

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
Факультет природничих наук  
Кафедра хімії

**Кваліфікаційна робота**  
освітній ступінь – бакалавр

на тему: **«КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ  
З ВІДНОВЛЕНИМ ОКСИДОМ ГРАФЕНУ, НАНЕСЕНИМ  
НА ОКСИДНІ НОСІЇ, У РЕАКЦІЇ ГІДРУВАННЯ ЕТИНУ»**

Виконала студентка 4-го року навчання,  
спеціальність: 102-Хімія

Московка Дар'я Вячеславівна

Науковий керівник: Жалніна Г. Г.  
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент: Бичко І.Б.,  
кандидат хімічних наук  
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена  
з оцінкою «*відмінно (91)*»

Секретар ЕК: Третініченко В.А.  
«*11*» *серпня* 2025 р.

Київ – 2025

## ЗМІСТ

	Стор.
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	7
1.1. Оксид графену: структура, фізичні та хімічні властивості	7
1.2. Методи одержання оксиду графену .....	10
1.2.1. Моделі структури окисненого графену.....	10
1.2.2. Синтез оксиду графену (ОГ) за методом Хаммерса та його модифікований варіант.....	13
1.2.3. Термічний метод відновлення оксиду графену .....	16
1.2.4. Порівняння методів відновлення оксиду графену.....	18
1.3. Технології синтезу нанокompозитів із графеном.....	19
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	21
2.1. Реактиви і матеріали.....	21
2.2. Методика синтезу оксиду графену.....	22
2.3. Методика створення нанокompозитів із відновленим оксидом графену, нанесеним на оксидні носії .....	22
2.4. Визначення структурних характеристик нанокompозитів методами сканувальної електронної мікроскопії (SEM), ІЧ- та Раман-спектроскопії	23
2.5. Дослідження каталітичних властивостей нанокompозитів у реакції гідрування етину.....	24
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ .....	27
3. 1. Синтез оксиду графену та нанокompозитів .....	27
3.2. Визначення структурних характеристик синтезованих нанокompозитів методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM)..	28
3.3. Визначення структурних характеристик синтезованих нанокompозитів методом Раман спектроскопії.....	30
3.4. Визначення структурних характеристик синтезованих нанокompозитів методом Інфрачервоної спектроскопії.....	33

3.5. Визначення структурних характеристик синтезованих нанокомпозитів методом адсорбції та десорбції .....	35
3.6. Вплив магній оксиду на каталітичні властивості нанокомпозитів у реакції гідрування етину.....	37
3.7. Вплив алюміній оксиду на каталітичні властивості нанокомпозитів у реакції гідрування етину.....	39
3.8. Порівняння впливу алюміній оксиду та магній оксиду на каталітичні властивості нанокомпозитів у реакції гідрування етину.....	42
ВИСНОВКИ .....	44
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	45

## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ОГ- оксид графену

ВОГ – відновлений оксид графену

rGO - оксид графіту (торгова марка), окиснений графіт;

ВНТ- вуглецеві нанотрубки

РС- раманівська спектроскопія

ІЧС – інфрачервона спектроскопія

СЕМ- сканувальна електронна мікроскопія

## ВСТУП

Наноккомпозити на основі відновленого оксиду графену (rGO), нанесеного на оксидні носії, такі як оксиди магнію та алюмінію, є перспективними матеріалами для гетерогенного каталізу завдяки їхнім унікальним структурним і каталітичним властивостям.

Графен, як одна з алотропних модифікацій вуглецю, має велику площу поверхні, хімічну стабільність та здатність до функціоналізації, що дозволяє йому ефективно взаємодіяти з носіями і молекулами реагентів.

Гідрування етину — це ключова промислова реакція для отримання етилену, який є базовим компонентом для полімерної та нафтохімічної галузей. Використання наноккомпозитів з rGO у ролі каталізаторів може забезпечити підвищення селективності процесу, зниження побічних реакцій і зменшення енергетичних витрат. Дослідження таких систем є важливим завданням для розробки сучасних екологічно чистих та економічно ефективних каталітичних технологій.

**Актуальністю роботи** є вивчення синтезу та фізико-хімічних властивостей оксиду графену, як перспективного гетерогенного каталізатора, що сприяє підвищенню екологічності та економічності хімічного синтезу.

**Метою роботи** є синтез наноккомпозитів на основі відновленого оксиду графену, нанесеного на оксидні носії ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ), їхня характеристика та дослідження каталітичних властивостей у реакції гідрування етину.

Для досягнення мети необхідно вирішити такі **завдання**:

1. Проаналізувати наукову літературу для визначення оптимальних умов синтезу, структури та властивостей графену і його похідних, а також графеновмісних наноккомпозитів.
2. Опрацювати оптимальні умови методик синтезу наноккомпозитів на основі rGO, нанесеного на оксиди магнію та алюмінію.
3. Синтезувати оксид графену та наноккомпозити із різними оксидними носіями.

4. Встановити структурні характеристики отриманих матеріалів за допомогою фізико-хімічних методів аналізу.

5. Дослідити каталітичні властивості нанокompatитів у реакції гідрування етину.

**Об'єкт дослідження:** каталітичні системи на основі нанокompatитів із відновленим оксидом графену.

**Предмет дослідження:** структурні та каталітичні властивості нанокompatитів із rGO, нанесеного на оксиди магнію та алюмінію.

**Методи дослідження:** Раман-спектроскопія (спектроскопія комбінаційного розсіювання), інфрачервона спектроскопія (ІЧ), сканувальна електронна мікроскопія (SEM), метод адсорбції-десорбції.

## РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1. Оксид графену: структура, фізичні та хімічні властивості

Оксид графену (ОГ) є двовимірним наноматеріалом, який утворюється шляхом хімічної модифікації графіту. Він є продуктом хімічного окиснення графіту, у процесі якого сполучення  $\pi$ -орбіталей частково руйнується, а на поверхні графенового шару з'являються такі групи як: гідроксильні (-ОН), епоксидні (-O-), карбоксильні (-COOH), кетонів (C=O) (рис.. 1.1) [1].

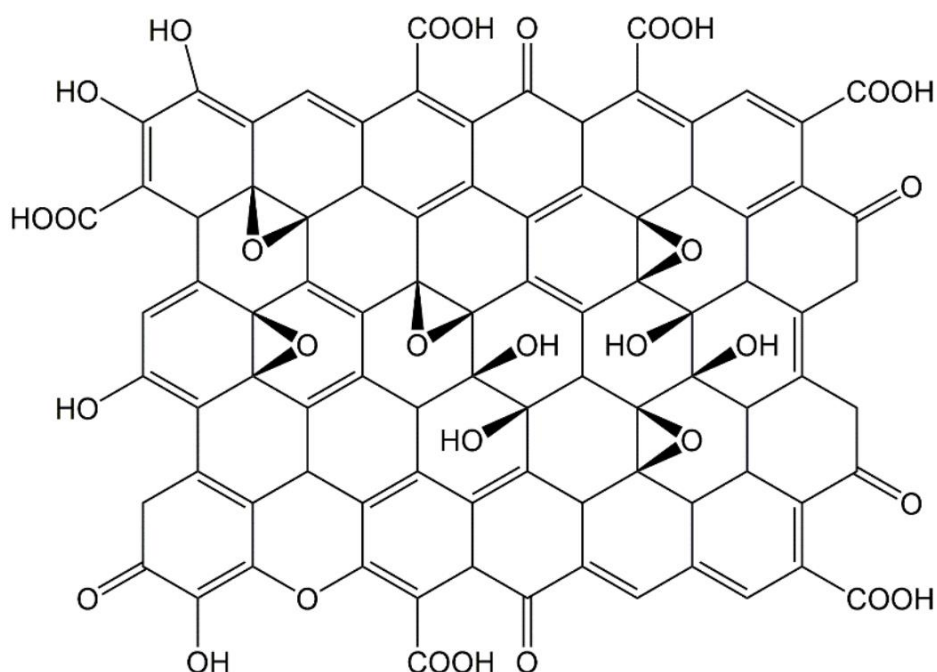


Рис. 1.1 Структура оксиду графену

Ці функціональні групи надають оксиду графену гідрофільних властивостей, тобто добре диспергованим у воді та інших полярних розчинниках. Саме наявність кисневмісних груп визначає хімічну реактивність і унікальні властивості ОГ, зокрема можливість його функціоналізації. ОГ, що широко використовується в різних галузях науки і техніки, зокрема в каталізі, енергетиці та матеріалознавстві [2].

Графен є одношаровою двовимірною вуглецевою структурою, що складається з правильних шестикутників, у вершинах яких знаходяться атоми карбону. Кожен з шестикутників має сторону довжиною 0,142 нм (рис. 1.2).



Рис.1.2. Структура графену з гексаганальною ґраткою атомів Карбону

Графен є основним будівельним блоком для багатьох інших форм вуглецю, зокрема кристалічного графіту, де графенові шари розташовані один над одним на відстані 3,4 нм. Атоми карбону в графені мають чотири валентні електрони. Три з них перебувають на  $sp^2$ -гібридизованих орбіталях, що лежать в одній площині під кутами  $120^\circ$  і утворюють міцні ковалентні зв'язки з сусідніми атомами [3]. Четвертий електрон перебуває на  $\pi$ -орбіталі, яка є перпендикулярною до площини структури і бере участь у формуванні  $\pi$ -зв'язків [1].

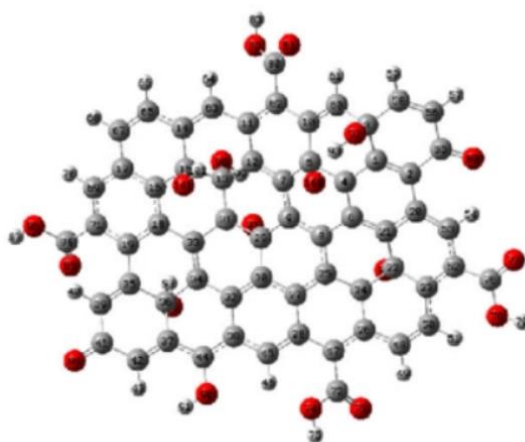


Рис.1.3. Модель оксиду графену з локалізованими функціональними групами

Оксид графену є багат шаровим матеріалом, що характеризується атомарно тонкою структурою, яка складається з вуглецевого каркасу, збагаченого кисневмісними функціональними групами, такими як гідроксильні, епоксидні, карбонільні та карбоксильні. Одним із ключових фізичних параметрів оксиду графену є питома площа поверхні. Завдяки своїй двовимірній структурі, ОГ має велику питому площу поверхні, що може досягати сотень квадратних метрів на грам. Це створює можливість для високої концентрації активних центрів [4].

Шаруватість і гнучкість структури. Структура ОГ має впорядковані графеноподібні шари, які легко піддаються розшаруванню до моно- або кільк шарових пластин. Ця властивість відіграє важливу роль у процесах адсорбції та дифузії реагентів.

Завдяки електричним властивості ОГ є напівпровідником з регульованою провідністю. Відновлення оксиду графену дозволяє суттєво підвищити електропровідність, що має значення для використання в електрокаталізі. Хоча теплопровідність ОГ значно нижча, ніж у чистого графену, вона залишається важливим параметром для стабільності матеріалу за високих температур у каталітичних реакціях [5].

Хімічні властивості оксиду графену обумовлені його насиченістю кисневмісними функціональними групами, які забезпечують реакційну здатність матеріалу, тобто функціоналізація поверхні. Кисневі групи, зокрема карбоксильні та гідроксильні, є активними центрами для ковалентного зв'язування з металами або їх оксидами, що є важливим для формування стабільних нанокompозитів [6].

Завдяки високій концентрації функціональних груп ОГ здатний до реакцій відновлення, окиснення, а також взаємодії з органічними та неорганічними молекулами. Це відкриває широкі можливості для створення каталітичних систем з регульованою активністю. Відновлення ОГ до відновленого оксиду графену (ВОГ) змінює його електронні та поверхневі властивості.

ВОГ має знижений вміст кисневмісних груп, що сприяє покращенню провідності та створенню більш гідрофобної поверхні. Це важливо для стабільності каталізатора у водних та газових середовищах .

Висока адсорбційна здатність ОГ щодо газів і рідин завдяки своїй пористій структурі та високій гідрофільності забезпечує ефективну взаємодію з молекулами-реагентами в каталітичних процесах. У каталітичних реакціях, таких як гідрування етину, оксид графену використовується як носій завдяки комбінації його хімічної функціональності та стабільності. Поєднання ОГ із металевими наночастинками (наприклад, Pd, Ni, Pt) забезпечує створення гетерогенних каталізаторів з високою активністю і селективністю .

Як носій ОГ забезпечує рівномірний розподіл наночастинок металів, запобігаючи їх агломерації. Крім того, його електропровідність сприяє ефективному перенесенню заряду у каталітичній реакції. Завдяки хімічній інертності й термічній стійкості, ОГ здатний зберігати свої властивості навіть у жорстких умовах, характерних для гідрування [7].

