

На правах рукописи



ЧЕРНЯК СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

Влияние функционализации носителя на структуру и свойства
системы Co/УНТ в гидрировании оксидов углерода

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискания ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2016

Работа выполнена в лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: **Иванов Антон Сергеевич**
Кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Серов Юрий Михайлович**
Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов

Спицын Борис Владимирович
Доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории поверхностных явлений при низкоэнергетических воздействиях Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук

Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

Защита состоится «03» марта 2017 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru>.

Автореферат диссертации размещен на сайте химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (<http://www.chem.msu.ru>) и на сайте ВАК (<http://vak.ed.gov.ru>).

Автореферат разослан « » января 2017 г

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.90,
Кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Конверсия природного газа, угля и биомассы в углеводороды, спирты и эфиры является одним из актуальных направлений работы промышленных организаций, в сферу деятельности которых входит добыча или переработка энергетических ресурсов. Важность развития этого направления обусловлена усложнением нефтедобычи и разработкой новых скважин, необходимостью расширять возможности для получения углеводородного сырья, преимуществом перевода природного газа, угля и биомассы в более ценные химические продукты. Ядром всей технологической схемы выступает каталитическая конверсия синтез-газа в углеводороды – процесс Фишера-Тропша (ФТ), – который реализуется на железо- или кобальтсодержащих катализаторах. Превосходством систем на основе кобальта над железосодержащими является их повышенная стабильность во времени и возможность вести процесс при атмосферном давлении и невысоких температурах. Актуальной проблемой в области реализации процесса ФТ является разработка каталитической системы, обладающей высокой производительностью по целевому продукту и стабильностью во времени.

Не менее важной проблемой является эффективная утилизация углекислого газа. Основной вектор исследования в данной области – селективная конверсия CO_2 в метанол и другие спирты, эфиры и низшие алкены – требует разработки высокоактивных и стабильных каталитических систем.

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают характеристиками, позволяющими использовать их в качестве носителей катализаторов. Одним из основных препятствий на пути внедрения УНТ в каталитическую промышленность является отсутствие данных о поведении этого материала в условиях каталитического цикла. Фундаментальное исследование трансформаций УНТ в процессах гидрирования оксидов углерода позволило бы оптимизировать методику приготовления и работы катализатора на их основе. В дальнейшем это может нивелировать недостатки УНТ как носителя и сохранить преимущества: химическую инертность, жёсткость структуры, высокую теплопроводность, возможность варьировать свойства поверхности и локализацию металла-катализатора.

Таким образом, ввиду актуальности задачи получения стабильных высокоактивных катализаторов процесса гидрирования оксидов углерода, необходима разработка систем на основе кобальта и УНТ и построение модели поведения таких катализаторов на стадиях их приготовления, активации и непосредственно реакции.

Фундаментальной проблемой, в рамках которой выполнена диссертация, является конверсия продуктов переработки природного газа, угля и биомассы в синтетические углеводороды. Решением данной проблемы может быть повышение эффективности кобальтовых катализаторов гидрирования оксидов углерода за счёт использования современных наноструктурированных носителей.

Цель работы – комплексный физико-химический анализ системы Co/УНТ и её эволюции в процессах гидрирования CO и CO₂, на основании которого возможен синтез стабильного и высокоактивного катализатора.

В рамках сформулированной цели решались следующие задачи:

- сравнительный анализ характеристик катализаторов на основе УНТ и композитов УНТ-Al₂O₃ с катализаторами на традиционном оксидном носителе Al₂O₃, и определение особенностей протекания процесса ФТ на композитных носителях;
- изучение процессов окислительной функционализации и термической дефункционализации УНТ;
- исследование влияния степени функционализации УНТ на структуру, стабильность и каталитические свойства катализаторов Co/УНТ в гидрировании оксидов углерода;
- исследование эволюции состояния поверхности УНТ на всех стадиях процесса – приготовлении катализатора, его восстановлении и испытании в реакции гидрирования CO; изучение влияния объёмной концентрации кобальта на характеристики УНТ-содержащих катализаторов;
- изучение влияния фазового состояния кобальта на характеристики катализаторов, нанесённых на окисленные УНТ.

Научная новизна. Получены новые данные по влиянию состояния поверхности углеродного носителя на структуру, стабильность и активность катализаторов Co/УНТ. Построены качественные модели спекания металлических частиц в процессе гидрирования. Исследовано влияние насыпной плотности углеродного носителя и объёмной концентрации металла на каталитические характеристики системы Co/УНТ. Впервые проведён детальный анализ изменений в структуре УНТ, на основании которого предложена модель трансформации катализаторов на стадиях синтеза и непосредственно процесса ФТ. Предложена модель протекания процесса ФТ на малых частицах кобальта.

Впервые для изучения функционализированных УНТ применены методы неизотермической кинетики и дейтериевый обмен. На основании полученных данных также впервые определены значения энергии активации разложения функциональных групп.

Практическая значимость работы. Оптимизированы способы проведения и обработки данных термического анализа УНТ. Разработан подход, который позволяет нивелировать конструкционные недостатки термоанализатора или учесть связанные с ними ошибки в процессе интерпретации результатов. Используемый в работе способ обработки масс-спектрометрических данных даёт возможность комплексного исследования процесса дефункционализации УНТ.

Сформулированы методические основы получения систем Со/УНТ с заданным размером и структурой частиц кобальта в зависимости от степени окислительной обработки углеродного материала. Определены оптимальные условия синтеза и восстановления катализаторов на основе УНТ.

На защиту выносятся следующие положения:

- результаты сравнения свойств материалов УНТ- Al_2O_3 , УНТ и Al_2O_3 как носителей для кобальтовых катализаторов процесса ФТ;
- результаты изучения структурных и поверхностных трансформаций УНТ при их окислении азотной кислотой;
- механизм термической дефункционализации УНТ и метод оценки энергий активации разложения функциональных групп с использованием данных масс-спектрометрии отходящих газов, получаемых при проведении термоанализа образцов;
- результаты исследования зависимости каталитических свойств системы Со/УНТ в процессах гидрирования оксидов углерода от степени функционализации УНТ;
- качественная модель эволюции носителя и катализатора в системе Со/УНТ в процессе ФТ;
- результаты изучения процессов гидрирования оксидов углерода на малых (<3 нм) частицах кобальта с разной степенью кристалличности.

Степень достоверности. Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов, статистической оценкой погрешностей измерений и расчетов, а также воспроизводимостью полученных результатов и их согласованностью при использовании различных методов исследования.

Личный вклад автора заключается в синтезе УНТ и композитов УНТ- Al_2O_3 , функционализации полученных материалов кислородсодержащими группами, приготовлении кобальтнанесённых катализаторов и их каталитических испытаниях в процессах гидрирования СО и CO_2 , а также в обсуждении полученных результатов – их сравнении с описанными в литературе, интерпретации данных физико-химических исследований, фор-

мулировании выводов, а также в характеристике образцов методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на российских и международных конференциях: международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010» и «Ломоносов-2013», всероссийских конгрессах по катализу «Роскатализ» (Москва 2011, Самара 2014), XIX Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" (Москва, 2012), XXXII Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская обл., 2014), International Conference for Nanomaterials Synthesis and Characterization (Малайзия, 2011), International Conference on Materials and Technology (Словения, 2013), XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" (Казань, 2015), 5th Advanced Functional Materials & Devices (Китай, 2016), "Mechanisms of Catalytic Reactions" (MCR-X, Светлогорск, 2016), "Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience" (Венгрия, 2016).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликованы 7 статей в журналах из списка ВАК и/или WoS/Scopus.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения и обзора литературы (главы 1 и 2), экспериментальной части (глава 3), обсуждения результатов (глава 4), выводов (глава 5), списка цитированной литературы (глава 6) и приложений (глава 7). Работа изложена на 145 страницах, включает 74 рисунка, 19 таблиц, 262 ссылки в списке литературы, 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели диссертационной работы. Показаны также научная новизна и практическая значимость работы.

Обзор литературы. В разделах 2.1 – 2.3 приведено общее описание процессов каталитического гидрирования оксидов углерода (процесса ФТ). Показано, какие катализаторы и носители используются для реализации реакций в промышленных и лабораторных условиях, а также изложены причины применения того или иного катализатора/носителя. В этих разделах, в том числе, продемонстрированы свойства углеродных наноматериалов, позволяющие рассматривать их в качестве перспективных носителей для катализаторов выбранных процессов.

В **разделе 2.4** рассмотрены основные характеристики кобальтовых катализаторов процесса Фишера-Тропша, наиболее сильно влияющие на их активность, селективность и

стабильность: размер частиц кобальта, способность к восстановлению, пористость носителя, массовое содержание кобальта и его кристаллическая структура.

В разделе 2.5 представлены литературные данные по использованию УНТ в качестве носителей катализаторов процесса ФТ. Дана краткая информация о самих УНТ, их синтезе и характеристике физико-химическими методами. Показано преимущество УНТ перед традиционными оксидными и другими углеродными носителями. Рассмотрено применение гибридных носителей на основе УНТ и неорганических оксидов. Установлено, что такие носители исследованы выборочно и для понимания особенностей протекания процесса ФТ в присутствии катализаторов на их основе необходимо проведение фундаментальных исследований в этой области. Из раздела также следует, что для создания эффективных и стабильных катализаторов на основе УНТ необходима модификация поверхности носителя, а наиболее распространённым методом для этого является окислительная функционализация.

