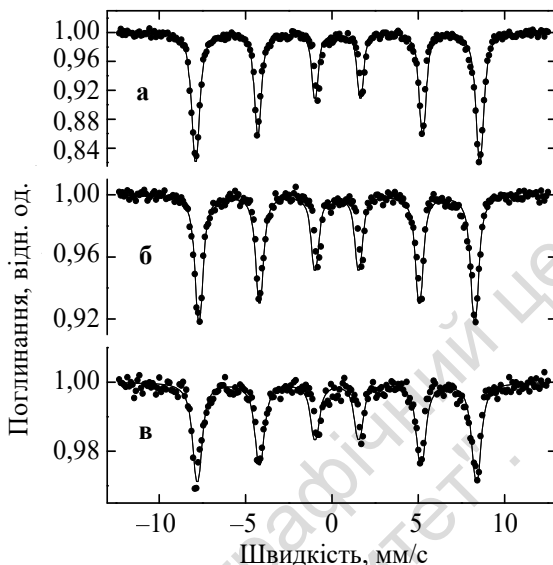


Рис. 3.18. Мессбауєрівські спектри за 27 °С
 Cu-Fe оксидних каталізаторів, які прогрівалися за 200 °С:
 а) 100 мас.% Fe; б) 75мас.% Cu –25мас.% Fe; в) 50мас.% Cu–50мас.% Fe

Таблиця 3.8

Каталітична активність (t^{100}) і параметри мессбауєрівських спектрів
 Cu-Fe оксидних каталізаторів, які прогрівалися за 200 °С

Зразок, %мас.		t^{100} , °С	Компонента	ІЗ	КЗ	Г	H_{in} , ±0,5Т	Відносна кількість, ±5 (%мол.)
Cu	Fe			±0,03 мм/с				
0	100	236	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,36	0,21	0,40	51,1	100
58	42	156	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,33	0,21	0,45	49,5	100
85	15	163	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,33	0,23	0,55	50,0	100

У зразка 85 мас.% Cu – 15 мас.% Fe t^{100} до прогрівання складала 134 °С, а після прогрівання складає 160 °С, тобто активність також знизилась. Для цього зразка також залишається лише одна магнітна компонента Fe³⁺(магн.)-1 і спостерігаємо підвищення значень H_{in} ~50,0Т.

Отже, після прогрівання залізо-мідної оксидної системи за температури 200 °С повністю зникає магнітна компонента

Fe^{3+} (магн.)-2, а значення H_{in} для компоненти Fe^{3+} (магн.)-1 збільшується від 49,0 до 51,0Т. Отриманні значення H_{in} ще не досягають максимального значення 54,0Т, яке характерне для масивних залізних матеріалів [133].

Тому можна вважати, що наявність магнітної компоненти Fe^{3+} (магн.)-2 сприяє збільшенню каталітичної активності залізо-мідної оксидної системи.

У поверхневому шарі всіх вивчених зразків Cu–Fe оксидної системи методом РФС були знайдені також три форми кисню (рис. 3.19 і табл. 3.9): кисень кристалічної ґратки (енергія зв'язку $1s_{1/2}$ – електронів дорівнює: 529,9–531,0 еВ); адсорбований кисень (енергія зв'язку $1s_{1/2}$ – електронів становить 531,1–532,1 еВ) і кисень гідроксильної групи (енергія зв'язку $1s_{1/2}$ – електронів дорівнює 532,2–533,5 еВ) [127, 134].

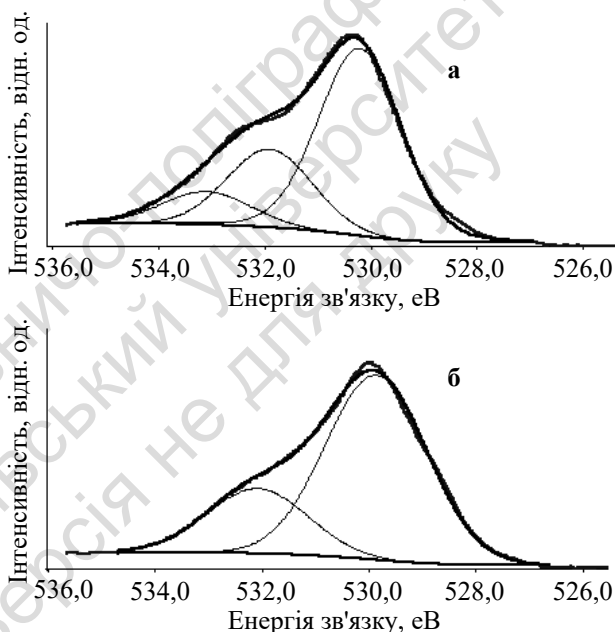


Рис. 3.19. РФ – спектри для $1s_{1/2}$ електронів кисню:
а) 85 мас.% Cu – 15 мас.% Fe, б) 15 мас.% Cu – 85 мас.% Fe

За даними РФС було розраховано кількісний склад поверхневого шару, який показав, що співвідношення заліза та міді на поверхні такі ж самі, що і в об'ємі зразків (табл. 3.9).

Була розрахована кількість різних форм кисню (мол.%). Дані для зразків наведені в табл. 3.10.

Таблиця 3.9

Склад об'єму та поверхневого шару оксидних Fe–Cu каталізаторів

№	Склад зразків в об'ємі, мас.%		Склад поверхневого шару зразків, мас.%	
	Cu	Fe	Cu	Fe
1	5	95	6	94
2	15	85	17	82
3	85	15	87	13

Таблиця 3.10

Кількість різних форм кисню

№	Склад зразків, мас.%		Кількість різних форм кисню, % мол.		
	Cu	Fe	O _{кр}	O _{адс}	O _п
1	0	100	80,0	20,0	–
2	5	95	76,6	23,4	–
3	15	85	74,4	25,6	–
4	85	15	62,2	26,2	11,4
5	100	0	67,9	–	32,1

де O_{кр} – кисень у кристалічній ґратці;

O_{адс} – кисень, адсорбований на поверхні;

O_п – кисень у поверхневій ОН-групі.

Як бачимо з даних, наведених у табл. 3.10, кількість адсорбованого кисню в поверхневому шарі зразків однакова – близько до 20 мол.%. Кількість кисню кристалічної ґратки в поверхневому шарі коливається від 60 до 80 мол.%. Кисень гідроксильної групи присутній у двох зразках: у чистому оксиді міді та 15 мас.% Fe – 85 мас.% Cu, який для залізо-мідної оксидної системи має найвищу активність.

Отже, систематичне вивчення Cu–Fe оксидної системи показало:

➤ для зразків із високим вмістом міді характерна фаза CuO; для зразків із високим вмістом заліза рентгенофазовий аналіз

показав наявність лише фази Fe_2O_3 ; вперше встановлено в оксидній системі Fe–Cu у зразка 5 мас.% Fe–95 мас.% Cu на фоні фази CuO сліди фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$; у всіх цих фазах елемент, що міститься в малих кількостях, заміщує елемент, що присутній у надлишку, у кристалічній ґратці;

➤ підвищенню каталітичної активності Fe–Cu оксидних зразків сприяє: а) наявність магнітної компоненти Fe^{3+} (магн.)-2; б) присутність у приповерхневому шарі кисню в гідроксильних групах; в) утворення на активних центрах слабо зв'язаної α_2 -форми CO_2 в кількостях більших ніж інші форми та десорбція з поверхні каталізаторів CO_2 та O_2 з однаковою енергією активації десорбції;

➤ наявність чи відсутність гістерезисів на температурній залежності тісно пов'язано з характером адсорбції кисень-водневих часточок, тобто гістерезиси спостерігаються лише за наявності β_1 -форми води із слабо зв'язаних із поверхнею фрагментів і за обов'язкової реєстрації частинок H_3O^+ і HO_2^\bullet .

3.3. Cu–Co оксидна система

Оксиди міді та кобальту найактивніші індивідуальні оксиди в реакції окиснення CO [135]. Цікаво було дослідити активність Cu–Co оксидних каталізаторів у всьому діапазоні концентрацій [136]. Мідно-кобальтові оксидні каталізатори готувались розчиненням відповідних металів в азотній кислоті з подальшим випаровуванням і висушуванням за 200°C із подальшим формуванням у реакційному середовищі. За каталітичну активність було вибрано температуру 100 % ступеня перетворення CO в CO_2 .

Дані про всі вивчені зразки наведені на рис. 3.20, де показана залежність температури 100 % ступеня перетворення CO в CO_2 (t_m^{100}) від складу каталізаторів.

Збільшення вмісту кобальту різко підвищує каталітичну активність мідно-кобальтових оксидних каталізаторів. Найактивнішим зразком є зразок складу: Cu-95мас. %, Co-5мас. %, який різко відрізняється від усіх інших зразків цієї серії.

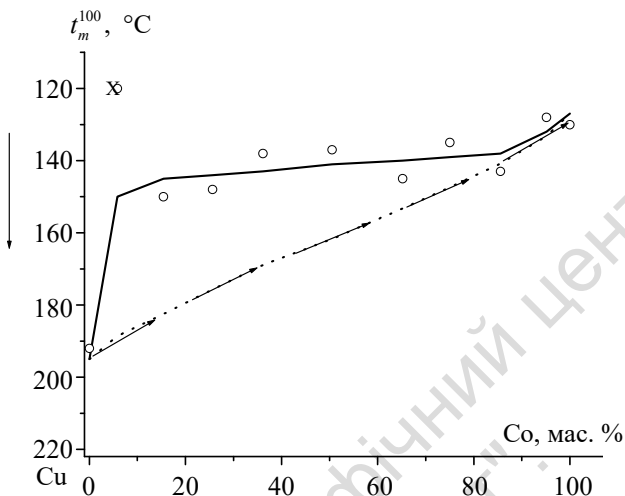


Рис. 3.20. Залежність температури 100 %-го перетворення CO в CO₂ від складу оксидних Cu–Co каталізаторів (x – активність зразка із фазою Cu₂(OH)₃NO₃)

Рентгенофазовий аналіз показав, що оксидний зразок кобальту представляє собою Co₃O₄ ($a=0,80895$ нм), а міді – CuO ($a=0,46850$, $b=0,51320$, $c=0,34230$ нм). Зразки з надлишком міді мають структуру CuO, а зразки з надлишком кобальту – Co₃O₄. Збільшені параметри ґратки свідчать про часткове заміщення атомів металу, який міститься в надлишку, на атоми металів, що знаходяться у зразках у невеликих кількостях. Зразок 5 мас.% Co – 95 мас.% Cu складається на 78 % із фази Cu₂(OH)₃NO₃ та 22 % із фази CuO. Рентгенівський спектр цього зразка наведено на рис. 3.21. На рис. 3.22 наведено спектр CuO.

Після каталітичного експерименту зразки вакуумувалися та проводилась адсорбція CO за 100 °C протягом 1 год. Після повільного охолодження знімалися ТД спектри CO₂. Під час адсорбції на поверхні оксидних каталізаторів, монооксид вуглецю зв'язується з киснем, тому на ТД спектрах спостерігається лише CO₂. На рис. 3.23 представлений типовий ТД спектр CO₂ для оксидної мідно-кобальтової системи. Асиметричність піків свідчить, що CO₂ десорбується з поверхні в молекулярному вигляді.

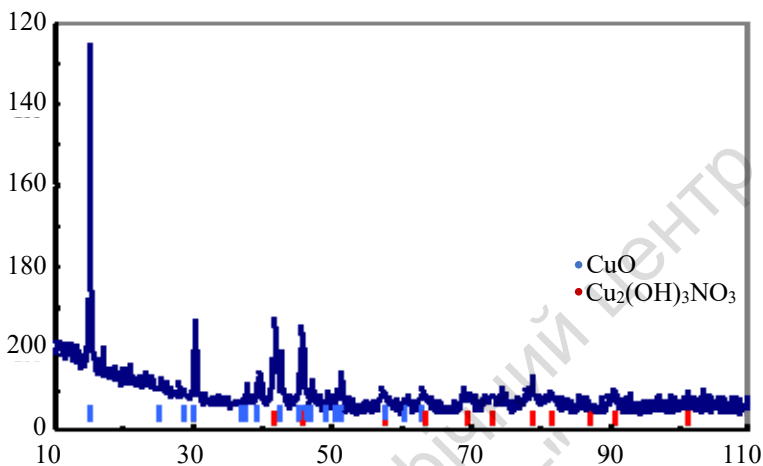


Рис. 3.21. Рентгенограма зразка 5 мас.% Со – 95 мас.% Си [$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 + \text{CuO}$]

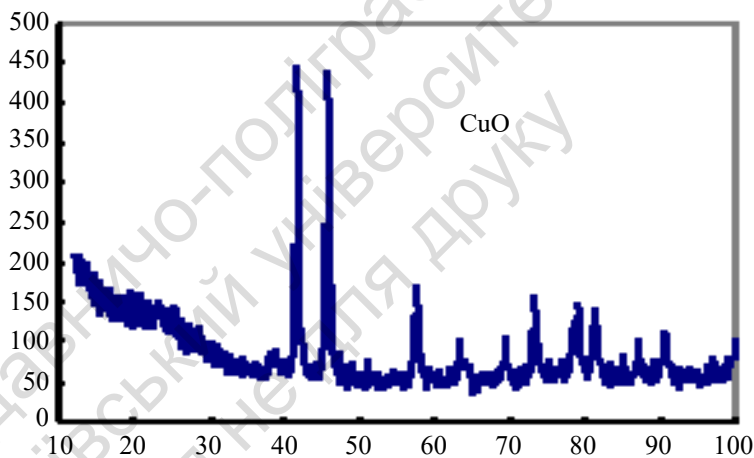


Рис. 3.22. Рентгенограма зразка CuO

У табл. 9.8 наведено дані енергії активації десорбції (E_d) для всіх оксидних Си–Со зразків. За температурами максимумів піків CO_2 можна виділити чотири форми CO_2 :

α_1 -форма, E_d до 105 кДж/моль,

α_2 -форма, $E_d = 108\text{--}148$ кДж/моль, (T_m у межах 110–250 °С),

α_3 -форма, $E_d = 150\text{--}222$ кДж/моль, ($T_m = 250\text{--}500$ °С),

α_4 -форма, $E_d > 237$ кДж/моль, ($T_m > 500$ °С).

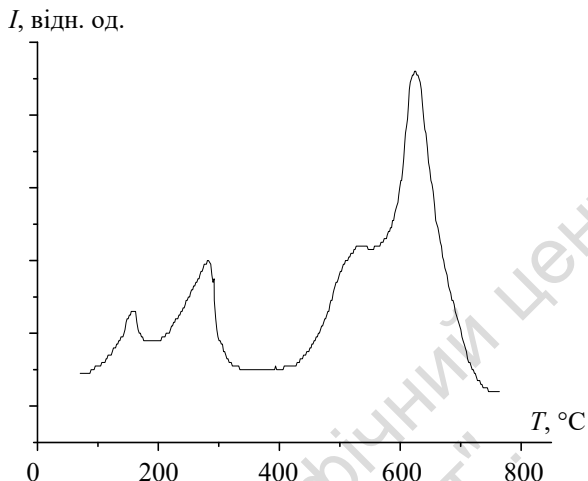


Рис. 3.23. ТД профіль CO_2 з поверхні оксидного зразка 65 мас. % Cu – 35 мас. % Co

Таблиця 3.11

Каталітична активність (t^{100}) та енергія активації десорбції (E_d) для зразків Co-Cu оксидної системи

Склад зразків, мас. %		t^{100} , °C	E_d , кДж/моль			
Cu	Co		α_1	α_2	α_3	α_4
100	0	192	–	128	150,160	237; 266; 269
95	5	120	–	121	155	250
85	15	150	–	128	–	281
75	25	148	–	136	–	269
65	35	138	–	119	155,220	265
50	50	137	90	130	148	289
35	65	145	–	124	–	240
25	75	135	102	123	–	240
15	85	143	102	126	–	278
5	95	128	102	126	–	230
–	100	130	105	124	148	265; 305

Як бачимо з наведених у табл. 3.11 даних, у зразках, що мають температуру 100 %-го ступеня перетворення CO в CO_2 меншу за 150 °C, присутня α_2 -форма CO_2 . Зразок складу 5 мас. % Co – 95 мас. % Cu має інтенсивний пік α_2 -форми CO_2 з

найменшим значенням енергії активації десорбції (121 кДж/моль), і цієї форми більше, ніж інших α -форм CO_2 . Тобто, як було показано для попередніх двокомпонентних систем, наявність α_2 -форми CO_2 сприяє підвищенню активності каталізаторів.

Для встановлення кількісного складу поверхневого шару Co-Si оксидних каталізаторів були зняті РФ спектри. У табл. 3.12 наведені дані про склад об'єму та поверхневого шару Co-Si оксидних зразків. Кобальт перебуває у стані Co^{2+} , причому для іона кобальту (2^+) значення енергії зв'язку $2p_{3/2}$ електронів (781,0 еВ) більш відповідає значенню для сполуки $\text{Co}(\text{OH})_2$ [127]. Для іона міді (2^+) знайдено значення енергії зв'язку $2p_{3/2}$ електронів 934,6 еВ, що більш характерно для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [127]. Поверхневий шар зразків із 5 та 15 мас.% Si дещо збагачений міддю. Для зразка з 95 мас.% Si склад об'єму відповідає складу поверхневого шару.

Таблиця 3.12

Дані РФС для зразків Co-Si оксидної системи

Склад зразків, мас. %		Енергія зв'язку основних електронів, еВ.		Склад за даними РФС, мас. %	
Co	Cu	$\text{Co}^{2+} 2p_{3/2}$	$\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$	Co	Cu
95	5	780,7	934,5	94	6
85	15	781,0	934,6	73	27
5	95	780,5	934,6	5	95

У поверхневому шарі Co-Si оксидних зразків знайдено кисень (табл. 3.13). Загальна кількість поверхневого кисню відносно до металів значна (60–80 мол.%). За значеннями енергії зв'язку $1s_{1/2}$ електронів також можна виділити три форми поверхневого кисню: кисень кристалічної ґратки (529,6–531,0 еВ.), адсорбований кисень (531,0–532,0 еВ), кисень гідроксильної групи (532,0–533,5 еВ).

Як бачимо з даних, що наведені в табл. 3.13, кисень кристалічної ґратки та адсорбований присутні на всіх зразках, кисень гідроксильної групи знайдений лише на зразках із великим вмістом міді.

Таблиця 3.13

Дані РФС для кисню для зразків Co–Cu оксидних систем

Склад зразків мас. %		Енергія зв'язку $1s_{1/2}$ електронів кисню, eВ			Загальна кількість кисню, мол. %	Співвідношення форм кисню, мол. %		
Co	Cu	O _{кр}	O _{адс}	O _п		O _{кр}	O _{адс}	O _п
95	5	530,1	532,0	–	80	57	43	–
85	15	530,4	532,0	533,7	71	56	37	7
5	95	529,9	531,7	533,4	60	63	30	7

де O_{кр} – кисень у кристалічній ґратці;

O_{адс} – кисень, адсорбований на поверхні;

O_п – кисень у поверхневій OH-групі.

Отже, дослідження Co–Cu оксидних каталізаторів показало, що

➤ зразок складу 95 мас. % Cu і 5 мас. % Co в Co–Cu оксидній системі складається на 78 % із фази Cu₂(OH)₃NO₃ та 22 % із фази CuO;

➤ підвищенню каталітичної активності сприяє наявність інтенсивного піку α_2 -форми CO₂ в кількості більшій ніж інші форми CO₂;

➤ існування в поверхневому шарі кисню у складі гідроксильних груп також підвищує каталітичну активність зразків.

➤ температурний гістерезис присутній на всіх вивчених зразках відповідно до запропонованої закономірності про зв'язок між наявністю гістерезисів і β_1 -піків води з малою E_d, і, відповідно, перебігом окиснення CO за гетерогенно-гомогенним механізмом.

3.4. Cu–Co–Fe оксидна система

Вивчення оксидних двокомпонентних Co–Fe, Co–Cu, Cu–Fe систем показало перспективність дослідження трикомпонентної Cu–Co–Fe оксидної системи в реакції окиснення CO. Тому було систематично досліджено каталітичну активність, адсорбційні властивості поверхні і фазовий склад оксидної Cu–Co–Fe системи. У роботах [137, 138] зазначалася висока активність двокомпонентного оксидного Cu–Co каталізатора з вмістом 95 мас. % Cu та 5 мас. % Co у реакції окиснення CO. Було показано, що

максимальна активність спостерігається в ділянці, збагаченій міддю. В оксидних системах оксиди заліза є структуруючим фактором [139]. Додавання великої кількості Fe до Co чи Cu призводить до зменшення каталітичної активності. Тому концентрація Fe змінювалась від 0 до 15 мас.%.
Зразки оксидної Cu–Co–Fe системи готувалися розчиненням заданих кількостей металів у азотній кислоті, випаровуванням, висушуванням і формуванням у реакційній суміші [140-143].

Таблиця 3.14

Склад оксидних Cu–Co–Fe систем

№ зразка	Склад, мас.%		
	Cu	Co	Fe
I серія			
1	94.05	4.95	1.00
2	93.81	4.94	1.25
3	90.25	4.75	5.00
4	85.50	4.50	10.00
5	80.75	4.25	15.00
II серія			
6	4.90	93.10	2.00
7	4.75	90.25	5.00
8	4.47	85.00	10.53
9	4.25	80.75	15.00
10	4.00	76.00	20.00
III серія			
11	47.50	47.50	5.00
12	45.00	45.00	10.00
13	40.00	40.00	20.00
14	33.33	33.33	33.33
IV серія			
15	92.00	3.00	5.00
16	85.00	10.00	5.00
17	80.00	15.00	5.00
18	75.00	20.00	5.00
V серія			
19	90.25	4.75	5.00
20	90.25	4.75	5.00

Для досліджень були синтезовані такі серії зразків (табл. 3.14 і рис. 3.23): у першій серії співвідношення $\text{Co}:\text{Cu} = 5:95$, у другій серії співвідношення $\text{Co}:\text{Cu} = 95:5$; а в третій – $\text{Co}:\text{Cu} = 50:50$. У цих трьох серіях співвідношення між кобальтом і міддю зберігали сталим, а концентрацію заліза змінювали в межах 1–15 мас.%. За каталітичну активність була температура 100 % перетворення CO в CO_2 (t^{100}).

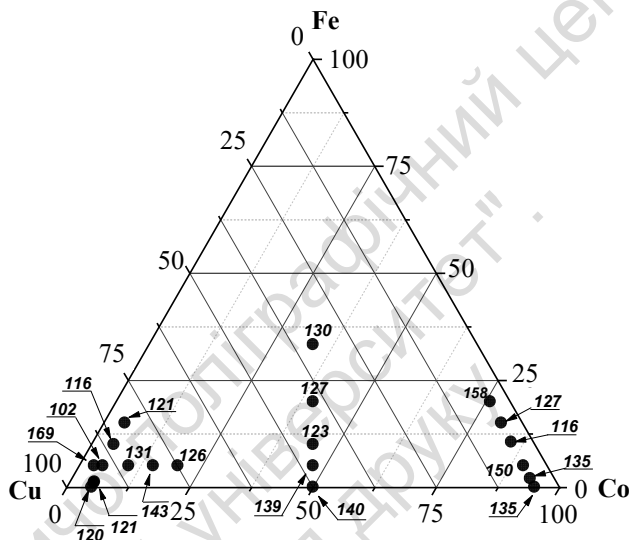


Рис. 3.24. Каталітична активність трикомпонентних Cu-Co-Fe оксидних каталізаторів окиснення CO (цифри відповідають t^{100} , $^{\circ}\text{C}$)

I серія (співвідношення $\text{Cu}:\text{Co} = 95:5$)

Для зразків № 1, 3, 5 серії 1 (співвідношення $\text{Co}:\text{Cu} = 5:95$) на залежностях ступеня перетворення CO в CO_2 від температури не спостерігається гістерезис, а для зразків № 2, 4 гістерезис зафіксовано. На рис. 3.25 представлена залежність ступеня перетворення CO в CO_2 від температури для зразка з вмістом $\text{Cu} = 94,05$ мас.%; $\text{Co} = 4,95$ мас.%; $\text{Fe} = 1,00$ мас. %.