Отже, оксид графену є перспективним матеріалом для створення нанокompatитів з регульованими властивостями, необхідними для високоефективного каталізу. Його фізико-хімічні характеристики відкривають можливості для розроблення нових, більш ефективних систем у хімічній промисловості.

## **1.2. Методи одержання оксиду графену**

### **1.2.1. Моделі структури оксиду графену**

Синтез оксиду графену включає два основних етапи : окиснення графітового порошку та розшарування частинок оксиду графіту.

В процесі окиснення графітового порошку утворюється оксид графіту. Цей матеріал добре розчиняється у воді або будь-якому полярному розчиннику

завдяки наявності епоксидних та гідроксильних груп на поверхні, а також карбоксильних груп по краях площин оксиду графіту [8].

Для розшарування частинок оксиду графіту використовують ультразвукове оброблення в різних розчинниках, одержуючи колоїдні суспензії, які складаються з одно-, дво- або багат шарових листів оксиду графену.

На сьогодні синтез оксиду графену здебільшого здійснюють методом, запропонованим Хаммерсом і Оффеманом у 1958 році. Цей процес передбачає обробку графіту безводною сумішшю концентрованої сульфатної кислоти, нітрату натрію та перманганату калію [9].

Згодом з'явилися модифікації цього методу, спрямовані на вдосконалення хімічних процесів, проте основна стратегія залишається незмінною. Тому такі варіанти синтезу часто називають модифікованими методами Хаммерса [10-11]. Незважаючи на те, що метод синтезу оксиду графену був розроблений досить давно, його точна хімічна структура досі залишається невідомою. Існує багато моделей структури оксиду графену (ОГ), що пояснюється його складною будовою і обмеженими можливостями сучасних аналітичних методів для дослідження подібних матеріалів [12].

Оксид графену (ОГ) має шарувату структуру, схожу на графіт, однак з більшим міжшаровим інтервалом. Це пов'язано з наявністю функціональних груп і молекул води, що можуть розташовуватись між шарами. Хоча точна структура оксиду графену до кінця не визначена через її складність і варіативність, існує кілька основних моделей:

1. Модель Гофмана, модель передбачає рівномірний розподіл епоксидних груп по всій площині графенового шару та формулу  $C_2O$  (рис. 1.4) [13].

2. Модель Ресса, в основі цієї моделі лежить припущення, що поверхня містить гідроксильні групи, а базова площина графену переходить із  $sp^2$ -гібридизації в  $sp^3$ -гібридизовану структуру (рис. 1.5) або модель Шольца-Боема виключає наявність епоксидних груп (рис. 1.6) [14].

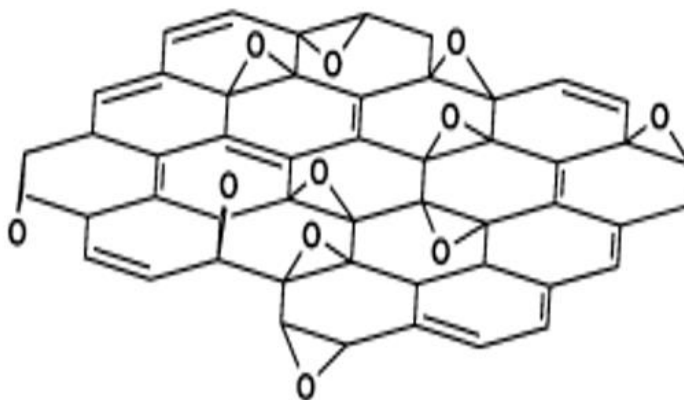


Рис. 1.4. Модель Гофмана

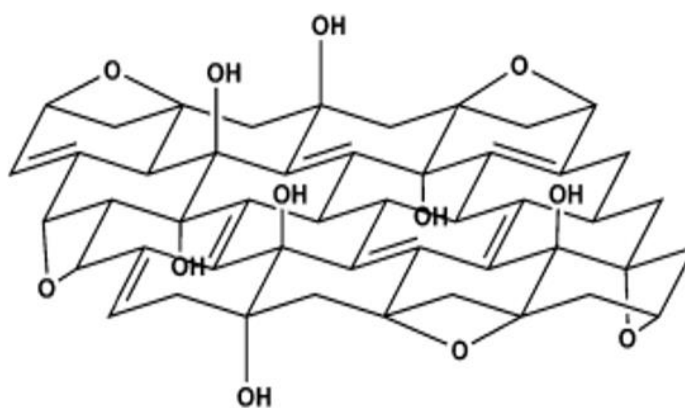


Рис. 1.5. Модель Ресса

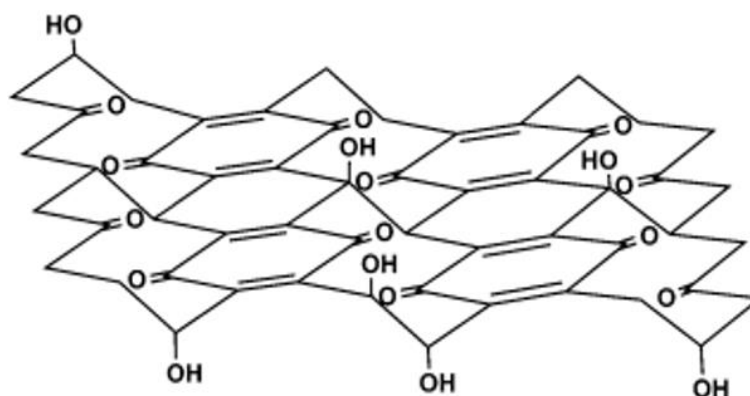


Рис. 1.6. Модель Шольца-Боема [15]

Також була запропонована структура Накадзіма-Мацуо, яка є аналогом полімеру дикарбон монофториду (рис. 1.7) [16].

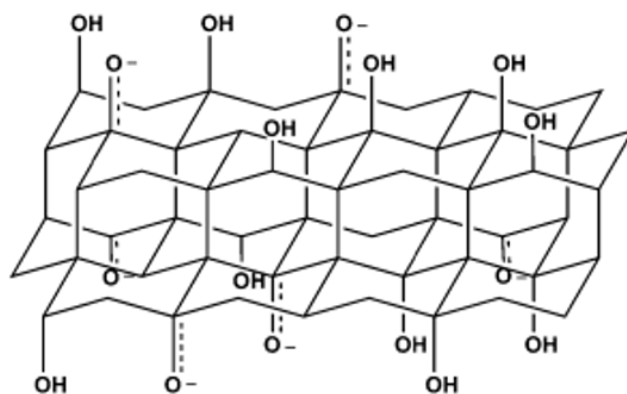


Рис. 1.7. Структура Накадзіма-Мацуо

3. Модель Лерфа-Клиновського: найбільш сучасна і широко прийнята модель, яка описує оксид графену як аморфну структуру з гідроксильними та епоксидними групами на площині, а також карбоксильними групами, розташованими переважно по краях, що акцентує увагу на нестехіометричних та аморфних альтернативних структурах. (рис. 1.8) [17].

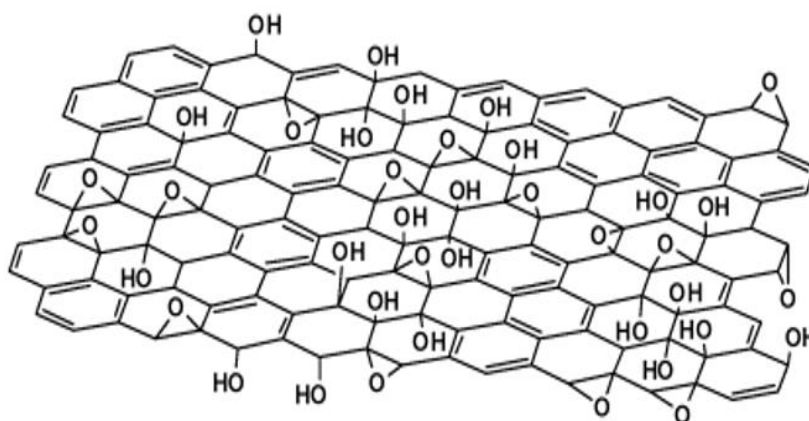


Рис. 1.8. Модель Лерфа-Клиновського

### 1.2.2. Синтез за методом Хаммерса та його модифікований варіант

Синтез оксиду графену за методом Хаммерса оксид графену є ключовим матеріалом у сучасних дослідженнях, який отримують шляхом хімічного окиснення графіту. Цей метод є найбільш поширеним та вживаним ,

а також залишається основою для багатьох досліджень і застосувань завдяки його відносній простоті, ефективності та здатності забезпечити масштабованість процесу.

В основі синтезу за методом Хаммерса передбачається використання комбінації потужних окисників у кислому середовищі для окиснення графіту до оксиду графіту, який потім може бути розщеплений на окремі шари графену [18].

Процес умовно поділяється на кілька ключових етапів: 1) підготовка вихідних матеріалів; 2) початкове змішування; 3) додавання калій перманганату; 4) окиснення при підвищеній температурі; 5) розбавлення та завершення реакції; 6) очищення продукту.

При підготовці вихідних матеріалів до основного сировинного матеріала (графітовий порошок високого ступіня чистоти) додають окисники для забезпечення необхідних умов окиснення (концентрована сульфатна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , натрій нітрат  $\text{NaNO}_3$ , калій перманганат  $\text{KMnO}_4$ ).

Для початкового змішування графіт змішують із натрій нітратом, після чого додають концентровану сульфатну кислоту. Результатом цієї взаємодії є створення реакційного середовища, де графіт вкривається шаром окиснювача. Реакція відбувається при низькій температурі (близько  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ), що запобігає неконтрольованим побічним реакціям.

Поступово в реакційну суміш додають калій перманганат, контролюючи температуру, яка не повинна перевищувати  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Це дозволяє уникнути швидкого виділення тепла та газів, які можуть спричинити небезпечну ситуацію. На цьому етапі графіт починає окиснюватися з утворенням оксиду графіту.

Після додавання всіх реагентів відбувається окиснення при підвищеній температурі, для чого суміш підігривають до температури близько  $35\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$  і перемішують протягом кількох годин. У цей час відбувається основне окиснення графіту, утворюються епоксидні, гідроксильні та карбоксильні групи, які забезпечують високу гідрофільність продукту.

Після закінчення окиснення для завершення реакції реакційну суміш розбавляють водою, що викликає інтенсивне виділення тепла та газу (в основному кисню). Цей етап потребує особливої обережності. Після розбавлення додають пероксид водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), який нейтралізує залишковий калій перманганат, утворюючи безпечні продукти.

Для очищення продукту утворений оксид графіту багаторазово промивають водою або слабким розчином кислоти для видалення залишкових реагентів та побічних продуктів. Промивання проводять до досягнення нейтрального рН фільтрату. Після цього осад висушують, зазвичай під вакуумом або в умовах низької температури, отримуючи порошкоподібний оксид графіту [18].

Метод Хаммерса базується на взаємодії графіту з потужними окисниками, які забезпечують руйнування  $sp^2$ -гібридизованої структури графіту. В результаті утворюється оксид графіту, що є шаруватим матеріалом з різними функціональними групами на його поверхні. Найважливішою хімічною реакцією є окиснення графіту. Взаємодія графіту з калій перманганатом та сульфатною кислотою супроводжується утворенням манганової кислоти та активних окисників, які модифікують структуру графіту.

Гідроліз та утворення функціональних груп: у результаті гідролізу на поверхні оксиду графіту з'являються епоксидні, гідроксильні та карбоксильні групи, які сприяють його диспергуванню у воді.

Хоча оригінальний метод Хаммерса є ефективним, він має певні недоліки, такі як виділення токсичних газів  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  та утворення великої кількості побічних продуктів [19]. У зв'язку з цим було запропоновано кілька модифікованих варіантів цього метода [10-11].

Запропоновано метод модифікованого варіанта Хаммерса, де замість натрій нітрату використовують менш токсичні окисники, а реакцію проводять у контрольованих умовах для зменшення небезпеки [6]. Застосовуються також альтернативні окисники, наприклад, деякі дослідники пропонують замінити  $\text{KMnO}_4$  іншими окисниками, такими як  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  або органічними сполуками.

Для зниження екологічного впливу у сучасних модифікованих варіантах метода Хаммерса особливу увагу приділяють мінімізації токсичних відходів, використанню зеленої хімії та підвищенню безпеки процесу [20].

Незважаючи на недоліки метода Хаммерса (виділення шкідливих газів під час реакції, що в результаті низької контрольованості процесу може призвести до варіацій у структурі кінцевого продукту, та складність повного видалення залишків реагентів з отриманого матеріалу), він залишається найпоширенішим способом отримання оксиду графену завдяки його ефективності, доступності реагентів та можливості масштабування. Оксид графену, синтезований цим методом, широко використовується в різних галузях, зокрема електроніці та енергетиці, для створення суперконденсаторів, літій-іонних батарей та інших пристроїв, в біомедицині, як доставка ліків, тканинній інженерії та сенсорах, також використовується для фільтрації та видалення забруднень [20].

