

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

НОСАЧ ВІКТОРІЯ ВІКТОРІВНА

УДК 544.47:546.26-162-31:547.21:547.31:547.261(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

**КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНЕСЕНОГО НА ОКСИДНІ НОСІЇ
ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ В
ГІДРУВАННІ/ДЕГІДРУВАННІ С₂ ВУГЛЕВОДНІВ ТА
ПЕРЕТВОРЕННІ МЕТАНОЛУ**

102 – Хімія

10 – Природничі науки

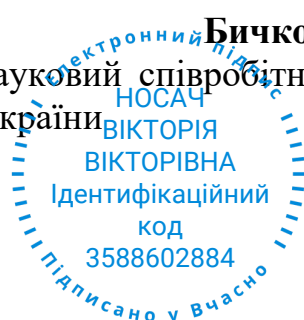
Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



В. В. Носач

Наукові керівники **Стрижак Петро Євгенович**, академік НАН України, доктор
хімічних наук, професор, академік-секретар Відділення хімії НАН України

Бичко Ігор Богданович, кандидат хімічних наук, старший
науковий співробітник інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН
України



Київ - 2026

АНОТАЦІЯ

Носач В. В. Каталітичні властивості нанесеного на оксидні носії відновленого оксиду графену в гідруванні/дегідруванні C_2 вуглеводнів та перетворенні метанолу. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія» (10 – Природничі науки). – Національний університет «Києво-Могилянська академія», Київ, 2026.

Роботу виконано у відділі гетерогенного каталізу та хімічної кінетики, Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України та на кафедрі хімії Національного університету «Києво-Могилянська академія».

Дисертаційну роботу присвячено встановленню каталітичних властивостей нанесеного на оксидні носії відновленого оксиду графену в реакціях гідрування та дегідрування C_2 -вуглеводнів, а також у процесах перетворення метанолу. Актуальність роботи зумовлена необхідністю пошуку альтернатив традиційним металовмісним каталізаторам, що пов'язано з високою вартістю дорогоцінних металів, обмеженістю їх запасів та проблемами дезактивації та регенерації каталітичних систем під час експлуатації. У зв'язку з цим важливим є розроблення нових каталізаторів, що не містять метал для селективного перетворення C_2 -вуглеводнів та метанолу на цінні продукти хімічної промисловості.

Реакції гідрування та дегідрування вуглеводнів є одними з ключових процесів у нафтопереробці та нафтохімічній промисловості, оскільки забезпечують одержання та перетворення широкого спектра вуглеводнів, що використовуються як сировина в інших хімічних виробництвах. Важливе місце серед продуктів нафтохімічної промисловості посідає етен — один із основних продуктів у нафтохімічній промисловості, який є мономером у великотонажному виробництві поліетилену та інших полімерних матеріалів. Традиційно для процесів гідрування та дегідрування широко використовують каталізатори на основі благородних металів родини платинових, насамперед паладію та платини, нанесених на оксидні носії. Водночас висока вартість дорогоцінних металів, обмеженість їх ресурсної

бази та необхідність підвищення економічної ефективності виробництва стимулюють пошук альтернативних каталітичних систем, що не містять ці метали.

Перспективним напрямом створення нових каталізаторів є використання графенових матеріалів, зокрема відновленого оксиду графену, який у своїй структурі поєднує розвинену поверхню, наявність структурних дефектів і кисневмісних функціональних груп. Такі особливості можуть сприяти формуванню різноманітних активних центрів, що беруть участь у кислотно-основних та окисно-відновних реакціях. Нанесення ВОГ на оксидні носії дозволяє не лише забезпечити високу дисперсність графенового матеріалу, а й створити нові активні центри, внаслідок чого можливий неадитивний вплив на перебіг каталітичних реакцій.

Важливим напрямом досліджень є перетворення метанолу, який розглядається як перспективний енергоносіє та сировина для одержання водню, диметилового етеру, формальдегіду та інших цінних речовин. Ефективність таких процесів значною мірою визначається природою активних центрів каталізатора, що робить графеновмісні матеріали перспективними об'єктами для дослідження.

У першому розділі дисертації проаналізовано сучасний стан досліджень графенових матеріалів, їхніх структурних особливостей, фізико-хімічних властивостей та каталітичної активності. Представлено аналіз сучасних уявлень щодо будови графену, оксиду графену та відновленого оксиду графену, ролі дефектів і поверхневих функціональних груп у формуванні активних центрів. Проаналізовано каталітичні властивості графенових матеріалів у реакціях гідрування, дегідрування та перетворення метанолу, а також особливості нанофазних каталітичних систем на оксидних носіях. Встановлено, що нанесення відновленого оксиду графену на оксидні носії дозволяє формувати нові типи каталітичних систем із власною каталітичною активністю.

У другому розділі наведено методики синтезу оксиду графену, відновленого оксиду графену та каталізаторів із нанесеними графеновмісними матеріалами на оксиди алюмінію, магнію, силіцію, титану, а також барій сульфат і дисперсний вуглець. Представлено комплекс фізико-хімічних методів дослідження,

використаних для встановлення морфологічних, структурних і текстурних характеристик синтезованих каталізаторів. Одержані каталізатори було досліджено методами СЕМ, ЕДС, АСМ, Раман- та ІЧ-спектроскопії, РФА, РФЛА, ТГА, ДРС і методами адсорбції-десорбції водяної пари та азоту. Каталітичні властивості визначали у реакціях гідрування етену й етину, дегідрування етану та перетворення метанолу у проточних реакторах із хроматографічним контролем складу продуктів реакції.

У третьому розділі наведено результати досліджень структурних характеристик каталізаторів із нанесеним на оксидні носії відновленим оксидом графену. Методами СЕМ встановлено формування на поверхні носіїв шаруватих графенових частинок із нерівномірною морфологією та різним ступенем агрегації залежно від природи носія. Використання Раман-спектроскопії дозволило підтвердити наявність характерних D- та G-смуг графенових матеріалів, а значення відношення інтенсивностей I_D/I_G засвідчили дефектний характер структури ВОГ. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено наявність кисневмісних функціональних груп після відновлення оксиду графену. Результатами адсорбції-десорбції азоту і водяної пари підтверджено, що нанесення ВОГ впливає на текстурні характеристики носіїв і змінює їхню гідрофільність. Методами АСМ, оптичної мікроскопії та динамічного розсіювання світла досліджено структуру та дисперсність суспензії оксиду графену. Встановлено, що відношення інтенсивностей D- та G-смуг перебуває переважно в межах 0,77–1,13, що підтверджує дефектний характер структури ВОГ у досліджених зразках. Виявлено, що нанесення ВОГ по-різному впливає на текстурні характеристики носіїв. Спостерігається збільшення питомої площі поверхні носіїв TiO_2 , MgO та BaSO_4 відповідно з 45 до 78 m^2/g , з 50 до 105 m^2/g та з 50 до 99 m^2/g . Нанесення ВОГ на SiO_2 супроводжується зменшенням питомої площі поверхні носія з 375 до 300–320 m^2/g та зменшенням об'єму мікропор. Рентгенофазовим аналізом доведено, що нанесення ВОГ на Al_2O_3 не приводить до утворення нових кристалічних фаз, тоді як у системі MgO –ВОГ виявлено утворення проміжної фази $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у разі нанесення оксиду графену з водної суспензії.

У четвертому розділі встановлено каталітичну активність синтезованих каталізаторів у реакціях гідрування етену, етину, п-нітротолуену та 2-фенілпроп-1-ену. Показано, що природа оксидного носія та вміст нанесеного ВОГ суттєво впливають на активність каталізаторів. Найвищу активність у реакції гідрування етену продемонстрували каталізatori на основі Al_2O_3 та MgO з низьким вмістом ВОГ, за їх участі реакція починалася за нижчих температур порівняно із системами іншого складу. Встановлено кількісний вміст ВОГ, з яким досягається найвища каталітична активність. Продemonстровано, що нанесений на оксидні носії відновлений оксид графену виявляє власну каталітичну активність у реакціях гідрування та може функціонувати як самостійний каталізатор, що не містить метал.

Найвищу каталітичну активність у реакції гідрування етену продемонстрували каталізatori $\text{VOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та VOG/MgO . Так, для каталізатора $\text{VOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ продуктивність за етаном досягала $54,6 \text{ г} \cdot \text{г}(\text{кат})^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ за 300°C . Встановлено кількісний вміст ВОГ, з яким ці каталізatori виявляють найвищу каталітичну активність. Отримані результати свідчать про можливість створення відносно активних каталізаторів, що не містять метал для реакцій гідрування. Проаналізовано можливі механізми гідрування етену на ВОГ-вмісних каталізаторах. На основі встановленої залежності каталітичної активності від природи носія запропоновано, що однією з причин підвищеної активності систем $\text{VOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та VOG/MgO може бути виражений спіловер водню, який передбачає активацію водню на дефектних центрах ВОГ з подальшою міграцією активованих форм водню до поверхневих центрів носія. Отримані результати узгоджуються з таким припущенням та пояснюють вищу активність цих систем порівняно з VOG/SiO_2 , VOG/TiO_2 та VOG/BaSO_4 .

У п'ятому розділі встановлено каталітичні властивості каталізаторів у процесі дегідрування етану. Встановлено, що каталізatori на основі $\text{VOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ виявляють активність у реакції дегідрування етану з утворенням етену. Показано вплив вмісту ВОГ на каталітичну активність і стабільність каталізаторів. Дослідження структурних характеристик каталізаторів після реакції

продемонстрували зміни структури поверхні, пов'язані з термічним впливом і частковим зауглецюванням поверхні. Отримані результати підтвердили перспективність використання графеновмісних систем у процесах дегідрування алканів.

Встановлено, що каталізатор $\text{BOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ сприяє зниженню температури початку реакції дегідрування етану з 600 до 500 °C порівняно з носієм без нанесеного BOG . А максимальну конверсію етану 28,9 % досягли за 675 °C. Показано, що в процесі реакції відбувається перебудова поверхні каталізатора та накопичення вуглецевих відкладень, які впливають на стабільність каталізатора і його каталітичні характеристики.

У шостому розділі наведено результати дослідження каталітичних властивостей каталізаторів у процесах перетворення метанолу. Встановлено вплив природи носія та ступеня відновлення графенової фази на каталітичну активність каталізаторів, а також на склад і розподіл продуктів реакції. Показано, що каталізатори на основі Al_2O_3 та SiO_2 виявляють різну селективність у процесах дегідратації та дегідрування метанолу. Для каталізаторів, нанесених на оксид алюмінію, основними продуктами перетворення метанолу були диметилловий етер і формальдегід, утворення яких пов'язане з наявністю на поверхні графеновмісних систем кисневмісних функціональних груп, що сприяють здійсненню кислотно-основних та окисно-відновних процесів. Продемонстровано, що тип носія та ступінь окиснення BOG визначають напрям перебігу реакцій перетворення метанолу та розподіл продуктів реакції. Встановлено, що каталізатори на основі Al_2O_3 забезпечують утворення переважно диметилового етеру, вміст якого серед продуктів реакції досягає 36–41 %, тоді як для систем на основі SiO_2 основним продуктом залишається непрореагований метанол. Показано, що ступінь відновлення графенового матеріалу та природа носія визначають співвідношення між реакціями дегідратації та дегідрування метанолу у процесі перетворення метанолу.