Результати досліджень, представлені на рис. 3.25 а, демонструють, що температура 100 % перетворення CO в CO_2 становить 121°C . Зміна ступеня перетворення CO в CO_2 від 0 до 100 % відбувається в досить вузькому температурному інтервалі, що дозволяє вважати t^{100} достатньо об'єктивною характеристикою

каталітичної активності. Зразки № 1, 3, 5 серії 1 (співвідношення $\text{Co}:\text{Cu} = 5:95$) мають аналогічну залежність. На залежностях ступеня перетворення CO в CO_2 $X(\text{CO})$, % від температури для зразків № 2, 4 спостерігається гістерезис (рис. 3.25 б.)

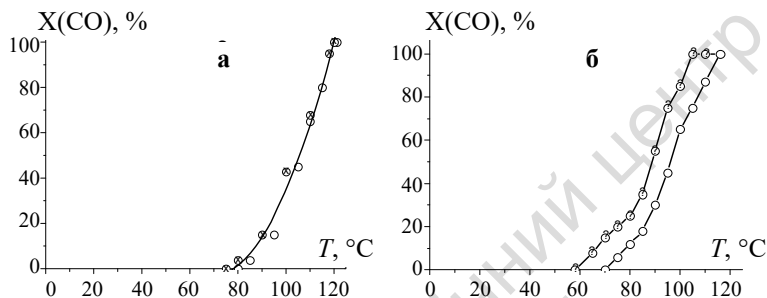


Рис. 3.25. Залежність ступеня перетворення CO в CO_2 , (%) від температури для зразків: № 1 серії 1 (а) і № 2 серії 1 (б)
 о – точки на підйомі температури, \otimes – точки на спуску температури

Для цієї системи також підтверджується встановлена вище закономірність про зв'язок між наявністю гістерезисів і β_1 -піків води, із малою E_d , частинок H_3O^+ і HO_2^* і, відповідно, перебігом окиснення CO за гетерогенно-гомогенним механізмом. На рис. 3.26 і 3.27 наведено відповідні спектри.

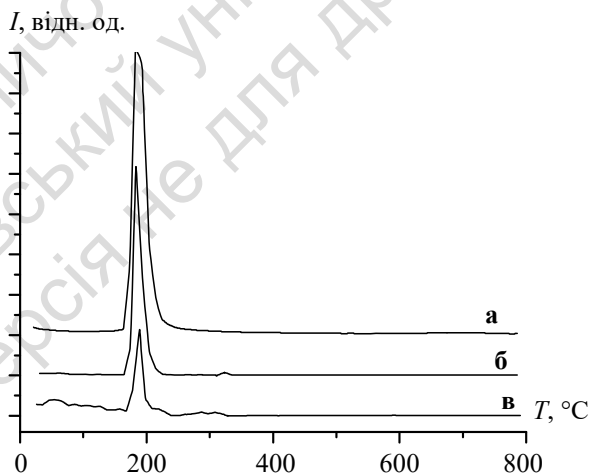


Рис. 3.26. ТД профіль H_2O (а), H_3O^+ (б) і HO_2^* (в) для зразка № 1 ($\text{Fe} = 1,00$ мас.%, $\text{Co} = 4,95$ мас.%, $\text{Cu} = 94,05$ мас.%)

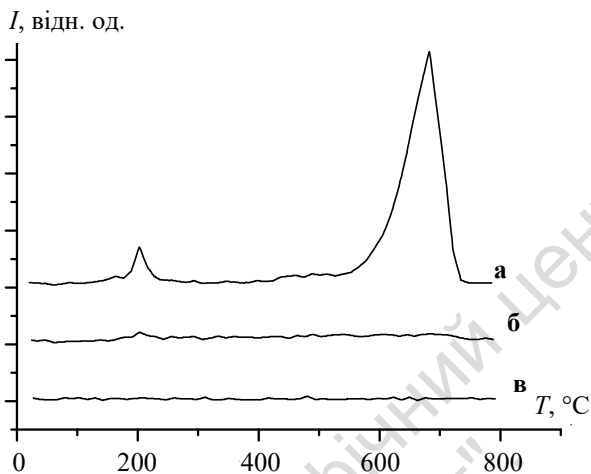


Рис. 3.27. ТД профіль H_2O (а), H_3O^+ (б) і NO_2^* (в)
для зразка № 4 ($\text{Fe} = 10,00$ мас.%, $\text{Co} = 4,50$ мас.%, $\text{Cu} = 85,50$ мас.%)

Як бачимо з наведених даних із поверхні зразка № 1 (рис. 3.26), на якому присутній температурний гістерезис, реєструються H_2O (β_1 -форма), H_3O^+ і NO_2^* . Із поверхні зразка № 4, для якого відсутній температурний гістерезис, реєструються лише інтенсивна β_2 -форма H_2O та β_1 -форма H_2O малої інтенсивності (рис. 3.27).

У табл. 3.15 наведено температури 100 % перетворення CO в CO_2 для зразків I серії (співвідношення $\text{Co}:\text{Cu} = 5:95$). Як бачимо з наведених даних, найактивнішим серед каталізаторів цієї серії виявився зразок № 3 із вмістом $\text{Fe} = 5,00$ мас. %, $\text{Cu} = 90,25$ мас. %, $\text{Co} = 4,75$ мас. %. Температура 100 % перетворення CO в CO_2 для цього зразка дорівнює 102°C . Варто зазначити, що для інших каталізаторів цієї серії температури 100 % перетворення CO в CO_2 теж є невисокими порівняно з двокомпонентними $\text{Co}-\text{Cu}$ каталізаторами. Для порівняння в табл. 3.15 внесений двокомпонентний каталізатор із співвідношенням $\text{Co}:\text{Cu} = 5:95$.

За даними рентгенофазового аналізу зразок № 3 ($\text{Fe} = 5,00$ мас.%, $\text{Cu} = 90,25$ мас. %, $\text{Co} = 4,75$ мас.%) містить 85 % $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (параметри ґратки: $a = 0,55941$, $b = 0,69195$, $c = 0,60871$ нм, $\gamma = 94,117^\circ$) і 15 % CuO ($a = 0,46850$, $b = 0,51320$, $c = 0,34230$ нм, $\gamma = 99,520^\circ$). Усі інші зразки I серії (співвідношення $\text{Co}:\text{Cu} = 5:95$)

також складаються з цих фаз. Кількість фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ проходить через максимум, який спостерігається у зразку № 3 (табл. 3.16)

Таблиця 3.15

**Температури 100 %-го перетворення CO в CO₂
на каталізаторах I серії (співвідношення Co:Cu = 5:95)**

№ п/п	Склад зразків, мас. %		t^{100} , °C
	Cu:Co	Fe	
	95:5	0,00	120
1	95:5	1,00	121
2	95:5	1,25	116
3	95:5	5,00	102
4	95:5	10,00	116
5	95:5	15,00	121

Таблиця 3.16

**Дані рентгенофазового аналізу зразків I серії
(співвідношення Cu:Co = 95:5)**

№ п/п	Склад зразків, мас. %		$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, мас. %	CuO, мас. %
	Cu:Co	Fe		
	95:5	–	78	22
1	95:5	1,00	40	60
2	95:5	1,25	50	50
3	95:5	5,00	85	15
4	95:5	10,00	70	30
5	95:5	15,00	50	50

ТД спектри CO_2 для зразків I серії наведено на рис. 3.28. Отримані після проведення каталітичного експерименту термодесорбційні дані показали, що в ТД спектрах зразків I серії відсутній газ-адсорбат CO, а реєструється лише CO_2 . Для зразків окисної Cu-Co-Fe системи теж було знайдено чотири форми адсорбованого CO_2 :

α_1 -форма, E_d до 105 кДж/моль;

α_2 -форма, $E_d = 108\text{--}148$ кДж/моль, (T_m у межах 110–250 °C);

α_3 -форма, $E_d = 150\text{--}222$ кДж/моль, ($T_m = 250\text{--}500$ °C);

α_4 -форма, $E_d > 237$ кДж/моль, ($T_m > 500$ °C).

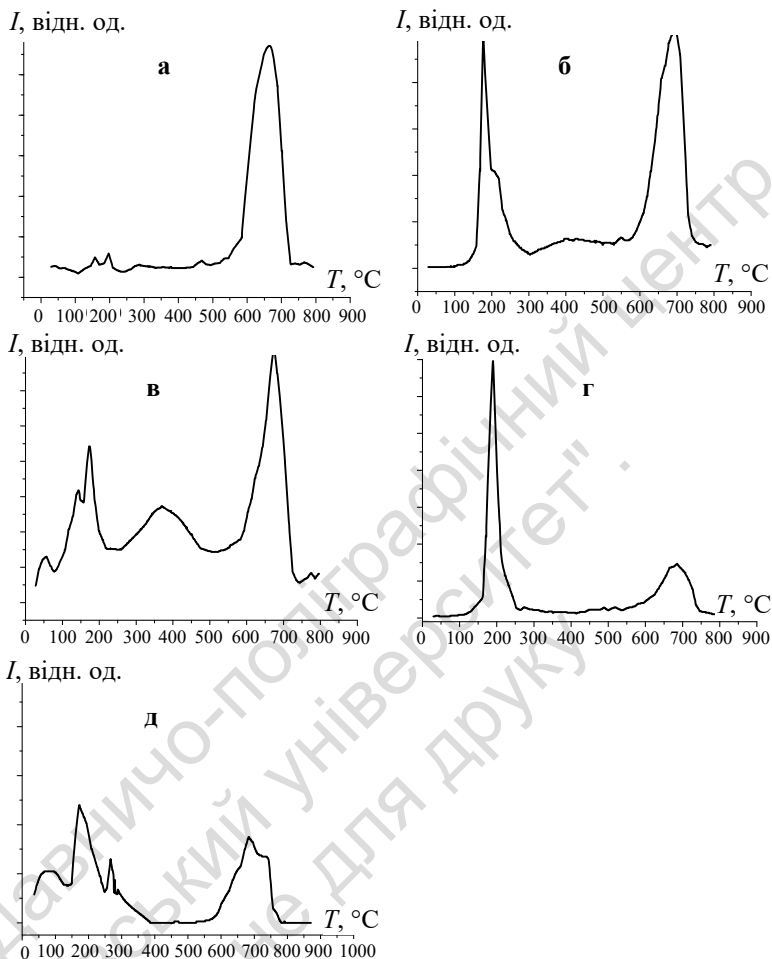


Рис. 3.28. ТД профілі CO_2 для зразків I серії:

- а) Fe = 1,00 мас.%, Co = 4,95 мас.%, Cu = 94,05 мас.%;
- б) Fe = 1,25 мас.%, Co = 4,94 мас.%, Cu = 93,38 мас.%;
- в) Fe = 5,00 мас.%, Co = 4,75 мас.%, Cu = 90,25 мас.%;
- г) Fe = 10,00 мас.%, Co = 4,50 мас.%, Cu = 85,50 мас.%;
- д) Fe = 15,00 мас.%, Co = 4,25 мас.%, Cu = 80,25 мас.%

Можна вважати, що α_2 -форма CO_2 утворюється за взаємодії CO з відносно слабо зв'язаним із поверхнею оксиду надстехіометричним хемосорбованим атомом кисню (одноточкова адсорбція).

α_3 -Форма відповідає більш міцно зв'язаній карбонатній структурі [17, 18] (двоточкова адсорбція), яка утворюється за взаємодії CO з хемосорбованим і сусіднім атомами кисню ґратки. α_4 -Форма проявляється на ТД спектрах разом із α_2 - та α_3 -формами за високих температур і, на нашу думку, не бере участі в каталітичному процесі. Можливо, ця форма хемосорбованого CO₂ утворюється за взаємодії CO з киснем ґратки з утворенням відносно більш міцного карбоксилатного комплексу (атом С координований до кисню ґратки й до атома металу ґратки).

Таблиця 3.17

Значення енергії активації десорбції CO₂
з поверхні каталізаторів I серії (співвідношення Co:Cu = 5:95)

№ п/п	Склад зразків, мас.%		E _a , кДж/моль			
	Co:Cu	Fe	α_1	α_2	α_3	α_4
1	95:5	1,00	98	122, 134	210	265
2	95:5	1,25	–	128, 140	–	281
3	95:5	5,00	90	116, 126	185	265
4	95:5	10,00	–	130	–	278
5	95:5	15,00	98	130	153	275, 290

У табл. 3.17 наведено значення енергії активації десорбції CO₂ з поверхні каталізаторів I серії.

Варто зазначити, що для зразка № 3 (рис. 3.29) на повному термодесорбційному спектрі спостерігається одночасне знаходження термодесорбційних піків CO₂, H₂O, O₂ і атомарного кисню в районі 170 °С з однаковим значенням енергії активації десорбції. Це є досить важливим моментом для каталізу і спостерігається лише для зразка № 3.

На рис. 3.30 наведено повні ТД спектри для зразків № 1, 2, 4 і 5. Із ТД спектрів бачимо, що жоден із наведених зразків не повторює зразок № 3 (рис. 3.29). Для зразків № 1, № 2, № 4 на ТД спектрах (рис. 3.30 а,б,в) спостерігається багато води, тому про походження атомарного кисню однозначно судити не можна. Температури максимумів піків десорбції зсунуті в бік високих температур (200 °С) і активності зразків менші (t^{100} становлять 121, 116 і 116 °С відповідно). Для зразка № 5 (рис. 3.30 г) на ТД спектрі не спостерігається одночасного знаходження піків

CO₂, H₂O, O₂ і атомарного O в межах однієї температури. Пік CO₂ зсунутий у бік низьких температур, а пік H₂O – у бік високих температур. Активність зразка зменшується до 121 °С. Для зразка № 1 (рис. 3.30, а) ТД профіль молекулярного кисню не розташований на одній лінії з піками CO₂, H₂O і атомарного O, зміщений у бік низьких температур.

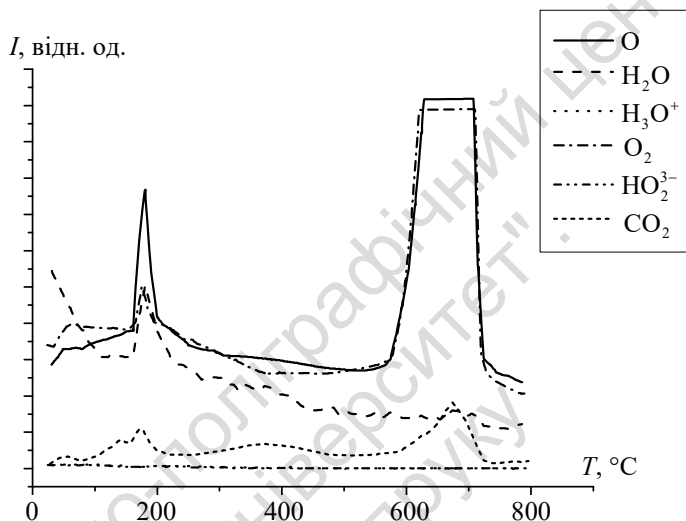
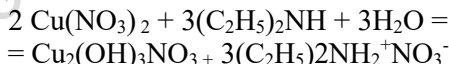


Рис. 3.29. Термодесорбційний спектр зразка № 3 (Fe = 5,00 мас.%, Cu = 90,25 мас. %, Co = 4,75 мас.%)

Природним є інтерес до каталітичних властивостей зразка, який містив би лише фазу Cu₂(OH)₃NO₃. Тому такий зразок був окремо синтезований за методикою: до 100 мл 0,1 М водного розчину Cu(NO₃)₂ за помірного перемішування додавали еквівалентну кількість (150 мл) 0,1 М розчину диетиламіну. Після перебігу реакції:



випав блакитний осад, який після декантації та фільтрування висушували за 120 °С протягом 2 год. Рентгенофазовий аналіз підтвердив існування 100 % фази Cu₂(OH)₃NO₃ у приготовленому зразку.

Під час проведення каталітичного експерименту зразок не виявив каталітичної активності в межах температур, за яких триком-

понентні Co–Cu–Fe оксиди активні ($t^{100}=102\text{--}121\text{ }^{\circ}\text{C}$). Температура 100 % перетворення для індивідуального $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ сягає $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. За зниження температури зразок залишався активним до температури $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Надалі зразок себе поводить як CuO .

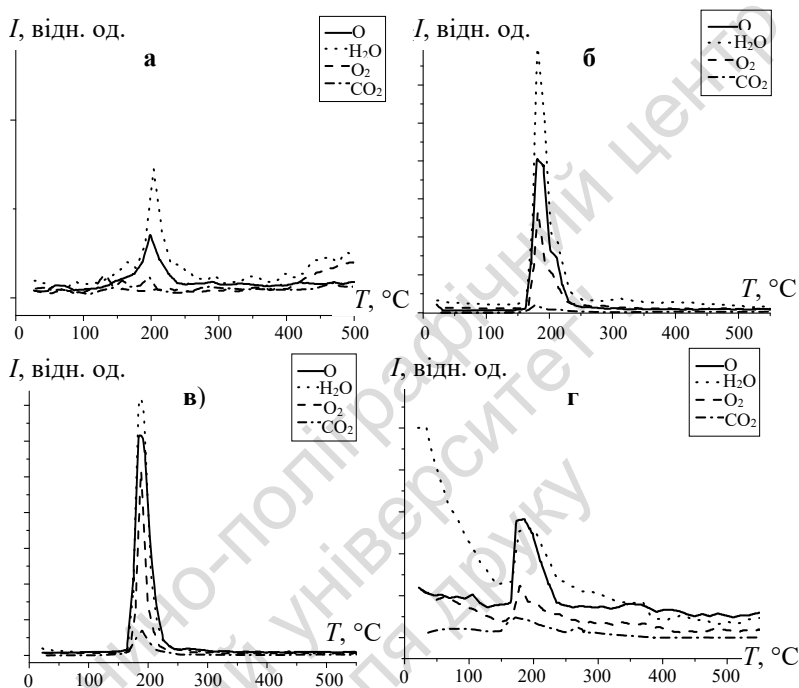


Рис. 3.30. Термодесорбційні спектри для зразків I серії:

а) Fe = 1,00 мас. %, Co = 4,95 мас. %, Cu = 94,05 мас. %;

б) Fe = 1,25 мас. %, Co = 4,94 мас. %, Cu = 93,38 мас. %;

в) Fe = 10,00 мас. %, Co = 4,50 мас. %, Cu = 85,50 мас. %;

г) Fe = 15,00 мас. %, Co = 4,25 мас. %, Cu = 80,25 мас. %

Отже, з одержаних результатів можна зробити висновок, що не індивідуальна фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, а фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, у якій атоми міді частково заміщені на атоми заліза та кобальту, підвищує активність каталізаторів у реакції окиснення CO. Потрібно ще підкреслити, що власне гетерогенна система, у якій разом із фазою $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ існує фаза CuO , які у своїй основі містять Cu і невеликі домішки Co та Fe (у заданій кількості) є активною в реакції окиснення CO.

II серія (співвідношення Co:Cu = 95:5)

Дослідження каталітичної активності зразків II серії показало, що, на відміну від каталізаторів I серії, для II серії зразків на залежностях ступеня перетворення CO в CO₂ спостерігається гістерезис для всіх зразків.

Варто зазначити, що порівняно зі зразками I серії (співвідношення Co:Cu = 5:95) зразки II серії проявляють меншу каталітичну активність в окисненні CO до CO₂, тобто мають вищі температури 100 % перетворення CO в CO₂ (табл. 3.18).

Таблиця 3.18
Температури 100 %-го перетворення CO в CO₂ для каталізаторів II серії

№	Склад зразків, мас.%		t ¹⁰⁰ , °C
	Cu:Co	Fe	
	5:95	0,00	135
6	5:95	2,00	135
7	5:95	5,00	150
8	5:95	10,50	116
9	5:95	15,00	127
10	5:95	20,00	158

Як бачимо з табл. 3.18 у цій серії найменшу температуру 100 % перетворення CO в CO₂ має зразок № 8 (t¹⁰⁰ = 116 °C) із вмістом Fe = 10,50 мас.%, Co = 85,00 мас.%, Cu = 4,50 мас.%. Введення у систему до 2,00 мас.% заліза не впливає на каталітичну активність. Збільшення кількості заліза до 5,00 мас.% призводить до зменшення каталітичної активності: температура 100 % перетворення CO в CO₂ збільшується від 135 °C до 150 °C. Подальше збільшення кількості заліза до 10,00 мас.% призводить до зменшення температури 100 % перетворення CO в CO₂ від 150 °C до 116 °C і, відповідно, до збільшення каталітичної активності. Збільшення кількості заліза від 10,00 мас.% до 20,00 мас.% призводить до зменшення каталітичної активності (табл. 3.18).

На рис. 3.31 (а, б, в, г, д) наведено термодесорбційні спектри CO₂ для зразків II серії.

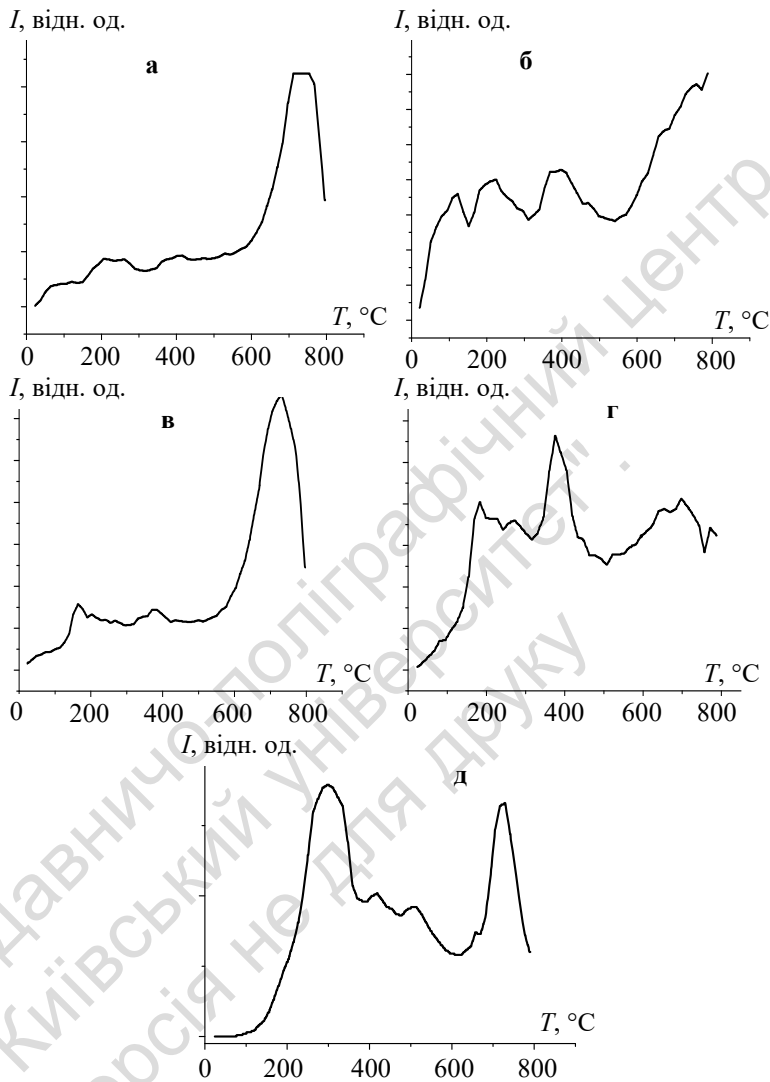


Рис. 3.31. ТДСпектри CO_2 для зразків:

- а) Fe = 2,00 мас. %, Co = 93,10 мас. %, Cu = 4,90 мас. %;
 б) Fe = 1,25 мас. %, Co = 90,25 мас. %, Cu = 4,75 мас. %;
 в) Fe = 10,53 мас. %, Co = 85,00 мас. %, Cu = 4,47 мас. %;
 г) Fe = 15,00 мас. %, Co = 80,75 мас. %, Cu = 4,25 мас. %
 д) Fe = 20,00 мас. %, Co = 76,00 мас. %, Cu = 4,00 мас. %

Варто зазначити, що для каталізаторів I серії на ТД спектрах спостерігалися високоінтенсивні піки CO_2 з $E_d = 120\text{--}148$ кДж/моль. Для каталізаторів II серії піки CO_2 з такими E_d або не спостерігаються, або мають дуже низьку інтенсивність. Проте з'являються піки з $E_d = 150\text{--}230$ кДж/моль, які відповідають більш міцно зв'язаному CO_2 з поверхнею, а інтенсивність цих піків вища, ніж низькотемпературних. Для каталізаторів I серії піки десорбції CO_2 з $E_d = 150\text{--}230$ кДж/моль не спостерігалися. Після адсорбції CO в ТД спектрах моно оксид вуглецю не спостерігається, а утворені інтермедіати можна розділити на різні групи, E_d яких наведено в табл. 3.19.