Раздел 2.6 посвящён процессу функционализации поверхности УНТ. Приведены данные по исследованию влияния типа окислителя, длительности и условий обработки на кислотность поверхности, содержание кислорода и функциональных групп, а также на структуру УНТ. Установлено, что наиболее эффективным и удобным методом иммобилизации кислорода и дефектов на поверхности УНТ является обработка азотной кислотой. Подробно рассмотрены результаты функционализации: её влияние на структуру и характеристики кобальтовых катализаторов. При этом выявлена противоречивость данных по зависимости каталитических параметров от степени функционализации поверхности носителя: обнаружены данные, свидетельствующие как о увеличении, так и о снижении активности системы Co/УНТ после обработки УНТ азотной кислотой. В связи с этим сделан вывод о необходимости комплексного исследования роли функциональных групп и структуры поверхности на всех стадиях синтеза и испытания катализаторов.

В экспериментальной части приведены способы приготовления УНТ и композитов УНТ- Al_2O_3 , функционализации и дефункционализации поверхности полученных материалов, нанесения кобальта и каталитических испытаний; методики проведения физико-химических исследований и описание применённого оборудования.

Синтез УНТ и композита УНТ- Al_2O_3 . Многостенные УНТ синтезировали методом

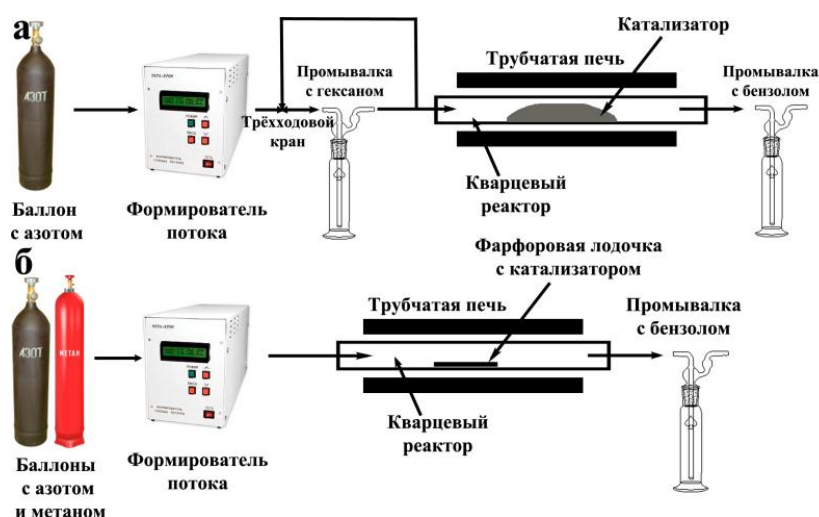


Рисунок 1 – Схема синтеза УНТ (а) и УНТ- Al_2O_3 (б)

каталитического пиролиза гексана из газовой фазы в присутствии порошкового катализатора $Co-Mo/MgO$, приготовленного методом «мокрого сжигания» смеси $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Mo_2O_7$, водного раствора глицина и лимонной кислоты. Катализатор загружали в трубчатый кварцевый реактор и осуществляли синтез УНТ при температуре $750^\circ C$ на установке, схема которой приведена на рисунке 1а. Для удаления примесей $Co-Mo/MgO$ УНТ кипятили в концентрированной HCl (образец «УНТч»). Для синтеза композитов УНТ- Al_2O_3 навеску Al_2O_3 пропитывали раствором $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в $EtOH$ и упаривали растворитель при $70^\circ C$ и ультразвуковой обработке. Пиролиз метана проводили при $650^\circ C$ (рисунок 1б). После синтеза полученный продукт охлаждали в токе азота до $400^\circ C$, а затем в атмосфере воздуха до комнатной температуры (образец «AlУНТ»).

Окисление УНТ и композита УНТ- Al_2O_3 . УНТч подвергали обработке концентрированным раствором азотной кислоты, варьируя соотношение объёма кислоты к массе УНТ, время и температуру обработки (таблица 1). Образец AlУНТ помещали в круглодонную двугорлую колбу на 500 мл, снабжённую обратным холодильником и капельной воронкой с раствором H_2O_2 концентрацией 18,5%. Смесь нагревали при постоянном перемешивании магнитной мешалкой, при этом H_2O_2 прикапывали по мере прекращения активной видимой реакции, затем промывали водой на вакуумном фильтре и сушили при $90^\circ C$. Образец «AlУНТок».

Синтез кобальтнанесённых катализаторов. Все катализаторы готовились методом пропитки. В качестве носителей использовали образцы УНТч, УНТок, УНТn (n – время или температура обработки HNO_3), AlУНТ, AlУНТок и Al_2O_3 . Каждый носитель пропитывали раствором $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в $EtOH$, упаривали в УЗ-ванне при $70^\circ C$ и сушили при $110^\circ C$. Полученные катализаторы обозначали как «xCo/S», где x – массовое содержание кобальта в пересчёте на систему металл–носитель; S – обозначение носителя (таблица 1).

Таблица 1 – Условия окисления УНТ

Методика, №	V(HNO ₃): m(УНТ), мл/г	t, ч	T, °C	Образец
1	30	6	120	УНТок, УНТ120
2	20	1	120	УНТ1
		3		УНТ3
		6		УНТ6
		9		УНТ9
		12		УНТ12
		15		УНТ15
3	30	6	90	УНТ90

Каталитические испытания проводили в вертикальном проточном кварцевом реакторе



диаметром 10 мм, помещенном в трубчатую печь (рисунок 2). В случае гидрирования СО катализатор нагревали в токе N₂ при 400°С и подвергали предварительному восстановлению в токе H₂ в течение 4 ч.

Рисунок 2 – Схема каталитической установки

Гидрирование СО₂ проводили на той же установке. Катализатор нагревали в токе азота и восстанавливали водородом в течение 4 ч. Процесс вели при температуре 300°С, соотношение скоростей газов H₂:СО:He = 1:4:0,5 и массе катализатора 1,5 г.

Для исследования эволюции носителя на разных этапах каталитических испытаний, образец 15Co/УНТ9 отмывали от металла при ультразвуковой обработке в концентрированной HCl. Эта методика применялась для катализатора, подвергнутого отжигу («N₂-УНТ»), восстановлению («H₂-УНТ»), а также для отработанного образца («ФТ-УНТ»).

Морфологию образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «JEOL JSM-6390LA». Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовали микроструктуру образцов. Использовали прибор «JEOL 2100F» с ускоряющим напряжением 200 кВ. Катализаторы предварительно отжигали в токе азота 30 мл/мин при 400°С, восстанавливали в токе водорода 40 мл/мин также при 400°С в течение 4 ч и пассивировали смесью 2 об. % O₂/Ar. Отработанные катализаторы также пассивировали кислородно-аргоновой смесью после окончания реакции при комнатной температуре.

Термические свойства УНТ исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) в атмосфере воздуха или аргона с использованием прибора Netzsch STA 409 PC и

квадрупольным масс-спектрометром Netzsch QMS 403C Aeolos для определения состава отходящих газов (ТГА-МС). Скорость нагрева составляла $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ для воздушной атмосферы и $2\text{-}50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ для инертной. При этом в случае исследования процесса дефункционализации УНТ в инертной среде разработана методика минимизации влияния примесного воздуха, который присутствовал в камере термоанализатора даже при использовании кислородных ловушек. Для этого профили потери массы и масс-спектрометрические кривые каждой исследуемой массы регистрировали следующим образом: образец УНТ12 нагревали от комнатной температуры до 1200°C , затем охлаждали в камере анализатора и повторяли процедуру, не извлекая образец из прибора. Полученные при повторном нагреве термограммы (ТГ), дифференциальные термограммы (ДТГ) и сигналы МС вычитали из данных первого нагрева (рисунок 3). В случае сигналов МС ионные токи приводили на массу образца в соответствующий момент времени, получая зависимость удельного ионного тока от температуры.