Наукова новизна роботи полягає у встановленні каталітичних властивостей нанофазних каталізаторів із нанесеним на оксидні носії відновленим оксидом

графену в реакціях гідрування, дегідрування та перетворення метанолу. Вперше показано принципову можливість створення нового класу каталітичних систем з нанесеним ВОГ на оксидні носії, для реакцій перетворення вуглеводнів і кисневмісних органічних сполук.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробленні методик синтезу нанофазних графеновмісних каталізаторів на оксидних носіях та встановленні закономірностей впливу їхніх структурних характеристик на каталітичні властивості. Отримані результати можуть бути використані для створення нових ефективних каталітичних матеріалів для процесів перетворення вуглеводнів і кисневмісних органічних сполук, а також для розроблення нового класу каталізаторів, що не містять благородних металів.

Ключові слова: відновлений оксид графену, оксид графену, оксидні носії, діоксид кремнію, гетерогенний каталіз, спіловер водню, гідрування, дегідрування, перетворення метанолу, Раман-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, рентгенофазовий аналіз, термогравіметричний аналіз, наночастинки, наноматеріали.

ABSTRACT

Nosach V.V. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Oxide Supports in the Hydrogenation/Dehydrogenation of C₂ Hydrocarbons and Methanol Conversion. – Qualification scientific work submitted as a manuscript.

PhD thesis to obtain the degree of Doctor of Philosophy in the Programme Subject Area 102 “Chemistry” (10 – Natural Sciences). – National University of “Kyiv-Mohyla Academy”, Kyiv, 2026.

The work was performed at the Department of Heterogeneous Catalysis and Chemical Kinetics of the L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine and at the Department of Chemistry of the National University of “Kyiv-Mohyla Academy”.

The thesis is devoted to the investigation of the catalytic properties of reduced graphene oxide deposited on oxide supports in the reactions of hydrogenation and dehydrogenation of C₂ hydrocarbons, as well as in methanol conversion processes. The relevance of the work is determined by the need to find alternatives to conventional metal-containing catalysts due to the high cost of precious metals, limited resource availability, and catalyst deactivation during operation. In this regard, the development of new catalytic systems without the use of precious metals for the selective conversion of C₂ hydrocarbons and methanol into valuable chemical products is of considerable interest.

The first section of the thesis analyzes the current state of research on graphene-based materials, their structural features, physicochemical properties, and catalytic activity. Information concerning the structure of graphene, graphene oxide, and reduced graphene oxide, as well as the role of defects and surface functional groups in determining the reactivity and catalytic behavior of graphene-based materials, has been systematized. The catalytic properties of graphene-based materials in hydrogenation, dehydrogenation, and methanol conversion reactions, together with the features of nanophase catalytic systems on oxide supports, have been analyzed. It has been established that deposition of reduced graphene oxide on oxide supports enables the development of catalytic systems exhibiting intrinsic catalytic activity.

The second section presents the procedures for the synthesis of graphene oxide, reduced graphene oxide, and catalysts containing graphene-based materials deposited on aluminum oxide, magnesium oxide, silicon dioxide, titanium dioxide, barium sulfate, and carbon powder supports. A set of physicochemical methods used to determine the morphological, structural, and textural characteristics of the synthesized catalysts is described. SEM, EDS, AFM, Raman and FTIR spectroscopy, XRD, XRF, TGA, DLS, and water vapor and nitrogen adsorption–desorption methods were employed for sample characterization. The catalytic properties were investigated in ethene and ethyne hydrogenation, ethane dehydrogenation, and methanol conversion reactions using flow reactors with chromatographic analysis of the reaction products.

The third section is devoted to the investigation of the structural characteristics of catalysts containing reduced graphene oxide deposited on oxide supports. SEM studies revealed the formation of folded graphene-like structures on the support surface with different degrees of aggregation depending on the support type. Raman spectroscopy confirmed the presence of characteristic D and G bands of graphene materials, while the I_D/I_G intensity ratio in the range of 0.77–1.13 indicated the defective structure of reduced graphene oxide. FTIR spectroscopy demonstrated the presence of residual oxygen-containing functional groups after graphene oxide reduction. Nitrogen and water vapor adsorption–desorption studies showed that deposition of reduced graphene oxide affects the textural characteristics and hydrophilicity of the supports. X-ray diffraction analysis demonstrated that deposition of graphene oxide and its subsequent reduction do not lead to the formation of new crystalline phases in Al_2O_3 -based systems, whereas the formation of an intermediate $Mg(OH)_2$ phase was observed in MgO-containing systems during catalyst preparation. AFM, optical microscopy, and dynamic light scattering were used to investigate the structure and dispersity of graphene oxide suspensions.

The fourth section presents the catalytic activity of the synthesized catalysts in the hydrogenation of ethene, ethyne, p-nitrotoluene, and 2-phenylprop-1-ene. It was shown that both the oxide support type and the content of deposited reduced graphene oxide significantly influence catalytic activity. The highest activity in ethene hydrogenation was observed for Al_2O_3 - and MgO-based catalysts containing low amounts of reduced

graphene oxide. An optimal reduced graphene oxide content corresponding to the maximum catalytic activity was determined. The catalyst rGO(0.0025)/Al₂O₃ exhibited the highest productivity, reaching 54.6 g_p·g(cat)⁻¹h⁻¹ at 300 °C. It was demonstrated that reduced graphene oxide deposited on oxide supports can act as an active component in hydrogenation reactions without the use of metals. Analysis of the catalytic activity of rGO/Al₂O₃ and rGO/MgO systems allowed proposing a mechanism involving hydrogen activation on defect sites of reduced graphene oxide followed by migration of activated hydrogen species to the oxide support surface through hydrogen spillover.

The fifth section investigates the catalytic properties of catalysts in ethane dehydrogenation. Catalysts based on reduced graphene oxide deposited on Al₂O₃ exhibited activity in ethane dehydrogenation with ethene formation. It was established that deposition of reduced graphene oxide decreases the onset temperature of ethane dehydrogenation from 600 to 500 °C compared to the unmodified Al₂O₃ support. The maximum ethane conversion reached 28.9 % at 675 °C. The influence of reduced graphene oxide content on catalytic activity and stability under reaction conditions was demonstrated. Investigation of the structural characteristics of the catalysts after the reaction revealed surface changes associated with thermal treatment and partial carbon deposition. The obtained results confirmed the prospects of graphene-based systems for the dehydrogenation of light alkanes.

The sixth section presents the results of catalytic studies in methanol conversion processes. The influence of the support type and the reduction degree of the graphene phase on catalytic activity, product composition, and product distribution was established. Catalysts based on Al₂O₃ and SiO₂ exhibited different selectivities in methanol dehydration and dehydrogenation reactions. For Al₂O₃-based catalysts, dimethyl ether, formaldehyde, and gaseous products were formed in significant amounts, whereas methanol remained the predominant component over SiO₂-based systems. It was demonstrated that both the support type and the oxidation state of the graphene phase determine the direction of methanol conversion and the distribution of reaction products. The scientific novelty of the work lies in establishing the catalytic properties of graphene-containing nanophase systems based on reduced graphene oxide deposited on oxide

supports in hydrogenation, dehydrogenation, and methanol conversion reactions. For the first time, the feasibility of creating a new class of catalytic systems based on reduced graphene oxide deposited on oxide supports for the conversion of hydrocarbons and oxygen-containing organic compounds has been demonstrated.

The practical significance of the obtained results consists in the development of a synthesis method for graphene-containing nanophase catalysts on oxide supports and in establishing relationships between their structural characteristics and catalytic properties. The obtained results may be used for the development of new catalytic materials for hydrocarbon and oxygen-containing organic compound conversion processes, as well as for the design of a new class of catalysts that do not contain precious metals.

Keywords: reduced graphene oxide, graphene oxide, oxide supports, silica, heterogeneous catalysis, hydrogen spillover, hydrogenation, dehydrogenation, methanol conversion, Raman spectroscopy, IR spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry, nanoparticles, nanomaterials.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.E. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminium Oxide in the Process of Ethane Dehydrogenation. *Theoretical and Experimental Chemistry*. **2025**, (61), 141–147. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09860-w>

2. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Y. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminum and Magnesium Oxides in Acetylene Hydrogenation. *Catalysis and petrochemistry* **2025**, (36), 57–66. <https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.057>

3. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye. Catalytic Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Supported on Alumina and Silica in Methanol Conversion. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* **2026**, (1), 157–168. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2026-164-1-157-168>

4. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye.: Catalytic properties of carbon powder with deposited reduced graphene oxide in the ethylene hydrogenation. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2026, 92(4), 17-28. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.92.4.2026.17-28>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Носач В. В. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Supported on Al₂O₃ in Ethane Dehydrogenation / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXVII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 13-14 травня 2026 р. = XXVII International Conference for Students, PhD Students and Young Scientists "Modern Chemistry Problems" : тези доповідей / [орг. ком.: Воловенко Ю. М. (голова) та ін.] ; Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ : Київський національний

університет імені Тараса Шевченка, 2026. - С. 126-127.
<https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/39818>

2. Nosach V. V. Catalytic Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Supported on Al₂O₃ and SiO₂ in Methanol Conversion / Nosach V. V., Bychko I. B., Strizhak P. Ye. // XXIII Наукова молодіжна конференція "Проблеми та досягнення сучасної хімії", присвячена 165-річчю з дня народження М. Д. Зелінського (Одеса, 11-13 травня 2026 р.) : збірник тез доповідей / [ред. Галущенко В. С.] ; Національна академія наук України, Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Південний науковий центр НАН та МОН України [та ін.]. - Одеса : [Бондаренко М. О.], 2026. - С. 18-19.
<https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/39829>

3. Носач В. В. Вплив різного розміру фракцій оксиду алюмінію на каталітичну активність наноккомпозитів ВОГ/АЛ у реакції гідрування етилену / Носач В. В., Бичко І. Б. // XXVI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 14-16 травня 2025 р. : тези доповідей / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ, 2025. - С. 135. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37238>

4. Nosach V. V. Dependence of the catalytic properties of rGO-Al₂O₃ nanocomposites on the fraction size of aluminum oxide carrier / Nosach V. V., Bychko I. B. // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2025) : збірник тез доповідей VIII Міжнародної (XVIII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 25–27 березня 2025 року, м. Вінниця / редкол.: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.] ; Донецький національний університет імені Василя Стуса. - Вінниця, 2025. - С. 82. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/36729>

5. Nosach V. V. Catalytic activity of nanocomposites with reduced graphene oxide and different size fractions of aluminum oxide in the hydrogenation reaction of ethane / Nosach V. V., Maksyuk A. V. // XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine (XXI ICICU) (Uzhhorod 2024, June 3-6). - Uzhhorod, 2024. - [2] p.
<https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37251>

6. Nosach V. V. Catalytic properties of deposited graphene oxide on aluminum oxide in the ethene hydrogenation reaction / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 15-17 травня 2024 р. : тези доповідей / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ, 2024. - С. 175. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37225>