Таблиця 3.19

Значення енергії активації десорбції CO_2 з поверхні каталізаторів II серії

№	Склад зразків, мас.%		E_d , кДж/моль			
	Cu:Co	Fe	α_1	α_2	α_3	α_4
6	5:95	2,00	101	134, 148	192	281
7		5,00	105	134	183	281
8		10,50	–	123	153, 185	281
9		15,00	98	125	160, 200	281, 265
10		20,00		–	160, 200, 228	290

ТД спектр води для зразка № 7 наведено на рис. 3.32. Термодесорбційні спектри води для інших каталізаторів II серії аналогічні. На ТД спектрах води для всіх зразків II серії спостерігаються низькотемпературні піки води з $T_m < 250$ °С високої інтенсивності, що підтверджує закономірність присутності гістерезису на температурних залежностях перетворення CO в CO_2 за наявності слабко зв'язаної води на ТД спектрах. На рис. 3.33 наведено повні термодесорбційні спектри для каталізаторів II серії.

Як бачимо з рис. 3.33 і 3.34 для всіх зразків II серії спостерігаються низькотемпературні піки води високої інтенсивності, тому однозначно говорити про походження атомарного кисню не можна. Пік атомарного кисню для всіх зразків II серії з'являється за високих температур. Відносно менша активність каталізаторів II серії порівняно з каталізаторами I серії підтверджується і відсутністю одночасного знаходження піків десорбції CO_2 , O_2 , H_2O і атомарного кисню в межах $E_d = 150$ кДж/моль.



Рис. 3.32. ТД профіль води для зразка № 7 із вмістом Fe = 1,25 мас. %, Co = 90,25 мас. %, Cu = 4,75 мас. %

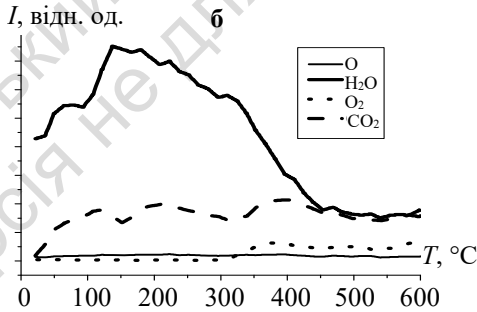
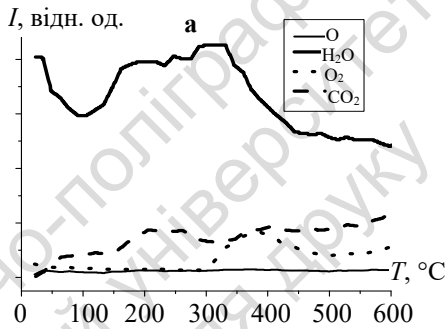


Рис. 3.33. Повні термодесорбційні спектри для зразків II серії:

а) Fe = 2,00 мас. %, Co = 93,10 мас. %, Cu = 4,90 мас. %

б) Fe = 1,25 мас. %, Co = 90,25 мас. %, Cu = 4,75 мас. %

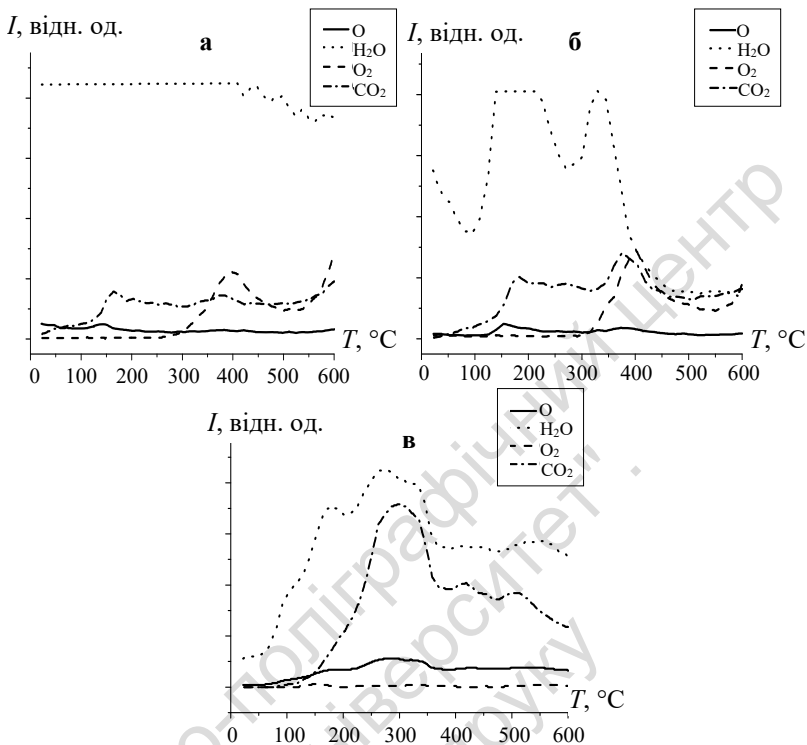


Рис. 3.34. Повні термодесорбційні спектри для зразків II серії:

- а) Fe = 10,53 мас. %, Co = 85,00 мас. %, Cu = 4,47 мас. %
- б) Fe = 15,00 мас. %, Co = 80,75 мас. %, Cu = 4,25 мас. %
- в) Fe = 20,00 мас. %, Co = 76,00 мас. %, Cu = 4,00 мас. %

III серія (співвідношення Co:Cu = 50:50)

У зразках серії III на залежностях ступеня перетворення CO в CO₂ від температури гістерезис спостерігався для всіх зразків. Температури 100 % перетворення CO в CO₂ наведено в табл. 3.20, де бачимо, що збільшення концентрації заліза не дуже впливає на каталітичну активність зразків цієї серії.

На рис. 3.35 наведено ТД спектри для зразків № 11, 13 III серії. Інші зразки III серії мають аналогічні спектри.

Варто зазначити, що для зразків III серії, як і для зразків II серії спостерігаються низькотемпературні піки води великої

інтенсивності, тому про походження атомарного кисню однозначно говорити не можна.

Таблиця 3.20
Температури 100 %-го перетворення CO в CO₂ на катализаторах III серії

№	Склад зразків, мас.%		t^{100} , °C
	Cu:Co	Fe	
	50:50	0,00	140
11	50:50	5,00	139
12	50:50	10,00	123
13	50:50	20,00	127
14	50:50	33,33	130

Існування низькотемпературного піка води на ТД спектрах підтверджує факт присутності гістерезису на залежності ступеня перетворення CO в CO₂ для всіх зразків III серії, причому пік води має найбільшу інтенсивність. Катализатори III серії проявляють меншу активність в окисненні CO порівняно з катализаторами I серії. Термодесорбційні спектри пояснюють зниження каталітичної активності: одночасна поява піків CO₂, H₂O й атомарного кисню спостерігається за більш високої температури ~230 °C з енергією активації десорбції більшою за 150 кДж/моль.

У табл. 3.21 наведено значення енергії активації десорбції CO₂ для катализаторів III серії.

Таблиця 3.21
Значення енергії активації десорбції CO₂ для зразків III серії

№	Склад зразків, мас.%		t^{100} , °C
	Cu:Co	Fe	
	50:50	0,00	140
11	50:50	5,00	139
12	50:50	10,00	123
13	50:50	20,00	127
14	50:50	33,33	130

Аналіз трьох серій зразків показав, що найвищу активність в окисненні CO проявляють катализатори I серії (співвідношення Cu:Co = 95:5), а найактивнішим є катализатор № 3 із вмістом Fe = 5,00 мас.%, Cu = 90,25 мас. %, Co = 4,75 мас. %. Варто зазначити, що катализатори I серії мають найменшу питому

поверхню. Лише на активному каталізаторі № 3 серії I спостерігається максимальна кількість фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Яким чином змінюватиметься активність каталізаторів, якщо зафіксувати вміст Fe, а змінювати співвідношення Co і Cu з великою кількістю Cu. Для відповіді на це запитання була приготовлена й досліджена IV серія ($\text{Fe} = 5,00\%$, а співвідношення Co і Cu змінне).

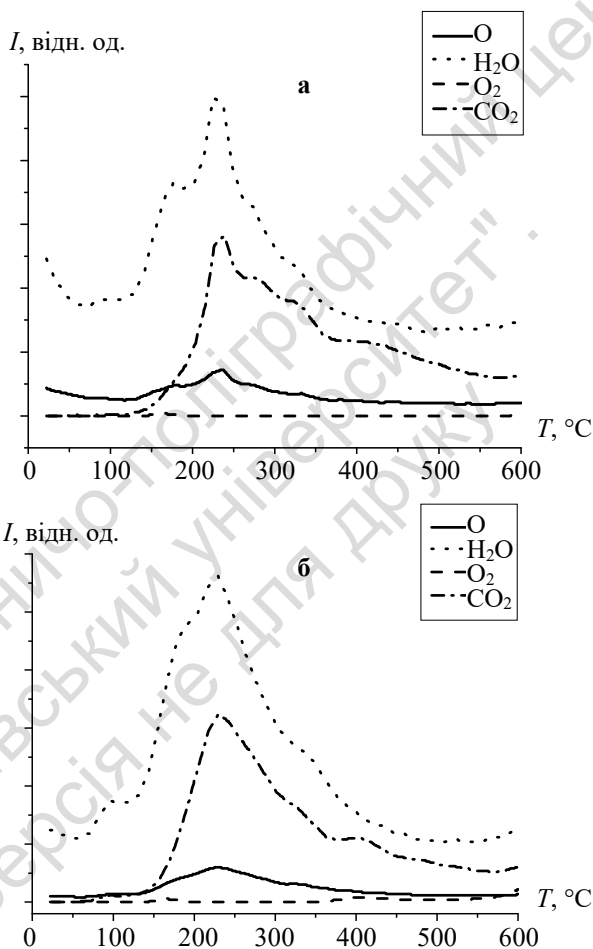


Рис. 3.35. Термодесорбційні спектри для каталізаторів III серії:

а) $\text{Fe} = 5,00\%$, $\text{Co} = 47,50\%$, $\text{Cu} = 47,50\%$

б) $\text{Fe} = 20,00\%$, $\text{Co} = 40,00\%$, $\text{Cu} = 40,00\%$

Серія IV (Fe = 5 %, а співвідношення Co і Cu змінне)

У табл. 3.22 наведено склад каталізаторів IV серії і температура 100 % перетворення CO в CO₂.

Таблиця 3.22

**Температури 100 %-го перетворення CO в CO₂ на каталізаторах IV серії
(Fe = 5,00 мас.%, а співвідношення Co і Cu змінне)**

№	Склад зразків, мас.%			$t^{100}, ^\circ\text{C}$
	Fe	Cu	Co	
15	5,00	92,00	3,00	169
3	5,00	90,25	4,75	102
16	5,00	85,00	10,00	131
17	5,00	80,00	15,00	143
18	5,00	75,00	20,00	126

На температурній залежності ступеня перетворення CO в CO₂ для зразка № 15 (Fe = 5,00 мас.%, Co: Cu = 3:92) гістерезис не спостерігається. Цей каталізатор має найбільшу температуру 100 % перетворення CO в CO₂ серед усіх досліджених зразків, яка дорівнює 169 °C. Для всіх інших зразків № 16, 17, 18 цієї серії на температурних залежностях ступеня перетворення CO в CO₂ спостерігається гістерезис, причому для зразка № 16 петля гістерезису дуже широка.

Із табл. 3.22 бачимо, що найактивнішим серед зразків цієї серії є зразок із вмістом Fe = 5,00 мас. %, Cu = 90,25 мас. %, Co = 4,75 мас. %. Збільшення кількості Co до 15,00 мас.% призводить до зменшення каталітичної активності. За вмісту Co = 20,00 мас.% $t^{100} = 126$ °C.

На рис. 3.36 наведено повні ТД спектри для каталізаторів IV серії.

Серед каталізаторів цієї серії найменшу каталітичну активність має зразок № 15 ($T_m = 169$ °C). На термодесорбційному спектрі цього зразка відсутня низькотемпературна форма CO₂ і присутній пік CO₂ з $E_d = 134$ кДж/моль. Для зразка № 16 на термодесорбційному спектрі спостерігаються піки CO₂ з $E_d = 127$ кДж/моль, але не спостерігається піків атомарного й молекулярного кисню за цієї температури, тому активність цього зразка в окисненні CO менша за активність зразка № 3. Для інших зразків цієї серії α_2 -форма CO₂, яка відповідає, на нашу думку, за каталіз, зсунута в бік високих температур.

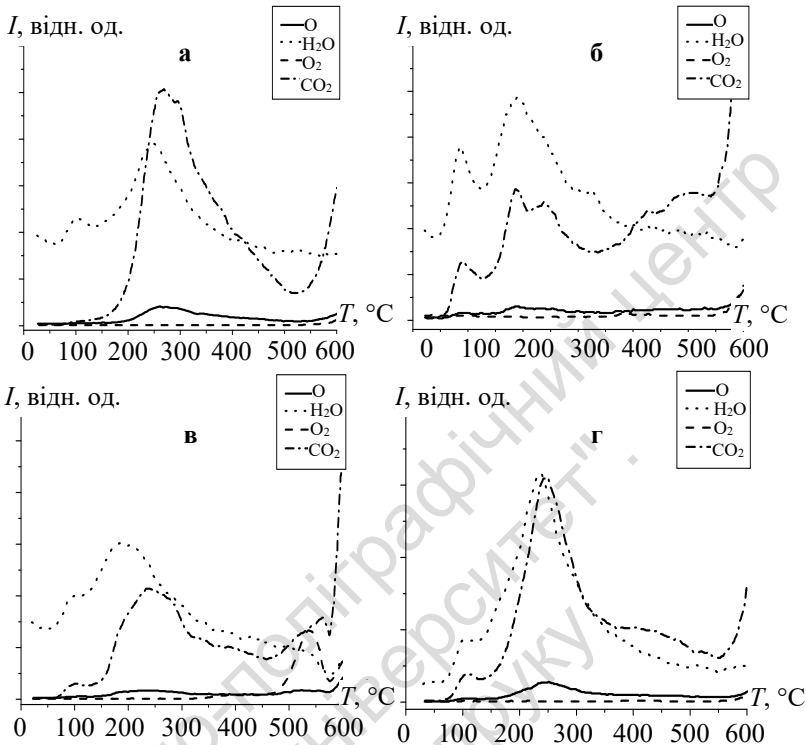


Рис. 3.36. Термодесорбційні спектри для зразків IV серії:

- а) Fe = 5,00 мас. %, Co = 3,00 мас. %, Cu = 92,00 мас. %
- б) Fe = 5,00 мас. %, Co = 10,00 мас. %, Cu = 85,00 мас. %
- в) Fe = 5,00 мас. %, Co = 15,00 мас. %, Cu = 80,00 мас. %
- г) Fe = 5,00 мас. %, Co = 20,00 мас. %, Cu = 75,00 мас. %

На термодесорбційних спектрах усіх зразків IV серії спостерігаються низькотемпературні піки води високої інтенсивності, H₃O⁺ та HO₂^{*}, що не суперечить наявності гістерезису для цих зразків. Із поверхні зразка № 15 не реєструються H₃O⁺ та HO₂^{*}, тому температурний гістерезис не спостерігається. Збіг десорбційних піків H₂O, CO₂ й атомарного кисню за значеннями температури максимумів десорбції спостерігається лише для зразків № 16 і 18. Однак температура, за якої спостерігається цей збіг піків, зсунута в бік високих температур. Про походження атомарного кисню говорити важко, тому що на термодесорбційних спектрах спостерігається безліч H₂O.

У табл. 3.23 наведено значення енергій активації десорбції CO₂ для каталізаторів IV серії.

Таблиця 3.23

Значення енергій активації десорбції для зразків IV серії
(Fe = 5,00 мас. %, співвідношення Co:Cu змінне)

№	Склад зразків, мас. %			E _d , кДж/моль			
	Co	Cu	Fe	α ₁	α ₂	α ₃	α ₄
15	3,00	92,00	5,00	–	134	151, 172	181
3	4,75	90,25	5,00	90	116,126	185	265
16	10,00	85,00	5,00	102	127, 142	198, 220	298
17	15,00	80,00	5,00	105	140	151	237, 300
18	20,00	75,00	5,00	105	145	162	291

Серед зразків IV серії варто відзначити зразок № 3, особливістю цього є те, що він на 85 % складається з основної солі Cu₂(OH)₃NO₃.

V серія

У процесі дослідження зразків серії I особливо цікавим виявився зразок № 3, який уже за 100 °С майже повністю перетворює CO в CO₂. Особливістю цього зразка є те, що він на 85 % складається з основної солі Cu₂(OH)₃NO₃. Для з'ясування впливу фази Cu₂(OH)₃NO₃ на активність Cu–Co–Fe оксидного каталізатора № 3 був синтезований зразок (№19) із таким самим масовим вмістом металів, як і зразок № 3, але вихідними були не чисті метали, а солі цих металів: Fe(HCOO)₂, Co(CH₃COO)₂ і CuCO₃·Cu(OH)₂.

Температура 100 % перетворення CO в CO₂ для зразка № 19 дорівнює 147 °С, що значно вище, ніж для зразка № 3. Проте на залежності ступеня перетворення CO в CO₂ від температури для зразка № 19, як і для зразка № 3, гістерезису не спостерігається.

Для з'ясування ролі фази Cu₂(OH)₃NO₃ зразок № 3 прогріли при 300 °С протягом 3 год. Це призвело до руйнування фази Cu₂(OH)₃NO₃ (зразок № 20). Згідно з даними рентгенофазового аналізу зразок № 20 складається з 95 % CuO (параметри ґратки: $a = 0,46903$ нм, $b = 0,51338$ нм, $c = 0,34316$ нм, $\gamma = 99,767^\circ$) і лише 5 % Cu₂(OH)₃NO₃ ($a = 0,56132$ нм, $b = 0,69560$ нм, $c = 0,60986$ нм, $\gamma = 92,350^\circ$).

Майже повне зникнення фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ призводить до зменшення каталітичної активності зразка № 20 порівняно зі зразком № 3 – температура 100 % перетворення CO в CO_2 для зразка № 20 дорівнює 160°C .

На рис. 3.37 і 3.38 наведено ТД спектри для ацетатно-карбонатного зразка № 19 і для зразка № 20, відповідно. Із наведених даних бачимо, що ТД спектри зразків № 19 і № 20 зовсім не схожі на спектр зразка № 3 (рис. 3.29). Після прогрівання за 300°C вода спостерігається у великій кількості (рис. 3.38), а піки CO_2 , O_2 , H_2O і атомарного кисню за 172°C зникають і, відповідно, зменшується каталітична активність. Для ацетатно-карбонатного зразка (рис. 3.37) теж не спостерігається збігу піків десорбції CO_2 , O_2 , H_2O й атомарного кисню в межах 172°C . Для обох зразків на ТД спектрах не фіксуємо фізично адсорбованого CO_2 . Активна форма CO_2 (α_2) має такі значення енергії активації десорбції: для зразка № 19 (ацетатно-карбонатного) $126, 146$ кДж/моль; для зразка № 20 (співвідношення між Fe, Co, Cu таке саме, як у зразка № 3, прогрітий за 300°C) 142 кДж/моль. α_3 -Форма CO_2 для обох зразків не спостерігається. Високотемпературна форма CO_2 має енергію активації десорбції ~ 252 кДж/моль.

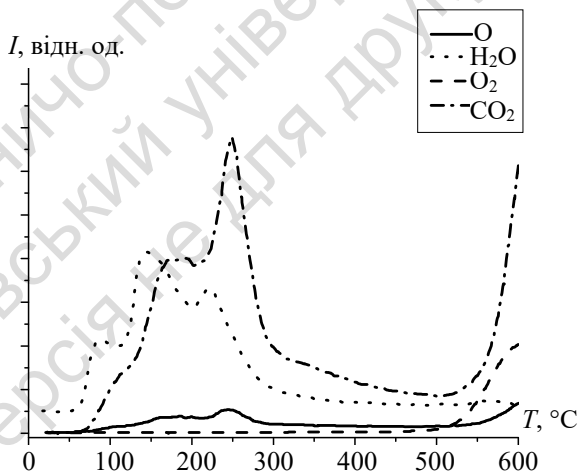


Рис. 3.37. Термодесорбційний спектр для зразка № 19 із вмістом Fe = 5,00 мас. %, Cu = 90,25 мас. %, Co = 4,75 мас. %, синтезованого із солей металів: $(\text{HCOO})_2\text{Fe}$, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ і $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

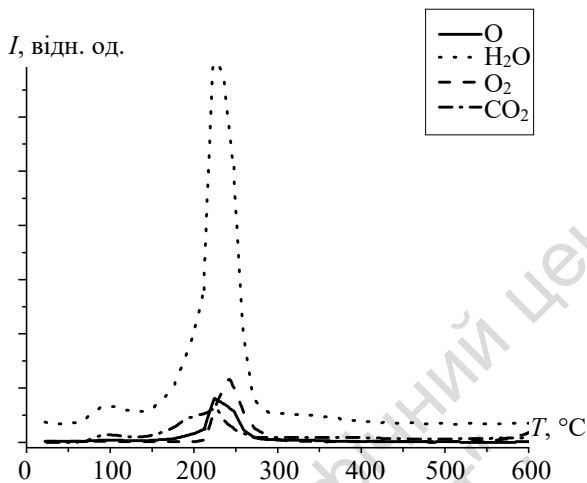


Рис. 3.38. Термодесорбційні спектри для зразка № 20, який є зразком № 3, прогрітим за 300 °С

Отже встановлено, що в Cu–Co–Fe оксидних зразках за співвідношення Co:Cu = 5:95 існує фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, яка обумовлює високу активність трикомпонентних оксидних каталізаторів.