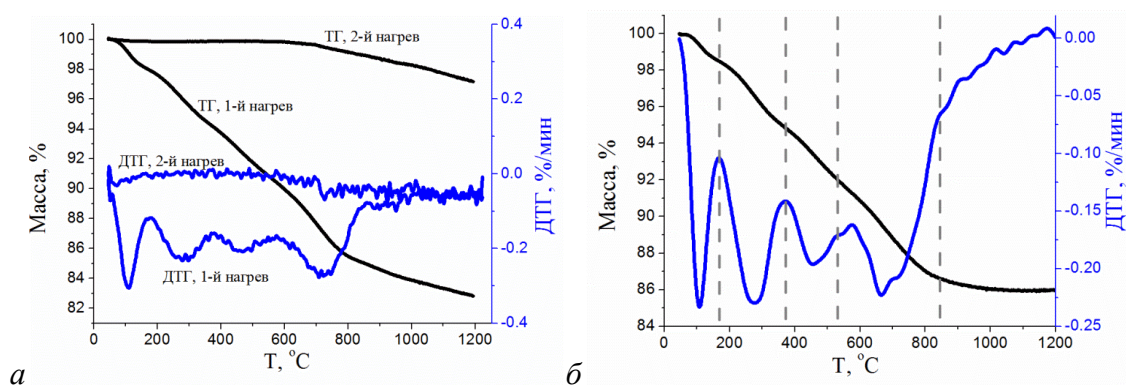


Рисунок 3 – Результаты проведения ДТА: ТГ и ДТГ кривые до (а) и после вычитания и сглаживания (б)

Так как в процессе термообработки УНТ в инертной среде происходит выделение воды, для более точного определения стадий данного процесса осуществляли дейтерообмен: суспензию УНТ12 в D_2O подвергали УЗ-воздействию в течение 6 ч, а затем сушили на роторном испарителе. На основании данных ТГ и ДТГ (рисунок 3б) образец УНТ12 подвергали отжигу при 160 , 370 , 530 и 840°C в камере термоанализатора (образцы УНТ160, УНТ370, УНТ530 и УНТ840). Для этого образец помещали в прибор, нагревали со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до требуемой температуры и выдерживали в течение 2 ч. Для выделения отдельных стадий образования газов, приведённые МС сигналы 19, 28, 30 и 44 подвергали математическому разложению на компоненты в программе Origin. Как правило, для этого использовалась функция Гаусса, в некоторых случаях применяли ассиметричную бигауссову функцию. Последняя использовалась, в частности, для процесса окис-

ления УНТ примесным воздухом, так как профиль МС поглощения кислорода имел явную ассиметричную форму.

Кривые термопрограммированного восстановления (ТПВ) регистрировали на лабораторной установке, включающей систему подготовки газов, реактор с трубчатой печью и детектор по теплопроводности. Восстановление осуществляли смесью газов 5% H₂/Ar. Скорость потока составляла 23 мл/мин. Скорость линейного нагрева составляла 12°С/мин. Катализаторы предварительно подвергали термообработке в инертной атмосфере для разложения остаточного нитрата кобальта. Образцы нагревали в токе азота 30 мл/мин до 400°С со скоростью 10°/мин, а затем медленно (3°/мин) охлаждали до комнатной температуры.

Удельную площадь поверхности, средний размер пор и их объём определяли методом низкотемпературной сорбции азота на приборе «AUTOSORB-1C/MS/TPR» («Quantachrome»). Дегазацию вели при температуре 250°С в течение 3 ч. Расчёт параметров осуществляли с использованием моделей БЭТ, ВЖН и DFT.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на автоматическом порошковом дифрактометре «STADI-P» производства «STOE GmbH», установленном в геометрии Брэгга-Брентано, при использовании Cu K α -излучения с длиной волны $\lambda=1.54060$ Å. Средний размер кристаллитов определяли по уравнению Шерера:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где K – коэффициент формы (0,9); λ – длина волны рентгеновского излучения; β – ширина рефлекса на полувысоте; θ – угол дифракции. Катализаторы предварительно подвергали термообработке (см. методику ТПВ).

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) использовали для определения состава поверхности УНТ, а также для исследования содержания и типа поверхностных функциональных групп. Спектры регистрировали на приборе Axis Ultra DLD (Kratos, Великобритания) с использованием монохроматического Al K α излучения (1486,6 эВ). Обзорные РФЭС спектры получали при энергии пропускания анализатора, равной 160 эВ и шаге 1 эВ. Спектры высокого разрешения регистрировали с энергией пропускания анализатора 20 эВ и шагом 0,05 эВ.

Для определения структурных характеристик и дефектности УНТ использовали КР-спектроскопию. Спектры регистрировали на приборе LabRam HR800 UV (Horiba Jobin Yvon), снабжённом монохроматором с турелью дифракционных решёток. Регистрацию спектров образцов проводили с использованием дифракционной решётки 2400 штрихов/мм. Время накопления интенсивности спектра составляло 50 мс. В качестве источника возбуждения спектра использовали газовый аргоновый лазер (длина волны 514,5 нм) мощностью ~ 5 мВт с водяным охлаждением. Для исследования структурных изменений, происходящих с УНТ, в настоящей работе проводили математический анализ области колебаний первого порядка – от 800 до 1900 см^{-1} . Данный участок подвергли разложению на 5 компонент, имеющих форму Лоренца (рисунок 4) в программе Origin. Для каждого образца зафиксировано от трёх до пяти КР спектров с целью получения достоверных значений всех параметров и расчета стандартных отклонений.

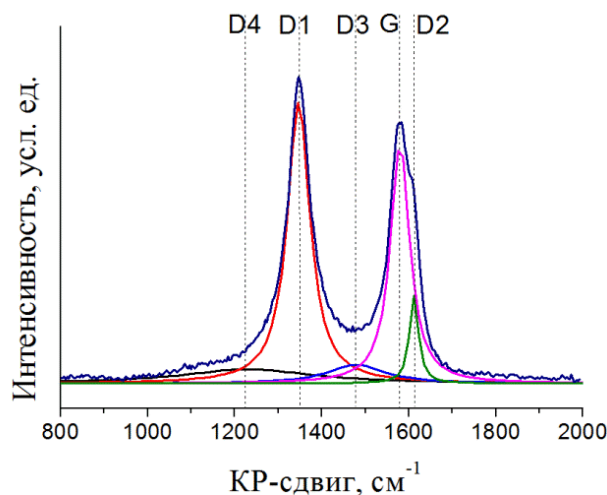


Рисунок 4 – Разложение области 800-1900 см^{-1} КР-спектра образца УНТ6 на компоненты

Обсуждение результатов. Раздел 4.1 посвящён исследованию влияния природы, насыпной плотности и поверхностных свойств носителя на каталитические характеристики кобальтовых катализаторов. Для этого синтезированы катализаторы на основе УНТ, окисленных УНТ, композита УНТ- Al_2O_3 , окисленного композита и Al_2O_3 . Таким образом, получен набор катализаторов, позволяющий провести корректное сравнение образцов на основе УНТ с традиционным катализатором $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также подробно исследовать особенности поведения гибридной системы углерод–оксид в роли носителя для кобальта в процессе ФТ.

В результате окисления образцов УНТч и AlУНТ температурный интервал потери массы расширялся в сторону больших температур из-за компактизации УНТ за счёт образования функциональных групп. Методом ПЭМ показано дефектообразование на поверхности УНТ при их окислении кислотой. При функционализации также росла $S_{\text{уд}}$ УНТ, а радиус пор снижался. Содержание кислорода, определённое методом РФЭС, после обработки увеличивалось как в случае чистых УНТ, так и трубок в составе AlУНТ . На поверхности УНТок присутствовали в основном карбоксильные и гидроксильные группы. Опре-

деление состава функциональных групп в образце AlУНТок не представлялось возможным из-за его дифференциальной зарядки.

Наличие дополнительного пика поглощения водорода при $\sim 400^\circ\text{C}$ на кривой ТПВ катализатора 15Co/AlУНТ по сравнению с 15Co/Al₂O₃ продемонстрировало образование металлической фазы в случае наличия углеродной оболочки. Окисление поверхности композита приводило к ухудшению восстановления оксидов кобальта, по-видимому, ввиду

плохой доступности металла для диффузии к нему водорода. В образце 15Co/УНТок образование металла смещалось в сторону больших температур, сливаясь с процессом металлинирования УНТ, что происходило по причине крайне низкого размера пор соответствующего носителя и затруднения удаления воды с поверхности кобальтовых частиц. Методом ПЭМ обнаружено уменьшение размера частиц Co после окисления поверхности углеродных носителей – 15Co/Al₂O₃. д – структура образца AlУНТ

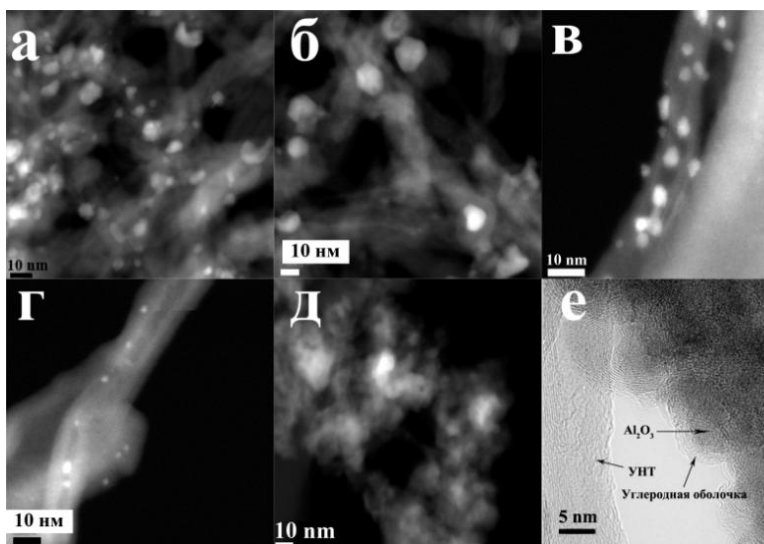


Рисунок 5 – Микрофотографии ПЭМ. Восстановленные пассивированные катализаторы: а – 15Co/УНТч, б – 15Co/AlУНТ, в – 15Co/УНТок, г – 15Co/AlУНТок, д – структура образца AlУНТ

(рисунок 5). Диаметр кристаллитов уменьшался в ряду 15Co/AlУНТ (13,5 нм) > 15Co/УНТч (8,5 нм) \approx 15Co/Al₂O₃ (5-10 нм) > 15Co/УНТок (4,4 нм) > 15Co/AlУНТок (3,0 нм). В образце 15Co/AlУНТок присутствовали как мелкие (~ 3 нм) частицы (рисунок 5г), так и их агломераты, причём часть кристаллитов инкапсулирована глубоко в поры УНТ, что подтверждает данные ТПВ. В случае носителей с неокисленными УНТ металл локализован исключительно на внешней поверхности УНТ, тогда как в катализаторах с окисленным носителем часть его находится внутри каналов. Также методом ПЭМ установлено, что частицы Al₂O₃ в композитном носителе покрыты углеродной оболочкой, что исключает возможность локализации Co на оксидной поверхности (рисунок 5д).