### **1.2.3. Термічний метод відновлення оксиду графену**

Термічний відпал є методом відновлення оксиду графену, що базується на виключно термічній обробці. На початкових етапах досліджень для синтезу графену часто використовують метод швидкого нагрівання, понад 2000°C за одну хвилину, який сприяє відлущуванню оксиду графіту [21].

Стрімке підвищення температури викликає розкладення оксигеновмісних функціональних груп, що приєднані до вуглецевої площини, у газоподібні продукти, які створюють значний тиск між шарами графіту. Листи, які утворюються внаслідок цього процесу, називають чистим графеном (або хімічно синтезованим графеном), а не оксидом графену.

Крім відлущування, графенові листи також зазнають зменшення внаслідок розкладання оксигеновмісних груп під впливом високих температур. Цей подвійний ефект термічного відновлення оксиду графіту дозволяє отримувати графен у великих обсягах. Однак такий підхід має свої обмеження, оскільки він

придатний лише для отримання зморщених графенових листів невеликих розмірів.

Під час розкладання оксигеновмісних груп утворюється карбон(IV) оксид, видалення якого супроводжується руйнуванням вуглецевої площини, що призводить до роздроблення структури на дрібні частинки. Тобто, основним недоліком цього методу є структурні пошкодження графенових листів, спричинені утворенням газу.

Альтернативним методом є відлущування оксиду графіту в рідкій фазі, що дає змогу отримувати графенові листи з великими бічними розмірами. Відновлення проводять після формування макроскопічних матеріалів, наприклад, у вигляді плівок або порошків, за допомогою відпалу в інертному середовищі чи під атмосферним тиском. Дослідження, проведені Lopez V. та його колегами, показали, що вакансії, які утворюються після видалення оксигеновмісних груп і молекул карбон(IV) оксиду, можуть частково "регенеруватися" шляхом взаємодії з джерелом карбону, наприклад, етеном, при температурі близько 800°C [21].

Інша група вчених з'ясувала, що подібний ефект відновлення спостерігається під час піролізу листів ВОГ у присутності ароматичних сполук [22].

Високотемпературний відпал вважається ефективним методом для відновлення оксиду графену, але його застосування має низку недоліків:

1. Досягнення високих температур вимагає значних енергетичних ресурсів і, відповідно, фінансових витрат.

2. Процес нагрівання повинен бути повільним, щоб уникнути руйнування конструкції, оскільки надто швидке нагрівання може призвести до «вибуху» матеріалу. Це значно ускладнює процедуру термічного відновлення.

3. Високотемпературний відпал потребує ретельного очищення та використання спеціалізованого обладнання.

4. Метод не є прийнятним для зразків, які вимагають нанесення оксиду графену на підкладки з низькою температурою плавлення, наприклад, на скло або полімери.

#### 1.2.4. Порівняння методів відновлення оксиду графену

Основними методами відновлення оксиду графену є : 1) хімічне відновлення ; 2) термічне відновлення; 3) електрохімічне відновлення; 4) фотохімічне відновлення; 5) мікрохвильове відновлення.

В основі *хімічного методу* відновлення GO такими відновниками як гідразин, аскарбінова кислота та натрій сульфід. Відновники реагують із кисневими групами (COOH OH O), що на поверхні GO, вивільнюючі побічні продукти або воду, що й дає можливість отримати відновлений оксид графену [23-28].

Використовуючи *термічне відновлення* нагрівають GO у вакуумі чи інертному середовищі такому як аргон/азот, до температурних умов 200-1000 градусів. Кисневі функціональні групи будуть випаровуватись чи розкладатись, як побічні продукти CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, що відновлює sp<sup>2</sup>-структуру графену [29].

*Електрохімічне відновлення* потребує спеціального обладнання, саме тому цей метод є менш вживаним. У його основі на електрод наносять GO та піддають відновленню у водному електроліті шляхом прикладання потенціалу. Як результат електрони, що подані від електрода будуть відновлювати кисневі групи без додавання хімічних реагентів [30].

У *фотохімічному методі відновлення* освітлюють GO видимим або ультрафіолетовим світлом у присутності фотокаталізатора (наприклад, діоксид титану). Освітлювання активує каталізатор, що передає електрони GO та зменшує вміст кисню [31].

Метод *мікрохвильового відновлення* має в основі дію мікрохвиль на GO в інертному середовищі. Хвилі викликають швидке нагрівання та вибухоподібне видалення кисневих груп [32].

Порівняння умов та особливостей методів відновлення оксиду графену представлено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Особливості методів відновлення оксиду графену

Метод відновленн	Відновлення	Температура відновлення	Чистота	Екологічність
хімічний	середнє	низька	середня	Залежить від реагентів
термічний	високе	висока	висока	Середня (через викиди газу)
електрохімічний	високе	кімнатна	висока	Висока
фотохімічний	низьке-середнє	кімнатна	висока	Висока
мікрохвильовий	високе	висока	середня	середня

### 1.3. Технології синтезу нанокompозитів із графеном

Метод *хімічного осадження з парової фази (CVD)* передбачає осадження атомів Карбону на підкладку шляхом розкладання газоподібних вуглеводнів при високих температурах. Цей підхід дозволяє отримувати високоякісні графенові шари з контрольованою товщиною та структурою. Однак, складність обладнання та високі енергетичні витрати обмежують його масштабне застосування [33].

*Ексфолюація графіту* передбачає відшарування окремих графенових листів від об'ємного графіту. Механічна ексфолюація, хоча і забезпечує високу якість графену, не є придатною для масового виробництва через низьку продуктивність. Хімічна ексфолюація, з використанням поверхнево-активних речовин, дозволяє отримувати більші об'єми матеріалу, але може призводити до дефектів у структурі графену.

Метод *окислення та відновлення графіту* включає стадію окиснення графіту до оксиду графену з подальшим відновленням до графену. Оксид графену добре диспергується у воді, що спрощує процес створення композитів. Після відновлення отримують графенові структури, які можуть бути інтегровані в різні матриці. Однак, процес відновлення може бути неповним, що впливає на електронні властивості матеріалу.

Для створення нанокompозитів графен інтегрують у різні матриці: полімерні, керамічні та металеві .

Інтегрування графену у *полімерні матриці* покращує механічні, електричні та теплопровідні властивості полімерів. Наприклад, композити на основі поліетилену з графеном демонструють підвищену міцність та електропровідність [33].

Графен , який інтегрований у *керамічні матриці* підвищує тріщиностійкість та електропровідність кераміки, що важливо для електронних застосувань .

Введення графену в метали (*металеві матриці*) може зменшити їхню щільність та покращити механічні властивості, що перспективно для аерокосмічної галузі .

Незважаючи на значний прогрес, існують виклики, пов'язані з агрегацією графенових листів та їх рівномірним розподілом у матриці. Подальші дослідження спрямовані на розробку методів функціоналізації графену для покращення його сумісності з різними матрицями та стабілізації дисперсій [33].

Отже, оскільки впродовж останніх років оксид графену та його похідні є вживаними у багатьох сферах та вважаються екологічними, сприяють зменшенню негативного впливу на довкілля, тому його використання у каталітичних процесах, сенсорах, енергетичних системах та біомедицині дозволяє створювати нові матеріали з високою ефективністю та безпекою для навколишнього середовища. Тому, дослідження структури та каталітичних властивостей оксиду графену відкриває перспективи для розвитку сучасних технологій у напрямку їхньої екологічності та енергоефективності.

## РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Реактиви і матеріали

1. *Графіт* (порошкоподібний, молярна маса 12,01г/моль, густина 2,26 г/см<sup>3</sup>). виробник: *Alfa Aesar*.
2. *Сульфатна кислота* (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), концентрована 96%, молярна маса 98,08г/моль, густина 1,840 г/см<sup>3</sup>, виробник: Honeywell.
3. *Фосфатна кислота* (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), концентрована 85%, молярна маса 98 г/моль, густина 1,71 г/см<sup>3</sup>, рН=1, виробник: Honeywell.
4. *Калій перманганат* (KMnO<sub>4</sub>), кристалічний, молярна маса 158,03 г/моль, густина 2700 г/см<sup>3</sup>, виробник: Honeywell.
5. *Гідроген пероксид* (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 50% водний розчин, виробник: Honeywell.
6. *Алюміній оксид* (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, у вигляді порошку, безбарвний, густина 4,000г/см<sup>3</sup>, виробник: Honeywell.
7. *Магній оксид* (MgO, порошкоподібний, густина 3,58 г/см<sup>3</sup>, молярна маса становить 40,3044 г/моль, виробник: Honeywell.

### 2.2. Методики синтезу оксиду графену

У скляну колбу ємністю 1 л наливають 400 мл суміші сульфатної та фосфатної кислоти, дотримуючись між ними відношення (1 : 8) за об'ємом. Змішування проводять обережно, із дотриманням техніки безпеки.

До отриманої кислотної суміші поступово додають 3 г порошку графіту. Перемішують суспензію безперервно для забезпечення рівномірного змочування частинок графіту.

До розчину невеликими порціями додають 18 г калій перманганату при інтенсивному перемішуванні. Додавання проводять повільно, уникаючи перегрівання або раптового виділення тепла.

Реакційну суміш нагрівають до температури 50°C. Після досягнення потрібної температури витримують розчин впродовж 12 годин при постійному перемішуванні.

Після закінчення реакції обережно виливають суспензію у лабораторну колбу додають 500 мл подрібненого льоду із  $\text{H}_2\text{O}_2$ , для цього попередньо у лід додають 2 мл 50%-го розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  (це необхідно для припинення дії залишкових окисників).

Одержаний темно-коричневий осад промивають багаторазовим центрифугуванням. Для цього кожного разу доливають дистильовану воду, доки значення рН не стабілізується на рівні рН = 7 (нейтральне середовище).

Очищену пасту продукту висушують у сушильній шафі при температурі 60°C впродовж 14 годин до отримання щільної маси та одержання зразка оксиду графіту (ВОГ), який є тверда плівка темно-коричневого кольору масою 10 г.

Для одержання оксиду графену (ОГ) зразок оксиду графіту (ВОГ) піддають ультразвуковому обробленню (15 хв 50% потужності) в дистильованій воді до утворення стабільної суспензії з концентрацією 1 мг/мл.

Одержаний оксид графену (ОГ) у водній дисперсії є готовим до подальшого використання у нанотехнологічних або електрохімічних дослідженнях.

### **2.3. Методика створення нанокompозитів із відновленим оксидом графену, нанесеним на оксидні носії**

Для приготування розчинів з різною концентрацією графену на основі початкової суспензії (п. 2.2), концентрація 1 мг/мл) було виготовлено три варіанти розчинів для просочення, що відповідають вмісту графену 0,025 мг/г, 0,1 мг/г та 1 мг/г носія:

- розчин №1 (0.025 мг/г), 2.5 мл суспензії (1 мг/мл) у мірній колбі доводять до об'єму 100 мл додаванням дистильованої води);

- розчин №2 (0.1 мг/г), 1 мл суспензії (1 мг/мл) у мірній колбі доводять до об'єму 10 мл додаванням дистильованої води) ;

- розчин №3 (1 мг/г), 10 мл суспензії (1 мг/мл) без розведення.

Для просочення оксидних носіїв у три окремі ємності додають по 10 г порошку алюміній оксиду ( $Al_2O_3$ ). У кожному з них додають по 10 мл одного із підготовлених розчинів №1, №2, та №3 з різною концентрацією графену. Одержують три зразки просочених оксидних носіїв із  $Al_2O_3$ .

Таку ж процедуру повторюють для магній оксиду ( $MgO$ ), тобто додають по 10 г порошку магній оксиду ( $MgO$ ), додаючи по 10 мл одного із підготовлених розчинів №1, №2, та №3 з різною концентрацією графену для одержання трьох зразків просочених оксидних носіїв із  $MgO$ .

Одержані зразки залишають для повного вбирання рідини носієм, що відбувається у сушильній шафі.

Усі просочені зразки висушують у сушильній шафі при температурі  $60^\circ C$  впродовж 3 годин або до повного випаровування вологи.

Для зберігання та маркування одержаних каталізаторів після висушування кожен зразок (масою 10 г) поміщують в герметичні непрозорі скляні ємності. Зразки зберігають при кімнатній температурі у затемненому середовищі.

Кожний каталізатор був індивідуально маркований за типом носія, використаним графеновим, а також вмістом графену:

- 1)  $Al_2O_3$  ВОГ 0.025 ,    2)  $Al_2O_3$  ВОГ 0.1 ,    3)  $Al_2O_3$  ВОГ 1
- 4)  $MgO$  ВОГ 0.025 ,    5)  $MgO$  ВОГ 0.1 ,    6)  $MgO$  ВОГ 1.