7. Nosach V. V. Determination of catalytic properties of deposited graphene oxide on magnesium oxide in ethylene hydrogenation reaction / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р. / Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара. - Дніпро, 2024. - С. 85-87. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37222>

8. Носач В. В. Встановлення каталітичних властивостей нанесеного відновленого оксиду графену на оксид магнію в реакції гідрогенізації етену / Носач В. В., Бичко І. Б. // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2024) : VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених (Вінниця, 19–21 березня 2024 року) : збірник тез доповідей / редкол.: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.] ; Донецький національний університет імені Василя Стуса. - Вінниця, 2024. - С. 112. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37244>

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ	18
ВСТУП	19
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	27
1.1 Структурні та функціональні характеристики вуглецевих наноматеріалів	27
1.1.1 Класифікація графенових матеріалів.....	27
1.1.2 Типи дефектів у графенових матеріалах.....	31
1.1.3 Функціональні групи у складі графенових матеріалів.....	34
1.2 Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів.....	39
1.2.1 Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів в кислотно-основних процесах.....	40
1.2.2 Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів в окисно-відновних процесах.....	43
1.3. Нанофазні каталітичні системи на основі відновленого оксиду графену та оксидних носіїв.....	47
1.3.1. Методи синтезу нанофазних каталізаторів.....	49
1.3.2. Будова та структурні властивості нанофазних каталізаторів.....	51
Висновки до розділу 1.....	53
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.	56
2.1. Матеріали та реактиви.....	56
2.2. Методика синтезу суспензії оксиду графену.....	57
2.3. Методика одержання каталізаторів з оксидом графену, нанесеним на оксидні носії.....	57
2.4 Методика одержання каталізаторів з відновленим оксидом графену, нанесеним на оксидні носії.....	58
2.5 Методики дослідження властивостей синтезованих каталізаторів.....	60

2.6	Методики встановлення каталітичної активності каталізаторів з нанесеним на оксидні носії відновленим оксидом графену.....	62
	Висновки до розділу 2.....	65
РОЗДІЛ 3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТКИ КАТАЛІЗАТОРІВ З НАНЕСЕНИМ НА ОКСИДНІ НОСІЇ ВІДНОВЛЕНИМ ОКСИДОМ ГРАФЕНУ		68
3.1	Дослідження синтезованих каталізаторів за допомогою сканувальної електронної мікроскопії	68
3.2	Характеризація одержаних каталізаторів за допомогою методів Інфрачервоної- та Раман-спектроскопії.....	76
3.3.	Дослідження одержаних каталізаторів за допомогою методів рентгенофазового та рентгенофлуоресцентного аналізів.....	85
3.4	Встановлення текстурних характеристик одержаних каталізаторів.....	88
3.5	Визначення термо-хімічних властивостей синтезованих каталізаторів.....	92
3.6.	Визначення характеристик одержаної суспензії ОГ.....	97
3.6.1	Дослідження суспензії ОГ за допомогою атомно-силової мікроскопії.....	97
3.6.2	Характеризація суспензії ОГ за допомогою оптичної мікроскопії.....	100
3.6.3	Дослідження суспензії ОГ за допомогою методу динамічного розсіювання світла.....	102
	Висновки до розділу 3.....	104
РОЗДІЛ 4 КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КАТАЛІЗАТОРІВ З НАНЕСЕНИМ ВОГ У ПРОЦЕСАХ ГІДРУВАННЯ ЕТЕНУ, ЕТИНУ, НІТРОТОЛУЕНУ ТА 2-ФЕНІЛПРОП-1-ЕНУ		106

4.1	Встановлення активності одержаних каталізаторів з нанесеним ВОГ у реакції гідрування етену.....	106
4.1.1.	Порівняння каталітичної активності зразків за швидкістю реакції та продуктивністю каталізатора.....	113
4.1.2.	Порівняння каталітичних характеристик ВОГ-металовмісних систем.....	123
4.2	Каталітична активність каталізаторів ВОГ/ Al_2O_3 та ВОГ/ MgO у реакції гідрування етину.....	130
4.3	Каталітична активність ВОГ-вмісних каталізаторів у реакції гідрування нітротолуену та 2-фенілпроп-1-ену.....	137
	Висновки до розділу 4.....	140
РОЗДІЛ 5 КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОГ/ Al_2O_3 В ПРОЦЕСІ ДЕГІДРУВАННЯ		144
5.1.	Фізико-хімічні властивості ВОГ/ Al_2O_3 після реакції дегідрування етану.....	144
5.2.	Каталітичні властивості ВОГ/ Al_2O_3 в реакції дегідрування етану.....	149
	Висновки до розділу 5.....	156
РОЗДІЛ 6 КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ З НАНЕСЕНИМ ОГ ТА ВОГ У ПЕРЕТВОРЕННІ МЕТАНОЛУ		158
6.1	Фізико-хімічні властивості каталізаторів з нанесеними ОГ та ВОГ.....	160
6.2	Каталітична активність каталізаторів з нанесеними ОГ та ВОГ у реакціях перетворення метанолу.....	170
	Висновки до розділу 6.....	183
ВИСНОВКИ		185
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ		187
ДОДАТКИ		207

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ

ОГр – оксид графіту;
ОГ – оксид графену;
ВОГ – відновлений оксид графену;
ТВОГ – термічно відновлений оксид графену;
СР – carbon powder, дисперсний вуглець
ВНТ – вуглецеві нанотрубки;
СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія;
ЕДС – енерго-дисперсійна спектроскопія;
АСМ – атомно-силова мікроскопія;
РС – Раманівська спектроскопія;
РФА – рентгенофазовий аналіз;
РФЛА – рентгенофлуоросцентний аналіз
ДРС – динамічне розсіювання світла;
ІЧ – інфрачервона спектроскопія;
ТГА – термогравіметричний аналіз;
ТОF – turnover frequency

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Каталітичні процеси відіграють ключову роль у виробництвах сучасних хімічної та нафтохімічної галузей промисловості, оскільки забезпечують ефективне перетворення вуглеводневої сировини в хімічні реагенти та проміжні продукти для подальшого використання у технологічних процесах [1,2]. Одним із важливих напрямів застосування каталізаторів є процеси гідрування та дегідрування вуглеводнів, які широко використовують у технологіях переробки газу і нафтової сировини [3,4]. Одержані продукти є важливими компонентами для виробництва моторних палив, мономерів для полімерної промисловості та різноманітних органічних речовин [5]. Є різниця між сполуками та речовинами у розумінні їх матеріального стану.

Каталітичне гідрування ненасичених вуглеводнів широко застосовують у процесах переробки нафтової та газової сировини. Для проведення таких реакцій у технологічних процесах широко застосовують каталізatori на основі благородних металів, зокрема паладію, нанесеного на оксидні носії, найчастіше на оксид алюмінію [6,7]. Водночас висока вартість благородних металів, а також зосередження значної частини природних ресурсів на території країни-агресора створюють додаткові економічні й технологічні ризики для промислових підприємств [8]. У зв'язку з цим актуальним науковим і прикладним завданням є розробка нових каталітичних матеріалів, що не містять дорогоцінних металів й здатних забезпечувати високу активність і стабільність у каталітичних реакціях [9].

Іншим важливим технологічним процесом у виробництвах нафтохімічної промисловості є дегідрування етану з утворенням етену — одного з основних мономерів для виробництва поліетилену та багатьох інших органічних продуктів [10-11]. На сьогодні значну частину етену одержують некаталітичними методами парового крекінгу етану або нафти, що відбуваються за високих температур (800–

900 °C) і супроводжуються значними енергетичними витратами та викидами CO₂ [12]. Пряме каталітичне дегідрування етану розглядається як перспективна альтернатива таким технологіям, однак його практична реалізація ускладнюється термодинамічними обмеженнями та швидкою дезактивацією чи навіть руйнуванням каталізаторів внаслідок відкладення вуглецю на поверхні каталізатора [13-14]. Одним із перспективних підходів до вирішення цієї проблеми є використання каталітичних систем на основі вуглецевих наноматеріалів, які характеризуються підвищеною термічною стабільністю і стійкістю до зауглецювання [15-16].

Іншим важливим напрямом сучасної хімічної технології є каталітичні перетворення метанолу, який розглядається як доступний перспективний енергоносіє та сировина для синтезу хімічних речовин [17–18]. Серед найбільш важливих процесів перетворення метанолу є дегідратація метанолу з утворенням диметилового етеру, а також високотемпературні реакції з утворенням формальдегіду, водню та інших газоподібних продуктів [19-20]. Напрямок перебігу реакцій перетворення метанолу та розподіл продуктів значною мірою залежать від типу та кількості активних центрів поверхні каталізатора [21].

Серед сучасних наноматеріалів перспективними для створення нових каталітичних систем є графенімісні системи, зокрема відновлений оксид графену, що характеризуються великою питомою площею поверхні, структурними дефектами різних типів і наявністю поверхневих функціональних груп [22]. Нанесення відновленого оксиду графену на різні носії. дозволяє одержувати нові типи нанофазних каталітичних систем, здатних виявляти високу каталітичну активність і стабільність у реакціях перетворення вуглеводнів і кисневмісних органічних речовин [23].

Саме тому актуальним є дослідження каталітичних властивостей систем з відновленим оксидом графену, нанесеним на різні оксидні носії, у реакціях гідратування та дегідрування C₂-вуглеводнів, а також у процесах перетворення

метанолу. Отримані результати можуть бути використані для розробки нових ефективних каталітичних матеріалів, здатних замінити традиційні каталізатори які містять дорогоцінні метали та сприяти підвищенню ефективності промислових технологій переробки вуглеводневої сировини.

Мета і завдання дослідження

Метою роботи було встановлення каталітичних властивостей оксиду графену та відновленого оксиду графену, нанесених на оксидні носії, у реакціях гідрування та дегідрування C_2 -вуглеводнів, а також перетворення метанолу.

Для досягнення мети було виконано такі **завдання**:

- проаналізовано наукові літературні джерела про методи синтезу графеновмісних нанофазних каталізаторів з відновленим оксидом графену, а також методи дослідження їхніх структурних і каталітичних властивостей;
- синтезовано суспензію оксиду графену, а також нанофазних каталізаторів з нанесеними ОГ та ВОГ на такі носії, як оксиди алюмінію, магнію, силіцію, титану, дисперсний вуглець та барій сульфат;
- визначено структурні та текстурні характеристики одержаних каталізаторів;
- встановлено каталітичну активність, продуктивність, селективність, стабільність каталізаторів з нанесеним оксидом та відновленим оксидом графену в процесах гідрування етену й етину, дегідрування етану та перетворенні метанолу.

Методи дослідження

У процесі виконання досліджень були використані фізико-хімічні методи для встановлення структурних характеристик відновленого оксиду графену, оксидних носіїв і створених каталізаторів. Зокрема, були застосовані сканувальна електронна мікроскопія з елементним аналізом (SEM+EDS), атомно-силова мікроскопія (АСМ), Раманівська спектроскопія (РС), рентгенофазовий аналіз (РФА), рентгенофлуоресцентний аналіз (РФЛА) термогравіметричний аналіз (ТГА), інфрачервона Фур'є спектроскопія (ІЧ), динамічне розсіювання світла (ДРС), а також адсорбція-десорбція азоту (ВЕТ).