Результаты каталитических испытаний приведены в таблице 2. Среди исследуемых в данной главе катализаторов не наблюдалось заметной корреляции между размером частиц и каталитическими характеристиками: два самых активных катализатора 15Co/AlУНТ и 15Co/УНТок содержали частицы размером 13,5 и 4,4 нм соответственно, а 15Co/УНТч со средним размером 8,5 нм продемонстрировал наилучшую активность. Это может объяс-

няться рядом факторов: разной объёмной концентрацией Co, его низкой степенью восстановления на оксидном и окисленном композитном носителях, а также спеканием частиц в процессе ФТ. Высокая объёмная концентрация (вытекающая из более высокой объёмной плотности соответствующих носителей) способствовала диффузии реагентов к поверхности металла, что частично объясняет более высокую активность 15Co/AlУНТ и 15Co/УНТок по сравнению с 15Co/УНТч. Частицы в 15Co/AlУНТок имели средний размер ~3 нм, что ниже оптимального диаметра для наилучших показателей в процессе ФТ (4-8 нм). Селективность процесса к CO₂ (S_{CO₂}) наивысшей при использовании катализаторов с наименьшим размером частиц и диаметром пор (15Co/УНТок и 15Co/AlУНТок), что являлось следствием протекания реакций диспропорционирования CO и конверсии водяного газа на малых частицах металла и дефектах поверхности носителя. Таким образом, среди исследуемых образцов, наилучшими каталитическими показателями обладали 15Co/AlУНТ и 15Co/УНТок, превзошедшие по выходу целевой фракции катализатор на традиционном оксидном носителе и необработанных УНТ.

Таблица 2 – Результаты испытаний катализаторов в гидрировании CO при разных температурах.

$$P = 1 \text{ атм, GHSV} = 1700 \text{ мл/(г·ч), H}_2\text{:CO} = 1,75\text{:1}$$

Катализатор	Т, °С	X _{CO} , %	A, 10 ⁻⁵ моль CO/(гCo·с)	Селективность, %			
				S(CO ₂)	S(CH ₄)	S(C ₂ -C ₄)	S(C ₅₊)
15Co/УНТч	190	3,0	0,13	6	9	8	77
	205	4,6	0,21	6	18	14	62
	220	8,9	0,40	5	25	15	55
15Co/УНТок	190	8,3	0,37	6	6	4	84
	205	10,3	0,46	9	16	10	65
	220	18,3	0,82	8	28	13	51
15Co/AlУНТ	190	10,5	0,47	5	19	12	64
	205	14,7	0,66	5	23	13	59
	220	19,6	0,88	5	33	14	48
15Co/AlУНТок	190	4,2	0,19	6	25	36	33
	205	7,1	0,32	8	37	30	25
	220	17,8	0,80	8	50	27	15
15Co/Al ₂ O ₃	190	6,7	0,30	3	15	10	72
	205	9,4	0,42	4	20	16	60
	220	12,3	0,55	4	27	21	48

Раздел 4.2 посвящён исследованию процесса функционализации УНТ. Установлено, что зависимость S_{уд} УНТ от времени окисления имеет максимум при 9 ч, а степень дефектности и содержания кислорода растут и выходят на плато (рисунок 6а). Также в про-

цессе обработки азотной кислотой происходит окончательная очистка образца от примесей катализатора роста.

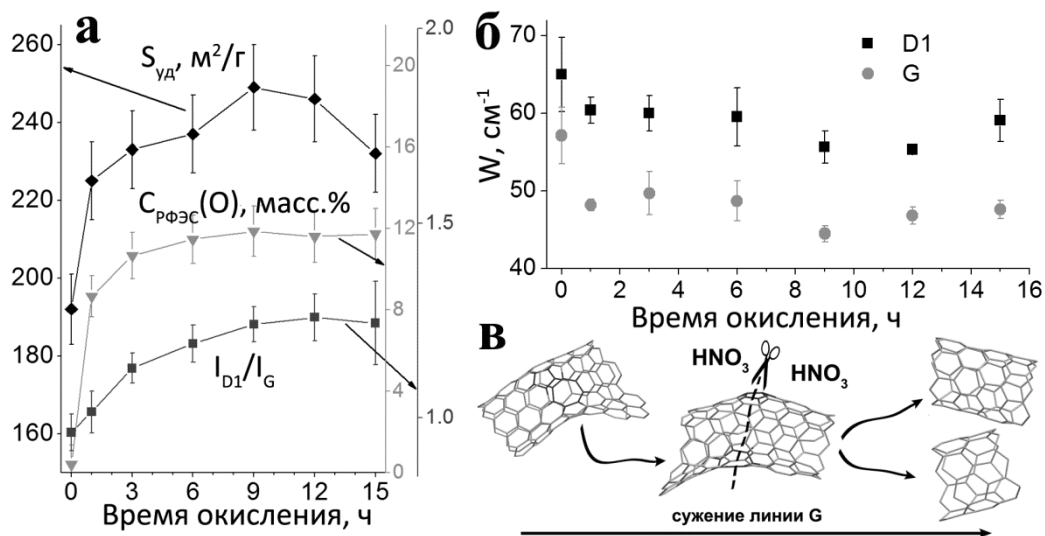


Рисунок 6 – Изменение удельной поверхности, поверхностной концентрации кислорода и дефектности УНТ в процессе окисления (а); полуширина линий D1 и G в зависимости от времени окисления УНТ (б); окисление искривлённого участка УНТ с упорядочиванием углов связей (в)

Математическое разложение области $900-1800\text{ см}^{-1}$ КР-спектров позволило более глубоко проследить структурные и поверхностные изменения УНТ при окислительной обработке. На основании литературных данных выделено 5 компонент: G ($\sim 1580\text{ см}^{-1}$), D1 ($\sim 1355\text{ см}^{-1}$), D2 ($\sim 1600-1620\text{ см}^{-1}$), D3 ($\sim 1450-1500\text{ см}^{-1}$) и D4 ($\sim 1100-1250\text{ см}^{-1}$). Падение относительной площади линии G показало уменьшение числа нетронутых окислением слоёв УНТ в процессе окисления. Также зафиксировано снижение ширины линии G на полувысоте в течение 9 ч обработки, являющееся результатом двух процессов: доокислением остаточного аморфного углерода и упорядочением углов связей на sp^2 -центрах (рисунок 6б). Второе связано с окислением фрагментов УНТ, имеющих повышенную степень кривизны, обусловленной присутствием пяти- и семичленных углеродных колец в структуре стенок (рисунок 6в). Влияние этого процесса менее заметно из-за одновременного нарезания УНТ, ведущего к уменьшению графитовых кластеров и уширению линии. Таким образом, несмотря на то, что доля бездефектных слоёв снижается, происходит графитизация фракции УНТ. Ширина линии D1 также уменьшалась в течение 9-12 ч обработки (рисунок 6б). Появление данной линии может происходить по ряду причин, в числе которых – наличие краевых атомов, ароматических кластеров и sp^3 -углерода, причём на КР-спектр УНТч влияют все перечисленные факторы. В процессе окисления sp^3 -углерод и сильно разупорядоченные фрагменты исчезают, и ширина линии D1 определяется в основном наличием ароматических кластеров, состоящих из бывших слоёв УНТ (то есть графеновых слоёв ма-

лой площади), с большим количеством краевых атомов. Таким образом, количество дефектов, вносящих свой вклад в D1, повышается, но растёт также их упорядоченность, что отражается в сужении линии в течение 9-12 ч обработки УНТ. Дальнейшее окисление УНТ приводит к их разрушению и, как следствие, уширению линий G и D1. Рост интенсивности полос D3 и D4 относительно линии G в процессе окисления свидетельствовал о частичной эксфолиации поверхностных слоёв УНТ и появления полифениленовых и полиеновых фрагментов, связанных с поверхностью одной или несколькими связями (рисунок 7). После 3 ч обработки и далее I_{D3}/I_G и I_{D4}/I_G не менялись из-за того, что образование таких фрагментов компенсируется их полным окислением.