Одержані зразки були охарактеризовані за методами ІЧ- та раман-спектроскопії, ІЧ, сканувальної електронної мікроскопії (SEM). Результати цього аналізу представлено у пп. 3.2 – 3.3.

## **2.4. Визначення структурних характеристик нанокompозитів методами сканувальної електронної мікроскопії (SEM), ІЧ- та Раман-спектроскопії**

Для визначення морфології та розміру частинок, структурних характеристик, вивчення механічних властивостей було обрано Раман-спектроскопію. Спектри зареєстровано за допомогою спектрометра «HORIBA Jobin-Yvon T64000» було взято такі умови: зелений лазер Ar-Kr0 з довжиною хвилі 514нм, потужність 125 мВт, за кімнатної температури.

З метою визначення хімічного складу та дослідження змін що відбулись на поверхні нанокompозитів після роботи із відновленням їх у потоці водню було обрано дослідження зразків за допомогою Інфрачервоної спектроскопії використано спектрометр «Spectrum-One» («Perkin Elmer»), зразки реєстрували в діапазоні  $700-3000\text{ см}^{-1}$ , з метою визначення хімічного складу та дослідження змін що відбулись на поверхні нанокompозитів після роботи із відновленням їх у потоці водню.

З метою визначення морфології поверхні зразків нанокompозитів, а також визначення середнього значення розміру листів ВОГ обрано метод сканувальної електронної мікроскопії (SEM), що знімає на поверхні зразків трансмісійного електронного мікроскопа проводились за допомогою Selmі PEM-125 з а умов 120 кВ.

З метою дослідження площі питомої поверхні, розміру пор, їх об'єму, мікропор, мезопор. Методі адсорбції-десорбції азоту за умов температури 77К, ізотерми було одержано за допомогою приладу, що допомагає дослідити адсорбції газів волюметричним методом, а саме Sorptomatic 1990.

## **2.5. Визначення каталітичних властивостей нанокompозитів у реакції гідрування етину**

Для визначення каталітичних властивостей нанокompозитів у реакції гідрування етину дослідження проводилось за допомогою каталітичної установки, що дозволяє працювати в імпульсному режимі.

Як реактор для тестування каталізаторів у проточному режимі було обрано трубчасту модель малого об'єму (2 мл), яка дозволяла працювати з обмеженою кількістю активної речовини. Завантаження каталізатора відбувалося у вигляді дрібнодисперсного порошку, який фіксувався в зоні реакції з використанням інертного носія для уникнення зміщення шару при подачі газової суміші. Усі експерименти проводилися за стабільних температурних умов із точним регулюванням теплового режиму в межах від 50°C до 400°C, що дало змогу оцінити температуру початку реакції, пікову активність та поведінку каталізатора при термічному навантаженні.

Газова суміш, яка подавалась у реакційну систему, мала такий склад: 90% об. — водень і 10% об. — ацетилен. Загальний об'ємний потік підтримувався на рівні 100 мл/хв.

Аналіз складу газової фази здійснювався за допомогою газового хроматографа з використанням детектора теплопровідності, що забезпечував безперервний моніторинг реакції.

Результати дослідження каталітичних властивостей нанокompозитів у реакції гідрування етину представлено в пп. 3.6.

## РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

### 3.1. Синтез оксиду графену та нанокompозитів

Оксид графену синтезовано за методом Хамерса, для чого графіт додавали до суміші двох кислот (сульфатної та фосфатної = 1:8). До утвореної суміші дрібними порціями при постійному перемішуванні додавали калій перманганат.

Одержану реакційну суміш нагріли до 50°C та витримували впродовж 12 годин. Після додавання реакційної суміші до подрібненого льоду із розчином гідроген пероксиду з масовою часткою 50%.

Оксид графену, що одержали у результаті синтезу, очистили центрифугуванням із додаванням дистильованої води до вирівнювання рН = 7. Осад темно-коричневого кольору пастоподібної форми висушували впродовж 14 годин. В результаті синтезу отримали зразок оксиду графену (ОГр) у вигляді плівки із пастоподібної маси темнокоричневого кольору.

Після одержання оксиду графену було синтезовано зразки нанокompозитів із нанесенням на оксидні носії відновленим оксидом графену методом просочення. Після одержання суспензії оксиду графену було виготовлено розчини з концентраціями графену: 0,025 мг/г; 0,1 мг/г; 1 мг/г.

Для одержання зразків до подрібненого порошку магній оксиду та алюміній оксиду додавали розчини оксиду графену із різними концентраціями графену. Після проведення просочення одержані зразки повністю висушили й отримали порошкоподібні каталізатори кожен масою 10 г.

Для зберігання зразки помістили у герметичні непрозорі склянки та маркували кожну як: 1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ-0,025; 2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ-0,1; 3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ-1; 4)  $\text{MgO}$  ВОГ-0,025; 5)  $\text{MgO}$  ВОГ-0,1; 6)  $\text{MgO}$  ВОГ-1. Одержані зразки зберігалися за кімнатної температури у недоступному до сонячного світла місці.

Після одержання оксиду графену було синтезовано нанокompозити з нанесеним на оксидні носії відновленим оксидом графену методом просочення.

Після одержання суспензії оксиду графену було приготовано розчини з концентраціями графену: 0,025 мг/г; 0,1 мг/г; 1 мг/г. До зразків подрібненого порошку магній оксиду та алюміній оксиду додавали розчини оксиду графену із різними концентраціями графену. Після цього одержані зразки повністю висушували та отримали порошкоподібні каталізатори кожен масою 10 г.

Для зберігання зразки помістили у герметичні непрозорі склянки, маркували кожен як: 1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ 0,025; 2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ 0,1; 3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ 1; 4)  $\text{MgO}$  ВОГ 0,025; 5)  $\text{MgO}$  ВОГ 0,1; 6)  $\text{MgO}$  ВОГ 1. Зберігали зразки за кімнатної температури у недоступному до сонячного світла місці.

### 3.2. Визначення структурних характеристик синтезованих нанокompatитів методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ)

Для вивчення морфології та підтвердження нанесення оксиду графену на носій отримано за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) зображення, які представлено на рис. 3.1 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ-1мг/г (А);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ОГ-1мг/г) (Б) та рис. 3.2 ( $\text{MgO}$  ВОГ 1 мг/г (А),  $\text{MgO}$  ОГ 1 мг/г (Б)).

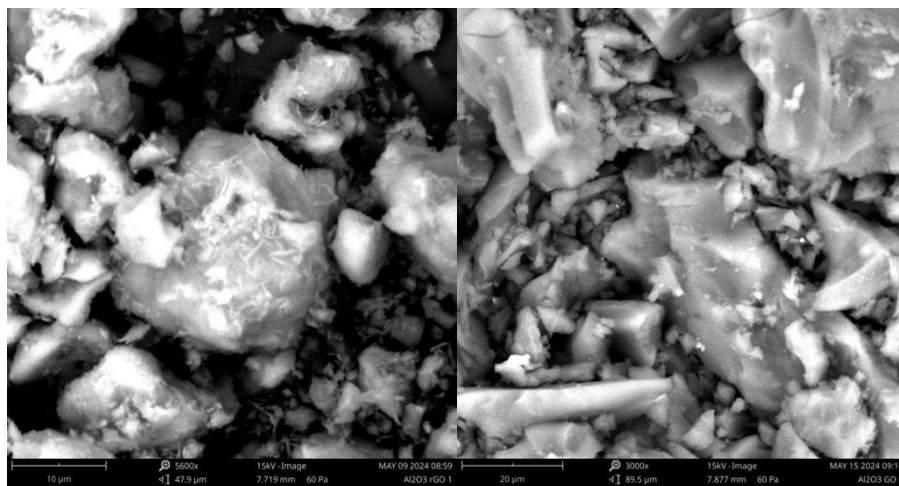


Рис. 3.1. СЕМ зображення

А)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ 1мг/г;    Б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ОГ 1мг/г;

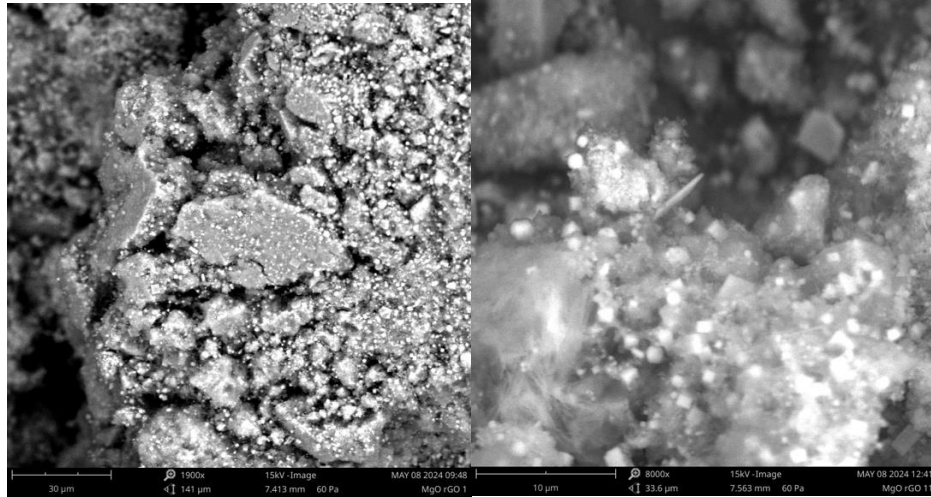


Рис. 3.2. СЕМ зображення

А) MgO ВОГ 1 мг/г,    Б) MgO ОГ 1 мг/г.

Результати аналізу зображень СЕМ зразків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ (рис. 3.1) підтверджують, що покриття оксидом алюмінію є локальним, несучільним і нерівномірно розподіленим по поверхні. Спостерігаються окремі зони з більш щільним нанесенням  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поруч із ділянками оголеного носія. Рельєфна поверхня, мікропори і тріщини вказують на можливу напругу в покритті або слабку адгезію. При цьому носій ВОГ зберігає пористість і відкриту структуру, що може  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ОГ - поверхня гетерогенна, із високою ймовірністю утворення кластерів  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Аналізом зображень СЕМ (рис. 3.2) зразків MgO ВОГ 1 мг/г 30 мкм (А) та MgO ОГ 1 мг/г 10 мкм (Б) встановлено, що покриття не є цілковито суцільним, але може бути функціональним для сорбції або каталізу. Загалом зразок MgO ОГ демонструє рівномірне нанесення наночастинок.

Порівняння зразків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ОГ та MgO ОГ, а також їх механічних та морфологічних властивостей представлено у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 Порівняння зразків оксиду графену на носії та їх механічних та морфологічних властивостей

Зразок	Збільшення	Розмір частинок, мкм	Покриття $Al_2O_3$	Структура	Особливості
$Al_2O_3$ ВОГ	5600	2-8	Часткове та нерівномірне	Агломераційна, тріщини	Збережена пористість
$Al_2O_3$ ОГ	10000	50-150	Густе та зернисте	Агрегати, наноструктура	Без тріщин
MgO ВОГ	15000	20-80	Плівка, частково є пористою	Аморфна	Повне покриття
MgO ОГ	50000	10-40	Рівномірне	Аморфна	Неповне покриття

### 3.3. Визначення структурних характеристик синтезованих нанокompозитів методом Раман-спектроскопії

Методом Раманівської спектроскопії було досліджено дефектність та структуру нанокompозитів  $Al_2O_3$  ВОГ та  $Al_2O_3$  ОГ із концентрацією 0,1 (рис 3.3).

Спектри Раманівського розсіювання світла (рис. 3.3) були отримані для трьох різних зразків: чистого оксиду алюмінію ( $Al_2O_3$ ), а також композитів  $Al_2O_3$  із нанесеним оксидом графену (ОГ) та відновленим оксидом графену (ВОГ).

**Чорна** лінія на графіку відповідає спектру початкового  $Al_2O_3$ , **зелена** — спектру зразка з доданим GO, а **синя** — спектру зразка після процесу відновлення оксиду графену до ВОГ.