Каталітичну активність каталізаторів було досліджено у реакціях гідрування етену й етину, дегідрування етану та перетворення метанолу. Процеси гідрування та дегідрування вуглеводнів здійснювали на каталітичній установці проточного типу, що дозволяє досліджувати гетерогенно-каталітичні реакції з використанням хроматографічного методу для контролю компонентів реакційної суміші та продуктів реакцій. Каталітичну активність визначали у проточних трубчастих реакторах об'ємом 2-6 мл. Склад продуктів реакцій контролювали з використанням газового хроматографа, з детектором за теплопровідністю і хроматографічними колонками Porapak S та Porapak Q. Склад продуктів реакції перетворення метанолу контролювали за допомогою двох газових хроматографів: Chrom-5, оснащеного полум'яно-іонізаційним детектором і капілярною колонкою Hewlett Packard DB-2, та ЛХМ-80, оснащеного детектором теплопровідності і колонкою Porapak Q.

Наукова новизна отриманих результатів

Наукова новизна одержаних результатів полягає у встановленні впливу вмісту відновленого оксиду графену та типу оксидного носія на каталітичні властивості композиційних систем у реакціях гідрування та дегідрування C_2 -вуглеводнів, а також перетворення метанолу.

- Синтезовано нанофазні каталізатори з нанесеним на оксидні носії відновленим оксидом графену та досліджено каталітичну активність одержаних каталізаторів у процесах гідрування етену й етину, дегідрування етану та перетворення метанолу.
- Вперше показано, що каталітична активність систем ВОГ/оксид у реакціях перетворення C_2 -вуглеводнів визначається природою носія та непрямым чином корелює з вмістом нанесеного ВОГ.
- Встановлено залежність каталітичної активності та складу продуктів реакції від типу носія та ступеня окиснення графенової фази у процесі перетворення метанолу.

- Вперше продемонстровано принципову можливість створення каталізаторів нового класу з нанесеним відновленого оксиду графену, нанесеного на оксидні носії, для реакцій гідрування ненасичених вуглеводнів та перетворення метанолу;
- Показано перспективність запропонованого підходу для розробки нового класу каталізаторів.

Особистий внесок здобувача

- Безпосередньо автором здійснено: 1) пошук і аналіз наукової літератури за темою дисертаційного дослідження; 2) розроблено та відпрацьовано методику синтезу нанесених графеновмісних нанофазних каталізаторів. 3) охарактеризовано морфологічні та текстурні характеристики одержаних каталізаторів за допомогою комплексу фізико-хімічних методів. 4) встановлено каталітичні властивості одержаних зразків каталізаторів у процесах перетворення метанолу, гідрування та дегідрування вуглеводнів.
- Наукові праці опубліковано у співавторстві зі Стрижаком П.Є, Бичком І.Б. Співавторами наукових праць є наукові керівники, спільно з якими виконано відповідні етапи наукового дослідження. У колективних наукових статтях дисертанту належать вагомий творчий внесок і частка фактичного матеріалу. Постановка мети і завдань дослідження, а також обговорення результатів проводили у співпраці з науковими керівниками та колегами. Результати досліджень у процесах перетворення метанолу та водяного зсуву отримано у співпраці з Гриценко В.І. Дослідження зразків методом атомно-силової мікроскопії виконано у співпраці з Базилевською А.Б. Автор висловлює вдячність. Абакумову О.О. за надані рекомендації під час розроблення та відпрацювання методики синтезу графеновмісних матеріалів та участь в обговоренні результатів досліджень.
- Під час підготовки дисертації окремі ілюстративні матеріали були створені з використанням інструментів генеративного штучного інтелекту

(ChatGPT/OpenAI) та надалі доопрацьовані автором відповідно до наукового змісту роботи. Також окремі інструменти штучного інтелекту використовували для перевірки правопису та перекладу окремих фрагментів тексту. Використання зазначених інструментів здійснювалося відповідно до принципів академічної доброчесності та вимог Політики відповідального використання застосунків генеративного штучного інтелекту в НаУКМА. Усі результати досліджень, їх аналіз, інтерпретація та сформульовані висновки виконані автором самостійно.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

- Дисертаційна робота виконувалась була виконана в рамках тем відомчого замовлення НАН України: «Фізико-хімічні засади створення нанокомпозитних каталізаторів на основі вуглецевих нанотрубок та графенів для гетерогенно-каталітичних процесів гідрування та кислотно-основних перетворень» (№ держреєстрації 0120U101549); в рамках тем відомчого замовлення НАН України: «Розвиток наукових засад створення каталізаторів на основі вуглецевих та металоксидних наноматеріалів для гетерогенно-каталітичних процесів отримання важливих органічних сполук» (№ держ. реєстрації 0124U000959)
- Робота була підтримана грантом Simons Foundation SFI-PD-Ukraine-00014577(2025)).
- Частину експериментальних досліджень, зокрема вивчення морфології та елементного складу зразків каталізаторів методами СЕМ, ЕДС, РС, ТГА та сорбції–десорбції водяної пари, виконано під час наукового стажування та за фінансової підтримки міжнародної програми ERASMUS+ KA131:
- квітень – липень 2024 р. – наукове стажування для виконання досліджень на тему «Investigation of the physicochemical properties of nanocomposites based on reduced graphene oxide and oxide carriers» в Університеті Миколая

Коперника (м. Торунь, Польща) під керівництвом професора W. Kujański та професорки J. Kujańska (4 місяці).

Практичне значення отриманих результатів

У результаті виконання дисертаційного дослідження розроблено методику одержання нанофазних каталізаторів з нанесеними ОГ та ВОГ методом просочення на оксидні носії (MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2), а також на сульфат барію (BaSO_4) і дисперсний вуглець (Carbon Powder). Одержані каталітичні системи охарактеризовано із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів аналізу, що дозволило встановити особливості їх структури, морфологічні та текстурні властивості.

Досліджено каталітичні властивості одержаних каталізаторів у реакціях гідрування етену та етину, дегідрування етану, а також у процесах каталітичного перетворення метанолу. Встановлено вплив природи носія, типу графенового матеріалу та вмісту відновленого оксиду графену на каталітичну активність, селективність і стабільність каталізаторів. Показано, що зміна складу та будови графенвмісної фази дозволяє регулювати каталітичні властивості систем у реакціях перетворення вуглеводнів і кисневмісних органічних речовин.

Отримані результати будуть використані для розробки нових каталізаторів, що не містять метал, наноструктурованих каталітичних систем на основі графенових матеріалів для процесів гідрування, дегідрування та перетворення метанолу. Встановлені закономірності впливу типу носія та вмісту відновленого оксиду графену на перебіг каталітичних реакцій чи будуть застосовані для цілеспрямованого підбору складу каталізаторів із заданими функціональними властивостями. Запропоновані каталізатори можуть розглядатися як перспективна альтернатива традиційним металовмісним каталітичним системам, що створює передумови для зниження вартості каталізаторів і підвищення економічної ефективності їх використання у відповідних технологічних процесах.

Апробація результатів досліджень

Апробацію результатів дисертаційної роботи здійснено на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, зокрема: VII Міжнародній (XVII Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, Україна, 19–21 березня 2024 р.); XXI International Conference on Inorganic Chemistry of Ukraine (Ужгород, Україна, 3–6 червня 2024 р.); XXI Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії (Дніпро, Україна, 20–23 травня 2024 р.); XXV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 15–17 травня 2024 р.); VIII Міжнародній (XVIII Українській) науковій конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (Вінниця, Україна, 25–27 березня 2025 р.); XXVI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 14–16 травня 2025 р.); XXIII Науковій молодіжній конференції «Проблеми та досягнення сучасної хімії», присвяченій 165-річчю з дня народження М. Д. Зелінського (Одеса, Україна, 11–13 травня 2026 р.); XXVII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 13–14 травня 2026 р.).

Публікації

Результати, одержані під час виконання дисертаційного дослідження, опубліковано у 12-и наукових працях, з яких 4 статті — у фахових наукових виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних Google Scholar, зокрема 2 статті також індексуються базою Scopus та 1 — Web of Science, а також 8 тез доповідей на міжнародних і всеукраїнських конференціях.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота викладена на 207-и сторінках друкованого тексту, складається з вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та одного додатку. Обсяг основного тексту дисертації становить 168 сторінок машинописного тексту. Робота ілюстрована 40-а рисунками та 11-а таблицями. Список використаних джерел містить 162 посилання.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Структурні та функціональні характеристики вуглецевих наноматеріалів

Інтенсивний розвиток нанохімії сприяв значному зростанню зацікавлення до вуглецевих наноматеріалів і функціональних властивостей таких матеріалів, а також попиту на застосування їх у різних галузях техніки та промисловості. Їхні фізико-хімічні властивості, зумовлені особливостями електронної структури та морфології, визначають широкі перспективи застосування їх у каталізі, електроніці, енергетиці та сенсорних системах [22,23]. Значна питома площа поверхні, наявність делокалізованої π -електронної системи та можливість контрольованої функціоналізації поверхні зумовлюють перспективність цих матеріалів у створенні нового типу каталізаторів [24].

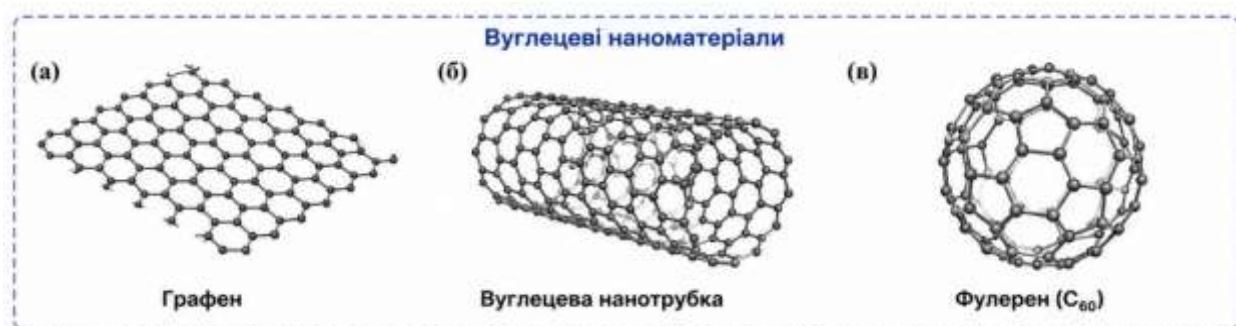


Рис. 1.1 Схематичне зображення структури вуглецевих наноматеріалів та графенових похідних: (а) графен; (б) вуглецева нанотрубка; (в) фулерен C_{60} .

Основними представниками вуглецевих наноматеріалів є графен, фулерени та вуглецеві нанотрубки (рис. 1.1). Їхньою спільною особливістю є наявність sp^2 -гібридизованих атомів карбону, які формують протяжні π -кон'юговані електронні системи [25-28]

1.1.1. Класифікація графенових матеріалів

Графенові матеріали становлять окремий клас вуглецевих наноматеріалів, структура яких ґрунтується на двовимірному гексагональному розташуванні атомів карбону. До цієї групи належать графен, оксид графену (ОГ) та відновлений оксид графену (ВОГ), що відрізняються ступенем окиснення, кількістю функціональних груп і рівнем дефектності структури [29-30].