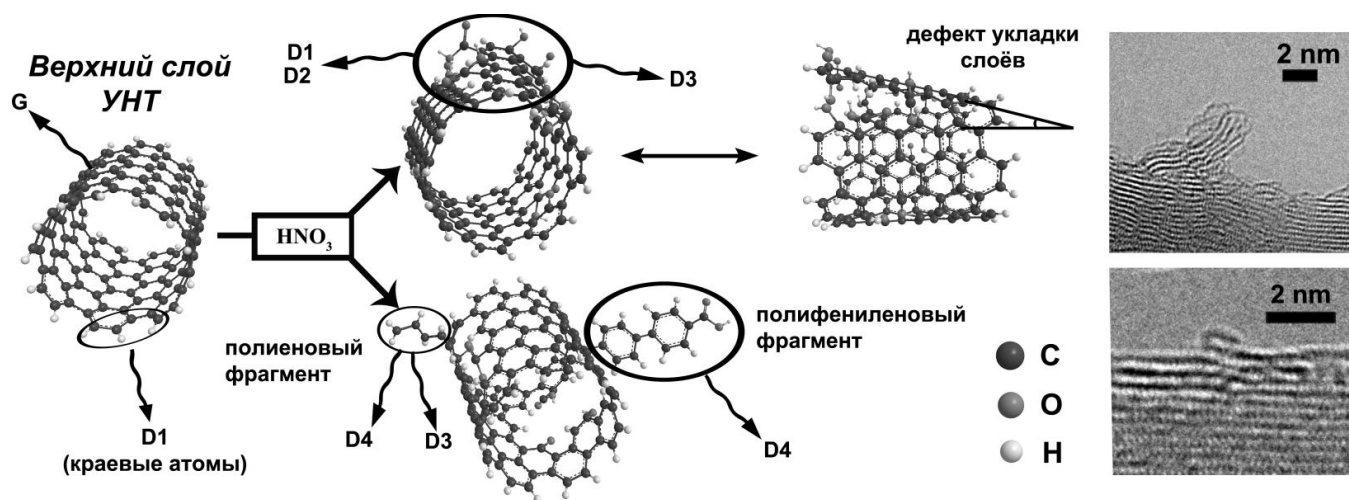


Рисунок 7 – Схема возникновения дефектов в УНТ, отвечающих линиям D1, D2, D3 и D4 на КР-спектрах: G – колебания идеальной графитовой ячейки; D1 – колебания краевых атомов; D2 – отслоившиеся фрагменты верхнего слоя УНТ; D3 – полиеновые фрагменты, дефекты укладки слоёв; D4 – полиеновые и полифениленовые фрагменты.

На основании данных методов низкотемпературной сорбции азота, РФЭС, КР-спектроскопии и ПЭМ предложен механизм трансформации структуры УНТ в процессе окисления. Вначале частично окисляются верхние слои УНТ, а наиболее дефектные и искривлённые места разрушаются полностью, что ведёт к нарезанию длинных нанотрубок на более короткие, а также к раскрытию внутренних каналов. При этом самые тонкие УНТ окисляются быстрее по причине высокого нескомпенсированного структурного напряжения, связанного с кривизной графеновых слоёв. Наряду с этим происходит окисление примесей остаточного аморфного углерода и вымывание катализатора роста. Поверхность УНТ постепенно насыщается функциональными группами, что отражается в наивысшей концентрации кислорода. Образуется значительное количество дефектов, представляющих собой фрагменты верхних слоёв разного размера и формы, подобно процессу эксфолиации. Затем часть углеродных слоёв и обрывков удаляется с поверхности УНТ в виде CO_2 с

одновременным окислением следующих слоёв. На последнем этапе не наблюдается изменения в концентрации кислорода и дефектности УНТ из-за равенства скоростей образования и удаления дефектов и функциональных групп, при этом сами УНТ превращаются в неструктурированный углеродный материал.

В разделе 4.3 обсуждено влияние степени функционализации УНТ на структуру и каталитические свойства системы Co/УНТ. Минимальная температура восстановления Co_3O_4 в CoO зафиксирована на 15Co/УНТ1, что связано с наибольшим $V_{\text{пор}}$ в носителе этого катализатора. Температура перехода CoO в Co сдвигалась в сторону больших температур при окислении носителя, что являлось следствием уменьшения $R_{\text{пор}}$ УНТ. По данным ПЭМ, средний размер частиц Co и ширина распределения в восстановленных катализаторах падали с увеличением времени обработки УНТ, с $8,2 \pm 6,9$ нм в 15Co/УНТч до $3,7 \pm 1,4$ нм в 15Co/УНТ15. При этом в 15Co/УНТч Co локализован на внешней поверхности в местах переплетения УНТ, в 15Co/УНТ3 и 15Co/УНТ9 – внутри и снаружи каналов и на дефектах поверхности. УНТ в катализаторе 15Co/УНТ15 сильно разрушены азотной кислотой и содержали как инкапсулированный, так и поверхностный Co. Таким образом, установлено, что $R_{\text{пор}}$ и $V_{\text{пор}}$ носителя сильно влияют на характер восстановления катализатора, а большое количество функциональных групп и дефектов способствуют стабилизации кристаллитов Co на поверхности УНТ.

Наивысшие X_{CO} и $Y_{\text{C}_{5+}}$ наблюдалась на катализаторе 15Co/УНТ9 (таблица 3). Рост конверсии связан с увеличением дисперсии кобальта на носителе, инкапсулированием кобальта внутрь каналов УНТ и «нарезанием» трубок, облегчающим диффузию реагентов и продуктов в реакционной смеси. Более того, структурирование УНТ, наивысшая точка которого отмечена методом КР-спектроскопии как раз в образце УНТ9, также могло способствовать достижению наилучших каталитических показателей, облегчая перенос электронов между частицами металла и носителем. Уменьшение конверсии на образце с наиболее долго окисленными УНТ, по-видимому, объясняется разрушением структуры носителя в процессе обработки кислотой. Селективность к C_{5+} на образце 15Co/УНТч принимала наивысшее значение среди всех катализаторов, что могло быть связано с наличием более крупных частиц Co и гидрофобности поверхности носителя, способствующей реадсорбции реагентов и росту цепи.

Таблица 3 – Результаты испытаний катализаторов в гидрировании CO. $P = 1$ атм, $GHSV = 2200$ мл/(г·ч), $H_2:CO = 2:1$, $T = 190^\circ C$, $t = 70$ ч

Катализатор	d_{Co} , нм	Селективность, %				X_{CO} , %	$Y(C_{5+})$, %	$A, 10^{-5}$ моль CO/(г _{Co} ·с)	ТОФ, $10^3 c^{-1}$
		S(CO ₂)	S(CH ₄)	S(C ₂ -C ₄)	S(C ₅₊)				
15Co/УНТч	>20	3	9	8	81	6	4	0.31	9,1
15Co/УНТ1	6,8	4	14	9	72	10	7	0.56	4,1
15Co/УНТ3	4,5	7	23	14	57	12	7	0.67	3,4
15Co/УНТ9	4,3	3	24	13	59	15	9	0.85	4,0
15Co/УНТ15	5,3	3	23	14	60	14	8	0.77	4,6

Методом ПЭМ проведено исследование отработанных катализаторов после 70 ч процесса ФТ (рисунок 8б,в). Диаметр кристаллитов в процессе реакции возрос во всех катализаторах, при этом степень роста различалась (рисунок 8д). Сравнение зависимости $S_{уд}$ от времени окисления и данных по степени спекания частиц Co позволило предположить, что площадь поверхности носителя коррелирует со стабильностью нанесённых частиц металла.

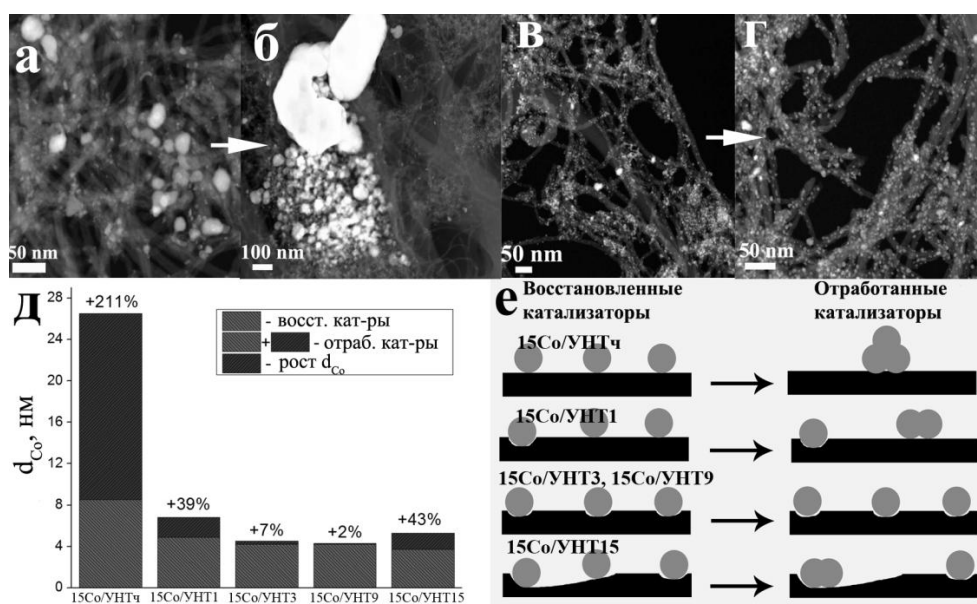


Рисунок 8 – Спекание частиц Co в процессе ФТ: микрофотографии ПЭМ катализаторов 15Co/УНТч (а,б) и 15Co/УНТ9 (в,г) до и после реакции; диаграмма увеличения d_{Co} (д); влияние геометрии поверхности носителя на спекание частиц Co (е)

Рисунок 8е иллюстрирует влияние геометрии поверхности носителя на процесс агломерации металла. Гладкая поверхность необработанных УНТ не может удерживать частицы от спекания. Короткое по времени (1 ч) окисление ведёт к появлению дефектов, количество которых недостаточно, чтобы стабилизировать весь металл, что отражается в его частичной агломерации. Более продолжительная (3-9 ч) обработка поверхности позволяет закрепить на ней практически все частицы кобальта и не допустить их спекание в процессе

реакции. Избыточное воздействие кислотой сильно разрушает структуру носителя; степень укрупнения в этом случае сопоставима с данной величиной для катализатора 15Co/УНТ1. Стоит отметить, что геометрия поверхности, по-видимому, является не единственным, но основным фактором стабилизации металлических частиц на УНТ. Наиболее устойчивый к спеканию катализатор получен с использованием УНТ9. По данным методов КР и РФА этот носитель обладал наибольшей степенью структурированности углеродной матрицы, а по результатам РФЭС и БЭТ – наивысшим поверхностным содержанием кислорода и удельной поверхностью, соответственно.