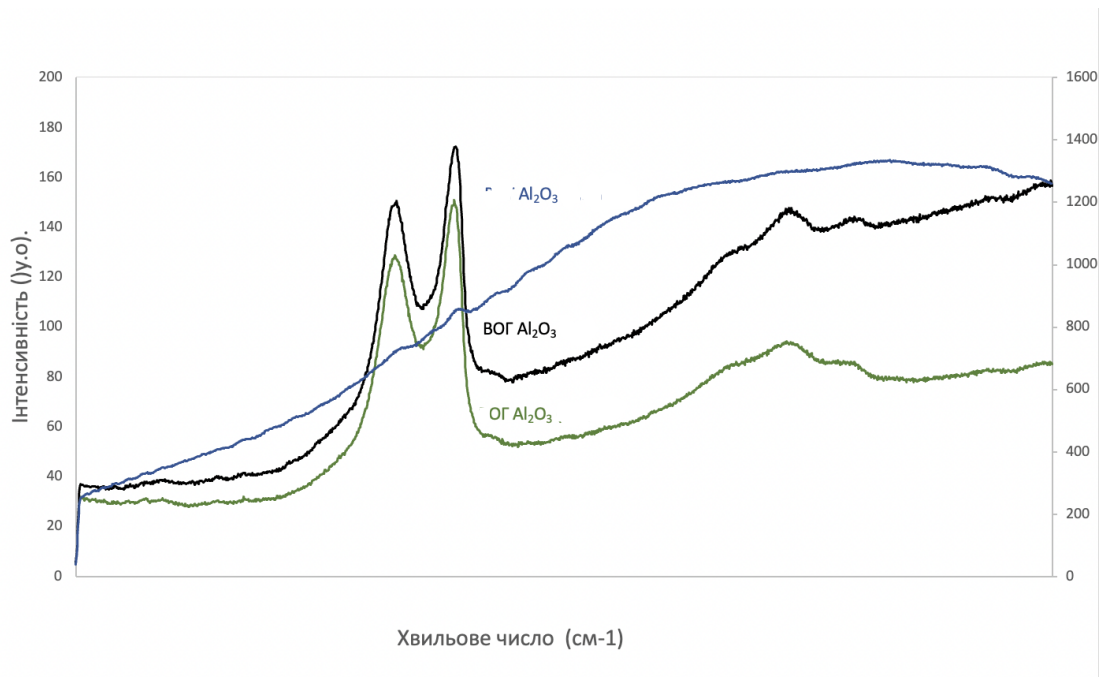


Рис. 3.3. Раманівські спектри  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ОГ

У діапазоні хвильових чисел від  $1000$  до  $1800\text{ cm}^{-1}$  чітко проявляються піки, які відповідають так званим D- та G-смунам — характерним ознакам присутності графенових структур. D-смуна зазвичай свідчить про наявність дефектів або порушень у кристалічній решітці графену, тоді як G-смуна пов'язана з коливаннями атомів у площині  $sp^2$ -гібридизованого вуглецю.

Аналізуючи співвідношення інтенсивностей цих двох смуг (ID/IG) (табл. 3.2), можна зробити висновки щодо ступеня дефектності вуглецевого матеріалу. У даному випадку видно, що після відновлення ОГ до ВОГ відбувається збільшення значення ID/IG, що свідчить про підвищення кількості структурних дефектів у графеновому шарі. Це може бути наслідком впливу температури та середовища відновлення, що змінює упорядкованість атомів у структурі.

Таблиця 3.2. Особливості смуг ID та IG Раман-спектра зразків ОГ та ВОГ

Смуна	Частота ( $\text{cm}^{-1}$ )	Вказує на	Пов'язана із
G	Приблизно 1580	$Sp^2$ - структура	Коливання вуглецевих атомів
D	Приблизно 1350	Дефекти	Краї, кисневі групи, розриви

Методом Раманівської спектроскопії було досліджено дефектність та структуру нанокompозитів MgO rGO та MgO GO з концентрацією 0,1 (рис 3.4).

Раман-спектри було отримано для зразків, що містять оксид магнію (MgO), а також композити, виготовлені додавання до MgO оксиду графену (ОГ ) і його відновленої форми (ВОГ ).

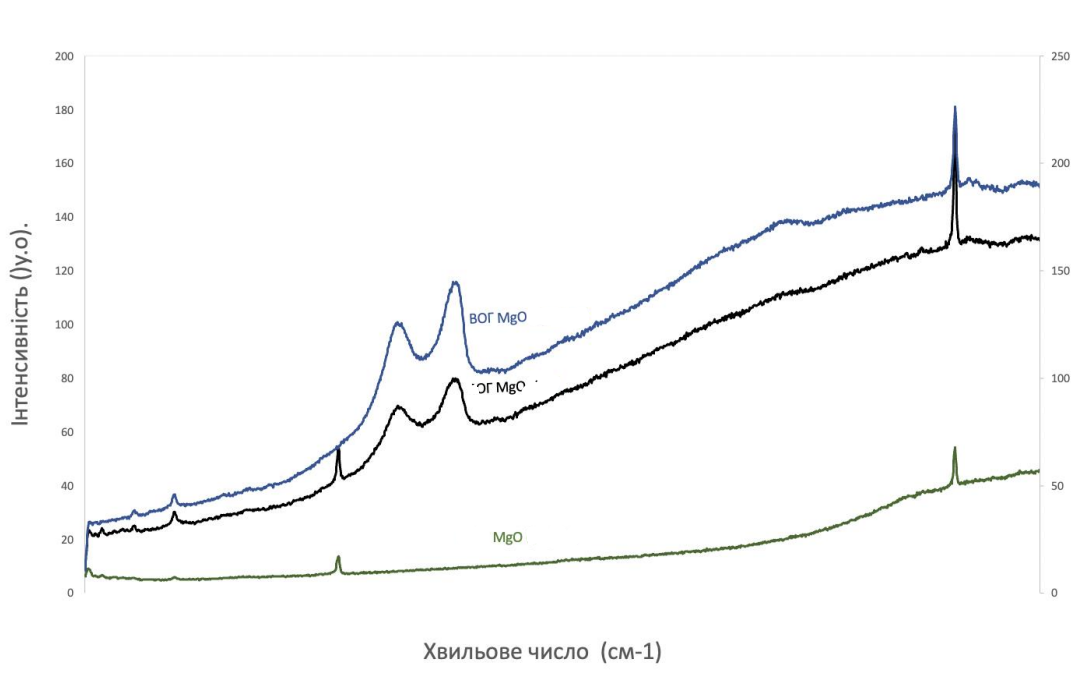


Рис. 3.4. Раманівські спектри MgO rGO та MgO GO

На представлених Раман-спектрах проілюстровано зміни в інтенсивності розсіювання світла в залежності від хвильового числа: **Чорна** — це чистий MgO, **зелена** — зразок із включенням ОГ , **синя** — MgO з доданим ВОГ .

У представлених спектрах чітко представлено виразні D- та G-смуги в межах 1200–1700  $\text{cm}^{-1}$ , що є типовими для графеновмісних структур. Ці смуги мають ключове значення для аналізу якості та будови графенових матеріалів: G-смуга відображає коливальні моди впорядкованих  $\text{sp}^2$ -вуглецевих зв'язків, тоді як D-смуга сигналізує про порушення у структурі, включаючи межі зерен, дефекти або функціональні групи.

Величина відношення інтенсивностей D- та G-смуг ( $I_D/I_G$ ) виступає важливим критерієм для оцінки рівня дефектності. У випадку MgO ВОГ

значення ID/IG помітно зростає порівняно зі зразком MgO ОГ, що підтверджує збільшення структурних порушень у графеновій складовій після процесу відновлення. Така зміна може бути пов'язана з частковим руйнуванням впорядкованої структури ОГ під впливом високотемпературного гідрування, яке є типовим методом відновлення.

### 3.4. Визначення структурних характеристик синтезованих нанокompatитів методом інфрачервоної спектроскопії

З метою визначення впливу графену та процесу відновлення на структуру поверхні каталітичних матеріалів було проведено аналіз ІЧ-спектрів зразків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та MgO, модифікованих графеном (ОГ) та відновленим графеном (ВОГ) (рис. 3.5).

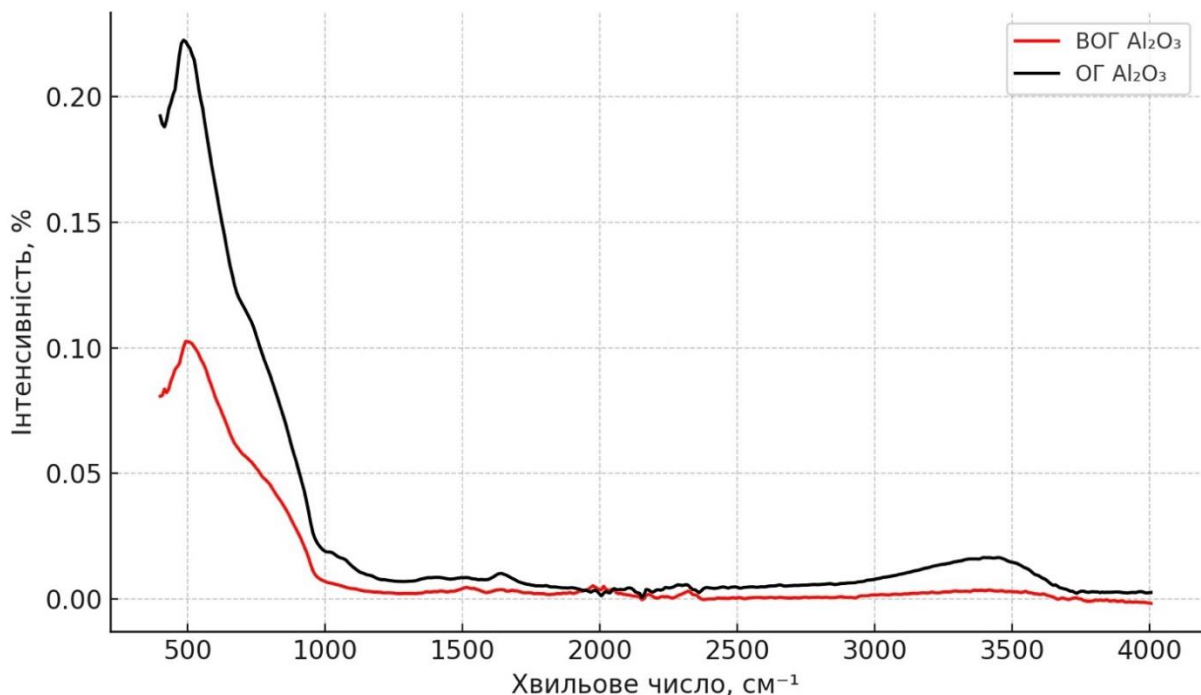


Рис. 3.5. ІЧ-спектри  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ОГ з концентрацією 1 мг/г

Для порівняння було обрано концентрацію 1 мг/г, оскільки саме за цієї кількості графену в попередніх дослідженнях спостерігалися найбільш виражені зміни як у текстурних характеристиках, так і в каталітичній активності.

Це дозволяє з високою чутливістю простежити структурні зміни в матеріалах після функціоналізації та відновлення.

Задля оцінки впливу процесу відновлення було проведено порівняння ІЧ-спектрів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ОГ, яке демонструє послаблення на ІЧ-спектрі смуги на ділянці  $1450\text{ см}^{-1}$  після відновлення як свідчення зменшення кількості С–Н зв'язків у структурі графену. У діапазоні  $3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , характерному для -ОН груп, також спостерігається зниження інтенсивності, що вказує на меншу гідроксильованість поверхні після редукції. Смуги в діапазоні  $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ , які відповідають коливанням Al–O, зберігаються, але мають незначне зниження амплітуди, що свідчить про часткове перекриття поверхні графеном.

Процес відновлення призводить до очищення поверхні графену, зменшення кількості функціональних груп та часткового відновлення структури з утворенням менш полярної, але більш електропровідної поверхні, що потенційно покращує електронну взаємодію з субстратом у каталітичних процесах.

З метою порівняння активності носія та структурні характеристики відновленого магній оксиду з концентрацією 1, 0,1, 0,025 мг/г представлено ІЧ-спектри MgO ВОГ з концентрацією 1, 0,1, 0,025 мг/г (рис. 3.6).

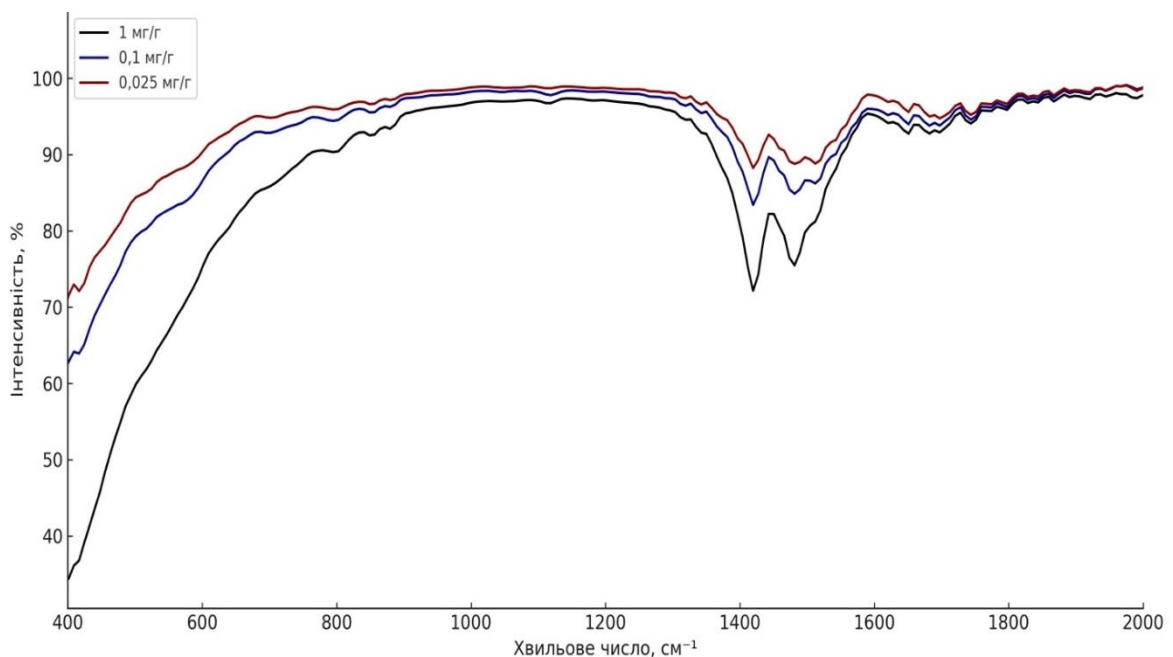


Рис. 3.6. ІЧ-спектр MgO ВОГ з концентрацією 1, 0,1, 0,025 мг/г

Аналіз цих спектрів (рис. 3.6) свідчить, що зразок ВОГ MgO демонструє вищу інтенсивність в області 3400- 3700  $\text{cm}^{-1}$  (тобто що вказує на більшу кількість -ОН груп - це свідчить про активнішу поверхню, здатну до адсорбції та взаємодії з реагентами. У зоні нижче 1000  $\text{cm}^{-1}$  видно виразні піки Mg-O порівняно з Al-O, що характерно для більш відкритої структури MgO.