Графен являє собою одноатомний шар карбону з гексагональною кристалічною ґраткою та протяжною π -кон'югованою електронною системою. Теоретична питома площа поверхні графену перевищує $2600 \text{ м}^2/\text{г}$, що зумовлює високу концентрацію потенційних активних центрів і сприяє ефективній адсорбції реагентів [31]. Висока електропровідність, хімічна стабільність і механічна міцність забезпечують перспективність графену як носія каталізаторів та безметалевого каталізатора [32]. Хімічна активність графенових матеріалів переважно пов'язана з дефектними ділянками та кисневмісними функціональними групами, локалізованими на поверхні й краях графенових листів. Ці центри забезпечують адсорбцію молекул реагентів та можуть брати участь у їх активації під час перебігу каталітичних процесів [15,33].

Оксид графену є одним із похідних графену, який одержують окисненням графіту за методами Броді, Штауденмайєра, Хофмана та Хаммерса, а також їх модифікованими варіантами, що відрізняються за складом окиснювальних систем, умовами процесу окиснення та ступенем окиснення графітової структури [34-36]. Окрім хімічного окиснення, графеноподібні матеріали можуть бути одержані фізичними та фізико-хімічними методами, зокрема термічною ексfolіацією графіту, електрохімічним окисненням, ультразвуковою обробкою, плазмовими методами та осадженням із газової фази (CVD) [29,34,37].

Структура ОГ суттєво відрізняється від графену та характеризується наявністю значної кількості кисневмісних функціональних груп. Згідно з моделлю

Лерфа–Кліновського, епоксидні та гідроксильні групи локалізуються переважно на базальній площині, тоді як карбонільні та карбоксильні — на краях графенових фрагментів (рис. 1.2) [38].

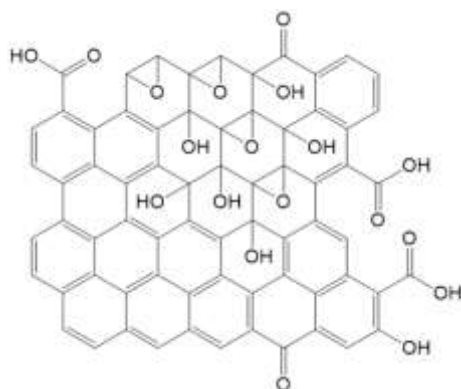


Рис. 1.2 Модель оксиду графену Лерфа-Кліновського [39] (підпис по центру)

Введення функціональних груп супроводжується частковим порушенням sp^2 -кон'югованої електронної системи та формуванням змішаної sp^2/sp^3 -структури, що суттєво змінює фізико-хімічні властивості матеріалу [38,40]. Наявність дефектних ділянок і функціональних груп зумовлює підвищену реакційну здатність оксиду графену та його здатність до подальшої хімічної модифікації [23,40]. Це зумовлює використання ОГ як прекурсора для синтезу композитних матеріалів і каталітичних систем [29,41].

Відновлений оксид графену отримують методом часткового видалення кисневмісних функціональних груп з оксиду графену внаслідок хімічного або термічного відновлення [40]. Під час цього процесу відбувається відновлення sp^2 -гібридизованих доменів, однак повна реконструкція графенової структури зазвичай не досягається [42]. Для відновлення ОГ і одержання ВОГ використовують різні реагенти, зокрема водень, гідразин, аскорбінову кислоту, а також термічну обробку, що дозволяє регулювати ступінь відновлення та структурні характеристики матеріалу [40]. Тип відновника й умови процесу відновлення визначають концентрацію дефектів і залишкових функціональних груп, а отже, фізико-хімічні та каталітичні властивості ВОГ [42]. Поєднання відновлених sp^2 -доменів із дефектними та функціоналізованими ділянками сприяє

формуванню активних центрів, здатних до адсорбції та активації молекул реагентів, зокрема водню та вуглеводнів [32,41].

У науковій літературі описано різні механізми відновлення оксиду графену органічними сполуками та біомолекулами залежно від їхньої хімічної природи [43]. Для поліфенольних сполук та аскорбінової кислоти запропоновано механізм нуклеофільної атаки, згідно з яким депротоновані гідроксильні групи взаємодіють з епоксидними групами на поверхні ОГ, що супроводжується розкриттям епоксидного циклу, дегідратацією та відновленням sp^2 -вуглецевої структури графену [44-45]. А поліфенольні сполуки окиснюються до хінонних структур [44].

Під час відновлення оксиду графену β -каротином процес може відбуватися через утворення епоксидних і діольних проміжних структур, кисневі аніони яких беруть участь у видаленні кисневмісних груп з поверхні ОГ [43]. Радикальний механізм відновлення артемізиніну пов'язують з утворенням активних кисневих радикалів, здатних ефективно видаляти кисневмісні функціональні групи з поверхні ОГ [46]. Також показано, що аміновмісні сполуки, зокрема гістамін, серотонін та L-цистеїн, можуть відновлювати ОГ за механізмом, подібним до дії гідразину, через нуклеофільну атаку на епоксидні групи з подальшим елімінуванням функціональних груп [47]. Відомо, що депротоновані $-SH$ групи тіольних сполук взаємодіють із кисневмісними функціональними групами ОГ і відновлюють їх до ВОГ, а тіольні групи окиснюються до дисульфідних зв'язків [48].

Одним із поширених методів одержання ВОГ є термічне відновлення у відновлювальному середовищі, зокрема у струмені водню [49]. Вважається, що на початкових стадіях процесу переважно відбувається видалення епоксидних і гідроксильних груп, а за вищих температур інтенсифікуються процеси дегідроксилювання, декарбоксилювання та відновлення карбонільних груп, що супроводжується частковим відновленням sp^2 -вуглецевої структури та зменшенням вмісту кисню в матеріалі [49]. У результаті поступово відновлюється

п-кон'югована структура графенових шарів, що супроводжується підвищенням електропровідності матеріалу та зміною його адсорбційних властивостей [42,49].

Встановлено, що ефективність відновлення суттєво залежить від температури, тривалості процесу та природи оксиду графену [49]. Водночас навіть після термічного відновлення на поверхні ВОГ зазвичай зберігається частина кисневмісних функціональних груп і структурних дефектів, які можуть впливати на адсорбційні та каталітичні властивості матеріалу [42]. Залишкові дефектні ділянки та функціональні групи можуть виступати активними центрами у процесах адсорбції, перенесення заряду та каталітичного перетворення органічних сполук [32].

1.1.2 Типи дефектів у графенових матеріал

Однією з основних характеристик вуглецевих наноматеріалів, що визначає їхні фізико-хімічні та каталітичні властивості, є наявність структурних дефектів і поверхневих функціональних груп. Графен та його похідні характеризуються порушеннями кристалічної будови, оскільки під час синтезу, окиснення чи відновлення у структурі матеріалу формуються різноманітні дефекти, які змінюють розподіл електронної густини та реакційну здатність окремих ділянок поверхні [23,29,32].

Дефекти у графенових матеріалах поділяють на внутрішні (intrinsic) та зовнішні (extrinsic). Внутрішні або структурні - це дефекти кристалічної ґратки, що виникають без введення сторонніх атомів, зокрема дефекти Стоуна–Вейлса, дефекти типу вакансія та крайові дефекти, а також порушення періодичності гексагональної структури [50]. Їх утворення пов'язане з перебудовою зв'язків або втратою атомів карбону в графеновій ґратці.

Одним із характерних структурних дефектів графену є дефект Стоуна–Вейлса, що формується внаслідок повороту на 90° зв'язку між двома сусідніми атомами карбону (рис. 1.3 а). У результаті такої перебудови чотири гексагональні кільця трансформуються на дві п'ятикутні та дві семикутні структури, що

спричиняє локальне викривлення кристалічної ґратки та зміну електронної структури матеріалу [50]. На відміну від дефектів типу вакансія, утворення дефекту Стоуна–Вейлса не супроводжується видаленням або введенням атомів карбону і не призводить до формування незаповнених валентностей. Дефекти Стоуна–Вейлса можуть утворюватися в процесі синтезу графенових матеріалів під дією електронного опромінення або за швидкого охолодження після нагрівання до високих температур і швидкого охолодження [50,51].

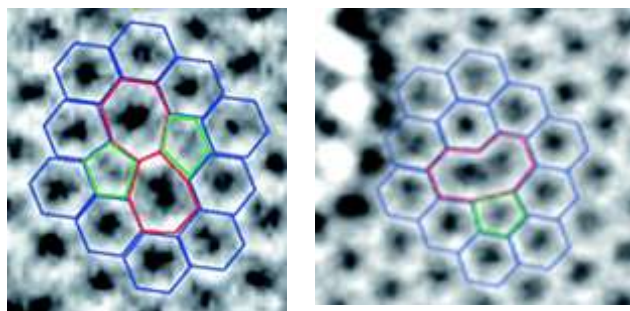


Рис. 1.3 Експериментальне ТЕМ-зображення (а) Дефект Стоуна–Вейлса у графені: (б) Дефект типу вакансія в графені [50,51]

Дефекти типу вакансія виникають у разі видалення одного або кількох атомів карбону з кристалічної ґратки графену (рис. 1.3 б). З утворенням моновакансії порушення координації атомів супроводжується утворенням незаповнених валентностей і локалізованих електронних станів. Для зниження енергії система зазнає реконструкції ґратки за механізмом Яна–Теллера, внаслідок чого два з трьох «завислих» зв'язків рекомбінують, тоді як один залишається незаповненим. Наявність такого неспареного електрона визначає високу хімічну активність дефектів типу вакансія і їхню здатність до адсорбції молекул реагентів [50,51]. Наявність дефектів типу вакансія може підвищувати реакційну здатність графенових матеріалів у каталітичних процесах [32,50].

Множинні дефекти типу вакансія формуються внаслідок видалення двох і більше атомів карбону з кристалічної ґратки графену (рис. 1.4). Найпростішим випадком є дивакансії, які утворюються на основі моновакансій і супроводжуються суттєвою перебудовою структури. У результаті реконструкції ґратки формуються нестандартні циклічні фрагменти, зокрема поєднання п'ятикутних і восьмикутних

кілець, що дозволяє мінімізувати кількість «завислих» зв'язків або повністю їх усунути [50,51].