Полученные данные по размеру частиц металла после реакции использовали для определения зависимостей активности, селективности и ТОФ от диаметра металлических кластеров (таблица 3). Принимая в расчёт активность и Y_{C5+} катализаторов, полученные результаты свидетельствуют о том, что, хотя поверхностные атомы Со в крупных частицах более эффективны при росте цепи, общее количество поверхностного металла является гораздо более важным параметром для высоких X_{CO} и Y_{C5+} . Рост температуры восстановления катализаторов с повышением степени окисления носителя, возникший из-за уменьшения частиц и диаметра пор, не оказал заметного влияния на активность данных образцов в процессе ФТ.

Эволюция УНТ9 на протяжении приготовления, восстановления и отработки катализатора исследована методами РФЭС, низкотемпературной сорбции азота, КР-спектроскопии и ПЭМ в [разделе 4.3.5](#). Установлено, что к вступлению катализатора в процесс ФТ на поверхности УНТ остаётся лишь около 30 ат.% кислорода, а после 70 ч реакции – всего ~23%. На стадии отжига удаляются в основном карбоксильные группы, при восстановлении – все группы равномерно (рисунок 9а). После каталитического процесса на УНТ осталось небольшое количество $O=C-O$, которые, по-видимому, соответствуют лактонным и ангидридным группам, а также $C-O$ и $C=O$ от фенольных и хинонных фрагментов. Скорее всего, оставшиеся функциональные группы в образце ФТ-УНТ преимущественно локализованы на расстоянии от частиц кобальта, что позволило им избежать элиминирования на стадиях приготовления катализатора.

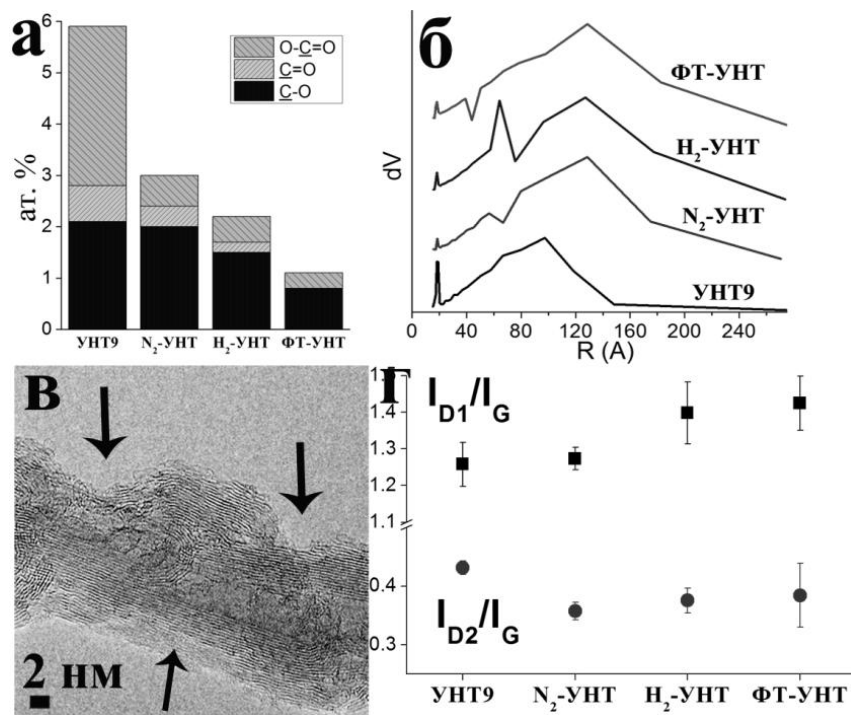


Рисунок 9 – Эволюция носителя и катализатора на протяжении синтеза, восстановления и процесса ФТ: а – концентрации окисленных атомов углерода различных конфигураций, определённые из $C1s$ спектров РФЭС; б – распределение $V_{пор}$ по их размерам; в – микрофотография ПЭМ образца H_2 -УНТ (стрелки указывают на вытравленные полости); г – соотношения I_{D1}/I_G и I_{D2}/I_G

При отжиге и восстановлении катализатора выростала $S_{уд}$ и $V_{пор}$ носителя, при этом на стадии восстановления появлялись дополнительные поры радиусом 6-8 нм (рисунок 9б). Учитывая данные ТПВ о снижении температуры метанирования УНТ в присутствии частиц Co , эти поры могли быть вызваны травлением поверхности металлом, что подтверждено данными ПЭМ образца H_2 -УНТ (рисунок 9в). Тяжёлые продукты процесса ФТ должны частично заблокировать поры носителя в течение проведения каталитических экспериментов, поэтому $S_{уд}$ в образце ФТ-УНТ оказалась гораздо ниже, чем в H_2 -УНТ. Исследование образцов N_2 -УНТ, H_2 -УНТ и ФТ-УНТ методом КР выявило резкое повышение соотношения I_{D1}/I_G на стадии восстановления, что также свидетельствовало о травлении поверхности и образовании большого количества краевых атомов углерода (рисунок 9г). При этом на стадии отжига происходило снижение I_{D2}/I_G , I_{D3}/I_G и I_{D4}/I_G по причине окисления выделяющимся NO_2 соответствующих фрагментов, локализованных рядом с частицами $Co(NO_3)_2$. После проведения процесса ФТ средние значения I_{D3}/I_G и I_{D4}/I_G слегка возросли из-за появления в порах УНТ продуктов реакции.

На основании полученных данных можно выявить роль поверхностных функциональных групп и структурных дефектов в стабилизации частиц кобальта при приготовлении и испытании катализаторов $Co/УНТ$. На стадии пропитки большое количество функциональных групп способствует равномерному распределению нитрата кобальта по по-

верхности УНТ благодаря электростатическому удерживанию ионов Co^{2+} . Так как кислородные группы локализуются на дефектах поверхности, то в процессе отжига не происходит спекания частиц оксида, несмотря на разложение большей части карбоксильных групп и общему снижению поверхностного кислорода. На стадии восстановления частицы металла протравливают поверхность УНТ, что ведёт к их ещё большей стабилизации. Остаточные кислородные группы (хиноны, фенолы и простые эфиры) также способствуют предотвращению спекания кобальта в процессе каталитической реакции. Таким образом, дисперсия металла преимущественно зависит от содержания кислорода на поверхности носителя, тогда как на каталитическую стабильность более сильное влияние оказывает поверхностная геометрия подложки.

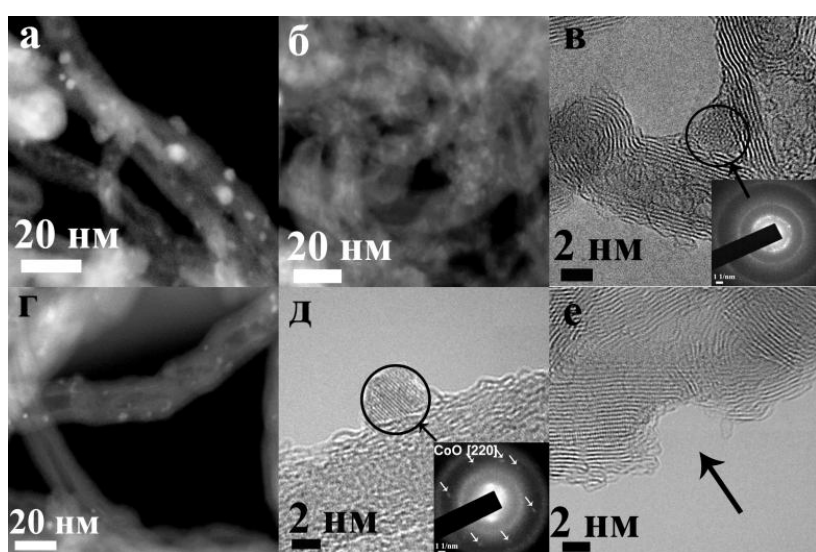


Рисунок 10 – Данные ПЭМ и электронной дифракции для образцов: а – 15Co/УНТ90; б,в – 15Co/УНТ120; г-е – 15Co/УНТ120А

Рисунок 10а), тогда как 5Co/УНТ120 представлял собой УНТ, покрытые «слоем» кобальтсодержащей фазы, практически не обладающей кристаллическостью, при этом средний размер частиц составлял ~1,9 нм (рисунок 10б, в). Причина столь сильного различия кроется в равномерном распределении всей металлсодержащей фазы по поверхности УНТ120 на стадии пропитки и в препятствовании её кристаллизации при отжиге за счёт сильного связывания функциональными группами и более высокого содержания поверхностных дефектов, препятствующих массопереносу. Дополнительное прокаливание и восстановление катализатора 5Co/УНТ120 (катализатор 5Co/УНТ120А) привело к появлению кристаллических частиц сферической формы при увеличении среднего размера до ~2,9 нм (рисунок 10г, д). В активированном образце обнаружены характерные углубления в УНТ, по внешнему виду схожие с зафиксированными в H_2 -УНТ (рисунок 10е). По-видимому, часть металла при активации покидала вытравлен-

Раздел 4.4 посвящён исследованию влияния степени кристалличности кобальта на характеристики нанесённых на УНТ катализаторов в процессах гидрирования CO и CO_2 . Варьирование температуры обработки УНТч азотной кислотой и низкое содержание кобальта (5 масс. %) позволили получить катализаторы с сильно различающейся структурой: 5Co/УНТ90 содержал кри-

ные ими же места и перемещалась по поверхности носителя, что подтверждается укрупнением d_{Co} .