На рис. 3.39 показано зростання каталітичної активності зі збільшенням кількості фаз $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

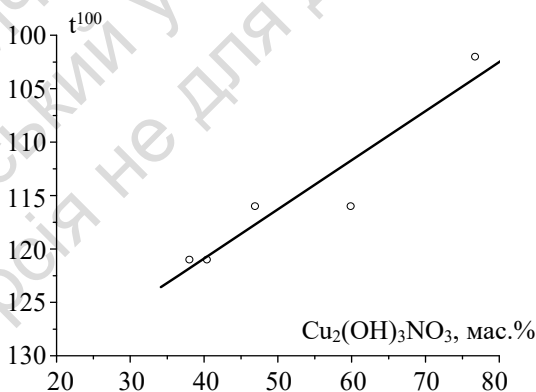


Рис. 3.39. Залежність каталітичної активності (t^{100}) оксидних Cu–Co–Fe каталізаторів від вмісту фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

Результати дослідження оксидних Cu–Co–Fe каталізаторів окиснення CO методом мессбауерівської спектроскопії

За даними мессбауерівської спектроскопії зразок оксиду заліза представляє собою α -Fe₂O₃ зі структурою корунду. Комп'ютерний аналіз спектра показав, що мінімальному значенню середньо квадратичного відхилення відповідає модель із двома системами ліній магнітної надтонкої структури (НТС): Fe³⁺(магн)-1 і Fe³⁺(магн)-2, які характерні для структури гематиту (табл. 3.24).

Для кластерів гематиту значення внутрішнього поля (H_{in}) не досягає значень 54,0 Тл, характерного для масивного матеріалу [144]. Максимальне значення H_{in}=50,7 Тл спостерігається у зразка №17 (табл. 3.24 і рис. 3.40).

Наявність структурних дефектів повинна зробити лінії спектрів широкими, тому отриманий результат найбільш реалістично можна віднести до розмірного фактору. Це також підтверджується асиметричним характером ліній НТС, що особливо помітно на внутрішніх схилах ліній НТС (рис. 3.40). Отже формується структура магнітних кластерів гематиту із середнім розміром 20–30 нм, яке характеризується бімодальним розподілом кластерів за розмірами: для кластерів більшого розміру (25–30 нм), які описуються станом Fe³⁺ (магн)-1, характерно більш вузьке розподілення зі значеннями H_{in} = 48–50 Тл, а для кластерів меншого розміру (20–25 нм) із значеннями H_{in} = 44–48 Тл.

Таблиця 3.24
Мессбауерівські дані для оксидної Cu–Co–Fe системи
(I, II і III серії)

№	Fe, мас. %	Co/Cu мас. %	t ¹⁰⁰ , °C	Компонента	IЗ	KЗ	Г	H _{in} , ±0,5Т	Відн. вміст, ±5 %
					±0.03 mm/s				
1	100	—	272	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,35	0,19	0,34	50,8	71
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0,38	0,21	0,76	48,3	29
I серія Co:Cu=5:95 (мас.%)									
3	5,00	4,75/90,25	102	Fe ³⁺ (магн.)-2	0,40	0,17	0,70	47,6	100
4	10,00	4,50/85,50	116	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,39	0,21	0,42	48,1	47
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0,33	0,19	0,78	45,8	53

Закінчення табл. 3.24

№	Fe, мас. %	Co/Cu мас. %	t^{100} , °C	Компонента	ІЗ	КЗ	Г	H_m , ±0,5Т	Відн. вміст, ±5 %
					±0.03 mm/s				
5	15,00	4,25/ 80,75	121	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,33	0,21	0,44	48,6	44
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0,37	0,23	0,68	45,5	56
II серія Co:Cu=95:5 (мас.%)									
7	5,00	90,25/ 4,75	150	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,37	0,17	0,52	50,0	88
				Fe ³⁺ (парам.)	0,27	0,56	0,36	–	12
8	10,50	85,00/ 4,50	116	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,23	0,36	49,1	28
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0,36	0,23	0,78	47,0	59
				Fe ³⁺ (парам.)	0,34	0,68	0,50	–	13
9	15,00	80,75/ 4,25	127	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,19	0,37	49,5	41
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0,35	0,23	0,75	46,3	54
				Fe ³⁺ (парам.)	0,30	0,65	0,44	–	5
10	20,00	76,00/ 4,00	158	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,36	0,21	0,36	50,3	35
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0,41	0,19	0,71	48,2	60
				Fe ³⁺ (парам.)	0,30	0,71	0,33	–	5
III серія Co:Cu=50:50 (мас.%)									
11	5,00	47,50/ 47,50	139	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,37	0,20	0,49	49,6	44
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0,37	0,20	0,89	46,0	50
				Fe ³⁺ (парам.)	0,21	0,55	0,45	–	6
12	10,00	45,00/ 45,00	123	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,36	0,16	0,37	49,4	23
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0,36	0,17	0,82	47,5	71
				Fe ³⁺ (парам.)	0,29	0,62	0,45	–	6
13	20,00	40,00/ 40,00	127	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,38	0,19	0,45	47,9	55
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0,38	0,19	0,80	44,8	45
14	33,33	33,33/ 33,33	130	Fe ³⁺ (магн.)-1	0,39	0,19	0,37	50,0	37
				Fe ³⁺ (магн.)-2	0,36	0,21	0,70	47,5	60
				Fe ³⁺ (парам.)	0,23	0,45	0,30	–	2

Примітка: ІЗ – ізомерний зсув відносно α -Fe; КЗ – квадрупольний зсув у спектрах із магнітним розщепленням або квадрупольне розщеплення у спектрах із "парамагнітними" компонентами; Г – ширина лінії; H_m – поле на ядрі заліза (Тесла).

На рис. 3.40 представлені мессбауерівські спектри за 27 °C оксидних Cu–Co–Fe каталізаторів.

Для зразків I серії (надлишок Cu) спостерігається дві компоненти Fe³⁺ (магн)-1 і Fe³⁺ (магн)-2, крім зразка № 3 (табл. 3.24).

У зразків № 4 і № 5 компоненти Fe^{3+} (магн)-2 більше, але значення H_{in} менші за 46 Тл. Активність цих зразків досить висока, навіть вища за активність зразків двокомпонентної Cu–Fe оксидної системи [114]. Самий активний зразок № 3 за мессбауерівськими даними складається лише з компоненти Fe^{3+} (магн)-2 із $H_{in}=47,6$ Тл. Тобто магнітна компонента Fe^{3+} (магн)-2 обумовлює підвищення каталітичної активності оксидних зразків у ділянці, що багата на мідь.

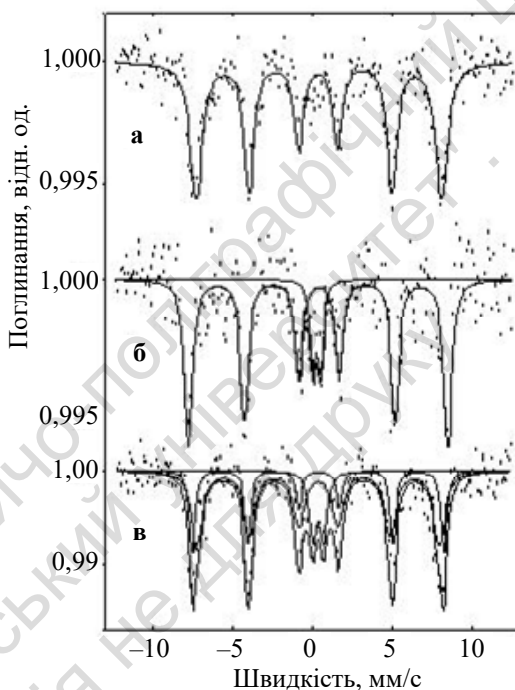


Рис. 3.40. Мессбауерівські спектри за 27 °С оксидів Cu–Co–Fe (–в):

- а) зразок №3–5,00 мас.% Fe; 90,25 мас.%Cu; 4,75мас.% Co
- б) зразок №7–5,00 мас.% Fe; 90,25 мас.%Co; 4,75 мас.% Cu
- в) зразок №8–10,50 мас.% Fe; 85,00 мас.% Co; 4,50 мас.% Cu

Мессбауерівські дані для зразків серії II (надлишок Co) показують, що зразки складаються з магнітної компоненти Fe^{3+} (магн)-1, Fe^{3+} (магн)-2 і парамагнітної. У зразка з концентрацією Fe, бі-

льшою за 5,00 мас.%, відсутня магнітна компонента Fe^{3+} (магн)-2. Значення H_{in} для компоненти Fe^{3+} (магн)-1 розташовані в інтервалі 49,1–50,3 Тл, друга магнітна компонента Fe^{3+} (магн)-2 має значення H_{in} в інтервалі 46,3–48,2 Тл. Парамагнітну компоненту в цій серії зразків можна віднести до шпінелі Co_3O_4 , у якій атоми Co частково заміщені на атоми Fe і Cu у В-підгратці шпінелі з утвореннями розчину заміщення. За рахунок цього зникають магнітні властивості атомів Fe. Кількість парамагнітної компоненти максимальна у зразка з 10,50 мас.% Fe і складає 13 %. Зразок № 8 для II серії має високу каталітичну активність ($t^{100}=116^{\circ}C$).

Мессбауерівські дані зразків III серії (однакове співвідношення Co і Cu) показали, що тільки зразок з 20,00 мас.% Fe складається із двох магнітних компонент Fe^{3+} (магн)-1 і Fe^{3+} (магн)-2 (табл. 3.24). У всіх інших зразках на фоні цих двох компонент з'являється парамагнітний сигнал. Для цієї серії зразків не спостерігається кореляція між кількістю парамагнітної складової, чи з кількістю компоненти Fe^{3+} (магн)-2.

Дані мессбауерівської спектроскопії для зразків серії IV (табл. 3.25) показали, що для зразка № 16 спостерігається один сигнал, але з H_{in} ($27^{\circ}C$)= 50,4 Тл, що описується станом Fe^{3+} (магн.)-1. Каталітична активність цього зразка значно нижча ($t^{100}=131^{\circ}C$) порівняно зі зразком № 3.

Таблиця 3.25

Мессбауерівські дані для зразків IV і V серій оксиді Cu–Co–Fe системи

(IЗ – ізомерний зсув відносно α -Fe; КЗ – квадрупольний зсув у спектрах із магнітним розщепленням або квадрупольне розщеплення у спектрах із "парамагнітними" компонентами; Г – ширина лінії; H_{in} – поле на ядрі заліза (Тесла))

№	Склад, мас. %			Компонента	IЗ	КЗ	Г	H_{in} , ±0,5 Т	Відн. вміст ±5 %
	Fe	Co	Cu		±0,03 мм/с				
3	5,00	4,75	90,25	Fe^{3+} (магн)-2	0,40	0,17	0,70	47,6	100
16	5,00	10,00	85,00	Fe^{3+} (магн)-1	0,34	0,19	0,43	50,4	100
17	5,00	15,00	80,00	Fe^{3+} (магн)-1	0,35	0,21	0,41	50,7	53
				Fe^{3+} (магн)-2	0,39	0,19	0,79	48,8	47
20	5,00	4,75	90,25	Fe^{3+} (магн)-1	0,36	0,21	0,47	50,4	35
				Fe^{3+} (магн)-2	0,36	0,16	0,88	47,4	65
19	5,00	4,75	90,25	Fe^{3+} (парамаг)	0,29	0,74	0,50	–	100

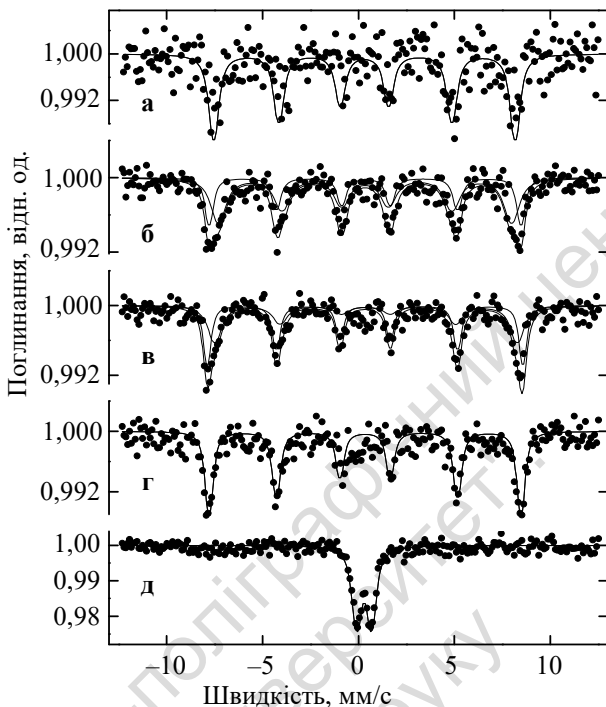


Рис. 3.41. Мессбауєрівські спектри за 27 °С для Cu–Co–Fe оксидних каталізаторів:
 а – зразок №3 – 5,00 мас.%Fe – 4,75 мас.%Co – 90,25 мас.%Cu;
 б – зразок №20 – 5,00 мас.%Fe – 4,75 мас.%Co – 90,25 мас.%Cu (прогрітий до 300°С);
 в – зразок №17 – 5,00 мас.%Fe – 15,00 мас.%Co – 80,00 мас.%Cu;
 г – зразок №16 – 5,00 мас.%Fe – 10,00 мас.%Co – 85,00 мас.%Cu;
 д – зразок №19 – 5,00 мас.%Fe – 4,75 мас.%Co – 90,25 мас.%Cu
 (отриманий через ацетати)

Збільшення концентрації Co призводить до зменшення каталітичної активності ($t^{100}=143$ °С) і до появи кластерів двох компонент. Для зразка після прогрівання за 300 °С (зразок № 20) спостерігаються кластери двох компонент Fe^{3+} (магн.)-1 і Fe^{3+} (магн.)-2, на відміну від зразка № 3 (табл. 3.25), у якого була відмічена лише одна компонента Fe^{3+} (магн.)-2. Хоча кількість компоненти Fe^{3+} (магн.)-2 більша за кількість компоненти Fe^{3+} (магн.)-1, але каталітична активність зразка № 20 зменшується. Для зразка № 19 відзначений лише "парамагнітний" сиг-

нал, який можна віднести до суперпарамагнітних кластерів гематиту. Каталітична активність цього зразка також зменшилася ($t^{100}=147\text{ }^\circ\text{C}$) порівняно зі зразком № 3.

Виходячи з мессауерівських даних, можна зробити висновок, що формуванню високоактивного каталізатора сприяє наявність магнітної компоненти Fe^{3+} (магн.)-2 із $N_{in} \sim 47,0$ Тл.

Результати дослідження оксидних Cu–Co–Fe каталізаторів окиснення CO методом рентгено-фотоелектронної спектроскопії (РФС)

Після каталітичного експерименту зразки досліджувалися методом РФС. Отримані дані наведено в табл. 3.26 і 3.27.

Дані РФС показали (табл. 3.27) для трикомпонентних зразків, що залізо міститься у стані Fe^{3+} зі значенням енергії зв'язку 3р електронів 55,6–55,7 еВ, що відповідає Fe_2O_3 . Кобальт перебуває у стані Co^{2+} , причому значення енергії зв'язку для 2р_{3/2} електронів 780,7–781,6 еВ є характерним для $\text{Co}(\text{OH})_2$ [127]. Для міді у зразках, збагачених кобальтом (зразок № 7), і в зразках з однаковими вихідними кількостями міді та кобальту (зразок № 11), характерним є стан $\text{Cu}(\text{OH})_2$ з енергією зв'язку для 2р_{3/2} електронів 934,4–934,5 еВ [127].

Таблиця 3.26
Дані РФС для зразків Cu–Co–Fe оксидної системи (I, II, III серії)

№	Склад зразків, мас.%			Енергія зв'язку електронів, еВ			Склад за даними РФС, мас.%		
	Fe	Co	Cu	Fe^{3+} 3р	Co^{2+} 2р _{3/2}	Cu^{2+} 2р _{3/2}	Fe	Co	Cu
	100	–	–	55,7	–	–	100	–	–
	–	100	–	–	781,1	–	–	100	–
	–	–	100	–	–	934,6	–	–	100
3	5,00	4,75	90,25	55,6	781,0	935,5	4,5	4,8	90,7
11	5,00	47,50	47,50	55,7	780,7	934,5	4,5	30,1	65,4
7	5,00	90,25	4,75	55,6	781,6	934,4	5,2	70,6	24,2

У зразка з надлишком міді (зразок № 3) мідь має значення енергії зв'язку 2р_{3/2} електронів 935,5 еВ, що за даними [127] наближається до складної сполуки. Варто зазначити, що тільки для

цього зразка знайдено азот з енергією зв'язку $1s_{1/2}$ електронів 407,0 еВ, що характерно для азоту в групі NO_3^- [127].

Співвідношення металів у поверхневому шарі каталізаторів залишається таким, як і в об'ємі, крім зразка з надлишком міді (зразок № 3). Поверхня зразка, у якого в об'ємі міститься однакова кількість кобальту й міді, збагачена міддю. Кількість міді майже вдвічі перевищує кількість кобальту. Зразок, об'єм якого збагачений Со (зразок № 7), має в поверхневому шарі кобальту на 20 мас.% менше, ніж в об'ємі, а кількість міді в поверхневому шарі зростає з 4,75 до 24,2 мас.% порівняно з об'ємом.

У поверхневому шарі всіх досліджених методом РФС зразків було знайдено кисень (табл. 3.27, рис. 3.42).

Таблиця 3.27

Дані РФС для кисню оксидної Cu–Co–Fe системи

№	Склад зразків мас.%			Енергія зв'язку $1s_{1/2}$ електронів кисню, еВ			Загальна кількість кисню, мол.%	Співвідношення форм кисню, мол.%		
	Fe	Co	Cu	$O_{\text{кр}}$	$O_{\text{адс}}$	$O_{\text{п}}$		$O_{\text{кр}}$	$O_{\text{адс}}$	$O_{\text{п}}$
	100	–	–	530,0	532,0	–	74,5	80	20	–
	–	100	–	530,5	532,0	533,5	71,6	62	29	9
	–	–	100	530,1	–	532,2	50,4	68	–	32
3	5,00	4,75	90,25	529,6	531,1	532,4	75,1	11	19	70
11	5,00	47,50	47,50	529,8	531,7	533,2	69,0	56	36	8
7	5,00	90,25	4,75	530,0	–	532,8	67,0	63	–	37

Загальна кількість кисню відносно до металу найбільша (74,50 мол.%) у оксиду заліза, найменша у оксиду міді (50,40 мол.%). За значеннями енергії зв'язку $1s_{1/2}$ електронів можна виділити три форми поверхневого кисню:

кисень кристалічної ґратки (529,6–531,0 еВ),

адсорбований кисень (531,0–532,0 еВ),

кисень гідроксильної групи (532,0–533,5 еВ).

Кисень кристалічної ґратки було знайдено для всіх трьох оксидів. Адсорбований кисень знайдено для оксидів заліза й кобальту. Кисень гідроксильної групи знайдено для оксидів кобальту та міді. У всіх цих оксидів в поверхневому шарі міститься, в ос-

новному, кисень кристалічної ґратки (62–80 мол.%). Кількість адсорбованого кисню в поверхневому шарі оксидів заліза й кобальту приблизно однакова (20 і 29 мол.%). Максимальна кількість кисню гідроксильної групи для оксидів знайдена у зразка оксиду міді (32 мол.%).

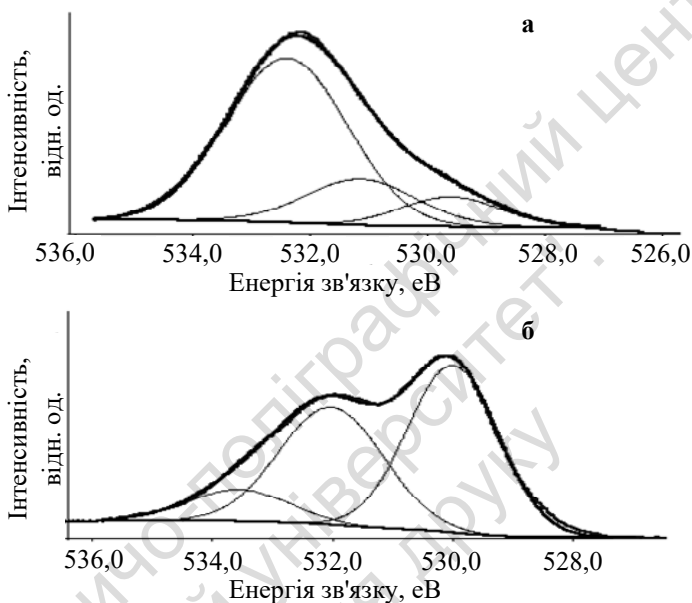


Рис. 3.42. РФ-спектри (енергії зв'язку для основних $1s_{1/2}$ електронів кисню) для зразків:
 а – 5,00 мас.%Fe, 4,75 мас.%Co, 90,25 мас.%Cu
 б – 5,00 мас.%Fe, 4,75 мас.%Co, 90,25 мас.%Cu (прогрітий за 300 °С)

У табл. 3.28 і на рис. 3.42 наведено дані РФС зразків IV і V серії. Дані РФС для трикомпонентних зразків показали, що всі зразки мають високу кількість кисню (67,0–75,1 мол.%), але максимальна загальна кількість кисню знайдена в поверхневому шарі зразка № 3 (75,1 мол.%). Основна частина кисню припадає на кисень гідроксильної групи (70 мол.%), у поверхневому шарі є також адсорбований кисень (19 мол.%) і кисень кристалічної ґратки (11 мол.%).

Таблиця 3.28

Дані РФС для Cu–Co–Fe оксидної системи (IV і V серії)

№	Склад, мас. %			Енергія зв'язку 1s _{1/2} електронів кисню, eВ			Енергія зв'язку електронів, eВ		
				Співвідношення, мол. %.			Fe ³⁺ 3р	Co ²⁺ 2р _{3/2}	Cu ²⁺ 2р _{3/2}
	Fe	Co	Cu	O _{кр}	O _{адс}	O _п			
16	5,00	10,00	85,00	530,0	531,6	532,9	55,6	781,0	934,6
				62	33	5			
20	5,00	4,75	90,25	530,0	531,6	532,8	55,5	781,0	934,6
				50	40	10			
19	5,00	4,75	90,25	530,0	531,1	532,8	55,5	781,0	934,5
				56	36	9			

У зразка з однаковим співвідношенням кобальту та міді кількість кисню гідроксильної групи мала (8 мол.%). У цього зразка кисень у поверхневому шарі, в основному, міститься у складі кристалічної ґратки (56 мол.%) та адсорбованому стані (36 мол.%). Зразок із надлишком кобальту в поверхневому шарі має кисень лише у складі кристалічної ґратки (63 мол.%) і гідроксильної групи (37 мол.%).

Із табл. 3.28 бачимо, що після прогрівання зразка № 3 за 300 °С (зразок № 20) кількість гідроксильних груп різко зменшується. Для ацетатно-карбонатного зразка (зразок № 19) кількість гідроксильного кисню теж мала. Основною формою кисню є кисень кристалічної ґратки. Для 4 і 5 серії дані РФС показали, що склад об'єму та поверхневого шару зразків приблизно однаковий.

Отже, у поверхневому шарі трикомпонентних оксидних зразків мідь міститься в більших кількостях, ніж в об'ємі зразків. Кисень у поверхневому шарі цих зразків міститься в кількості, більшій за стехіометричне співвідношення для відповідних оксидів. Зразок із найбільшою каталітичною активністю (зразок № 3) має в поверхневому шарі найбільшу загальну кількість кисню, 70 ат. % якого міститься у вигляді гідроксильних груп.