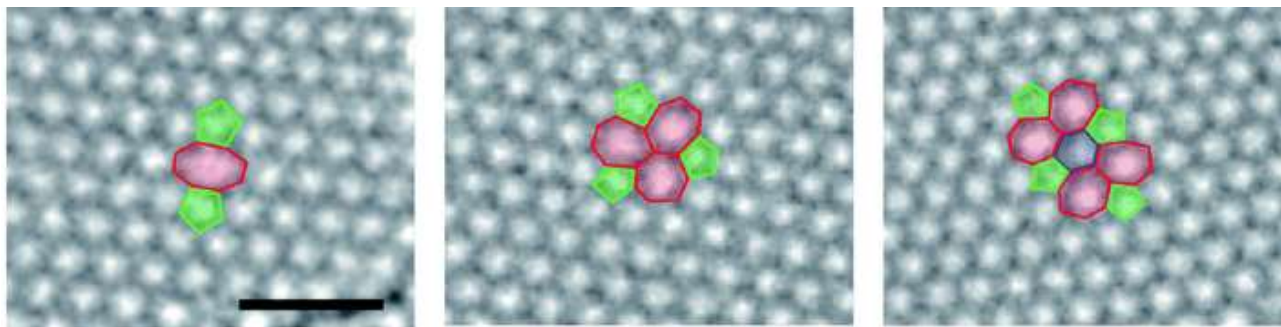


Рис. 1.4 Експериментальні зображення ТЕМ множинних дефектів типу вакансія [50,51]

Теоретичні розрахунки показують, що різні конфігурації дивакансій можуть взаємно перетворюватися внаслідок повороту С–С зв'язків, що супроводжується зниженням енергії системи та підвищенням її стабільності [51]. Утворення більш стабільних конфігурацій із нижчою енергією пояснює вищу ймовірність їх формування в експериментальних умовах. Подальше видалення атомів карбону призводить до формування більш складних дефектів типу вакансія і розширених дефектних ділянок, що суттєво змінює локальну електронну структуру матеріалу.

Лінійні дефекти у графені формуються під час його синтезу, зокрема методом хімічного осадження з газової фази (CVD), коли ріст графенових доменів відбувається одночасно в різних ділянках поверхні носія [52]. Унаслідок цього утворюється полікристалічна структура з різною кристалографічною орієнтацією окремих доменів. У процесі зростання та злиття графенових доменів виникають межі зерен, які являють собою лінійні дефекти. Такі дефекти характеризуються наявністю ланцюгів нерегулярно розташованих п'ятикутних, семикутних і гексагональних кілець, що забезпечують «зшивання» сусідніх кристалітів [53]. Межі зерен, зазвичай, мають неперіодичну структуру та складну геометрію, що зумовлює перерозподіл електронної густини, впливає на транспортні характеристики матеріалу та може сприяти формуванню активних центрів адсорбції й активації молекул реагентів [54–56]. Порушення періодичності

гексагональної структури графену пов'язані з локальними змінами впорядкованого розташування атомів карбону в кристалічній ґратці та можуть виникати внаслідок механічних деформацій, термічних впливів або особливостей синтезу. Такі порушення з'являються у вигляді локальних викривлень площини, зміни довжин і кутів зв'язків, а також утворення нерегулярних комбінацій циклів, що відрізняються від гексагональних кілець [50,53-56]. У результаті відбувається зміна електронних властивостей поверхні матеріалу, зокрема локалізація електронної густини та зміна розподілу енергетичних станів, що може приводити до формування активних центрів, здатних до адсорбції та активації молекул реагентів, і, відповідно, впливати на каталітичні властивості графенових матеріалів [32,50,55,56].

Наявність структурних дефектів у графенових матеріалах також сприяє формуванню та стабілізації різноманітних поверхневих функціональних груп, які суттєво впливають на фізико-хімічні та каталітичні властивості матеріалу [23,32,38]. Саме хімічна природа, кількість і просторовий розподіл таких груп значною мірою визначають реакційну здатність графенових систем, їхню гідрофільність і особливості взаємодії з реагентами та носіями [23,29,32]. Тому дослідження функціональних груп графенових матеріалів є важливим для розуміння механізмів їх участі в каталітичних та адсорбційних процесах.

1.1.3. Функціональні групи у складі графенових матеріалів

Поверхня графенових матеріалів характеризується наявністю різноманітних кисневмісних і вуглецевих функціональних груп, тип і концентрація яких залежать від способу синтезу, умов відновлення та ступеня дефектності структури [23,38,40,42]. Функціональні групи локалізуються як на базальній площині графенових листів, так і по їхніх краях (чи листів), визначаючи хімічну активність, гідрофільно-гідрофобні властивості, електронну структуру та здатність матеріалу до міжфазної взаємодії [38,57].

Оксиду графену характерна наявність кисневмісних функціональних груп — гідроксильних ($-\text{OH}$), епоксидних ($-\text{O}-$), карбонільних ($-\text{C}=\text{O}$) та карбоксильних ($-\text{COOH}$).

COOH) [23,38,58]. Їх локалізація у базальній площині та на краях графенових шарів зумовлює формування змішаної sp^2/sp^3 -гібридизованої структури [38,42]. Карбоксильні та гідроксильні групи формують кислотні центри поверхні, а епоксидні та карбонільні групи можуть брати участь у реакціях нуклеофільного приєднання та відновлення [23,38]. Наявність різноманітних функціональних груп зумовлює використання оксиду графену як матеріалу для синтезу функціоналізованих вуглецевих наноматеріалів і компонента каталітичних систем [23,32,57].

Наявність і тип функціональних груп на поверхні графенових матеріалів підтверджують за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів дослідження, зокрема ІЧ-спектроскопії, Рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), Раман-спектроскопії, ядерно-магнітного резонансу, термогравіметричного аналізу, елементного аналізу, а також електронної мікроскопії та квантово-хімічних розрахунків [58]. Поєднання таких методів дає змогу встановити хімічну природу поверхневих груп, особливості їх локалізації та зміни структури графенових матеріалів у процесі термічного чи хімічного відновлення [42,59].

Результати ІЧ-спектроскопії, РФЕС та ЯМР підтверджують наявність у структурі оксиду графену різних видів кисневмісних функціональних груп [58,59]. Встановлено, що термічна обробка або відновлення оксиду графену супроводжуються поступовим зменшенням вмісту кисню та частковим відновленням sp^2 -вуглецевої структури, однак певна кількість функціональних груп може зберігатися на поверхні матеріалу, впливаючи на його реакційну здатність і розподіл електронної густини [41].

Результати дослідження розподілу кисневмісних функціональних груп методом РФЕС у поєднанні з чи результатами електронної мікроскопії та DFT-розрахунків засвідчують неоднорідний характер їх локалізації на поверхні оксиду графену [42,60]. Показано, що функціональні групи формують окремі домени або «острівцеві» ділянки, а не рівномірно розподіляються по поверхні графенового листа [42,60]. Підвищення температури аналізу супроводжується поступовим

зменшенням інтенсивності сигналів, що відповідають групам C–OH, C–O–C, C=O та O–C=O, що свідчить про їхню термічну нестабільність і часткове відновлення графенової структури [40,42,61].

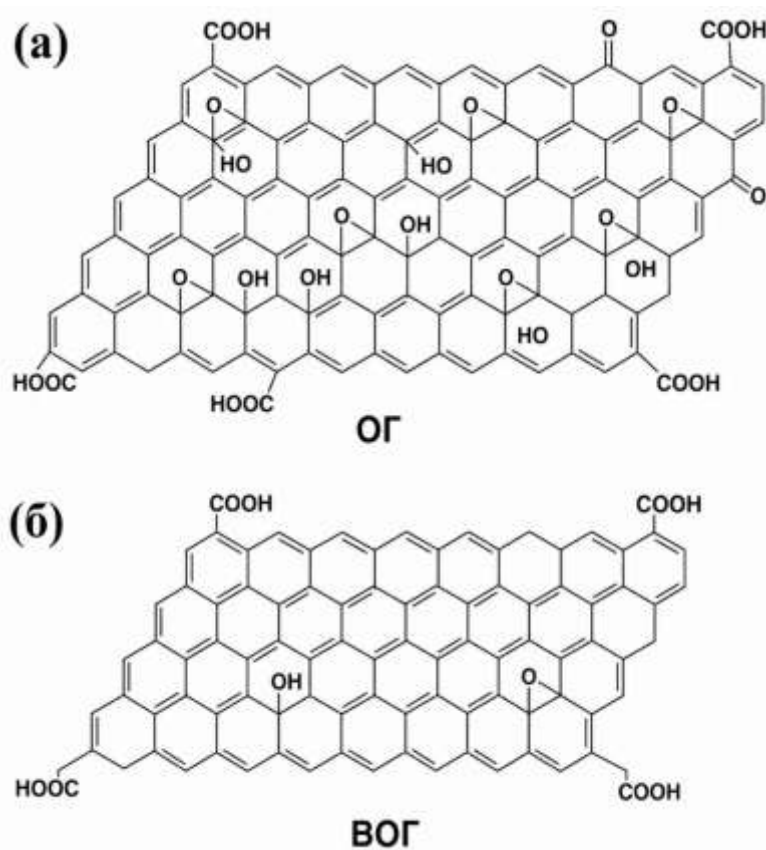


Рис. 1.5 Схематичне зображення структури (а) оксиду графену та (б) відновленого оксиду графену із кисневмісними функціональними групами.

У процесі відновлення оксиду графену частина кисневмісних функціональних груп видаляється, однак повного відновлення впорядкованої графенової структури зазвичай не відбувається (рис. 1,5) [40,42]. У відновленому оксиді графену зберігається значна кількість структурних дефектів і залишкових функціональних груп, що зумовлює формування дефектної та функціоналізованої поверхні [40,42,61]. Поєднання дефектних ділянок із відновленими sp^2 -доменами сприяє утворенню активних центрів, здатних до адсорбції та активації молекул, що є важливим для каталітичних і адсорбційних процесів [32,50,57].

Структурні зміни, що відбуваються внаслідок к відновлення оксиду графену, досліджують, використовуючи комплекс таких фізико-хімічних методів, як і для

ОГ [59]. Відомо, що збільшення тривалості або інтенсивності відновлення супроводжується зростанням ступеня графітизації та частковим відновленням sp^2 -вуглецевої структури графену [40,42,61]. Встановлено, що різні кисневмісні функціональні групи характеризуються неоднаковою стабільністю і видаляються з поверхні ОГ з різною швидкістю, і внаслідок відновлення на поверхні ВОГ зберігається певна кількість залишкових кисневмісних фрагментів (рис. 1.5) [40,42,59].

Поверхневі функціональні групи є одним із основних чинників, що визначають фізико-хімічні властивості вуглецевих наноматеріалів. Завдяки їх наявності змінюється електронну структуру графену, підвищується хімічна активність і гідрофільність поверхні [23,57]. Кисневмісні функціональні групи та структурні дефекти змінюють локальний розподіл електронної густини на поверхні ВОГ, формуючи центри з кислотними та основними властивостями, здатні взаємодіяти з молекулами реагентів і брати участь у каталітичних перетвореннях (табл. 1.1) [32]. Наявність функціональних груп також порушує спряження π -електронної системи графену та спричиняє перерозподіл електронної густини, що впливає на процеси перенесення заряду й енергію адсорбції реагентів та продуктів реакції [32,57].

**Основні функціональні групи графенових матеріалів та їх розміщення
[23,38,58].**

Функціональна група	Позначення	Переважає локалізація
Гідроксильна	–ОН	базальна площа та крайові ділянки графенових шарів
Епоксидна	–О–	базальна площа графенових шарів
Карбонільна (альдегідна/кетонна)	–C=O	крайові та дефектні ділянки графенових шарів
Карбоксильна	–COOH	переважно крайові ділянки графенових шарів
Лактонна	–O–C=O	крайові дефектні ділянки графенових шарів
Хінонова	2 C=O (кон'юг.)	дефектні sp^2 -гібридизовані ділянки
Етерна	C–O–C	базальна площа графенових шарів
Фенольна	Ar–OH	крайові та дефектні ділянки графенових шарів
Активовані sp^2 -ділянки	C=C (дефектні)	дефектні та крайові ділянки графенових шарівдефекти, краї

Таким чином, графенові матеріали є перспективною основою для створення нового класу каталітичних систем, що не містять благородних металів, що визначає значний науковий і практичний інтерес до їх дослідження [32,50,57].