Загальна інтенсивність сигналів ВОГ MgO значно вища, ніж у ВОГ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що відображає вищу поверхневу функціональність. Окрім того, зразок ВОГ MgO має розвиненішу поверхневу структуру, порівняно з ВОГ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що пояснює його вищу каталітичну активність. Це свідчить про те, що тип носія впливає на ефективність каталітичної системи навіть при однаковій кількості графену.

### 3.5. Визначення структурних характеристик синтезованих нанокompозитів методом адсорбції та десорбції

Задля визначення текстурних характеристик алюміній оксиду та магній оксиду чистого, ОГ та ВОГ було проведено аналіз ізотерм методом адсорбції та десорбції (рис. 3.7).

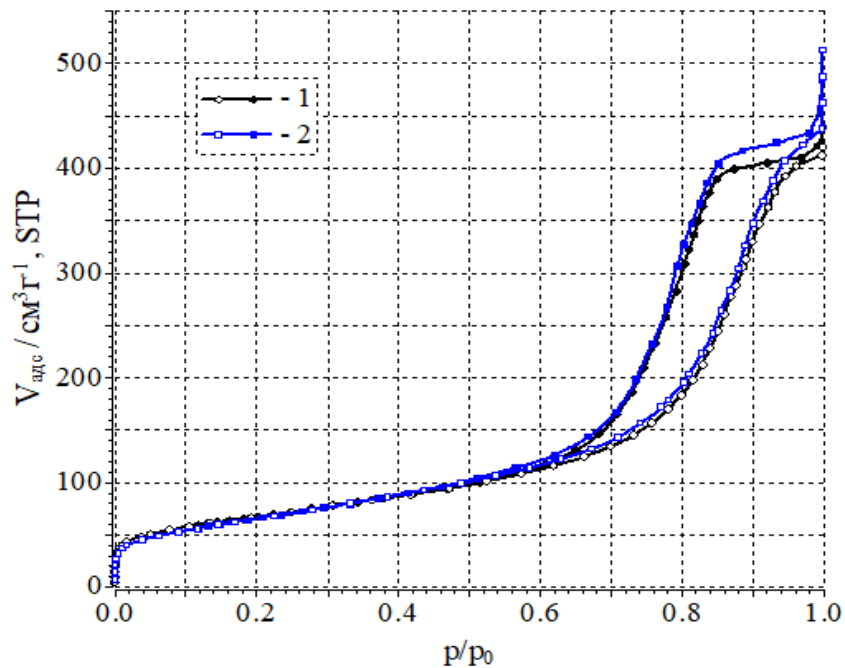


Рис. 3.7. Ізотерма адсорбції та десорбції Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОГ та ВОГ

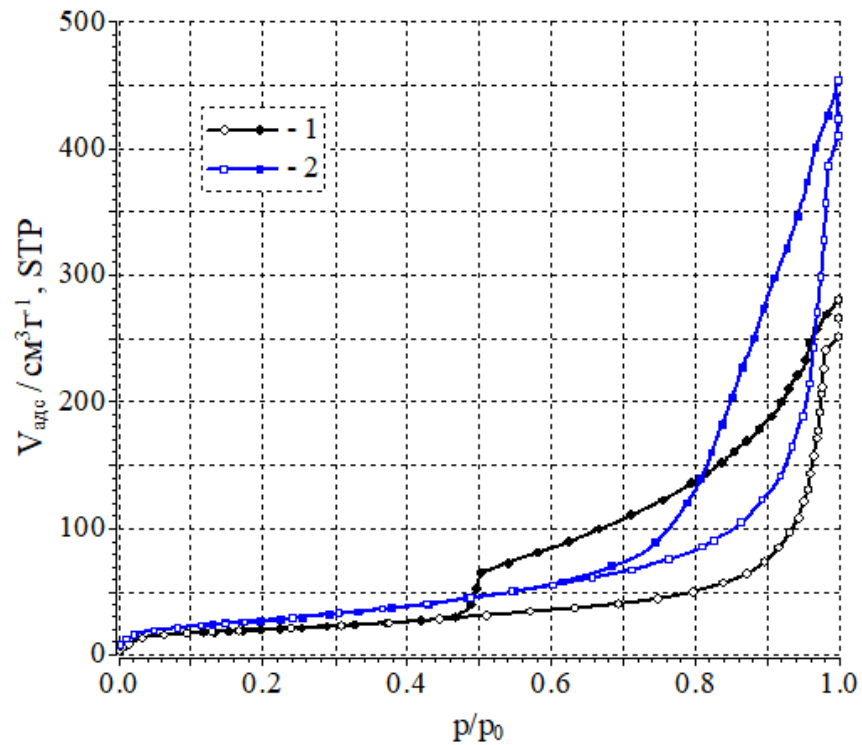


Рис. 3.8. Ізотерма адсорбції та десорбції MgO з нанесеними ОГ та ВОГ

Аналіз ізотерм методом адсорбції та десорбції виявив, що текстурні характеристики для нанокompatитів близькі за значеннями для алюміній оксиду (табл. 3.3) і це може свідчити про те, що органічні групи переважно розташовані на поверхні носія й не закупорюють пори. Однак питома площа поверхні зразка з нанесеним магній оксидом ОГ помітно зменшується у порівнянні із чистим, та для зразку магній оксид ВОГ а основі магній оксиду. Також зміни у текстурі нанокompatитів, де носієм є магній оксид, пов'язані із частковим перетворенням MgO у Mg(OH)<sub>2</sub>, що відбувається внаслідок контакту з водною суспензією ОГ та подальшого розкладу.

Таблиця 3.3. Порівняння текстурних характеристик зразків алюміній оксиду та магній оксиду

Зразок	Питома площа поверхні, $S, \text{м}^2\text{г}^{-1}$	Об'єм пор, $V_p, \text{см}^3\text{г}^{-1}$	Об'єм мікропор, $V_m, \text{см}^3\text{г}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	244	0,65	0,004
$\text{Al}_2\text{O}_3$ ОГ 1	240	0,61	0,005
$\text{Al}_2\text{O}_3$ ВОГ 1	240	0,64	0,005
$\text{MgO}$	50	0,20	0,03
$\text{MgO}$ ОГ 1	75	0,18	0,0008
$\text{MgO}$ ВОГ 1	105	0,29	0,0005

### 3.6. Вплив магній оксиду на каталітичну активність нанокompозитів у реакції гідрування етину

Для оцінювання активності зразків нанокompозитів оксиду графену  $\text{MgO}$  ВОГ та  $\text{MgO}$  ОГ з концентрацією 1 0,1 0,025 мг/г , а також вивчення кінетичних закономірностей перебігу гетерогенно-каталітичної реакції гідрування етину використовували реактор для тестування каталізаторів у проточному режимі . Після завантаження каталізатора та фіксації його на інертному носії у реактор подавали початкову газову суміш такого складу: 90% об. — водень  $\text{H}_2$  і 10% об. — ацетилен  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Загальний об'ємний потік підтримувався на рівні 100 мл/хв. При проведення реакції гідрування температуру змінювали в межах від  $50^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$  із точним регулюванням теплового режиму.

Контроль за перебігом реакції гідрування етину відбувався із застосуванням газового хроматографа, що забезпечило високу точність у визначенні концентрацій навіть малих домішок або побічних сполук.

Результати газового хроматографування реакції гідрування етину у присутності нанокompatитів з магній оксиду ВОГ за масою наважки 0,25 г (концентрації 1, 0,1, 0,025 мг/г) за температур в межах 250 – 400 °С представлено графіком залежності конверсії від температури на рис. 3.9.

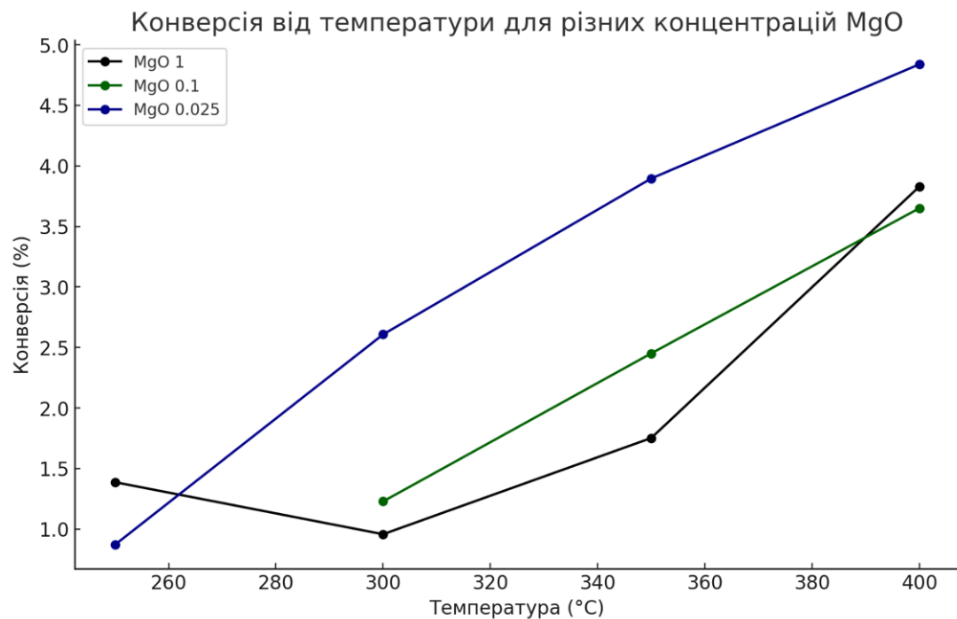


Рис. 3.9. Графік залежності конверсії від температури для зразка MgO

Аналіз даних цього графіку вказує, що найбільша конверсія відбувається за найвищої температури 400°C для магній оксиду за різних концентрацій:

- MgO з концентрацією 0,025 має найкращу конверсію за 400°C – 4,8%.
- MgO з концентрацією 1 має найкращу конверсію за 400°C – 3,8%.
- MgO з концентрацією 0,1 має найкращу конверсію за 400°C – 3,6%.

Аналізом даних на графіку залежності швидкості реакції від температури для зразка MgO ВОГ з концентрацією 1 мг/г (рис. 3.10), можемо зробити висновок, що найбільша швидкість  $1,5 \cdot 10^{-6}$  за температури 400°C, що свідчить про активацію каталізатора за високої температури.

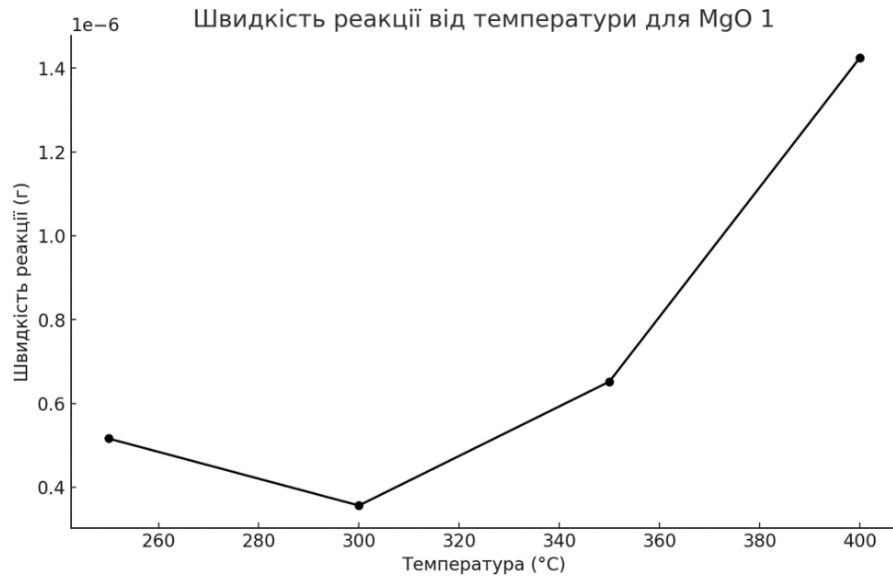


Рис 3.10. Залежність швидкості реакції від температури для зразка MgO ВОГ.