Отже, систематичне вивчення Cu–Co–Fe оксидної системи показало:

➤ для зразків зі співвідношення Cu:Co=95:5 і зміною концентрації Fe від 0 до 15 мас.% існує фаза Cu₂(OH)₃NO₃; її присут-

ність разом із фазою CuO підвищує каталітичну активність зразків; синтез індивідуальної речовини $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ показав, що індивідуальна речовина не є активною фазою, а активною є гетерогенна система, що складається із фаз $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ та CuO, у яких атоми міді частково заміщені на атоми Co та Fe (тобто гетерогенна система з двома розчинами заміщення); руйнування цієї активної гетерогенної системи призводить до зменшення каталітичної активності у зразків;

➤ наявність магнітної компоненти Fe^{3+} (магн.)-2 у зразках підвищує активність каталізаторів; найактивніший зразок містить лише цю компоненту;

➤ високій каталітичній активності зразків сприяє утворення на активних центрах слабо зв'язаної α_2 - форми CO_2 в кількостях більших ніж інші форми та десорбція з поверхні з однаковою E_d атомарного кисню, молекулярного кисню, води та діоксиду вуглецю, причому атомарного кисню повинно бути більше за воду та діоксиду вуглецю;

➤ присутність у поверхневому шарі каталізаторів кисню в гідроксильних групах підвищує її каталітичну активність;

➤ існування температурних гістерезисів тісно пов'язано з характером адсорбції кисень-водневих часточок, тобто гістерезиси спостерігаються лише за наявності β_1 -форми води зі слабо зв'язаних із поверхнею фрагментів і за обов'язкової реестрації частинок H_3O^+ і HO_2^\bullet .

3.5. Особливості утворення, склад і мікроструктура Cu–Co–Fe каталізаторів

У розділі 3.4 було показано, що у процесі синтезу активної маси шляхом утворення розчинів нітратів металів, що містить метали в розрахованій кількості, із подальшим упарюванням цього розчину, висушуванням зразка протягом 2–3 діб і наступним формуванням у реакційній суміші отримана активна маса складається з гідроксонітрату міді $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ та продукту

його розкладу – оксиду міді CuO . Водночас, за рентгенодифракційними даними, параметри кристалічної ґратки обох фаз змінюються порівняно з параметрами ґратки чистих відповідних сполук, і не реєструється рефлексів жодних інших фаз. Виходячи з цього, було сформульовано гіпотезу, що кобальт і залізо частково заміщують мідь у структурі цих фаз.

Із метою підтвердження або спростування цієї гіпотези, а також із метою більш докладного вивчення складу та структури активної маси було проведено [145–150] дослідження активної маси. Дослідження проводилися за допомогою методів скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), ІЧ-спектроскопії, лазерно-десорбційної мас-спектрометрії (ЛДІ-МС) і термодесорбційної спектроскопії з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються (ТПД МС).

Додатково проводилися СЕМ- і СЕМ-ЕДС-дослідження з нанесеним на вуглецеві нанотрубки каталізатором, що містить 20 % мас. активної маси (за масою металів відносно до маси носія), нанесеної, до каталізу (зразок 1) і після роботи в реакційній суміші протягом двох циклів підйому та спуску температури (зразок 2). Співвідношення металів у активній масі було таким: $\text{Cu} - 90,25$; $\text{Co} - 4,75$; $\text{Fe} - 5,00$ % мас.

Також було синтезовано дві серії масивних зразків із різним співвідношенням металів (табл. 3.29). Серія I (зразки 3–8) не містила заліза. Серія II (зразки 9–12) містила фіксоване співвідношення $\text{Cu}:\text{Co} = 95:5$ (% мас.), що відповідає співвідношенню в найбільш активному каталізаторі, і змінну кількість заліза (від 1 до 10 % мас.).

ІЧ-спектри зразків серії I, яка не містить заліза, показали, що гідроліз нітрату міді відбувається повільно. На рис. 3.43 показана залежність ІЧ-спектра зразка № 3 ($\text{Cu}:\text{Co} = 95:5$ % мас.) від часу. ІЧ-спектри знімалися з періодичністю у 2 доби. Зі спектрів бачимо, що зразок одразу після упарювання (рис. 3.43, а) є сумішшю гідроксонітрату міді ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) і кристалогідрату нітрату міді ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

За літературними даними [151] в ІЧ-спектрі гідроксонітрату міді $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ смуги поглинання за 1047, 1310 і 1420 cm^{-1} відповідають коливанням нітратної групи, координованої до металу

одним атомом кисню (монодентатної), вузька смуга за 3540 см^{-1} – валентному коливанню $\nu(\text{O-H})$, широка смуга за 3416 см^{-1} – коливанням воднево-зв'язаних гідроксильних груп. Разом із тим сполуці $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ відповідають такі смуги поглинання: 1020 , 1275 і 1515 см^{-1} – валентні коливання NO_3 -групи, координованої до металу двома атомами кисню; широкі смуги близько 3320 і 3080 см^{-1} – валентні коливання $\nu(\text{O-H})$ кристалізаційної та/або міцно сорбованої води, зсунуті в бік низького хвильового числа внаслідок наявності міцних водневих зв'язків; широка смуга близько 1630 см^{-1} – деформаційні коливання молекули води.

Таблиця 3.29

Склад за металами масивних зразків Cu–Co–Fe каталізаторів

Серія I					
№	Склад за металами, мас. %			Співвідношення металів, мол. %	
	Cu	Co	Fe	Co:Cu	Fe:Cu
3	95	5	–	0,057	–
4	90	10	–	0,120	–
5	80	20	–	0,269	–
6	70	30	–	0,461	–
7	60	40	–	0,718	–
8	50	50	–	1,076	–
Серія II					
№	Склад за металами, мас. %			Співвідношення металів, мол. %	
	Cu	Co	Fe	Co:Cu	Fe:Cu
9	94,05	4,95	1	0,057	0,012
10	92,15	4,85	3		0,037
11	90,25	4,75	5		0,063
12	85,5	4,5	10		0,133

Зі збільшенням ступеня гідролізу міді інтенсивність смуг поглинання, що відповідають кристалогідрату нітрату міді, знижується, а інтенсивність смуг поглинання, що відповідають $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, зростає. Гідроліз повністю завершується протягом 6 діб.

Для подальших досліджень були відібрані зразки, на ІЧ-спектрах яких повністю відсутні вказані вище смуги поглинан-

ня, характерні для середньої солі нітрату міді. Гідроліз для всіх зразків повністю завершувався за 6 діб.

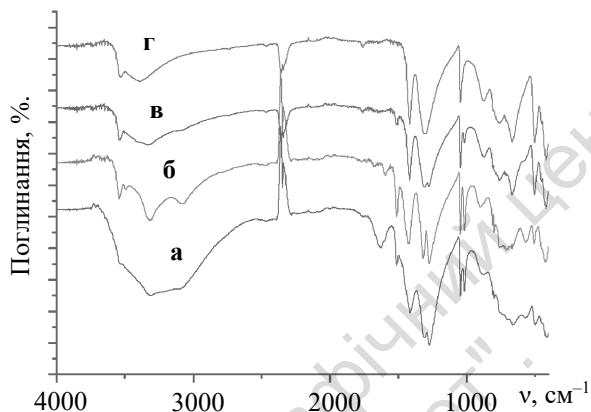


Рис. 3.43. ІЧ-спектри продуктів гідролізу нітрату міді у процесі синтезу зразка № 3: твердої маси одразу після упарювання (а), після 2 діб витримання у сушильній шафі (б), 4 діб (в) і 6 діб (г)

Принципово інша картина кінетики гідролізу спостерігалася для зразків серії II, що містили залізо (рис. 3.44). Уже через 1–2 доби для всіх зразків цієї серії смуги поглинання, що відповідають середній солі нітрату міді, повністю зникали й ІЧ-спектр ставав відповідним спектру референсного зразка $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Отже, додавання навіть малої (1 % мас.) кількості заліза в систему суттєво пришвидшує гідроліз сполук міді. Можна припустити, що залізо, катіони якого мають найвищу здатність до гідролізу, уже у процесі упарювання гідролізує до оксиду та/або гідроксиду заліза, частинки якого є центрами гідролізу й на них відбувається швидкий ріст фази гідроксонітрату міді.

Зі зростанням вмісту кобальту у зразках серії I спостерігається монотонна зміна вигляду ІЧ-спектра (рис. 3.44). Це дозволяє припустити, що зразки серії I містять, крім $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, як мінімум одну іншу сполуку з переважним вмістом кобальту і, відповідно, ІЧ-спектри зразків серії I є сумарними спектрами цих двох сполук.

Починаючи зі зразка № 6, на ІЧ-спектрах з'являються широкі смуги в інтервалі $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ і близько 1640 см^{-1} , що відпо-

відають валентним і деформаційним коливанням зв'язаних молекул води. Ця картина є аналогічною тій, що спостерігалася для кристалогідрату нітрату міді. Також відбувається сильне уширення смуг поглинання в інтервалі 1200–1450 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням NO_3 -групи, а отже, кобальт-вмісна сполука містить нітратні групи. Це додатково підтверджується появою смуги за 820 cm^{-1} , інтенсивність якої зростає зі збільшенням вмісту кобальту. Ця смуга відповідає [147] площинному деформаційному коливанню нітратної групи $\nu_s(\text{NO})$. Виходячи з цього, можна припустити, що невідома сполука є кристалогідратом нітрату кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для перевірки цього припущення було знято ІЧ-спектр гексагідрату нітрату кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, що виявився подібним до спектра зразка № 8, що містить 50 % мас. Со.

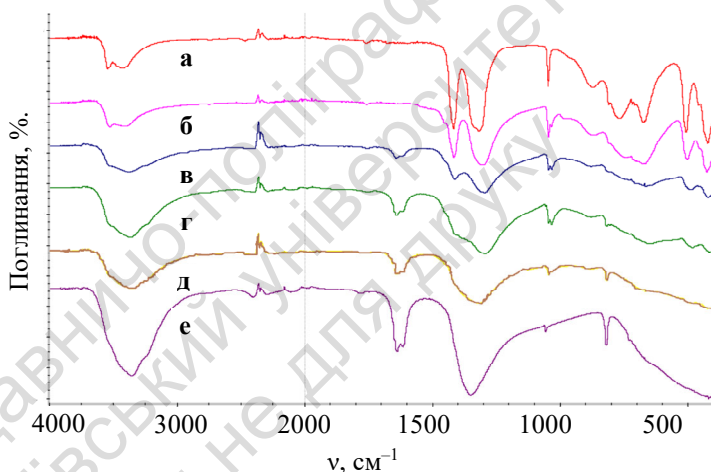


Рис. 3.44. ІЧ-спектри: референсного зразка $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (а), зразка № 5 (Cu:Со = 80:20 % мас.) (б), зразка № 6 (Cu:Со = 70:30 % мас.) (в), зразка № 7 (Cu:Со = 60:40 % мас.) (г), зразка № 8 (Cu:Со = 50:50 % мас.) (д), референсного зразка $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (е)

На ІЧ-спектрах референсних сполук $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ і $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та зразків серії I (рис. 3.44) видно, що зі зростанням вмісту кобальту в двокомпонентній Cu–Со системі ІЧ-спектри монотонно змінюються від спектра, що близький

до спектра сполуки $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (зразок № 5, 20 % мас. Co), до спектра, що практично не відрізняється від спектра $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (зразок № 8, 50 % мас. Co).

Отже, дані ІЧ-спектроскопії за умов синтезу активної маси вказують на те, що кобальт не гідролізується, і зразки серії I складаються із двох фаз – гідроксонітрату міді $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ та кристалогідрату нітрату кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Точний вміст кристалізаційної води залишається невідомим, оскільки у процесі витримування зразків протягом 6 діб за температури 120°C є ймовірність втрати частини кристалізаційної води.

Усі ІЧ-спектри зразків серії II, що містять залізо, (рис. 3.45) практично збігаються зі спектром референсного зразка $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ за положенням смуг, проте є деякі відмінності в інтенсивності поглинання.

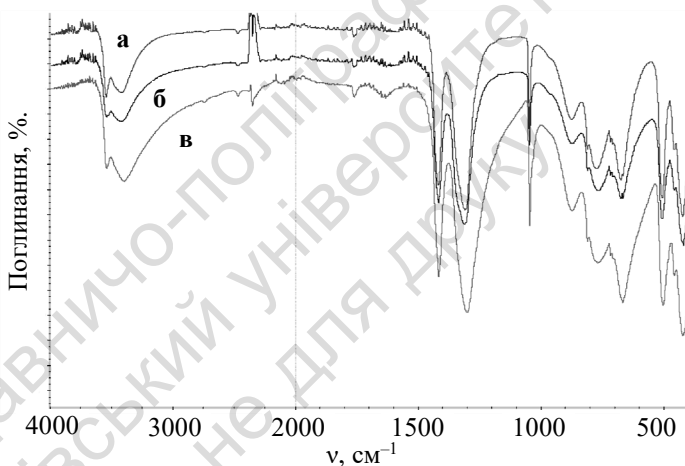


Рис. 3.45. ІЧ-спектри зразків серії II: зразка № 9 (Fe 1 % мас.) (а), зразка № 11 (Fe 5 % мас.) (б), зразка № 12 (Fe 10 % мас.) (в)

Інтенсивність широкої смуги в інтервалі $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням воднево-зв'язаних гідроксильних груп та/або сорбованої води, зростає зі збільшенням вмісту заліза в зразках. Одночасно з'являється широка смуга деформаційних коливань молекули води за 1640 cm^{-1} , інтенсивність якої також зростає зі збільшенням вмісту заліза. Це можна

пояснити формуванням у процесі гідролізу іонів заліза під час синтезу зразків гідратованого оксиду заліза $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, що містить зв'язану воду. Додатковим підтвердженням цього припущення може бути те, що під час збільшення вмісту заліза у зразках, як бачимо зі спектрів на рис. 3.45, відбувається: а) розширення смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням нітратної групи (може пояснюватися водневими зв'язками молекул води з нітратними групами гідроксонітрату); б) зростання відносної інтенсивності поглинання в довгохвильовому діапазоні спектра (хвильове число $\nu < 1000 \text{ см}^{-1}$) під час практично незмінної інтенсивності поглинання в діапазоні нітратних груп; це може пояснюватися відомим фактом, що оксиди металів дуже поглинають довгохвильове ІЧ-випромінювання; відповідно, збільшення вмісту Fe_2O_3 у зразку призводить до збільшення поглинання.

Аналіз даних ІЧ-спектроскопії дозволяє зробити обґрунтовані припущення:

➤ під час синтезу активної маси гідролітичним шляхом відбувається осадження кристалогідрату нітрату кобальту (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;

➤ залізо у процесі синтезу осаджується у вигляді гідратованого оксиду $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

➤ гідроліз середнього нітрату міді за відсутності заліза в системі відбувається повільно (до 6 діб за температури $120 \text{ }^\circ\text{C}$), а у присутності навіть 1 % мас. заліза у трикомпонентній Cu-Co-Fe суміші – швидко (1–2 доби). Частинки $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ є центрами гідролізу, на яких відбувається ріст кристалів $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

ЛДІ мас-спектрометричне дослідження сполуки $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ як зразка порівняння

ЛДІ мас-спектр позитивних іонів сполуки $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (рис. 3.46) містить сукупність (кластери) піків з ізотопним розподілом, що характерний для різної кількості атомів міді в іоні. Ці кластери розташовані з періодом у 80 а.о.м., який відповідає m/z іонів $[\text{}^{63}\text{Cu} + \text{OH}]^+$ або $[\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}]^+$. Також у мас-спектрі спостерігаються два додаткові сигнали симетричних кластерів між піками з m/z $[\text{}^{63}\text{Cu} + \text{OH}]^+$ або $[\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}]^+ \pm 16\text{--}18$ а.о.м., які відповідають O^+ (m/z 16), OH^+ (m/z 17) і домішок H_2O^+ (m/z 18).

Розпізнавання у мас-спектрі піків, пов'язаних із міддю є досить простим, оскільки цей елемент існує в природі у вигляді ізотопної суміші ^{63}Cu та ^{65}Cu . За умов проведення ЛДІ мас-спектрометричних досліджень усі ізотопні піки були добре розрізненими, що дозволило визначити кількість атомів міді, присутніх в іоні. Поділ ізотопних піків вказує на те, що всі утворені в експериментальних умовах іони, були однозарядними.

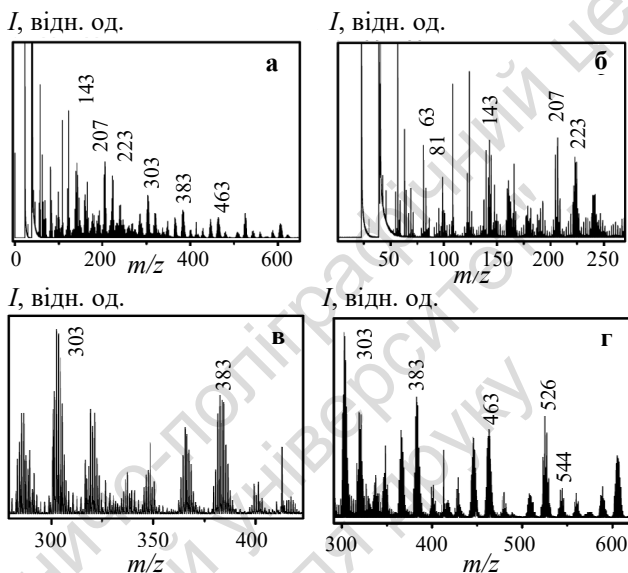
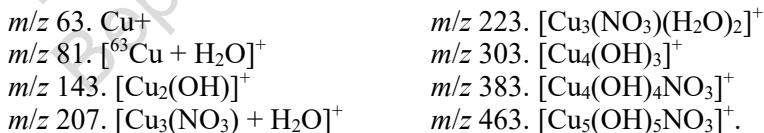


Рис. 3.46. ЛДІ мас-спектр позитивних іонів сполуки $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$
(а) – загальний, (б–г) – збільшені частини спектра

Спектри вказують на наявність піків катіонів кількох різних серій агрегатів, що містять мідь. Найінтенсивніша серія піків у спектрі $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ спостерігається для m/z 63, 81, 143, 207, 223, 303, 365, 463. що визначалися як:



Примітка: номінальна маса наведена з урахуванням розподілу ізотопів, що відповідає найбільш інтенсивному піку в кожному кластері.

ЛДІ мас-спектр містить, в основному, піки позитивних іонів атомів міді та гідроксогруп, а мас-спектр із негативними іонами $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (рис. 3.47) показує піки переважно від NO_3 .

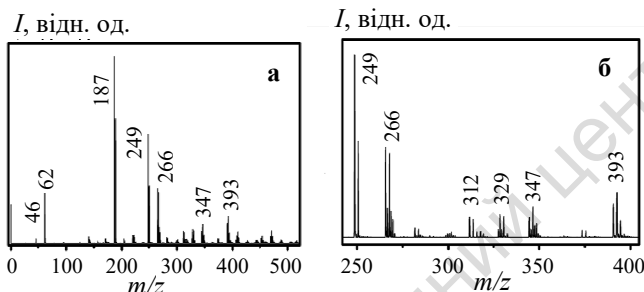


Рис. 3.47. ЛДІ мас-спектри негативних іонів сполуки $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$
(а) – загальний, (б) – збільшена частина спектра

Ураховуючи розподіл ізотопів, такі негативно заряджені іони інтерпретовані як:

m/z 46. $[\text{NO}_2]^-$

m/z 62. $[\text{NO}_3]^-$

m/z 187. $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]^-$

m/z 220. $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2\text{O}]^-$

m/z 249. $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]^-$

m/z 266. $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2\text{O}]^-$

m/z 282. $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2\text{O}_2]^-$

m/z 302. $[\text{Cu}_3(\text{NO}_3)_3\text{O}_3\text{H}]^-$

m/z 312. $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}]^-$

m/z 329. $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_3\text{OH}]^-$

m/z 347. $[\text{Cu}_3(\text{NO}_3)_2\text{O}_2]^-$

m/z 374. $[\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4]^-$

m/z 393. $[\text{Cu}_3(\text{NO}_3)_3\text{O}]^-$

m/z 410. $[\text{Cu}_3(\text{NO}_3)_3\text{O}_2\text{H}]^-$

ЛДІ мас-спектрометрія зразків I серії:

ЛДІ мас-спектри зразків серії I дуже схожі до спектра референсного зразка $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, однак кластери піків із високим значенням m/z мають нижчу інтенсивність. Це може бути внаслідок високого дефіциту кристалітів $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ у експериментальному зразку порівняно з індивідуальною речовиною $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Крім того ЛДІ спектри зразків серії I містять кластери з Cu-вмісними піками й одиничний пік зі значенням m/z на 4 а.о.м. нижче ніж для зразка порівняння. Це може свідчити про заміну міді кобальтом у структурі іона (рис. 3.48). Інтенсивність цих одиничних піків зростає зі збільшенням вмісту кобальту у зразках.

Для негативних іонів у ЛДІ мас-спектрах усіх Со-вмісних зразків набір одиночних піків може бути ідентифікований як:

m/z 152. $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{O}_2]$.	m/z 245. $[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$.
m/z 183. $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$.	m/z 261. $[\text{CoO}(\text{NO}_3)_3]$.
m/z 199. $[\text{CoO}(\text{NO}_3)_2]$.	m/z 277. $[\text{Co}_2(\text{NO}_3)_2\text{O}_2\text{H}_3]$.
m/z 216. $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{O}_2\text{H}]$.	

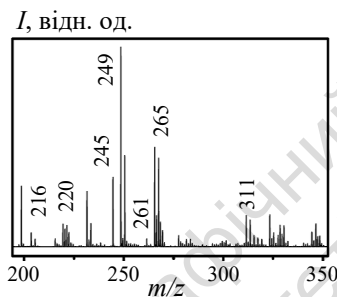


Рис. 3.48. ЛДІ мас-спектри негативних іонів зразка 2 (Cu : Co = 80 : 20)

Мас-спектри позитивних іонів у зразках із високим вмістом кобальту (I серія) демонструють окремі одиночні піки, що свідчить про відсутність заміщення міді кобальтом у сполуці $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (рис. 3.49). Отже, уширення кластерів піків що походять від Cu-вмісних іонів не відбувається, як у випадку, коли кобальт ізоморфно заміщує мідь у сполуці $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Виходячи зі значень m/z поодиноких піків, що з'явилися в мас-спектрах позитивних іонів зразків збагачених кобальтом у I серії (рис. 3.49), і з висновку, що Со- і Cu-вмісні фази існують окремо, можна визначити такі структури позитивних іонів:

m/z 301. $[\text{Co}_3(\text{NO}_3)_2]^+$
m/z 317. $[\text{Co}_3(\text{NO}_3)_2\text{O}]^+$

Отже, на відміну від $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, позитивні іони яких містять гідроксильні фрагменти замість нітратних груп, для піків із m/z , що з'явилися в мас-спектрах зразка № 4, жоден позитивний іон не може належати до $\text{Co}(\text{OH})^+$, замість $\text{Co}(\text{NO}_3)^+$, утворюючи позитивно заряджені Со-вмісні іони. Це підтверджує припущення, що зразки замість $\text{Co}_x\text{Cu}_{2-x}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ містять $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, цілком відповідаючи даним ІЧ спектроскопії. Отже, можна

стверджувати, що під час синтезу композитних каталізаторів Co–Cu, атоми кобальту не замінюють атоми міді у структурі $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, а існують в окремій фазі нітрату кобальту.

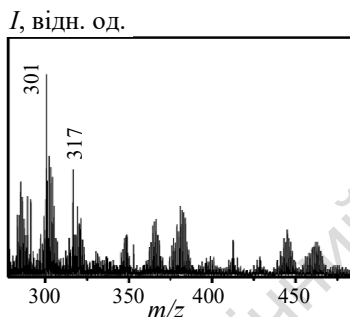
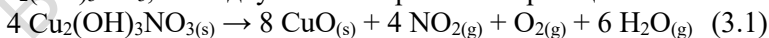


Рис. 3.49 ЛДІ мас-спектр позитивних іонів зразка 4 (Cu : Co = 60 : 40)

ЛДІ мас-спектрометричне дослідження зразків II серії

Мас-спектри зразків I та II серії практично не відрізняються. Спектри зразків серії II загалом подібні до еталонного спектра $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Мас-спектри з позитивними й негативними іонами містять ті самі одиничні піки, що існують у спектрах зразків серії I, і ніяких додаткових піків не з'являється. Отже залізо, що міститься у зразках, не дає піків, які можна віднести до Фермієвих іонів. Це означає, що залізо міститься у фазі, окремій від $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Ця фаза неіонізована в умовах ЛДІ експерименту й характеризується стабільною кристалічною решіткою. Беручи до уваги, що у процесі синтезу композитних каталізаторів термогідроліз проводиться за $T < 120^\circ\text{C}$, можна припустити, що залізо присутнє у формі частинок Fe_2O_3 .