1.2. Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів

Вуглецеві наноматеріали, такі як фулерени, вуглецеві нанотрубки, графен та його похідні, активно досліджують як компоненти гетерогенних каталізаторів з великою питомою площею поверхні та розвиненою дефектною структурою, а також функціональними групами, завдяки яким можливе хімічне модифікування поверхні [62]. Так, фулерени, маючи особливу π -електронну структуру, здатні брати участь у реакціях окиснення органічних сполук [63]. Вуглецеві нанотрубки широко використовують як носії активних металевих компонентів у реакціях гідрування, окиснення та перетворення вуглеводнів [64].

Графен і його похідні здатні виявляти каталітичні властивості навіть за відсутності металевих компонентів, що пов'язують із наявністю дефектних ділянок структури, крайових атомів карбону та кисневмісних функціональних груп, які активують окисно-відновні процеси. Оксид графену завдяки високому вмісту кисневмісних функціональних груп характеризується вираженими кислотно-основними та окисно-відновними властивостями. Відновлений оксид графену теж має дефектні та функціоналізовані ділянки на поверхні, які ефективно поєднує з електронною провідністю графеноподібних доменів у гетерогенному каталізі [23,32,62].

Значну кількість сучасних досліджень присвячено композиційним матеріалам на основі відновленого оксиду графену та оксидних носіїв (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) [65-67]. Поєднання вуглецевої та оксидної фаз дає змогу поєднати властивості обох компонентів і забезпечує ефективну взаємодію ВОГ з поверхнею оксидного носія. Утворені в такий спосіб композити теж виявляють каталітичну активність в гетерогенних процесах. Залежно від типу активних центрів і механізму взаємодії з реагентами каталітичні процеси за участі ВОГ умовно поділяють на кислотно-основні та окисно-відновні.

1.2.1 Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів в кислотно-основних процесах

Каталітична активність ВОГ у кислотно-основних процесах зумовлена наявністю поверхневих функціональних груп і дефектних центрів, здатних до протонного обміну та донорно-акцепторної взаємодії з молекулами реагентів [32,62]. У таких системах адсорбція реагентів може супроводжуватися поляризацією хімічних зв'язків, що полегшує їх подальші перетворення та сприяє перебігу каталітичних реакцій.

Відомо, що ВОГ виявляє каталітичну активність у реакціях дегідратації спиртів з утворенням відповідних алкенів, а також у реакціях етерифікації карбонових кислот завдяки здатності поверхневих карбоксильних і гідроксильних груп виступати донорами та акцепторами протонів і активувати молекули реагентів [68].

Крім того, ВОГ виявляє каталітичну активність у реакціях Кноєвенагеля (конденсації альдегідів або кетонів зі сполуками, що містять активну метиленову групу), альдольної конденсації та ацеталізації альдегідів і кетонів спиртами [32,69]. Каталітична дія ВОГ у цих процесах пов'язана з наявністю поверхневих функціональних груп, здатних взаємодіяти з молекулами реагентів та сприяти їх активації. Також встановлено каталітичну активність ВОГ і N-вмісних графенових систем у реакціях Майкла та Маніха, де важливу роль відіграють поверхневі функціональні групи і структурні дефекти, що забезпечують взаємодію з карбонільними та нуклеофільними реагентами [70]. Досліджено також ефективність сульфованих графенових матеріалів у реакціях конденсації Пехмана з утворенням похідних кумарину [32].

Графенові матеріали виявляють каталітичну активність і в реакціях трансестерифікації тригліцеридів з утворенням метилових естерів жирних кислот, які використовують як компоненти біодизеля [71]. Встановлено каталітичну

активність ВОГ у реакціях ізомеризації ненасичених вуглеводнів, розкриття епоксидного циклу та реакціях нуклеофільного приєднання до карбонільних сполук [70].

Продемонстровано також ефективність графенових матеріалів як каталізаторів у процесах конверсії органічних кислот, похідних целюлози та інших кисневмісних компонентів біомаси. Зокрема ВОГ виявляє каталітичну активність у реакціях дегідратації вуглеводів з утворенням 5-гідроксиметилфурфуролу та фурфуролу [32,62]. ВОГ широко застосовують як компонент композиційних каталітичних систем, зокрема ВОГ– Al_2O_3 і ВОГ– TiO_2 , які виявляють значну активність у реакціях дегідратації спиртів та ізомеризації вуглеводнів [65–67]. Додаткове нанесення гетерополікислот, зокрема $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, на поверхню таких композитів приводить до підвищення їх кислотності та каталітичної активності в реакціях дегідратації біоетанолу і перетворення біомасо-похідних сполук [72].

Таблиця 1.2.

Кислотно-основні каталітичні процеси за участі ВОГ та ВОГ-вмісних систем, складено за даними [32, 35, 62, 69–72].

Каталітичний процес	Тип реакції	Тип системи
Дегідратація спиртів	Спирти $\rightarrow$ алкени	ВОГ, ВОГ–SO ₃ H
Етерифікація	Карбонова кислота + спирт $\rightarrow$ естер	ВОГ, сульфований ВОГ
Реакція Кноєвенагеля	Альдегід + активна метиленова сполука $\rightarrow$ конденсований продукт	ВОГ, N-вмісний ВОГ
Альдольна конденсація	Карбонільні сполуки $\rightarrow$ α,β -ненасичені продукти	ВОГ, ВОГ–оксидні системи
Ацеталізація	Альдегід/кетон + спирт $\rightarrow$ ацеталь	ВОГ, функціоналізований ВОГ
Трансестерифікація	Тригліцериди $\rightarrow$ метилові естери жирних кислот	ВОГ–MgO, ВОГ–CaO
Ізомеризація вуглеводнів	Ненасичені вуглеводні $\rightarrow$ ізомери	ВОГ/Al ₂ O ₃ , ВОГ/TiO ₂
Розкриття епоксидного циклу	Епоксиди $\rightarrow$ продукти приєднання	ВОГ, ВОГ–кислотні системи
Дегідратація вуглеводів	Фруктоза/глюкоза $\rightarrow$ 5-HMF, фурфурол	ВОГ–SO ₃ H, ВОГ-вмісні системи
Перетворення біомаси	Органічні кислоти/вуглеводи $\rightarrow$ кисневмісні продукти	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /ВОГ,
Реакція Майкла	α,β -ненасичена карбонільна сполука + нуклеофіл $\rightarrow$ продукт приєднання	N-вмісний ВОГ
Реакція Маніха	Альдегід + амін + кетон $\rightarrow$ β -амінокарбонільна сполука	ВОГ
Конденсація Пехмана	Фенол + β -кетоестер $\rightarrow$ кумарини	ВОГ–SO ₃ H

Отже, поєднання дефектних ділянок і кисневмісних функціональних груп на поверхні ВОГ визначають його перспективність у формуванні активних композиційних систем на основі оксидних носіїв для кислотно-основного каталізу у реакціях дегідратації, конденсації, естерифікації та перетворення кисневмісних органічних сполук [32,62,65,66,69–72].

1.2.2 Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів в окисно-відновних процесах

ВОГ виявляє каталітичну активність в окисно-відновних процесах, адже дефектні ділянки поверхні та функціональні групи ВОГ можуть брати участь у перенесенні електронів і протонів, забезпечуючи активацію окисників, відновників і адсорбованих молекул реагентів [57,62].

Як результат досліджень встановлено каталітичну активність ВОГ у реакціях окиснення бензилового спирту та його похідних до відповідних альдегідів за наявності молекулярного кисню [68]. Виявлено також активність ВОГ у реакціях окиснення вторинних спиртів до кетонів за участі пероксидних окисників [32,62].

Досліджено каталітичну активність ВОГ у реакціях селективного окиснення ароматичних вуглеводнів, зокрема у процесах окиснення толуену до бензальдегіду та бензойної кислоти [32]. Запропоновано використання ВОГ у реакціях каталітичного озонування органічних забруднювачів та активації пероксимоносульфату [66]. Крім того, графенові матеріали виявляють активність у процесах окиснювального десульфуровування тіофенових сполук, які розглядають як перспективний спосіб очищення палив від сірковмісних компонентів [66,70].

Показано також, що ВОГ та N-вмісні графенові системи здатні активувати пероксиди та пероксид водню з утворенням активних радикальних частинок [73]. Такі системи застосовують у процесах окиснення органічних забруднювачів і деградації органічних сполук у водних середовищах. Встановлено, що ефективність таких процесів значною мірою залежить від ступеня дефектності графенових листів, природи функціональних груп і електронної структури поверхні [50,57,73].

У відновних процесах ВОГ застосовується в реакціях відновлення нітросполук до амінів. З літератури відомо, що ВОГ може бути безметалевим катализатором процесу гідрування нітробензену до аніліну за кімнатної температури та наявності гідразингідрату [74]. Встановлено, що вихід аніліну у такому процесі перевищує 94 %, а катализатор характеризується високою стабільністю та можливістю багаторазового використання. Методом ЯМР^{13C} підтверджено, що під час реакції оксид графену частково відновлюється до ВОГ, який і є каталітично активною фазою в такому процесі [74]. Важливим є використання каталітично активного ВОГ у реакціях відновлення 4-нітрофенолу до 4-амінофенолу за наявності NaBH₄ [75]. Встановлено, що ефективність каталізу залежить від ступеня дефектності та морфології графенових листів.

Більшість описаних досліджень процесів гідрування присвячена металовмісним катализаторам на основі ВОГ, але в низці робіт є інформація про графенові матеріали без металевих компонентів, які виявляють власну каталітичну активність у реакціях гідрування. Зокрема, встановлено здатність ВОГ каталізувати гідрування етину до етену та фенілацетилену до стирену [76]. Крім того, графенові матеріали з високим вмістом дефектів або азотним легуванням виявляють активність у гідруванні алкенів і термінальних алкінів ВОГ без металічних домішок здатний каталізувати реакцію гідрування етену до етану [76,78]. Встановлено, що на каталітичну активність ВОГ у реакції гідрування етену суттєво впливають спосіб його одержання та ступінь його відновлення [78]. Вважається, що дефектні ділянки поверхні ВОГ здатні адсорбувати ненасичені вуглеводні та поляризувати кратні зв'язки, полегшуючи їх взаємодію з молекулярним воднем [32,57,77]. У безметалевих графенових системах активація водню так само може відбуватися за участю дефектних центрів і залишкових кисневмісних функціональних груп, здатних до перенесення електронів і протонів [57,76,77].