Результаты каталитических испытаний образцов в гидрировании CO и CO₂ приведены в таблице 4. 5Co/УНТ120 оказался абсолютно неактивным в гидрировании CO₂ и практически неактивным в гидрировании CO. При этом в гидрировании CO зафиксирована высокая S_{CO_2} . $S_{C_{5+}}$ низкая, по-видимому, из-за очень малого размера частиц. В отличие от 5Co/УНТ120, образцы 5Co/УНТ90 и 5Co/УНТ120А продемонстрировали заметную конверсию CO и CO₂ и лучшую $S_{C_{5+}}$. S_{CO_2} в гидрировании CO на этих образцах также высока. И 5Co/УНТ90, и 5Co/УНТ120А при гидрировании CO₂ продемонстрировали большую селективность по CO, чем по CH₄. Данный факт может быть объяснён окислением малых частиц металла углекислым газом и водой и, как следствие, образованием оксидов кобальта, которые, по литературным данным, способствуют протеканию реакции обратной конверсии водяного газа (КВГ). Такой результат может быть полезен для дальнейшего использования подобных систем, так как обратная КВГ рассматривается как начальный этап производства ценных химикатов из углекислого газа.

Таблица 4 – Результаты испытаний катализаторов в гидрировании CO и CO₂. $P = 1$ атм, GHSV = 2200 мл/(г·ч), $T = 190^\circ\text{C}$, $t = 70$ ч

Катализатор	Гидрирование CO							Гидрирование CO ₂ , %		
	X, S, %					A, 10 ⁻⁵ моль CO/(г _{Co} ·с)	TOF, 10 ⁻³ с ⁻¹	X _{CO2}	S _{CO}	S _{CH4}
	X _{CO}	S _{CO2}	S _{CH4}	S _{C2-C4}	S _{C5+}					
5Co/УНТ90	5.5	20	33	15	32	0.48	1,94	19	64	36
5Co/УНТ120	0.7	27	42	19	12	0.06	0,14	0	0	0
5Co/УНТ120А	3.5	20	37	16	27	0.31	1,00	14	75	25

Для того, чтобы определить вклад реакции диспропорционирования CO (ДП) в селективность по CO₂ и проследить изменения в размере частиц в процессе ФТ, методом ПЭМ исследованы отработанные и пассивированные катализаторы 5Co/УНТ90 и 5Co/УНТ120. 5Co/УНТ90 содержал большое количество частиц размером 3-10 нм после проведения каталитической реакции. В случае 5Co/УНТ120 спекания практически не наблюдалось, однако обнаружены небольшие агломераты кристаллических частиц. Разница в укрупнении d_{Co} обусловлена большей степенью функционализации носителя. Аморфные частицы в отработанном катализаторе 5Co/УНТ120 покрыты оболочкой из углерода, что, по-видимому, является следствием реакции ДП. Такая оболочка должна стабилизировать

металл, предотвращая его окисление. Действительно, в отработанном катализаторе 5Co/УНТ120 после гидрирования CO магнитометрическим методом подтверждено наличие металлического кобальта, что отражалось в высокой исходной намагниченности образца. Подобных оболочек не обнаружено в образце 5Co/УНТ90, а также на кристаллических частицах в самом 5Co/УНТ120, что позволяет предположить протекание ДП преимущественно на частицах с низкой степенью кристалличности. Наличие металла также подтвердило то, что температура 400°C достаточна для восстановления даже столь малых частиц Co.

На основании полученных данных можно сделать предположение, что аморфные частицы кобальта содержат большое количество координационно-ненасыщенных атомов, которые координируют молекулы CO с образованием карбидных интермедиатов, что ведёт к появлению углеродной оболочки. Этот процесс ингибирует другие возможные реакции. Напротив, кристаллические частицы в 5Co/УНТ90 и 5Co/УНТ120А содержат меньшее количество координационно-ненасыщенных атомов кобальта. При этом на малых кристаллических частицах происходит метанирование CO. Качественная модель влияния кристалличности металла на процесс ФТ, основанная на каталитических результатах и данных ПЭМ, представлена на рисунке 11.

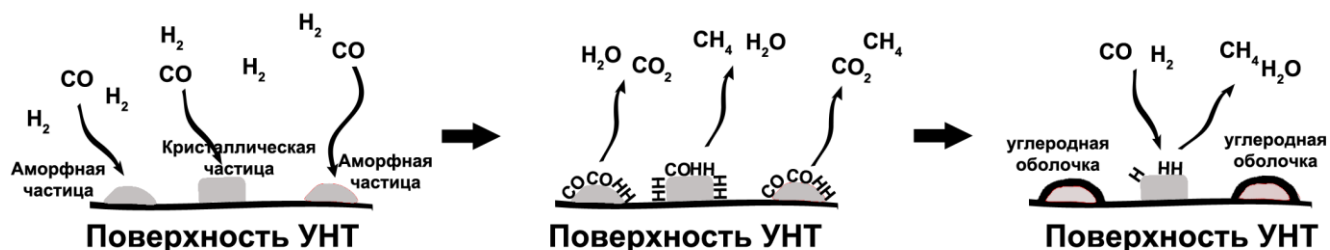


Рисунок 11 – Модель процесса ФТ на малых частицах Co (< 3 нм) с разной степенью кристалличности

В разделе 4.5 приведено исследование термической дефункционализации окисленных УНТ методами РФЭС, ТГА-МС и КР. Перед проведением ТГА-МС анализа образец УНТ12 подвергали дейтерообмену для того, чтобы точнее отследить выделение воды и окисление поверхностных дефектов за счёт присутствия в камере термоанализатора следов воздуха. Кривые выделения H₂O, CO, CO₂ и NO/CH₂O разложены на компоненты, которые, в свою очередь, относили к определённым поверхностным процессам (пример разложения на компоненты кривой массы CO₂ показан на ри-

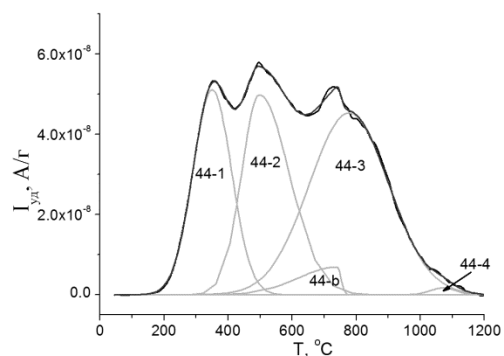


Рисунок 12 – Математическое разложение кривой массы CO₂

сунке 12). Отнесение компонент проводилось при помощи данных РФЭС образцов УНТ160, УНТ370, УНТ530 и УНТ840 и литературных сведений по разложению органических соединений. Температурные диапазоны разложения групп зависят от скорости нагрева, поэтому обсуждались не абсолютные значения температур, а последовательность процессов, происходящих на поверхности УНТ12.

Так как кислородсодержащие группы на поверхности УНТ способствуют адсорбции воды через образование водородных связей, первым процессом, происходящим при нагревании, является удаление адсорбированной воды, сразу после которого обнажившиеся группы начинают взаимодействовать между собой, образуя лактоны, пироны и ангидриды.