Термічний розклад референсного зразка $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ та зразка № 8 (Cu:Co = 50:50 % мас.) досліджувався також методом ТПД-МС [149, 150]. Відповідні спектри термічної десорбції для m/z 18 (H_2O) і m/z 30 (NO) наведені на рис. 3.50. За термічного розкладання $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, яке відбувається за рівнянням реакції:



виділяється газоподібний NO_2 , який унаслідок впливу двох факторів – часткового розкладу NO_2 у вакуумі за рівнянням 3.3 (рівновага за зниженого тиску зсунута праворуч) і "жорсткої"

іонізації NO_2 електронним ударом, що призводить до формування уламкових іонів – замість профілю m/z 46 (NO_2) реєструється профіль m/z 30 (NO).



Інтенсивність піку з m/z 46 у всіх мас-спектрах є значно нижчою за інтенсивність піку з m/z 30.

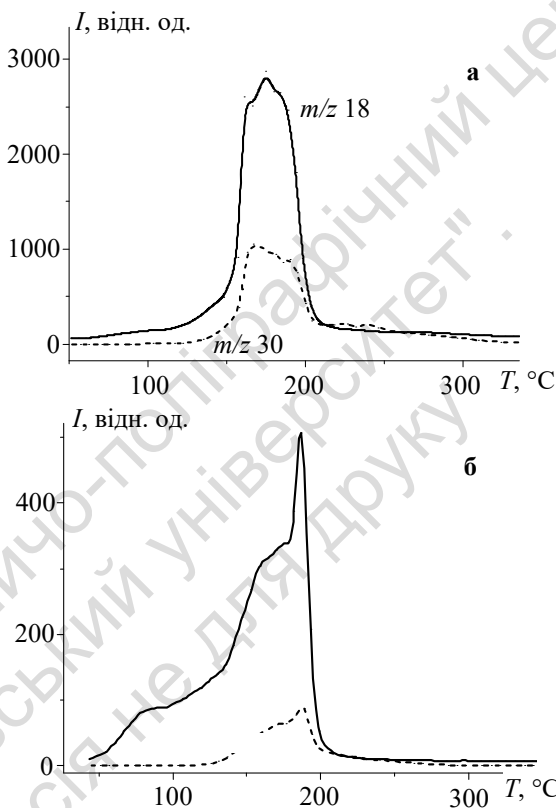


Рис. 3.50. ТД спектри зразки $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3$ (а) і зразка № 8 ($\text{Cu}:\text{Co} = 50:50$ % мас.) (б)

За даними ТПД-МС, гідроксонітрат міді (рис. 3.50, а) розкладається в одну стадію в інтервалі температур 160–190 °С з одночасним вивільненням води й оксидів азоту. Десорбція води за низьких температур не реєструється. За термічного розкладання

зразка 8 (рис. 3.50, б) в інтервалі температур від 70 до 140 °С відбувається десорбція води, що відповідає десорбції фізично сорбованої води та поступовій втраті кристалізаційної води кристалогідратом нітрату кобальту. Форма ТД профілів в інтервалі температур 150–200 °С свідчить про те, що на фоні розкладання $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ відбувається також одностадійний, (за температури 187 °С), розклад сполуки $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Відповідно реєструється вузький пік десорбції води й оксидів нітрогену з максимумом за 187 °С.

Отже, дані ТПД-МС досліджень підтверджують гіпотезу про утворення кристалогідрату нітрату кобальту у процесі синтезу Cu-Co-Fe -вмісної активної маси каталізаторів окиснення CO .

Дослідження морфології, елементного та фазового складу активної маси зразків серій I і II до та після роботи в реакційному середовищі проводили за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної спектроскопії рентгівського випромінювання (ЕДС).

На рис. 3.51 показана мікрофотографія зразка № 5 ($\text{Cu:Co} = 80:20$ % мас.).

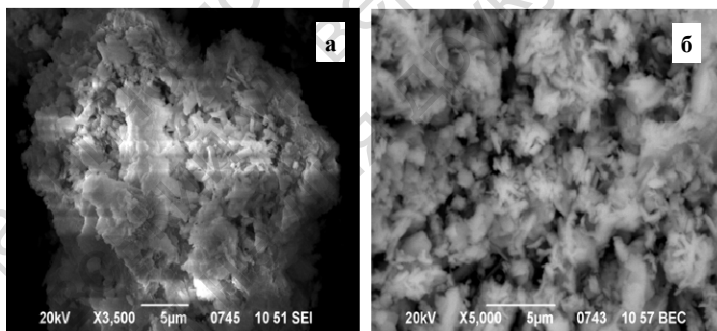


Рис. 3.51. Мікрофотографії зразка № 5 у режимі детектування вторинних електронів (а) і в режимі детектування розсіяних електронів (б)

За мікрофотографіями в режимі детектування вторинних електронів (SEI-детектор) (рис. 3.51, а) бачимо, що зразок складається з частинок однотипної морфології. Частинки мають форму пластивців із нерівними краями, розміром від 0,5 до 5 мкм (більшість – 2–3 мкм), товщиною близько 0,5 мкм. Частинки

переважно орієнтовані паралельно одна одній, площина до площини, утворюючи агломерати розміром до 10–20 мкм. Така форма частинок цілком узгоджується з шаруватою структурою гідроксонітрату міді. Частинки, очевидно, мають велику кількість крайових дефектів.

Мікрофотографії цього ж зразка, зроблені з використанням детектора ВЕС, що детектує розсіяні електрони (рис. 3.51, б), явно відрізняються. На фотографіях бачимо, що деякі з пластинок, описаних вище, насправді є агломератами більш дрібних частинок двох типів – пластинчастих, розміром 2–3 мкм, що мають дещо меншу яскравість, і голчастих, видовжених, діаметром близько 0,5 мкм і довжиною до 2 мкм, що мають більшу яскравість. Отже, зразок 5 складається із двох фаз різної морфології. Це узгоджується з гіпотезою про існування двох фаз $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

У табл. 3.30 наведені результати кількісного мікроаналізу. За результатами можна зробити висновок, що мідь і кобальт розташовані по поверхні зразка нерівномірно.

Таблиця 3.30

Результати кількісного мікроаналізу зразка 5

№	Вміст елементу, ат. %			Співвідношення Co:Cu	
	Cu	Co	O	За аналізом	За синтезом
1	37,91	12,09	50	0,319	0,269
2	39,81	10,19	50	0,256	
3	43,50	6,50	50	0,149	
4	43,52	6,48	50	0,149	

Із чотирьох точок у двох – зразок суттєво збіднений кобальтом порівняно із середнім вмістом кобальту, в одній вміст близький до середнього, ще в одній зразок збагачений кобальтом. Ці результати цілком узгоджуються з наявністю двох контрастних фаз, одна з яких збагачена Cu, а інша – збагачена Co, та утворенням із пластинок цих двох фаз агломератів змінного складу.

Мікрофотографії зразка № 8 (Cu:Co = 50:50 % мас.) наведені на рис. 3.52.

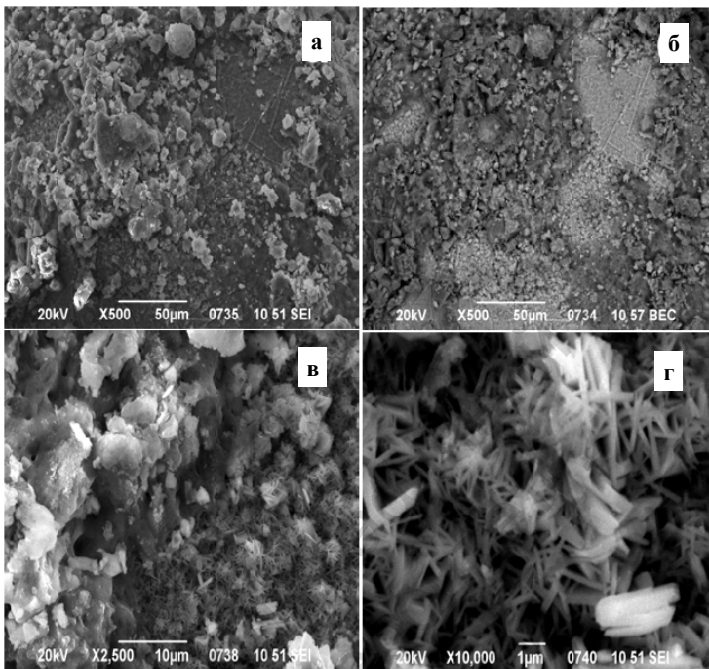


Рис. 3.52. Мікрофотографії зразка 8 у режимі детектування вторинних електронів під час різного збільшенні (а) і в режимі детектування розсіяних електронів (б) і за різного збільшення (в, г)

Морфологія цього зразка є подібною до морфології попереднього, однак на цьому зразку є дві чітко морфологічно виділені фази – округлі частинки неправильної форми (плоскі пластинчасті та близькі до сферичної) розміром 1–10 мкм, що утворюють агломерати до 30 мкм, і голчасті або трубчасті частинки, діаметр яких складає від 100 нм до 500 нм (деякі до 1 мкм), із довжиною 1–2 мкм, у поодиноких до 5 мкм. Ці фази є дуже контрастними в режимі детектування вторинних електронів, голчасті частинки – значно яскравіші, а, отже, ці фази суттєво відрізняються за хімічним складом. Ураховуючи той факт, що більш важкі елементи краще розсіюють електрони, можна стверджувати, що "яскрава" фаза має вищий середній атомний номер, ніж "темна", тобто менший вміст легких елементів азоту й кисню. Результати мікроаналізу у 4 точках, по 2 на кожену фазу, наведені в табл. 3.31. Обрані для аналізу точки показані на рис. 3.53.

Згідно з результатами аналізу зразка № 8, точки 1 і 2 (фаза з малих голчастих частинок) відповідають фазі, збагаченій міддю. Унаслідок того, що програмне забезпечення проігнорувало малоінтенсивний пік азоту, вміст кисню також був нормалізований на стехіометрію ($\text{CuO} + \text{CoO}$), відповідно, дані щодо вмісту кисню в цих точках не є достовірними.

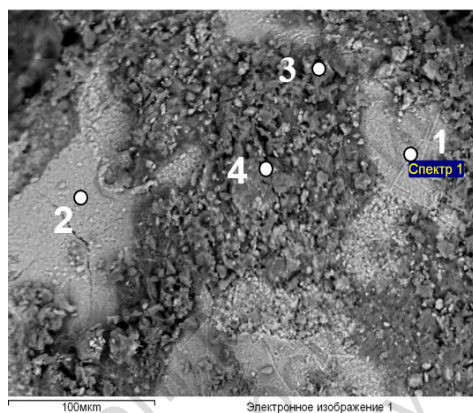


Рис. 3.53. Ділянки кількісного мікроаналізу для зразка 8

Таблиця 3.31

Результати кількісного мікроаналізу зразка 8

№	Вміст елемента, ат. %				Співвідношення елементів, ат. %			
	Cu	Co	O	N	Co:Cu	N:Co	N:(Co + Cu)	O:N
1	37,66	12,34	50,00	—	0,327	—	—	—
2	36,09	13,91	50,00	—	0,385	—	—	—
3	0,91	11,40	66,16	21,54	12,52	1,89	1,75	3,07
4	2,70	10,33	65,84	21,13	3,83	2,05	1,62	3,12

Точки 3 і 4 (фаза з великих округлих частинок) відповідають фазі, сильно збідненій міддю, тобто Co-вмісній фазі. У цих точках інтенсивність піку азоту стала достатньою для його врахування, тому, незважаючи на те, що програмою була проведена нормалізація за вмістом кисню на стехіометрію ($\text{CuO} + \text{CoO} + \text{N}_2\text{O}_5$), обрахований вміст кисню мало змінений відносно реального, і наведені дані можна вважати достовірними. Співвідношення N:Co близьке до 2:1, а співвідношення O:N близьке до 3:1. Отже, кількісний

аналіз у точках 3 і 4 підтверджує висловлене раніше припущення, що у зразках утворюється фаза середнього нітрату кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. У точці 4 вищий вміст Cu, ніж у точці 3, а співвідношення $\text{N}:(\text{Co} + \text{Cu})$ нижче, ніж у точці 3, і в обох точках нижче за 2. Це означає, що, по-перше, $\text{N}:\text{Cu} < 2$, по-друге, $\text{N}:\text{Cu} < \text{N}:\text{Co}$. Це підтверджує гіпотезу про наявність у зразках фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, у якій $\text{N}:\text{Cu} = 0,5$, і узгоджується з "яскравістю" цієї фази на фазовоконтрастній мікрофотографії. Також це пояснює низький вміст азоту у Cu-вмісній фазі (точки 1 і 2), і це є причиною ігнорування сигналу азоту програмним забезпеченням.

Отже, результати аналізу зразка № 8 перебувають в узгодженні з даними ІЧ-спектроскопії та ТПД-МС-спектроскопії і підтверджують існування у зразках І серії двох фаз – дуже збагаченими міддю та кобальтом. Також одержані результати на зразках серії І говорять на користь гіпотези про природу цих фаз, а саме утворення $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Однак, Cu-вмісна фаза містить помітну кількість кобальту, $\text{Co}:(\text{Co} + \text{Cu}) \approx 1:4$. Висновок, чи ця фаза є гідроксонітратом, у якому Co ізоморфно заміщує Cu у структурі, чи агломератом частинок $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ субмікрометрового розміру, на основі наявних експериментальних даних зробити неможливо.

Серед зразків серії II, що містить Fe, необхідно дослідити структуру зразка № 11 ($\text{Cu}:\text{Co}:\text{Fe} = 90,25:4,75:5,00$ % мас.) (див. табл. 3.30), який, за даними робіт [142, 143], є прекурсором для найбільш активного в реакції окиснення CO каталізатора. Мікрофотографії цього зразка наведені на рис. 3.54. За мікрофотографіями можна зробити висновок, що зразок № 11 морфологічно суттєво відрізняється від зразків серії I, що не містили Fe. Зразок є морфологічно однорідним, складається з видовжених пластинок неправильної форми, розміром від 1 до 5 мкм, переважна більшість – 2–3 мкм, товщиною менше 1 мкм (деякі – товщиною близько 200 нм). Пластинки розташовані без значного впорядкування та не утворюють великих агломератів, на відміну від зразків серії I. Це може бути пов'язано зі швидким гідролізом катіонів заліза в розчині, що призводить до формування гідратованого Fe_2O_3 у вигляді великої кількості дрібних частинок. Утворюється, на відміну від зразків серії I, велика кі-

лькість центрів гідролізу, на яких починається ріст фази гідроксонітрату міді та внаслідок чого зростає велика кількість дрібних кристалів. За мікрофотографіями в режимі детектування розсіяних електронів зразок є також цілком однорідним, без виділення контрастних частинок іншого складу.

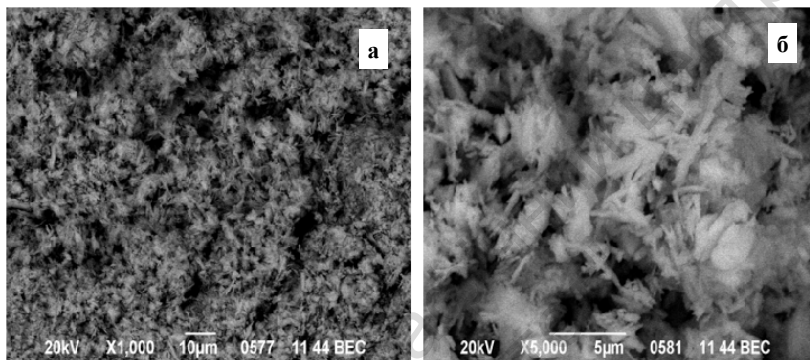


Рис. 3.54. Мікрофотографії зразка № 11 у режимі детектування розсіяних електронів у різному масштабі

Результати мікроаналізу (табл. 3.32) показують, що за достатньо рівномірного розподілу міді по зразку (вміст у межах 38–42 %) розподіл кобальту й заліза за зразком є вкрай неоднорідним. Факт нерівномірного розподілу заліза та кобальту в об'ємі зразка виступає проти гіпотези про ізоморфне заміщення іонів міді іонами заліза та кобальту у структурі $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Співвідношення N:Cu є втричі меншим за теоретичне для $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, співвідношення O:Cu в середньому вдвічі меншим за теоретичне, а співвідношення O:N перевищує теоретичне в 1,3 рази. Пояснення завищеного співвідношення O:N вологістю зразку, тобто вмістом надлишкової води, яка містить кисень, неможливе з двох причин: 1) за даними ПЧ-спектроскопії зразок № 11 надлишкової води не містить; 2) поява в системі сполуки з високим вмістом кисню приведе до зростання не лише співвідношення O:N, а й O:Cu. У цьому ж випадку співвідношення O:Cu, навпаки, знижене. Вищезазначені відмінності елементного складу пояснюються частковим розкладом гідроксонітрату міді. Справді, вміст азоту після видалення частини

його зі зразка зменшиться, співвідношення O:Cu зменшиться та займе проміжне значення між таким співвідношенням у $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (3:1) та у CuO (1:1). Співвідношення O:N зросте за рахунок зменшення вмісту азоту.

Таблиця 3.32

Результати кількісного мікроаналізу зразка № 11

№	Вміст елемента, ат. %						
	Cu	Co	Fe	O	N		
1	37,88	0,28	0,33	54,77	6,73		
2	36,48	0,97	3,58	58,96	–		
3	41,80	2,39	1,44	48,04	6,32		
№	Співвідношення елементів, ат. %						
	За аналізом					За синтезом	
	Co:Cu	Fe:Cu	N:Cu	O:Cu	O:N	Co:Cu	Fe:Cu
1	0,007	0,009	0,178	1,45	8,14	0,057	0,063
2	0,027	0,098	–	1,62	–		
3	0,057	0,034	0,151	1,15	7,60		

Примітка. Теоретичне співвідношення для $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$: N:Cu = 0,5; O:Cu = 3; O:N = 6

Розрахунок показує, що під час розкладання $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ на 2/3, або 67 % (мольний склад продукту $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \cdot 4\text{CuO}$, брутто-формула $\text{Cu}_6\text{O}_{10}\text{NH}_3$) співвідношення будуть такими: O:Cu = $10/6 = 1,67$; N:Cu = $1/6 = 0,167$; O:N = 10. Ці значення добре узгоджуються з експериментальними. Отже, елементний аналіз зразка № 11 відповідає $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, частково розкладеному до CuO . Водночас необхідно зазначити, що утворений композит зберігає морфологію, характерну для кристалів $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, і розмірні характеристики. Оскільки розміри частинок композиту, за даними СЕМ, складають від сотень нанометрів до одиниць мікрометрів, розміри частинок фаз, із яких складається частинка композиту, мають бути вже в діапазоні сотень-десятиків нанометрів. Це може бути поясненням високої каталітичної активності, яку проявляє активна маса цього складу, а також може поясненням відсутності на рентгенодифракційних спектрах Cu–Co–Fe каталізаторів рефлексів Co-вмісних і Fe-вмісних фаз, оскільки кристаліти малого розміру дають дуже розширені і, відповідно, малоінтенсивні рефлекси. Крім того,

фаза $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сформована швидким гідролізом під час упарювання суспензії, може бути рентгеноаморфною.

Також необхідно зазначити, що розкладання $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ перебігає зі збереженням морфології та відсутністю дифузії на великі (порівняно з міжатомними) відстані. Це узгоджується з літературними даними – авторами [152] було відмічено топо-тактичний розклад твердих розчинів складу $(\text{Cu},\text{Co})_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, одержаних іншими методами синтезу.

На відміну від зразків серії I, у яких аналіз елементного складу відповідає нерозкладеному $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, у зразках серії II можливий частковий розклад гідроксонітрату. Водночас, за літературними даними, гідроксонітрат міді є стійким до температур близько $200\text{ }^\circ\text{C}$ [152, 153]. Отже, поява заліза у складі призводить не лише до пришвидшення гідролізу іонів міді, але й до зменшення термічної стійкості. Це може пояснюватися тим, що отримана швидким гідролізом фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, яка міститься в композитних частинках, є високодефектною.

Необхідним є проведення СЕМ- і СЕМ-ЕДС-досліджень активної маси складу за металами $\text{Cu} - 90,25$; $\text{Co} - 4,75$; $\text{Fe} - 5,00\%$ мас. (зразок № 11 серії II) не лише в масивному, але і в нанесеному каталізаторі. Із цією метою проводилися дослідження цієї ж активної маси, нанесеної на вуглецеві нанотрубки, до (зразок 1) і після (зразок 2) роботи нанесеного каталізатора в реакційній суміші.

Мікрофотографії зразка 1 наведені на рис. 3.55. За фотографіями можна зробити висновок, що активна маса каталізатора складається з агломератів частинок двох типів. Морфологія одного типу частинок активної маси залишається подібною до морфології зразка № 11 (рис. 3.54, табл. 3.32), частинки мають видовжену форму й розміри в діапазоні одиниць мкм. Водночас, на відміну від масивного зразка, частинки цього типу впорядковані у вигляді "квітів", які виходять з одного центру (рис. 3.55, а). Тож можемо припустити, що ріст кристалів починається від певних зародків. Ураховуючи висловлене вище припущення про утворення частинок $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, що є центрами гідролізу для сполук міді, можна вважати, що за наявності носія такі частинки закріплюються в окремих точках на його поверхні, і ріст кристалів, що містять гідроксонітрат міді, відбувається у сторони від

цих точок. Частинки другого морфологічного типу (рис. 3.51, б) мають більш округлу форму та субмікронні розміри. Видно окремі вуглецеві нанотрубки, діаметром 40–50 нм, на яких закріплені частинки активної маси розміром від десятків до сотень нм, як окремі, так і у вигляді агломератів. Отже, можна припустити, що на окремих ділянках поверхні носія утворюється велика кількість достатньо рівномірно розповсюджених центрів гідролізу, на яких виростає велика кількість малих частинок активної маси. Відповідно, вплив носія на морфологію активної маси має характер розмірного ефекту – за його присутності, унаслідок формування на поверхні носія великої кількості центрів гідролізу, утворюються частинки активної маси меншого розміру, ніж для випадку масивного каталізатора.

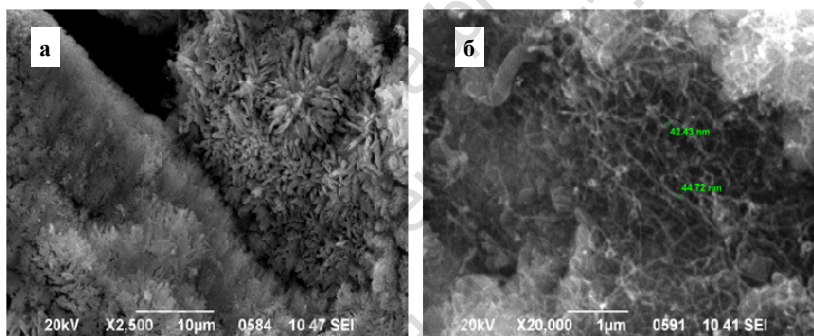


Рис. 3.55. Мікрофотографії зразка 1 (20 % мас. металів відносно до маси носія) електронів за різного збільшення

У режимі детектування розсіяних електронів нанесена активна маса виглядає цілком однорідною як і для масивного зразка, немає частинок, що помітно відрізнялися б за усередненим хімічним складом. На рис. 3.56 показана мікрофотографія тієї зони зразка 1, на якій проводився кількісний мікроаналіз, і відмічені точки, у яких знімалися енергодисперсійні спектри. Точки № 1 і № 2 відповідають зонам із крупними частинками, точки № 3 і № 4 – зонам із малими частинками округлої форми. Результати елементного аналізу наведені в табл. 3.33.