Для визначення найкращої каталітичної активності було побудовано діаграму конверсії MgO ВОГ (концентрації 1, 0,1, 0,025 мг/г) при температурі 400°C, бо за цієї температури досягнуто найвищі показники конверсії (рис.3.11).

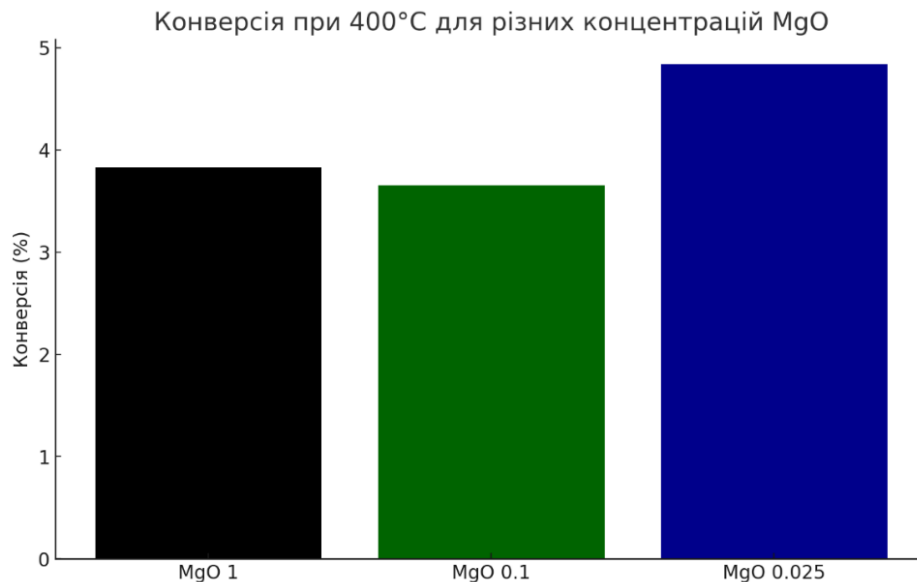


Рис. 3.11. Діаграма конверсії зразків MgO ВОГ.

Найбільшу каталітична активність простежується для MgO ВОГ з концентрацією 0,025, конверсією - 4,88.

З метою визначення стабільності зразку каталізатора було проведено дослідження на каталітичній установці для магній оксиду з концентрацією 1 мг/г двічі з проміжком у часі 8-10 годин. Аналіз залежності швидкості від температури для MgO ВОГ з концентрацією 1 мг/г (рис. 3.12) вказує на те, що для магній оксиду після проведення першого циклу гідрування ацетилену маємо зниження каталітичної активності, що свідчить про утворення більшої кількості  $Mg(OH)_2$ , що блокує роботу каталізатора.

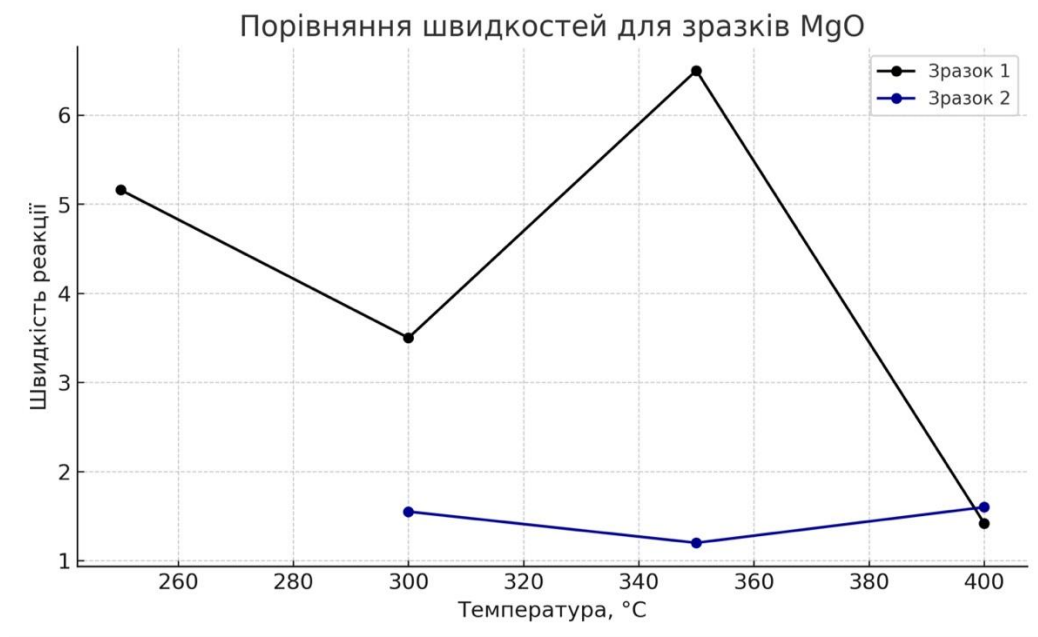


Рис. 3.12. Графік залежності швидкості від температури для зразка MgO ВОГ з концентрацією 1 мг/г

### 3.7. Вплив алюміній оксиду на каталітичні властивості нанокompозитів у реакції гідрування етину

Перебіг реакції гідрування етину було контролювано за показниками газового хроматографа задля високої точності у визначенні концентрацій навіть малих домішок або побічних сполук.

Одержані результати газового хроматографування для реакції гідрування етину (реакційна суміші:  $H_2$  – 90% та  $C_2H_2$  – 10%; загальний об'ємний потік

100 мл/хв ) у присутності нанокompозитів з алюміній оксиду ВОГ з масою наважки 0,25 г ( за концентрації 1, 0,1, 0,025 мг/г) та температур в межах 250 – 400°C зображено на рис. 3.13 графіком залежності конверсії від температури.

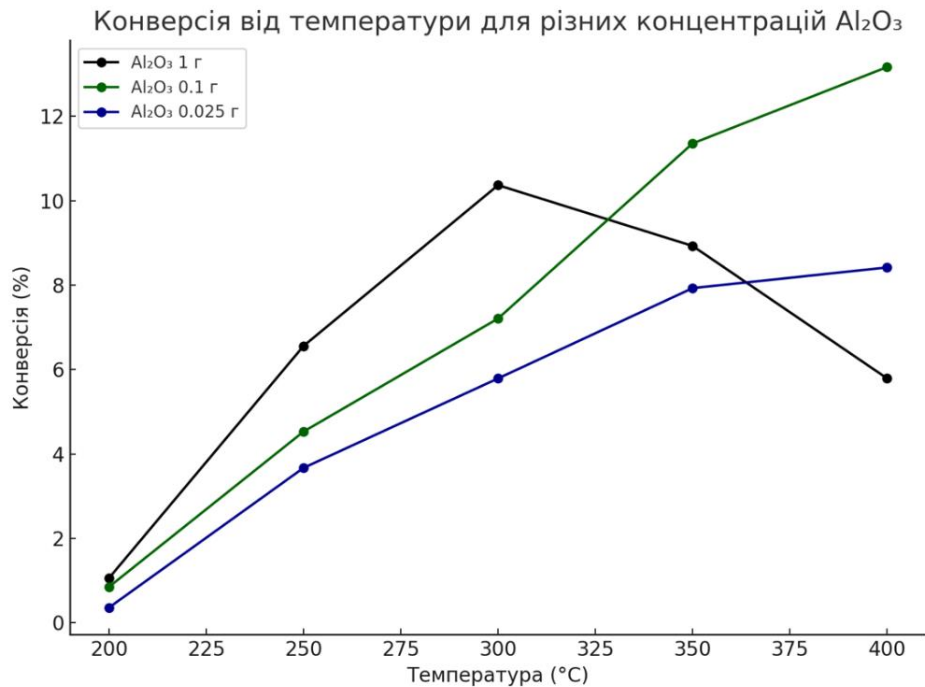


Рис. 3.13. Залежність конверсії від температури для реакції гідрування етину.

Проаналізувавши дані цього графіку для нанокompозитів з ВОГ алюміній оксиду у реакції гідрогенізації етину можна констатувати, що як й для магній оксиду найбільша конверсія відбувається за найвищої температури 400°C для алюміній оксиду за різних концентрацій.

Залежність швидкості реакції від температури для зразка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ (концентрація 1 мг/г) представлено на рис. 3.14.

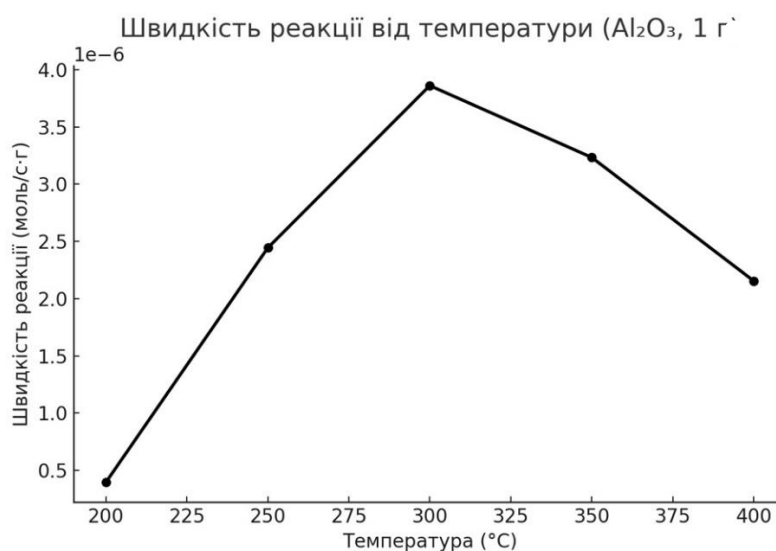


Рис. 3.14. Швидкість реакції від температури для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ.

Відповідно отриманих даних та представленому графіку (рис. 3.14) можемо зробити висновок, що найбільшою швидкістю реакції є  $3,8 \cdot 10^{-6}$  моль/с  $\times$  г за температури  $300^\circ\text{C}$ .

З метою визначення найкращої каталітичної активності створено діаграму конверсій за різних концентрацій зразків при температурі  $400^\circ\text{C}$ , бо саме за цієї температури одержано найбільший вихід речовини (рис. 3.15). За даними цієї діаграми найбільшою конверсією є для алюміній оксиду концентрації 0,1 мг/г.

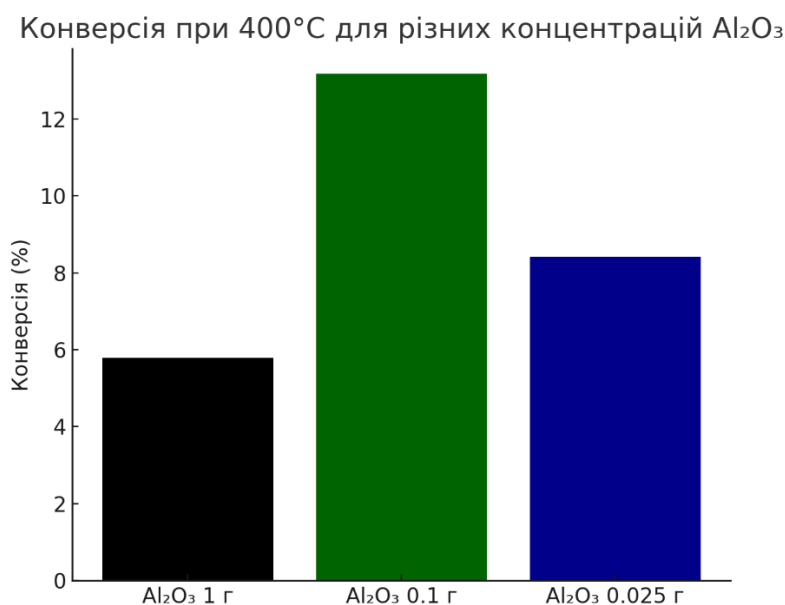


Рис. 3.15. Діаграма конверсії у реакції гідрування етину за температури  $400^\circ\text{C}$

Задля визначення стабільності зразку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ з концентрацією 1 мг/г було двічі проведено гідрування етину на каталітичній установці проточного типу, з проміжком 8-10 годин. Відповідно отриманих даних та представленому графіку (рис. 3.16) зразок для алюміній оксиду має лиш трохи меншу активність за другим циклом що свідчить про гарну стабільність зразку.