По данным РФЭС УНТ12 содержит преимущественно карбоксильные и гидроксильные группы, поэтому образование данных соединений наиболее вероятно. Структура образующихся групп зависит от локализации исходных фрагментов. К примеру, «кресельная» структура поверхности УНТ способствует формированию 1,2-пиронов, а «зигзагообразная» – ненасыщенных γ -лактонов. Некоторые сильно окисленные фрагменты, такие, как кето- или оксикислоты, могут также образовывать ангидриды, выделяя воду и СО. Данный процесс, так же как и прямое разложение кетокислот, является причиной низкотемпературного выделения СО. После этого функциональные групп разлагаются в следующей последовательности: карбоксильные группы \rightarrow ангидриды (в две стадии: через образование лактонов путём взаимодействия с близлежащими гидроксилами с выделением только СО₂ и напрямую с выделением СО и СО₂) \rightarrow лактоны, фенолы, пироны \rightarrow хиноны и простые эфиры. Дейтерообмен позволил выявить сложный механизм выделения воды, также многоступенчатый: десорбция \rightarrow двухстадийная дегидратация (вначале взаимодействие карбоновых кислот между собой или с соседними гидроксилами, а затем дегидратация фенолов) \rightarrow высокотемпературное разложение фенолов по специфическому механизму с отщеплением воды. При этом в диапазоне $\sim 400-700^\circ\text{C}$ в сигналах масс Н₂О и СО₂ наблюдался ассиметричный пик, связанный с окислением поверхностных дефектов УНТ примесным кислородом. Методом КР показано, что удаление функциональных групп приводит к упорядочиванию краевых атомов углерода. Поверхностные группы искажают и изгибают края

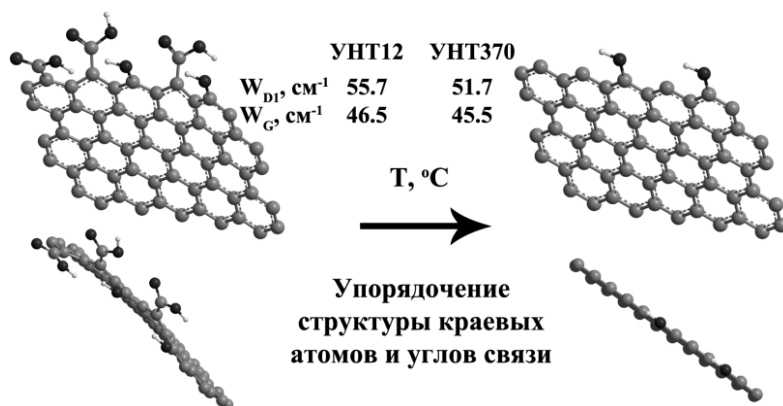


Рисунок 13 – Схема реструктуризации окисленного края графенового фрагмента после декарбокислирования

графенового листа, поэтому их удаление сопровождается суждением линий D1 и G (рисунок 13).

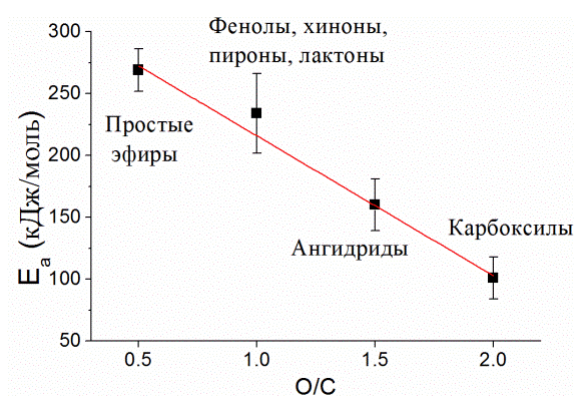


Рисунок 14 – Зависимость энергии активации разложения функциональных групп от соотношения O/C в их структуре

использовались кривые сигнала масс-спектра. Принято допущение, что каждый пик на этих кривых соответствует разложению доминантного типа функциональных групп, а остальные процессы не вносят существенных изменений в температурную координату пика. Для ряда групп (лактоны, нитросоединения, бензохиноны) оказалось невозможным рассчитать E_a ввиду неявного положения соответствующих пиков. Оценённые значения E_a , позволили сделать предположение о том, что разложение функциональных поверхностных групп преимущественно зависит от соотношения O/C в составе самой группы (рисунок 14). Полученные результаты оказались близки к литературным данным энергий активации разложения индивидуальных веществ.

Данные по выделению газов из УНТ12 получены при пяти различных скоростях нагрева, что позволило оценить эффективные энергии активации процессов разложения функциональных групп по методу Киссинджера. Вместе с тем, применить классический подход и провести оценку E_a по данным кривых ДТГ не представлялось возможным ввиду того, что пики на этих кривых являлись суммой выделения нескольких газов (в основном, пара, CO и CO₂). Поэтому для вычислений ис-

Выводы

1. Выход фракции C₅₊ в процессе ФТ на катализаторе Co/УНТ-Al₂O₃ (15 масс.% Co) в 1,5-3 раза выше, чем в случае использования Co/УНТ и Co/Al₂O₃. Катализаторы на основе окисленных УНТ, обладают более высокой активностью и селективностью, чем на основе необработанных. Окисление УНТ в композитном носителе имеет обратный эффект из-за образования малоактивных частиц Co размером <3 нм, агломерирующих на стадии восстановления.
2. Окисление УНТ азотной кислотой является комплексным физико-химическим процессом, состоящим из ряда перекрывающихся стадий. Вначале наблюдается удаление наиболее дефектных фрагментов и растворение катализатора роста, затем – равно-

мерное образование функциональных групп, наряду с поверхностной деструкцией углеродных слоев, после чего происходит объёмная деструкция УНТ.

3. Предложена методика проведения ТГА-МС окисленных УНТ, позволяющая снизить влияние следов кислорода в камере термоанализатора и исследовать процесс окисления углеродных материалов на воздухе при непосредственном мониторинге масс-спектрометрического сигнала поглощения кислорода.
4. Предложен механизм термической дефункционализации УНТ. С помощью метода Киссинджера получены эффективные энергии активации разложения α -кетокислот, карбоксилов, ангидридов, фенолов/пиронов и простых эфиров на поверхности УНТ. Показано, что уменьшение соотношения кислород/углерод в составе функциональных групп пропорционально росту E_a .
5. Концентрация функциональных групп, дефектность УНТ и содержание Со определяют однородность распределения металла по поверхности носителя, степень кристалличности и размер частиц в катализаторах Со/УНТ, а геометрия поверхности нанотрубок – устойчивость к спеканию в процессе ФТ.
6. Уменьшение среднего размера нанесённого Со с 26,3 до 4,3 нм в катализаторах Со/УНТ (15 масс.% металла) приводит к росту активности при падении селективности к фракции C_{5+} . Активные центры в крупных частицах Со более эффективны в образовании углеводородов C_{5+} , однако общее количество доступного для реагентов металла оказывает более сильное влияние на выход этой фракции, что подтверждается на примере образца с наименьшим размером частиц металла.
7. Одной из причин низкой активности частиц Со размером <3 нм в процессе ФТ с использованием углеродного носителя является образование углеродной оболочки на аморфных частицах, препятствующей диффузии реагентов к активным центрам.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих публикациях:

1. S. A. Chernyak, E. V. Suslova, A. S. Ivanov, A. V. Egorov, K. I. Maslakov, S. V. Savilov, V. V. Lunin. Co catalysts supported on oxidized CNTs: evolution of structure during preparation, reduction and catalytic test in Fischer-Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A*. 2016. V. 523. P. 221–229.
2. S. A. Chernyak, A. S. Ivanov, N. E. Strokova, K. I. Maslakov, S. V. Savilov, V. V. Lunin. Mechanism of thermal defunctionalization of oxidized carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V.120. P. 17465–17474.

3. S. A. Chernyak, E. V. Suslova, A. V. Egorov, K. I. Maslakov, S. V. Savilov, V. V. Lunin. Effect of Co crystallinity on Co/CNT catalytic activity in CO/CO₂ hydrogenation and CO disproportionation // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 372. P. 100–107.
4. S. A. Chernyak, E. V. Suslova, A. V. Egorov, Lu Li, S. V. Savilov, V. V. Lunin. New hybrid CNT–alumina supports for Co-based Fischer–Tropsch catalysts // Fuel Proc. Technol. 2015. V. 140. P. 267–275.
5. S.A. Chernyak, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, A.V. Egorov, Z. Shen, S.V. Savilov, V.V. Lunin. Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: Raman spectroscopy view // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. DOI: 10.1039/C6CP04657F
6. Е. В. Сулова, С. А. Черняк, А. В. Егоров, С. В. Савилов, В. В. Лунин. Гидрирование CO₂ в присутствии кобальтсодержащих катализаторов // Кин. Кат. 2015. Т. 56. № 5. С. 655–662.
7. С. А. Черняк, Г. Е. Селяев, Е. В. Сулова, А. В. Егоров, К. И. Маслаков, А. Н. Харланов, С. В. Савилов, В. В. Лунин. Влияние массового содержания кобальта на структуру и каталитические характеристики катализаторов Со/УНТ в процессе Фишера–Тропша // Кин. Кат. 2016. V. 57. P. 645–651.

Благодарности.

Автор выражает огромную благодарность к.ф.-м.н. Маслакову К.И. и Нестеровой Е.А. - за проведение РФЭС и интерпретацию полученных спектров, а также за проведение сорбтометрии, к.х.н. Егорову А.В. – за исследование методом ПЭМ, Строковой Н.Е. – за проведение термоанализа, Архиповой Е.А. – за помощь в синтезе исходных УНТ, к.х.н. Харланову А.Н. – за исследования катализаторов методом ТПВ, к.х.н. Леванову А.В. и к.х.н. Исайкиной О.Я. – за регистрацию спектров КР, д.х.н. Чернавскому П.А. – за исследование катализаторов магнитным методом, а также студентам и сотрудникам лаборатории КГЭ Химического факультета МГУ за постоянную поддержку и помощь; академику РАН Лунину В.В., к.х.н. Савилову С.В. и к.х.н. Елисееву А.А. – за важные комментарии и обсуждение работы. Особую благодарность хотелось бы выразить к.х.н. Суловой Е.В. и научному руководителю работы - с.н.с. к.х.н. Иванову А.С.