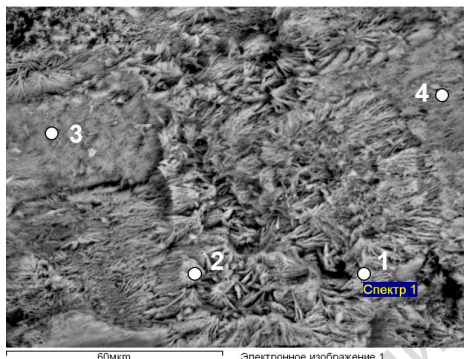


Рис. 3.56. Ділянка зразка 1, на якій проводилися кількісні ЕДС-дослідження

Таблиця 3.33

Результати кількісного мікроаналізу зразка 1

№	Вміст елемента, ат. %						
	Cu	Co	Fe	O	N		
1	34,49	0,32	0,27	64,92	–		
2	32,48	0,33	0,22	66,98	–		
3	39,52	0,49	0,35	51,90	7,74		
4	27,79	0,36	0,23	63,11	8,51		
№	Співвідношення елементів, ат. %						
	За аналізом					За синтезом	
	Co:Cu	Fe:Cu	N:Cu	O:Cu	O:N	Co:Cu	Fe:Cu
1	0,009	0,008	–	1,88	–	0,057	0,063
2	0,010	0,007	–	2,06	–		
3	0,012	0,009	0,20	1,31	6,71		
4	0,013	0,008	0,31	2,27	7,42		

Примітка. Теоретичне співвідношення для $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$: N:Cu = 0,5; O:Cu = 3; O:N = 6

Результати кількісного аналізу у всіх точках відповідають, як і для масивного зразка № 11, частковому розкладу $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ до CuO , хоча ступінь розкладу є меншим, ніж для масивного зразка. Відповідно, можна вважати, що нанесення активної маси на вуглецевий носій стабілізує структуру $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Співвідношення O:N перебуває в межах 6,7–7,4 (для масивного зразка № 11 – 7,6–8,1). Співвідношення O:Cu в межах 1,9–2,3, а для масивного зразка № 11 – в межах 1,1–1,6. Співвідношення N:Cu складає 0,2–0,3, а для масивного зразка № 11 – 0,15–0,18.

Кобальт і залізо за результатами кількісного аналізу розповсюджені нерівномірно, хоча менш нерівномірно, ніж для масивного зразка. У всіх точках вміст кобальту й заліза є значно нижчим за вміст цих металів у системі за синтезом, у 6–8 разів для Co та 7–9 разів для Fe. Це суперечить гіпотезі про ізоморфне заміщення міді кобальтом і залізом. Переважна частина Co та Fe знаходиться не в Cu-вмісних фазах, до того ж Co- та Fe-вмісні фази містяться в глибині частинок активної маси. Ураховуючи, що розміри останніх знаходяться в мікрометровому діапазоні, а глибина проникнення високоенергетичних електронів за ЕДС-аналізі досягає 1,5 мкм, можна стверджувати, що розміри кристалів Co- та Fe-вмісних фаз становлять сотні або десятки нм. Це підтверджує припущення про існування центрів гідролізу, що являють собою малі частинки твердих фаз, на яких відбувається ріст гідроксонітрату міді. Ефект носія полягає в тому, що на поверхні носія утворюється велика кількість малих частинок Co- та Fe-вмісних фаз, унаслідок чого під час росту Cu-вмісних частинок останні формуються малого розміру та у великій кількості.

Також проводилися дослідження цього ж зразка після роботи в реакційній суміші протягом двох циклів підйому та спуску температури (зразок 2) із метою дослідити зміни морфології та/або хімічного складу активної маси, які відбуваються у процесі термообробки в реакційній суміші.

Мікрофотографії зразка 2 показані на рис. 3.57. На цьому зразку, як і на зразку 1, також виділяються дві зони, частинки у яких відрізняються морфологічно. На рис. 3.57 а показана зона порівняно великих видовжених частинок, упорядкованих у формі "сніжинок" або "квітів", на рис. 3.57 б – зона малих округлих частинок неправильної форми. На мікрофотографіях також видно неупорядковані нанотрубки, що не відрізняються за виглядом від нанотрубок зразка 1. Необхідно відмітити, що "сніжинки" впорядковані більш чітко, ніж аналогічні агломерати для зразка 1 (рис. 3.55). Розміри частинок у агломератах розташовані в тих же межах, що і для зразка 1 – довжина 1–5 мкм, товщина до 1 мкм. У зоні, що містить менші за розміром округлі частинки, розміри останніх складають 300–500 нм, окремих до 1 мкм. Розміри агломератів близько 5 мкм. На рис. 3.58 показані ділянки

зразка 2, обрані для кількісного мікроаналізу. Точки № 1 і № 2 відповідають зоні, що містить великі частинки, а точки № 3 і № 4 – зоні, що містить малі частинки. Результати мікроаналіз наведені в табл. 3.34.

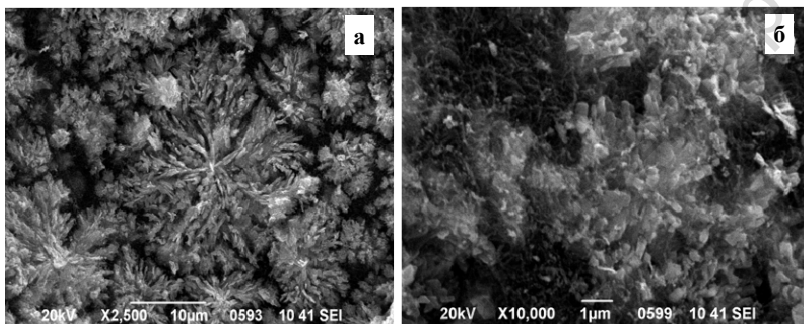


Рис. 3.57. Мікрофотографії зразка 2 (20 % мас. металів відносно до маси носія, після каталізу) у режимі детектування вторинних електронів при різному збільшенні

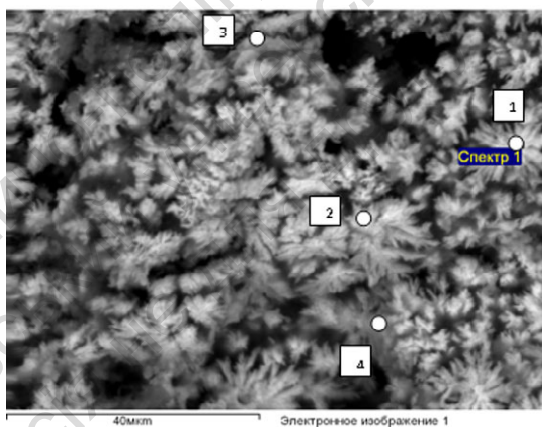


Рис. 3.58. Ділянки зразка 2, обрані для ЕДС-аналізу

Результати кількісного аналізу вказують на те, що $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ повністю розкладається до CuO . Водночас співвідношення $\text{O}:\text{Cu}$ у точках 2 і 4 складає 0,56 та 0,88 і є помітно меншим за одиницю. Це означає, що під час роботи каталізатора оксид міді частково відновлюється. У точці № 1, навпаки, є присутнім надстехіометри-

чний кисень, і надлишок його складає 14 %. Отже, малоімовірно, що надлишок кисню на цій ділянці пояснюється його адсорбцією протягом каталізу. Пояснити наявність надлишкового кисню можна присутністю зв'язаної води, яка є продуктом термічного розкладу $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, сорбується на поверхні оксидів та може міститися в мікропорах активної маси, а також неповним розкладом $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ у деяких точках.

Таблиця 3.34

Результати кількісного мікроаналізу зразка 2

№	Вміст елемента, ат. %				
	Cu	Co	Fe	O	
1	45,4	1,6	0,6	51,8	
2	61,3	2,5	0,9	34,1	
3	49,7	1,4	0,8	47,4	
4	51,6	1,7	0,7	45,6	
№	Співвідношення елементів, ат. %				
	За аналізом			За синтезом	
	Co:Cu	Fe:Cu	O:Cu	Co:Cu	Fe:Cu
1	0,035	0,012	1,14	0,057	0,063
2	0,041	0,014	0,56		
3	0,028	0,015	0,95		
4	0,033	0,013	0,88		

Примітка: "№ – прономеровані точки СЕМ ЕДС аналізу на поверхні зразка.

Розподіл Co та Fe за об'ємом активної маси залишається нерівномірним, проте співвідношення Co:Cu і Fe:Cu зростають порівняно з цим самим зразком до каталізу: (0,03–0,04) проти (0,009–0,013) до каталізу та (0,012–0,015) проти (0,007–0,009) до каталізу, відповідно. Співвідношення Co:Cu та Fe:Cu залишаються в рази меншими, ніж співвідношення металів, взяті при синтезі – 0,053 і 0,067 відповідно, – проте Co:Cu вже наближається за значенням до співвідношення металів у системі, а Fe:Cu залишається приблизно в 5 разів меншим.

Виходячи з вищевикладеного, можна вважати, що частинки активної маси трикомпонентних Cu–Co–Fe каталізаторів, отриманої методом гідролізу нітратів за підвищеної температури, є

субмікрогетерогенними композитами наступної структури. Малі (порядку 0,1 мкм за розмірами) частинки Fe-вмісної фази (найбільш імовірно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) є центрами росту для фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ і, відповідно, в процесі гідролізу стають оточеними цією фазою. Со-вмісна фаза (найбільш імовірно, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) разом із фазою $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ утворюють частинки розміром порядку 1 мкм, у яких ці дві фази є перемішаними між собою. Імовірно, це перемішування відбувається ще на етапі упарювання вихідного розчину нітратів металів під час кристалізації нітратів міді й кобальту. Також не можна виключити можливості часткового заміщення іонів міді іонами кобальту у структурі $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, хоча нерівномірність розподілу Со в об'ємі зразка говорить не на користь цього припущення. Водночас поверхневий (глибина ЕДС-аналізу не перевищує 1,5 мкм) шар цих частинок збіднений кобальтом, тобто у поверхневому шарі частинок активної маси міститься в основному фаза $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Присутність Fe в системі збільшує швидкість гідролізу катіонів міді, а також сприяє частковому розкладу $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ вже за температур синтезу (100–120 °С), що, імовірно, є наслідком утворення високодефектної кристалічної структури гідроксонітрату. За відсутності Fe в активній масі (двокомпонентна Cu–Co система) частинки є менш однорідними за розмірами й більш схильними до утворення великих (десятки мкм) агломератів.

Отже, вивчення двокомпонентних оксидних Co–Fe, Cu–Fe, Cu–Co і трикомпонентних Cu–Co–Fe систем дало можливість також підкреслити роль хімічної природи і структури у формуванні активних гетерогенних каталізаторів.

Варто зазначити, що для оксидних каталізаторів головну роль має хімічна природа каталізаторів адже всі розглянуті метали, які присутні в кисеньвмісних сполуках, самі по собі мають відносно високу активність в реакції окиснення СО. Знайдені оптимальні співвідношення міді, кобальту й заліза в кисеньвмісній сполуці у каталізаторах окиснення СО, на нашу думку, відповідають складу активного центра.

У зв'язку з відсутністю діаграм стану для таких багатокомпонентних кисеньвмісних металічних систем було важко знайти

вплив структури на активність досліджених каталізаторів. Вплив структури проявився у процесі синтезу, який дозволяє одержати частинки розміром близько 1 мкм. І, як було показано вище, кожен метал відіграє свою власну важливу роль у процесі синтезу, формуючи активні центри необхідної будови й розміру.

Залізо утворює залізвмісну фазу (швидше за все – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) із розміром близько 0,1 мкм і є центром зростання для фаз $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ і $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ до розмірів близько 1 мкм.

Кобальт утворює каталітично активну фазу $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Мідь утворює каталітично активну фазу $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

Разом ці фази $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ і $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ утворюють гетерогенну (неоднорідну) дрібнодисперсну суміш у поверхневому шарі каталізатора.

ВИСНОВКИ

Підводячи підсумок результатів досліджень багатокомпонентних каталітичних систем можна показати роль хімічної природи та структури у формуванні гетерогенних каталізаторів.

Головну роль в утворенні активного гетерогенного каталізатора відіграє хімічна природа. Вона полягає в необхідності формування активного центру в поверхневому шарі каталізатора. Кожен активний центр повинен відповідати таким вимогам:

- кожен із металів у складі активного центру каталізатора має проявляти певний ступінь непасивності (чи іншими словами неінертності) до відповідної реакції;
- активний центр повинен складатися з більшої кількості активного металу та меншої кількості непасивного металу;
- необхідним є дотримання принципу енергетичної відповідності (мультиплетна теорія каталізу), який складається з відповідності енергії зв'язку та енергії взаємодії між каталізатором і складовими мультиплетного комплексу.

Прояв структурного фактору полягає в підвищенні активності каталізаторів встановленого складу. Для цього необхідно покращити структуру такого каталізатора шляхом підбору методики його синтезу в найбільш м'яких умовах, далеких від рівноваги.

Окрім цього у процесі створення каталізаторів варто пам'ятати про ще один не менш важливий фактор – роль реакційного середовища, яке формує необхідний для цієї реакції поверхневий шар.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Госнауктехиздат, 1962.
2. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А. Е. Вол. – М. : ГИФМЛ, 1962.
3. Kubaschewski Iron-Binary Phase Diagrams. – Berlin : Springer Verlag, 1982.
4. Банных О. А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О. А. Банных, П. Б. Будберг, С. П. Алисова. – М. : Metallurgia, 1986.
5. Spencer N. D. Iron single crystals as ammonia synthesis catalysts: Effect of surface structure on catalyst activity / N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai // J. Catalysis. – 1982. – V. 74. – № 1. – P. 129–135.
6. Kishi K. Adsorption of nitrogen and ammonia by polycrystalline iron surface in the temperature range 80–290 K studied by electron spectroscopy / K. Kishi, M. W. Roberts // Surface Science. – 1977. – V. 62. – № 1. – P. 252–277.
7. Holodets G. I. Heterogeneous catalytic reaction involving molecular oxygen / G. I. Holodets. – Amsterdam: Elsevier Sc. Publ., 1983.
8. Крылов О. А. Каталитические свойства переходных металлов и их оксидов / О. А. Крылов. – М. : Наука, 1983.
9. Хенрици-Оливэ Г. Координация и катализ / Г. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. – М. : Мир, 1980.
10. Краснов К. С. Молекулы и химическая связь / К. С. Краснов. – М. : Высшая школа, 1974.
11. Дорфман Я. А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окиснения / Я. А. Дорфман. – Новосибирск : Наука, 1984.
12. Яцимирський В. К. Фізична хімія / В. К. Яцимирський. – К. ; Ірпінь : ВТФ "Перун", 2007.
13. Давыдов А. А. ИК-Спектроскопия в химии поверхности оксидов / А. А. Давыдов. – Новосибирск : Наука, 1984.

14. Kishi K. Adsorption of nitrogen and ammonia by polycrystalline iron surface in the temperature range 80-290 K studied by electron spectroscopy / K. Kishi, M. W. Roberts // Surface Science. – 1977. – V. 62. – № 1. – P. 252–277.

15. Яцимирский К. Б. Расчет электронного строения комплексов 3d-переходных металлов с молекулой азота / К. Б. Яцимирский, Ю. А. Кругляк // Теорет. и exper. химия. – 1970. – № 6. – С. 723–736.

16. Шопов Д. Химическая связь при адсорбции и катализе / Д. Шопов, А. Андреев. Металлы. – София : ВАИ, 1979.

17. Крылов О. В. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах / О. В. Крылов, В. Х. Киселев. – М. : Химия, 1981.

18. Дорфман Я. А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления / Я. А. Дорфман. – Новосибирск : Наука, 1984.

19. Давыдов А. А. ИК-Спектроскопия в химии поверхности оксидов / А. А. Давыдов. – Новосибирск : Наука, 1984.

20. Соколовский В. Д. Исследование механизма окисления углеводородов и СО на оксидных катализаторах / В. Д. Соколовский : Автореф. дис. д-ра хим. наук. – Киев : ИФХ АН УССР, 1975.

21. Робертс М. Химия поверхности раздела металл – газ / М. Робертс, Ч. Макки. – М. : Мир, 1981.

22. Товбин М. В. Каталитические свойства сплавов в реакции синтеза аммиака / М. В. Товбин, В. Я. Забуга, В. К. Яцимирский. – Киев : Изд-во Киев. ун-та, 1973.

23. Яцимирский В. К. Активность Fe–Co катализаторов, приготовленных разными способами, в реакции / В. К. Яцимирский, Н. И. Гиренкова, Е. В. Ищенко // Укр. хим. журн. – 1985. – Т. 51. – № 6. – С. 599–603.

24. Яцимирский В. К. Состояние хемосорбированного азота на поверхности поликристаллического железа / В. К. Яцимирский, Т. Б. Мисчанчук, Е. В. Ищенко. Доклады АН УССР, Сер.Б. – К. : Наукова думка, 1985. – № 9. – С. 57–60.

25. Темкин М. И. О кинетике синтеза и разложения аммиака на различных катализаторах / М. И. Темкин, С. Л. Киперман // Журн. физ. химии. – 1947. – Т. 13. – № 7. – С. 927–952.

26. Одзаки А. Синтез аммиака на гетерогенных катализаторах / А. Одзаки, К. Анка // Проблемы фиксации азота. – М. : Мир, 1982. – С. 154–224.

27. Гуцин В. С. Оптические константы и электронные характеристики железокобальтовых сплавов в твердом и жидком состояниях / В. С. Гуцин, К. М. Шварев, Б. А. Баум. – М. : Изд. АН СССР. Сер. Металлы, 1982. – № 6. – С. 58–62.

28. Яцимирский В. К. Активность Fe–Co катализаторов в реакции синтеза аммиака и их структурные особенности по данным ГР-спектроскопии / В. К. Яцимирский и др. // Теоретическая и эксперимент. химия. – 1985. – Т. 21. – № 4. – С. 500–504.

29 Хауфе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / К. Хауфе. – М. : Мир, 1963. – С. 275.

30. Dowden D. A. Electronic structure and ensembles in chemisorption and catalysis by binary alloys / D. A. Dowden. – Proc. 5th Congr. Intern. Catalys., Miami-Beach. – 1972. – V. 1. – P. 621–631.

31. Яцимирский В. К. Адсорбционные характеристики и активность нанесенных железных катализаторов реакции синтеза аммиака / В. К. Яцимирский и др. // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55. – № 3. – С. 238–240.

32. Кириллова Н. В. Углеродные волокна - носители катализатора реакции синтеза аммиака / Н. В. Кириллова и др. // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56. – № 7. – С. 720–723.

33. Кирилова Н. В. Каталітичні та адсорбційні властивості оксиду алюмінію / Н. В. Кирилова та ін. // Вісн. Київ. ун-ту. – 1991. – В. 1. – С. 26–28.

34. Yatsimirskii V. Nitrogen Forms on Supported Catalysts for Ammonia Synthesis Reaction / V. Yatsimirskii, E. V. Ischenko // Kinetics and Catalysis Letters. – 1992. – V. 48. – № 2. – P. 385–390.

35. Яцимирський В. К. Каталітичні й адсорбційні властивості залізо-кобальтових нанесених сплавів у реакції синтезу аміаку / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко, Н. В. Кирилова // Вісн. Київ. ун-ту. – 1997. – № 34. – С. 128–132.

36. Nifantiev K. Co-Ni/Al₂O₃ Catalysts for CO₂ Methanation at Atmospheric Pressure / K. Nifantiev et al. – French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2013. – V. 1. – Issue 1. – P. 72–76.

37. Nifantiev K. The methanation of CO₂ over Co-Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure / K. Nifantiev et al. // Journal of Superhard Materials. – 2014. – N 5. – P. 24–32.

38. Жлуденко М. Г. Термодесорбційне дослідження стану поверхні об'ємних Ni–Co каталізаторів реакції гідрогенування CO₂ / М. Г. Жлуденко та ін. – // Поверхность. – 2016. – Вып. 8 (23). – С. 112–117.

39. Іщенко О. В. Активність об'ємних Co–Ni каталізаторів у реакції гідрогенування CO₂ / О. В. Іщенко та ін. // Український хімічний журнал. – 2017. – Т. 83. – № 4. – С. 111–116.

40. Іщенко О. В. Вплив способу одержання Co–Ni/Al₂O₃ систем на їх каталітичну активність у реакції метанування CO₂. / О. В. Іщенко та ін. // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Хімія. – 2017. – Вип. 1(53). – С. 64–68.

41. Goncharuk O. Silica-supported Ni and Co nanooxides: colloidal properties and interactions with polar and nonpolar liquids / O. Goncharuk et al. // Journal of molecular liquids. – 2019. – Vol. 285. – P. 397–402.

42. Dyachenko A. G. Kinetic study of carbon dioxide catalytic methanation over cobalt-nickel catalysts / A. G. Dyachenko et al. // French-Ukrainian Journal of Chemistry. – 2019. – V. 7. – № 1. – P. 74–80.

43. Dyachenko A. G. CO₂ methanation over Co–Ni/Al₂O₃ and Co–Ni/SiC Catalysts / A. G. Dyachenko // Bulgarian Chemical Communication. – 2020. – Vol. 52. – Issue 3. – P. 342–347.

44. Yatsymyrskyi A. V. DFT study on H₂, H₂O, and O₂ adsorption on Ni (111) surface / A. V. Yatsymyrskyi et al. – 2020 IEEE 40th International onference on Electronics and Nanotechnology, ELNANO 2020. – Article number 9088761. – P. 85–89.

45. Yatsymyrskyi. A. V. Coadsorption and reaction of CO₂, CO, and H₂ on Ni–Fe (111) surface / A. V. Yatsymyrskyi et al. – 2020 IEEE 40th International onference on Electronics and Nanotechnology, ELNANO 2020. – Article number 9088903. – P. 160–163.

46. Zhlyudenko M. Structure and Catalytic Properties of Co–Fe Systems in the Reaction of CO₂ Methanation / M. Zhlyudenko et al. // Acta Physica Polonica A. – 2018. – V 133 (4) – P. 1084–1087.

47. Theodoridou E. Carbon fibre-supported noble metal catalysts: Optimization of fibre pretreatment / E. Theodoridou et al. // Synthetic metals. – 1986. – 14(1–2). – P. 125–135.