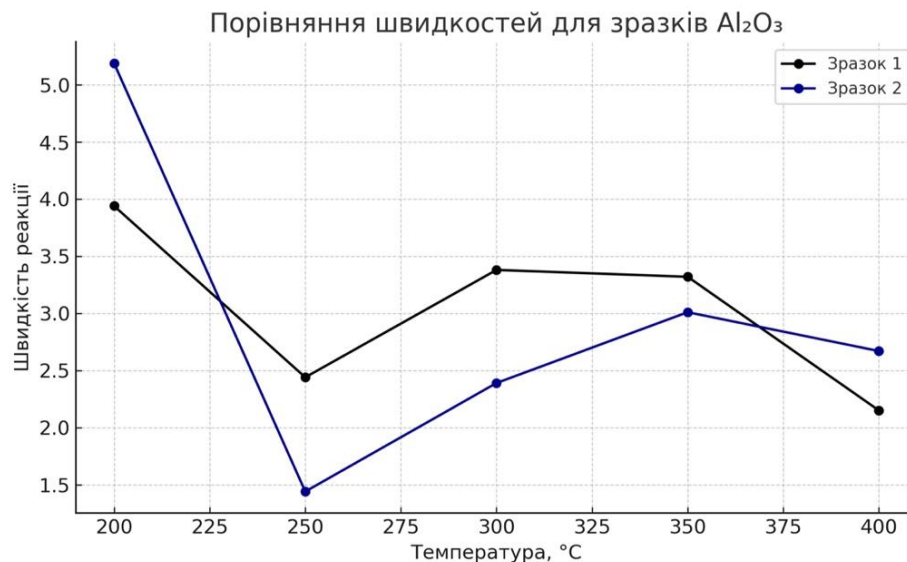


Рис. 3.16. Графік залежності швидкості від температури для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ з концентрацією 1 мг/г.

### 3.8. Порівняння каталітичної активності оксиду графену нанесеного на різні носії

Метою порівняння є визначення впливу типу оксидного носія, ступеня відновлення та його концентрації на каталітичну активність системи у реакції гідрування етину, а також встановлення оптимальних умов для досягнення максимального виходу продукту реакції.

Дослідивши каталітичні активності наноккомпозитів з відновленим оксидом графену, нанесеним на магній оксид та алюміній оксид у реакції гідрування етину, з концентраціями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ 1 0,1 0,025 мг/г та  $\text{MgO}$  ВОГ 1 0,1 0,025 мг/г у температурному діапазоні 200-400°C побудовано графік (рис. 3.17), на якому представлено дані каталітичної активності цих зразків.

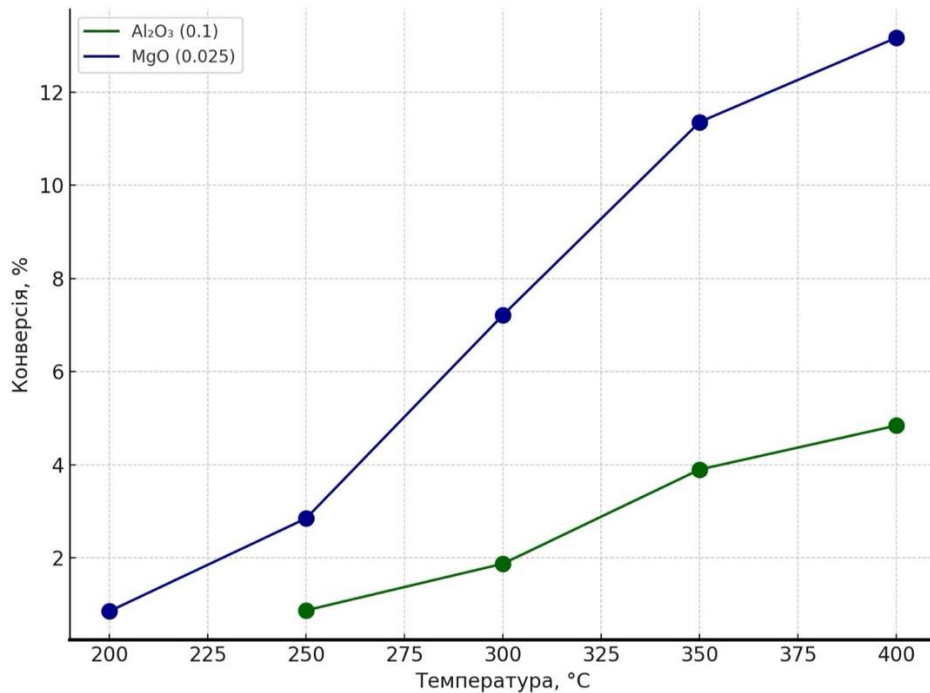


Рис. 3.17. Каталітична активність  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ з концентрацією 0,1 мг/г та  $\text{MgO}$  ВОГ з концентрацією 0,025 мг/г

За даними цих залежностей зразок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ (концентрація 0,1 мг/г) демонструє найбільшу конверсію, а зразок  $\text{MgO}$  ВОГ (концентрація 0,025 мг/г) має найбільший вихід за температури 400°C.

Окрім того, аналіз даних цього графіку вказує на те, що  $\text{MgO}$  ВОГ (концентрація 0,025 мг/г) є значно активнішим за  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ (концентрація 0,1 мг/г) за будь-яких температур, демонструючи стійке зростання конверсії з підвищенням температури та досягаючи максимального значення при 400°C, що свідчить про ефективність  $\text{MgO}$ , як найефективнішого оксидного носія.

## ВИСНОВКИ

1. Обрано на основі ґрунтового аналізу наукових джерел оптимальні методики для синтезу нанокompозитів, а також визначено підходи до дослідження їхньої структурної організації та каталітичної активності.

2. Проведено адаптацію та вдосконалення способу отримання оксиду графену та опрацьовано оптимальні умови синтезу нанокompозитів, що містять графен, шляхом нанесення відновленого оксиду графену на оксидні носії – зокрема, алюмінію та магнію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ВОГ з концентрацією 1, 0,1, та 0,025 мг/ та  $\text{MgO}$  ВОГ з концентрацією 1, 0,1 та 0,025 мг/.

3. Розмір частинок оксиду графену на поверхні носіїв варіюється в межах 0,1-0,8 мкм залежно від типу оксиду та ступеня відновлення. ВОГ-композити мають дрібніші й рівномірніше розподілені частинки, що формують більш пористу та розвинену поверхню, особливо у випадку  $\text{MgO}$ . Це сприяє покращенню каталітичної активності завдяки збільшенню доступної реакційної площі.

4. Методами ІЧ- та Раман-спектроскопії встановлено, що відновлення графену зменшує кількість функціональних груп, а  $\text{MgO}$  як носій забезпечує вищу поверхневу активність порівняно з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Це узгоджується з підвищеною каталітичною ефективністю нанокompозитів на основі  $\text{MgO}$ , бо зростання відношення  $\text{ID/IG}$  після відновлення графену свідчить про збільшення дефектності й реакційної здатності поверхні, що найбільш виражено для  $\text{MgO}$  ВОГ і вказує на його вищу каталітичну активність.

5. Підтверджено, що отримані нанокompозити з графеновими структурами виявляють каталітичну активність у реакції гідрогенізації етилену. Зразки з ВОГ, нанесеним на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , демонструють каталітичну ефективність, яка перевищує активність аналогічних систем на основі  $\text{MgO}$  на порядок, що пояснюється утворенням і розкладом  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Водночас вони виявилися ефективнішими за термічно відновлений оксид графену.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- 1) Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. // Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* / 2004;306(5696):666–9.
- 2) Luwei Zhang, Mengmeng Qiao, Qiaoqiao Han, Muhuo Yu // Recent advances in enhancing the anti-UV properties of aramid fibers with nanomaterials: A review. 2021
- 3) Seyede Mahtab Hosseini, Azim Soltanabadi, Majid Abdouss // Investigating the structure of the product of graphene oxide reaction with folic acid and chitosan: density functional theory calculations
- 4) Szabo O. Free-Green Synthesis and Dynamics of Reduced Graphene Sheets via Sun Light Irradiation / O. Szabo, P. Berkesi, K. Forgo. // *Chemistry of Materials*. – 2015. – №4. – С. 2740–2749
- 5) Tarcan T. Reduced graphene oxide today / T. Tarcan, O. Boer, S. Leordean. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2020. – №8. – С. 37–46.
- 6) Valles J. Optimizing content graphene oxide in high strength concrete / J. Valles, T. Cuaya-Simbro, E. Morales-Maldonado. // *International Journal of Scientific Research & Management Studies*. – 2016. – №6. – С. 4324–4332
- 7) Tabitha A. Photovoltaic Application of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide / A. Tabitha, O. Nyamori. // *2D Nanomaterials*. – 2022. – №1. – С. 263–278.
- 8) William S. Hummers & Richard E. Offeman (1958). "Preparation of Graphitic Oxide." *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339
- 9) Graphene oxide synthesis and applications in emerging contaminants removal
- 10) Hirata M. Thin-film particles of graphite oxide 1: high-yield synthesis and flexibility of the particles / M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi. // *Carbon*. – 2004. – №42. – С. 2929–2937.
- 11) Chen. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide / Chen, Ji, Yao. // *Carbon*. – 2013. – №64. – С. 225–229.
- 12) Vitaly V. Chaban, Oleg V. Prezhdo. "Structure and Energetics of Graphene Oxide Isomers: Ab Initio Thermodynamic Analysis" (2015)

- 13) Hofmann U. Structure and synthesis of graphene oxide / U. Hofmann, R. Holst. // *Über die Säurenatur.* – 1939. – №72. – C. 771–754.
- 14) Ruess G. Graphite Intercalation Compounds / Ruess. // *Über das Graphitoxhydroxyd.* – 1946. – №76. – C. 417–381
- 15) Scholz W. Untersuchungen am Graphitoxid / W. Scholz, H. Boehm, Z. Anorg. // *Allg. Chem.*.. – 1969. – №369. – C. 340–327
- 16) Nakajima T. A new structure model of graphite oxide / T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara. // *Carbon.* – 1988. – №26. – C. 361–357.]
- 17) He H., Klinowski J., Forsterb M., Lerf A. A new structural model for graphite oxide // *Chemical Physics Letters.* — 1988. — Vol. 287, no. 1— 2. — P. 53—56
- 17) Hummers W. S. Preparation of graphitic oxide / W.S. Hummers, R.E. Offeman. // *Journal of the American Chemical Society.* – 1958. – №80. – C. 13-39.
- 18) Hirata M. Thin- film particles of graphite oxide 1: high-yield synthesis and flexibility of the particles / M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi. // *Carbon.* – 2004. – №42. – C. 2929–2937.]
- 19) Chen. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide / Chen, Ji, Yao. // *Carbon.* – 2013. – №64. – C. 225–229.]
- 20) Zhao J. Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films / J. Zhao, S. Pei, W. Ren. // *ACS Nano.* – 2010. – №4. – C. 5245–5252.]
- 21) Chemical vapor deposition repair of graphene oxide: a route to highly-conductive graphene monolayers / [V. Lopez, R. Sundaram, C. Gomez-Navarro та ін.]. // *Advanced Materials.* – 2009. – №21. – C. 4683–4686.
- 22) [Composites of graphene with large aromatic molecules / [Q. Su, S. Pang, V. Alijani та ін.]. // *Advanced Materials.* – 2009. – №21. – C. 3191–3195.]
- 23) Stankovich S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner. // *Carbon.* – 2007. – №45. – C. 1558–1565.
- 24). Stankovich S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium

4-styrenesulfonate) / S. Stankovich, R. Piner, X. Chen. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – №16. – С. 155–158.

25) Fernandez-Merino M. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. / M. Fernandez-Merino, L. Guardia, J. Paredes. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – №114. – С. 6426–6432.

26) Pei S. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids / S. Pei, J. Zhao, J. Du. // *Carbon*. – 2010. – №48. – С. 4466–4474

27) Reduced graphene oxide by chemical graphitization. / [K. Moon, J. Lee, R. Ruoff та ін.]. // *Nature Communications*. – 2010. – №1. – С. 73–78.

28) Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets / [G. Wang, J. Yang, J. Park та ін.]. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – №112. – С. 8192–8195.

29) Sengupta I. et al. "Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity" (*Journal of Materials Research*, 2018).

30) Karačić D. et al. "Electrochemical reduction of thin graphene-oxide films in aqueous solutions: restoration of conductivity" (*Electrochimica Acta*, 2021).

31) Go S.-H. et al. "Synergistic effect of UV and L-ascorbic acid on the reduction of graphene oxide: Reduction kinetics and quantum chemical simulations" (*Solid State Sciences*, 2018).

32) Zhu Y. et al. "Microwave-assisted reduction of graphene oxide" (*ACS Nano*, 2010)

33) Конорев С.І. // Структурно-фазові перетворення на межах розподілу в нанорозмірних функціональних композиціях „Графен-метал„ та „метал-кремній„. 2021