48. Saldan I. Mossbauer Spectroscopy for Co-Fe Nanopowders. / I. Saldan et al. 1st International Research and Practice Conference "Nanoobjects & Nanostructuring", 2020. – Lviv, Ukraine, 2020. –P. 68.
49. Kamali S. Local magnetic effects of interface alloying in Fe/Co superlattices / S. Kamali et al // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. 5807–5824.
50. Au-Yeung Steve C.F. The preparation and characterization of iron trihydroxide, Fe(OH)₃. / Steve C.F. Au-Yeung et al. // Can. J. Chem. – 1985. – V. 63. – P. 3378–3385.
51. Fujita, S. Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel catalyst under the transient state. / S. Fujita, H. Terunuma, H. Kobayashi, N. Takezawa // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1987. – V. 33. – P. 179–184.
52. Боресков Г. К. Катализ: Вопросы теории и практики. Избранные труды / Г. К. Боресков. – Новосибирск : Наука, 1987.
53. Товбин М. В. Физическая химия / М. В. Товбин. – Киев : "Вища школа", 1975.
54. Хансен М. Структура двойных сплавов / М. Хансен. – М. : Госнауктехиздат, 1941.
55. Пономарчук Ю. В. Наноструктурированные взаимные системы переходных металлов: исследование фазового состава, состава фаз и структурных характеристик методами рентгенографии / Ю. В. Пономарчук : дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. – Кемерово, 2015.
56. Яцимирский В. К. Каталитические и адсорбционные свойства Fe–Ni катализаторов в реакции синтеза аммиака / В. К. Яцимирский, Е. В. Ищенко, Т. Б. Мисчанчук // Теоретическая и эксперимент. химия. – 1988. – Т. 24. – № 5. – С. 616–618.
57. Gudremon E. Special steels. – Moscow : Metallurgizdat, 1959.
58. Liu C. CO₂ reduction on transition metal (Fe, Co, Ni, and Cu) surface: In comparison with homogeneous catalysis / C. Liu, T. R. Cundari; A. K. Wilson // J. Phys. Chem. C. – 2012. – V. 116. – P. 5681–5688.
59. Solymosi F. The bonding, structure and reaction of CO₂ adsorbed on clean and promoted metal surface / F. Solymosi // J. Mol. Catal. – 1991. – V. 65. – P. 337–358.

60. Жлуденко М. Активність Co–Ni нанесених на терморозширений графіт та SiC каталізаторів в реакції $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ / М. Жлуденко та ін. // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Хімія. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2015. – № 1(51). – С. 54–56.

61. Жлуденко М. Г. Термодесорбційне дослідження стану поверхні об'ємних Ni-Co каталізаторів реакції гідрогенування CO_2 / М. Г. Жлуденко та ін. // Поверхня. – 2016. – № 8 (23). – С. 112–117.

62. Іщенко О. В. Вплив способу одержання Co–Ni/ Al_2O_3 систем на їх каталітичну активність у реакції метанування CO_2 / О. В. Іщенко та ін. // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Хімія. – 2017. – № 1(53). – С. 64–68.

63. Іщенко О. В. Активність об'ємних Co–Ni каталізаторів у реакції гідрогенування CO_2 / О. В. Іщенко та ін. // Укр. хім. журн. – 2017. – Т. 83. – № 4. – С. 111–116.

64. Gaidai S. V. Activity of carbon-fiber-supported Fe–Co catalysts in the CO_2 methanation reaction / S. V. Gaidai et al. // Journal of Superhard Materials. – 2017. – V. 2. – P. 62–70.

65. Meshkini Far R. CO_2 hydrogenation into CH_4 over Ni–Fe catalysts / Far R. Meshkini et al. // Functional Materials Letters. – 2018. – V. 11(3). – Article number 1850057. – P. 1–6.

66. M. L. Bernshtein and A. G. Rakhshtadt. Metal Science and Heat Treatment of Steel. – Moscow: Metallurgiya, 1983.

67. Іщенко О. В. Активність Ni-Fe каталізаторів у реакції гідрогенування CO_2 / О. В. Іщенко та ін. // Вісн. Київ. нац. ун-ту. Хімія. – 2016. – 1(52). – С. 63–65.

68. Іщенко О. В. Ni-Fe каталітичні системи у реакції метанування CO_2 / О. В. Іщенко та ін. // Укр. хім. журн. – 2017. – № 83 (3). – С. 50–55.

69. Wang W. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide / W. Wang; S. Wang; X. Ma Chem // Soc. Rev. – 2011. – V 40. – P. 3369–4260.

70. Wang W. Methanation of carbon dioxide: an overview / W. Wang, J. Gong // Chem. Sci. Eng. – 2011. – V 5(1). – P. 2–10.

71. Budarin V. L. New prospective Ni-catalytic materials / V. L. Budarin. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – V. 62, Iss. 2. – P. 345–348.

72. Cubeiroa M. L. Hydrogenation of carbon oxides over Fe/Al₂O₃ catalysts / M. L. Cubeiroa; H. Morales // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – 189. – 87–97.

73. Ishchenko E. V. Oxidation of CO on the Cu–Co–Fe oxide system applied on carbon nanotubes synthesized on Co₂O₃ / E. V. Ishchenko et al. // *Journal of superhard materials*. – 2017. – Vol. 3, Iss. 5. – P. 336–342.

74. Шевчук Я. Ni–Fe каталізатори реакції метанування CO₂ / Я. Шевчук та ін. 17th International Conference "Modern Chemistry Problems", Kyiv, Ukraine, 2016. – Kyiv, 2016.

75. Іщенко О. В. Ni–Fe каталітичні системи у реакції метанування CO₂ / О. В. Іщенко та ін. // *Укр. хім. журн.* – 2017. – № 83(3). – С. 50–55.

76. Cvetanović R. J. Application of a Temperature Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies / R. J. Cvetanović, Y. Amenomiya // *Advances in Catalysis*. – 1967. – V 17. – P. 103–149.

77. Nishimura N. Cultivation of thermophilic methanogen KN-15 on H₂-CO₂ under pressurized conditions / N. Nishimura et al. // *Ferment Bioeng.* – 1992. – V 73. – P. 477–480.

78. Fujita S. Mechanisms of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel / S. Fujita et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – V 30. – P. 1146–1151.

79. Meshkini Far R. Catalytic properties of Ni-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation at atmospheric pressure Meshkini Far R. et al. // *Acta Physica Polonica A*. – 2018. – V 133(4). – P. 1088–1090.

80. Meshkini Far R.; Dyachenko A.; Bieda O.; Filonenko M.; Ishchenko O. The impact of the phase composition of Ni-Fe catalytic systems on their activity in the reaction of CO₂ methanation Meshkini Far R. et al. // *International conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications*. – Lviv, Ukraine, 2017. – P. 244.

81. Cvetanović R. J. Application of a Temperature Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies / R. J. Cvetanović, Y. Amenomiya // *Advances in Catalysis*. – 1967. – V 17. – P. 103–149.

82. Meshkini Far R. Surface species investigation of Ni–Fe catalysts of CO₂ hydrogenation by TD MS analysis / Meshkini Far R. et al. // *Поверхня*. – 2017. – V.9, Iss. 24. – P. 104–110.

83. Мешкинифар Р. С. Термодесорбционное исследование состояния поверхности Ni–Fe катализаторов реакции метанирования CO₂ / Р. С. Мешкинифар и др. // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. – Вінниця : Україна, 2017. – С. 169.

84. Rahmani S. Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline Al₂O₃ for CO₂ methanation / S. Rahmani, M. Rezaei, F. Meshkania // J. Ind. Eng. Chem. – 2014. – V. 20. – P. 1346–1352.

85. Karelovic A, Ruiz P. CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/gamma-Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and New Advances in Hydrogenation Processes – Fundamentals and Applications reaction mechanism / A. Karelovic, P. Ruiz // Appl Catal B: Environ. – 2012. – V 113. – P. 237–249.

86. Takano H. Higly active Ni/Y doped Zr₂O catalyst for CO₂ methanation / Takano, H. Et al. // App. Surf. Sci. – 2016. – V 358. – P. 653–663.

87. Bashiri N. The catalytic performance of different promoted iron catalysts on combined supports Al₂O₃ for carbon dioxide hydrogenation / N. Bashiri, S. Royae, M. Sohrabi // Springer Science+Business Media B.V., 2017.

88. Le T. CO and CO₂ methanation over Ni catalysts supported on alumina with different crystalline phases. / T. Le, T. Kim, S. Lee and E. Park // Korean J. Chem. Eng. – 2017. – V 34, Iss.7. – P. 1–10.

89. Du, G. Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction / G. Du et al. // J. Catal. – 2007. – V 249. – P. 370–379.

90. Aziz M. A. A. Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles / M. A. A. Aziz et al. // Appl. Catal. A Gen. – 2014. – V 486. – P. 115–122.

91. Fukuhara C. A novel nickelbased structured catalyst for CO₂ methanation: a honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources / C. Fukuhara et al. // Appl. Catal. A. – 2017. – V 532. – P. 12–18.

92. Tada S. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures / S. Tada // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – V 37 (7). – P. 5527–5531.

93. Kong D. Low-temperature dissociation of CO₂ on a Ni/CeO₂(111)/Ru(0001) model catalyst / D. Kong et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V 120 (11). – P. 5980–5987.

94. Ratchahata S. Development of a powerful CO₂ methanation process using a structured Ni/CeO₂ catalyst / S. Ratchahata // *Journal of CO₂ Utilization.* – 2018. – V 24. – P. 210–219.

95. Cai M. Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: effects of ZrO₂ promoter and preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier / M. Cai // *J. Nat. Gas Chem.* – 2011. – V 20, Iss.3. – P. 318–324.

96. Pan Q. CO₂ methanation on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for the production of synthetic natural gas / Q. Pan // *Fuel Process. Technol.* – 2014. – V 123. – P. 166–171.

97. Zhao K. Highly efficient Ni/ZrO₂ catalysts prepared via combustion method for CO₂ methanation / K. Zhao et al. // *Journal of CO₂ Utilization.* – 2016. – V 16. – P. 236–244.

98. Reza Meshkini Far. Ni-Fe systems supported onto aluminum oxide in the reaction of CO₂ methanation / Reza Meshkini Far et al. 19th International conference-school. – Palanga, Lithuania. – 2017. – P. 101.

99. Graca, I. CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites / Graca, I. et al. // *Appl. Catal. B Environ.* – 2014. – V 147. – P. 101–110.

100. Чукин Г. Д. Структура оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. – М. : Типография Паладин, ООО "Принта", 2010.

101. Vahtrus M. Mechanical and structural characterizations of gamma- and alpha-alumina nanofibers / M. Vahtrus et al // *Mater. Charact.* – 2015. – V. 107. – P. 119–124.

102. Trueba M. γ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects / M. Trueba and S. P. Trasatti // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V 17. – P. 3393–3403.

103. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М. : Высшая школа, 1981.

104. Shriver D. F. Activation and reduction of carbon monoxide / D. F. Shriver // *Chem. Brit.* – 1983. – V 19. – № 6. – P. 482–485.

105. Роев Л. М. Хемосорбированные формы окиси углерода и водорода на окислах металлов различной стехиометрии и их

роль в реакции гидрирования CO / Л. М. Роев, Г. М. Козуб // Журн. физ. хим. – 1983. – 157. – № 3. – С. 529–540.

106. Ворошилов М. Т. Адсорбция окиси углерода на закиси никеля различного стехиометрического состава / М. Т. Ворошилов, Н. К. Лунев // Кинетика и катализ – 1975. – Т. 14 – № 6. – С. 1267–1269.

107. Давыдов А. А. Строение и спектральные характеристики поверхностных соединений, образующихся при адсорбции окиси углерода на CuO, MgO и CuO–MgO / А. А. Давыдов, Н. А. Рубене, А. А. Буднева // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 11. – № 4. – С. 965–972.

108. Спиридонов К. Н. Формы адсорбированного кислорода на поверхности окисных катализаторов. Формы адсорбированного кислорода на поверхности окисных / К. Н. Спиридонов, О. В. Крылов // Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. – М. : Наука, 1975. – С. 7–49.

109. Radnik J. Adsorption geometries of CO on Cu(211) / J. Radnik, H. J. Ernst // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110. – № 21. – P. 10522–10525.

110. Holmgren L. Reactivity of small transition metal towards CO / L. Holmgren et al. // Proc. EUROACAT – 2. – 1995. – S6 O8. – 2755.

111. Клопман Г. Общая теория возмущений и ее применение к химической реакционной способности / Г. Клопман // Реакционная способность и пути реакций. – М. : Мир, 1977. – С. 63–174.

112. Халиф В. А. Взаимодействие CO, O₂, N₂O и CO₂ с поверхностью нанесенных CoO/MgO катализаторов / В. А. Халиф и др. Материалы Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций. – М. : Наука, 1978. – Т. 2. – С. 132–140.

113. Копылов В. Б. Состав молекулярного кислорода, термодесорбируемого с поверхности оксидов алюминия / В. Б. Копылов, И. А. Яковлев // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71. – Вып.4. – С. 698–699.

114. Ahmad N. Subsurface oxygen in monomer-dimer catalytic reaction: influence of second and third nearest neighbourhood / N. Ahmad, K. M. Khan // Chem. Phys. – 2001. – V. 263 – № 2–3. – P. 339–346.

115. Кузнецов В. Н. Адсорбция кислорода и реокисление восстановленного диоксида титана по данным термодесорбцион-

ной масс-спектрологии / В. Н. Кузнецов // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43. – № 6. – С. 934–939.

116. Швец В. А. Активация кислорода и некоторых простых молекул и механизм реакции окисления на поверхности нанесенных оксидных катализаторов. Исследования методами ЭПР и оптической спектроскопии / В. А. Швец : автореф. дис. д-ра хим. наук. – М., 1981.

117. Липаткина Н. И. Изучение методом ЭПР реакционной способности анион-радикалов O^- , адсорбированных на V/SiO_2 , Mo/SiO_2 и W/SiO_2 катализаторах / Н. И. Липаткина, В. А. Швец, В. Б. Казанский // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19. – № 4. – С. 979.

118. Липаткина Н. И. Изучение методом ЭПР форм активации кислорода на поверхности CrO_3/SnO_2 катализаторов. Образование и реакционная способность тетраоксикомплексов CrO_4 / Н. И. Липаткина, В. А. Швец, В. Б. Казанский // Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19. – № 6. – С. 1561–1566.

119. Водянкин А. Ю. Энергия связи поверхностного кислорода многокомпонентных оксидных катализаторов глубокого окисления / А. Ю. Водянкин, Л. Н. Курина, В. Н. Попов // Журн. физ. химии. – 1999. – 73. – № 4. – С. 643–645.

120. Боресков Г. К. Зависимость каталитической активности катализаторов окисления от энергии связи кислорода / Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. А. Сазонов // Основы предвидения каталитического действия. – М. : Наука, 1970. – С. 343–354.

121. Соколовский Д. В. Каталитическая очистка выхлопных газов / Д. В. Соколовский, Н. М. Попова. – Алма-Ата : Наука, 1970.

122. Клисурский Д. Каталитическое окисление на Co_3O_4 / Д. Клисурский и др. // Химия и индустрия. – 1970. – Т. 7. – С. 293–296.

123. Яцимирский В. К. Температурный гистерезис в реакции окисления CO на сложных оксидных катализаторах / В. К. Яцимирский, О. В. Ищенко, С. В. Гайдай // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41. – № 5. – С. 323–327.

124. Яцимирский В. К. Физико-химические характеристики и каталитическая активность в окислении CO оксидных систем на основе железа / В. К. Яцимирский и др. // VI Российская конференция "Механизмы каталитических реакций". – М. : , 2002. – Т. 2. – С. 357–358.

125. Yatsimirsky V. K. Catalytic Activity of CO Oxidation and Physical Chemical Properties of Multicomponent Ferric Oxide Systems / V. K. Yatsimirsky et al. // The First Joint Scientific Conference in Chemistry National Taras Shevchenko University of Kyiv and Paul Sabatier University (Toulouse). – Kyiv, 2001. – P. 17–18.

126. Герасимчук В. С. Динамика межфазных доменных границ при фазовом переходе типа Морина / В. С. Герасимчук, А. Л. Сукстанский // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41. – Вып. 2. – С. 274–282.

127. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия / В. И. Нефедов. – М. : Знание, 1983.

128. Марголис Л. Я. Некоторые особенности катализаторов глубокого окисления / Л. Я. Марголис, О. В. Крылов // Глубокое каталитическое окисление углеводородов // Проблемы кинетики и катализа. – 1981. – Т. 18.

129. Yatsimirsky V. K. Properties of Fe-Cu oxide catalysts in CO oxidation / V. K. Yatsimirsky et al. Abstracts of the Dutch-Ukrainian International Colloquium on Catalysis, Kiev, Ukraine, 26.06.–30.06.2000. – Kiev, 2000. – P. 93.

130. Яцимирський В. К. Термодесорбційні дослідження стану поверхні Fe–Cu оксидної системи в реакції окиснення CO / В. К. Яцимирський та ін. // Вісн. Донецького ун-ту. Серія А: природничі науки. – 2001. – № 1. – С. 217–222.

131. Методы исследования катализаторов / под ред. Дж. Томаса, Р. Лемберта. – М. : Мир, 1983.

132. Ressler T. In situ X-ray absorption spectroscopy studies on chemical oscillations in the CO/O₂ system on supported Pd catalysts / T. Ressler et al. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101. – P. 6680–6687.

133. Albers R. Investigations of Palladium Catalysts on Different Carbon Supports / R. Albers et al. // J.Cat. – 1999. – V. 181. – P. 145–154.

134. Fornander H. Comparison of the CO and D₂ oxidation reactions on Pd supported on MgO (100), MgO (110) and MgO (111) / H. Fornander, H. Dannetun, L.-G. Ekedahl // Surf. Sci. – 1999. – V. 440. – P. 375–386.

135. Шешко Т. Ф. Катализаторы на основе ультрадисперсных порошков металлов группы железа для нейтрализации токсич-

ных выбросов, не содержащих кислорода / Т. Ф. Шешко и др. // Журнал физической химии. – 1995. – Т. 69. – № 4. – С. 632–635.

136. Яцимирський В. К. Стан поверхні оксидної Cu-Co системи в реакції окиснення CO / В. К. Яцимирський та ін. // Вісн. Донецького ун-ту. Сер. А. Природничі науки. – 2001. – № 2. – С. 242–246.

137. Водянкин А. Ю. Разработка оксидных катализаторов, нанесенных на металлический носитель, для полного окисления CO и углеродсодержащих газов / А. Ю. Водянкин, С. И. Галанов, Л. Н. Курина // ЖПХ. – 1995. – Т. 68. – Вып. 6. – С. 1021–1022.

138. Курина Л. Н. Влияние Fe₂O₃ на каталитическую активность и термостабильность Zn-Cu-Co-содержащих оксидных систем / Л. Н. Курина, А. Ю. Водянкин // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70. – Вып. 8. – С. 1389–1390.

139. Каденаци В. М. Катализаторы глубокого окисления углеводородов и методы их получения / В. М. Каденаци, М. Д. Шибанова // Глубокое каталитическое окисление углеводородов. Проблемы кинетики и катализа. – 1981. – Т. 18. – С. 24–133.

140. Яцимирський В. К. Особливості Fe-Co-Cu оксидних каталізаторів реакції окиснення CO / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко, С. В. Гайдай // Зб.: Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь. – К. : ВПЦ "Київський університет". – 2003. – С. 27–30.

141. Яцимирський В. К. Кінетичні закономірності окиснення CO на оксидному Fe-Co-Cu каталізаторі та Co₂O₃ / В. К. Яцимирський. – Доповіді НАН України. – 2003. – № 9. – С. 156–160.

142. Яцимирський В. К. Кінетичні закономірності окиснення CO на оксидних Fe-Co-Cu каталізаторах з активною фазою Cu₂(OH)₃NO₃ / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко, С. В. Гайдай // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. – 2004. – Вип. 41. – С. 37–40.

143. Яцимирський В. К. Оксидні Fe-Co-Cu каталізатори в реакції окиснення CO / В. К. Яцимирський, О. В. Іщенко, С. В. Гайдай // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – Вип. 10. – С. 128–131.

144. Яцимирский В. К. Активность Fe–Co–Cu оксидных катализаторов в реакции окисления CO и их структурные особенности по данным Мессбауэровской спектроскопии / В. К. Яцимирский и др. // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71. – № 1. – С. 42–46.

145. Оксидні Cu–Co–Fe каталізатори, нанесені на окиснений КАВ, в реакції окиснення CO / В. К. Яцимирський та ін. // Укр. хім. журн. – 2009. – Т. 75. – № 6. – С. 91–94.

146. Процак І. С. Особливості утворення Cu–Co–Fe оксидних каталізаторів окиснення CO / І. С. Процак, О. А. Беда // XI Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", (Київ, 19–21 травня 2010). – К., 2010. – С. 144.

147. Byeda O. Compensation effect in CO oxidation on Cu-Co-Fe oxide catalysts / O. Byeda, E. Ischenko, V. Yatsimirsky // Chemistry, Physics and Technology of Surface. – 2010. – V. 3. – P. 228.

148. Ischenko E.V. Thermo-Exfoliated Graphite Containing CuO/Cu₂(OH)₃NO₃:(Co²⁺/Fe³⁺) Composites: Preparation, Characterization and Catalytic Performance in CO Conversion / E. V. Ischenko et al. // Materials. – 2010. – № 3. – P. 572–584.

149. Byeda O. A. Characterization of precursors of the catalysts of CO oxidation containing gerhardite phase Cu₂(OH)₃NO₃ / O. A. Byeda et al. // Global Journal of Physical Chemistry. – 2011. – V. 2. – № 1. – P. 39–47.

150. Ischenko E. V. Physicochemical, structural and catalytic properties of CuO/Cu₂(OH)₃NO₃:(Co:Fe) composites / E. V. Ischenko et al. // Global Journal of Physical Chemistry – 2011. – Vol. 2. – Issue 3. – P. 255–263.

151. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1991.

152. L. Markov. Topotoactic preparation of copper-cobalt oxide spinels by thermal decomposition of double-layered oxide hydroxide nitrate mixed crystals / L. Markov, K. Petrov // Solid state ionics. – 1990. – V. 39. – P. 187–193.

153. Petrov K. Preparation of copper-cobalt oxide spinels by thermal decomposition of copper-cobalt basic nitrate mixed crystals / K. Petrov, L. Markov // J. Mater. Sci. – 1985. – V. 20. – P. 1211–1214.

154. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ / Г. К. Боресков. – М. : Наука, 1986.

ЗМІСТ

Вступ	3
Глава 1	
Co–Fe систем	5
1.1. Діаграма стану Co–Fe системи	5
1.2. Особливості перебігу реакції синтезу аміаку на металічних каталізаторах.....	5
1.2.1. Масивні Co–Fe каталізатори	13
1.2.2. Нанесені Co–Fe каталізатори	26
1.3. Реакція метанування CO ₂	30
Глава 2	
Ni–Fe система	52
2.1. Діаграма стану Ni–Fe системи	52
2.2. Синтез аміаку.....	53
2.3. Метанування CO ₂	57
2.3.1. Масивні Ni–Fe каталізатори	57
2.3.2. Нанесені Ni–Fe каталізатори.....	80
Глава 3	
Окиснення CO	100
3.1. Co–Fe оксидна система	106
3.2. Cu–Fe оксидна система	116
3.3. Cu–Co оксидна система	130
3.4. Cu–Co–Fe оксидна система	135
3.5. Особливості утворення, склад і мікроструктура Cu–Co–Fe каталізаторів.....	166
Висновки	193
Список літератури	194

Навчальне видання

ИЩЕНКО Олена Вікторівна
ДЯЧЕНКО Алла Григорівна
ГАЙДАЙ Сніжана Вікторівна
ВАКАЛЮК Анна Василівна

ХІМІЧНА ПРИРОДА ТА СТРУКТУРА ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Монографія

Редактор О. Грицаюк

Оригінал-макет виготовлено ВПЦ "Київський університет"



Формат 60x84^{1/16}. Ум. друк. арк. 12,15. Наклад 100. Зам. № 221-10119.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № X5.
Підписано до друку 09.07.21

Видавець і виготовлювач
ВПЦ "Київський університет"

Б-р Тараса Шевченка, 14, м. Київ, 01601, Україна
☎ (044) 239 32 22; (044) 239 31 72; тел./факс (044) 239 31 28
e-mail: vpc_div.chief@univ.net.ua; redaktor@univ.net.ua
http: vpc.knu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02