**Окисно-відновні каталітичні процеси за участі ВОГ-вмісних систем
[32,62,70,73–82]**

Каталітичний процес	Реакція	Тип системи
Окиснення ароматичних вуглеводнів	Толуен → бензальдегід/бензойна кислота	N-вмісний ВОГ
Окиснення спиртів	Бензиловий спирт → бензальдегід	ВОГ–оксидні системи
Окиснення алкенів	Алкени → епоксиди	ВОГ
Окиснення амінів	Аміни → іміни	ВОГ–оксидні системи
Окиснювальне десульфурування	Тіофенові сполуки → окиснені продукти	ВОГ
Каталітичне озонування	Органічні забруднювачі → продукти окиснення	ВОГ
Активація пероксимоносульфату	PMS → активні окиснювальні частинки	ВОГ, ВОГ–оксидні системи
Активація пероксидів	Пероксиди → активні окиснювальні частинки	ВОГ, N-вмісний ВОГ
Розкладання пероксиду водню	$H_2O_2 \rightarrow$ активні радикальні частинки	ВОГ
Гідрування нітробензену	Нітробензен → анілін	N-вмісний ВОГ
Відновлення 4-нітрофенолу	4-нітрофенол → 4-амінофенол	ВОГ–металовмісні системи
Гідрування етину Гідрування етену	$C_2H_2 \rightarrow C_2H_4$ $C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	ВОГ–металовмісні системи
Гідрування фенілацетилену	Фенілацетилен → стирен	метал/ВОГ системи
Дегідрування N-гетероциклів	Індолін → індол	ВОГ–металовмісні системи
Дегідрування вуглеводнів	C_2-C_4 алкани → алкени	N-вмісний ВОГ

Каталітичні властивості ВОГ у процесах дегідрування продемонстровано на прикладі дегідрування C_2-C_4 насичених вуглеводнів, етилбензену та N-гетероциклічних сполук [79–82]. Дефектні центри на поверхні ВОГ здатні брати участь в активації C–H зв'язків і стабілізації проміжних частинок, тоді як перерозподіл електронної густини в дефектних ділянках може впливати на перенесення заряду між адсорбованими молекулами та поверхнею каталізатора [62,70,79–82].

Багатьох науковців цікавлять процеси перетворення метанолу за участю графенових та графен-оксидних матеріалів, які завдяки наявності дефектних ділянок, функціональних груп і розвиненої поверхні здатні впливати на адсорбцію молекул метанолу та активацію зв'язків C–H і O–H [62,70]. У композиційних системах на основі ВОГ та оксидних носіїв міжфазна взаємодія може впливати на розподіл електронної густини та характер адсорбції реагентів на поверхні, що позначається на перебігу реакцій перетворення кисневмісних органічних сполук [65,66]. Перспективність таких систем зумовлює необхідність дослідження їхніх каталітичних властивостей у процесах перетворення метанолу та встановлення ролі графенової й оксидної складових у формуванні активних центрів каталізатора.

Наявність графенового компонента у композитному каталізаторі забезпечує стабілізацію активної фази, покращення адсорбційних властивостей системи та сприяє перенесенню заряду між компонентами каталізатора й реагентами [65,66]. У композиційних системах ВОГ–оксид металу важливе значення має межа поділу фаз, де може відбуватися перерозподіл електронної густини та формування нових активних центрів [65–67].

Отже, відновлений оксид графену виявляє каталітичну активність у широкому спектрі окисно-відновних процесів завдяки здатності до перенесення електронів, активації реагентів і стабілізації проміжних частинок. Дефектна структура та залишкові кисневмісні функціональні групи ВОГ можуть брати участь в адсорбції та активації молекул реагентів у реакціях гідрування, дегідрування, окиснення та перетворення кисневмісних органічних сполук [32,62,70]. Саме ці

особливості визначають перспективність ВОГ і композиційних систем, що містять ВОГ у гетерогенному каталізі [65,66].

1.3 Нанofазні каталітичні системи на основі відновленого оксиду графену та оксидних носіїв

Нанofазні каталітичні системи є одним із найбільш перспективних напрямів сучасного гетерогенного каталізу. Каталізатори, що містять активні компоненти у нанорозмірному стані, характеризуються значними питомою площею поверхні та дисперсністю активної фази, а також великою кількістю поверхневих активних центрів, що забезпечує підвищену каталітичну активність і селективність у різних хімічних реакціях [1,15].

У більшості випадків нанofазні каталітичні системи отримують нанесенням активного компонента на поверхню твердого носія. Використання носіїв забезпечує стабілізацію структури активної фази, запобігає агрегації компонентів і сприяє їх рівномірному розподілу на поверхні. Носій може впливати на розподіл електронної густини в активній фазі та характер адсорбції реагентів, змінюючи активність і селективність каталітичної системи [1,41].

Серед відомих носіїв широко застосовують оксиди металів, зокрема Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO та ZrO_2 , які характеризуються високою термічною стабільністю та розвиненою поверхнею [1,41,65]. Поверхневі властивості цих оксидів можуть суттєво впливати на адсорбцію реагентів і каталітичні характеристики нанесеної активної фази. Такі системи є перспективними для реакцій гідрування, дегідрування та інших процесів перетворення вуглеводнів [15,41,66].

У сучасних дослідженнях значну увагу приділяють композитним каталітичним системам, у яких поєднують оксидні носії та наноструктуровані вуглецеві матеріали. Таке поєднання забезпечує формування міжфазної межі, яка може впливати на адсорбцію реагентів і реакційну здатність поверхні [41,65,66]. Встановлено, що введення вуглецевого компонента сприяє підвищенню електропровідності системи та перерозподілу електронної густини між вуглецевою й оксидною фазами [16,66].

Одним із перспективних матеріалів для створення таких систем є ВОГ. Завдяки дефектній структурі та розвиненій поверхні ВОГ ефективно взаємодіє з оксидними носіями, утворюючи стабільні композиційні системи які виявляють високу активність у реакціях перетворення вуглеводнів. Зокрема, системи ВОГ– TiO_2 демонструють підвищену активність у реакціях фотокаталітичного окиснення органічних сполук, а системи ВОГ– Al_2O_3 розглядають як перспективні каталізатори кислотно-основних перетворень органічних сполук. У таких системах ВОГ забезпечує адсорбцію реагентів, тоді як оксидна фаза впливає на формування активних центрів і стабілізує структуру каталізатора [41,65-67]. Встановлено, що міжфазна взаємодія між ВОГ та оксидним носієм може супроводжуватися зміною локального розподілу електронної густини на межі контакту, що впливає на властивості поверхні та взаємодію з молекулами реагентів [65,66].

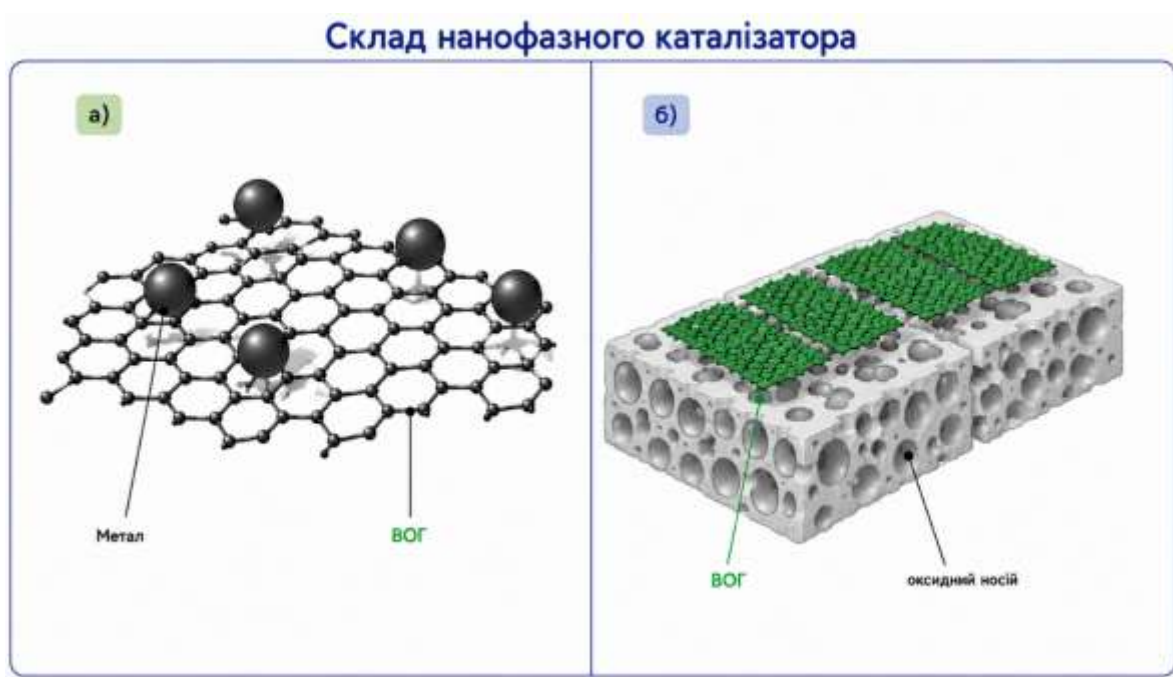


Рис. 1. 6 Схематичне зображення нанофазних каталітичних систем з відновленим оксидом графену: (а) ВОГ як носій каталізатора; (б) ВОГ, нанесений на оксидний носій.

ВОГ може бути використаний як носій активної фази каталізатора або як компонент композиційних систем, нанесений на поверхню оксидного носія (рис. 1.6). У першому варіанті графеновий матеріал забезпечує розвинену поверхню та

стабілізацію активних компонентів, а в системах типу «ВОГ–оксид» важливою є міжфазна взаємодія між вуглецевою та оксидною фазами [41,65,66].

Модифікування поверхні оксидних носіїв графеновими матеріалами розглядається як перспективний спосіб створення нових композиційних каталітичних систем [65,66,83]. Відомо, що ВОГ, нанесений на SiO_2 , може виявляти каталітичну активність у реакціях відновлення карбонільних сполук за наявності боргідридних відновників [83]. Встановлено, що природа оксидного носія суттєво впливає на текстурні характеристики, адсорбційну здатність і каталітичні властивості композиційних систем. Оксидні носії Al_2O_3 , TiO_2 , MgO та SiO_2 відрізняються за кислотно-основними властивостями та характером взаємодії з ВОГ, що може визначати ефективність каталітичних систем у реакціях перетворення вуглеводнів.

Важливими є і структурні особливості поверхневого шару ВОГ, зокрема ступінь дефектності, кількість залишкових кисневмісних функціональних груп і характер розподілу вуглецевої фази на поверхні носія [62,70]. Поєднання оксидної фази з ВОГ може впливати на адсорбцію реагентів і розподіл електронної густини на межі контакту фаз, що сприяє формуванню ефективних композиційних каталітичних систем для реакцій гідрування, дегідрування та перетворення вуглеводнів [65,66].

1.3.1 Методи синтезу нанофазних каталізаторів

Ефективність нанофазних каталітичних систем залежить від методу їхнього синтезу, оскільки спосіб одержання впливає на дисперсність активної фази, характер розподілу компонентів на поверхні носія та взаємодію між компонентами каталітичної системи. Для синтезу нанофазних каталізаторів на оксидних носіях застосовують різні фізико-хімічні методи, серед яких найбільш поширеними є метод просочення, осадження, співосадження та золь-гель синтез (рис. 1.7) [85–87].

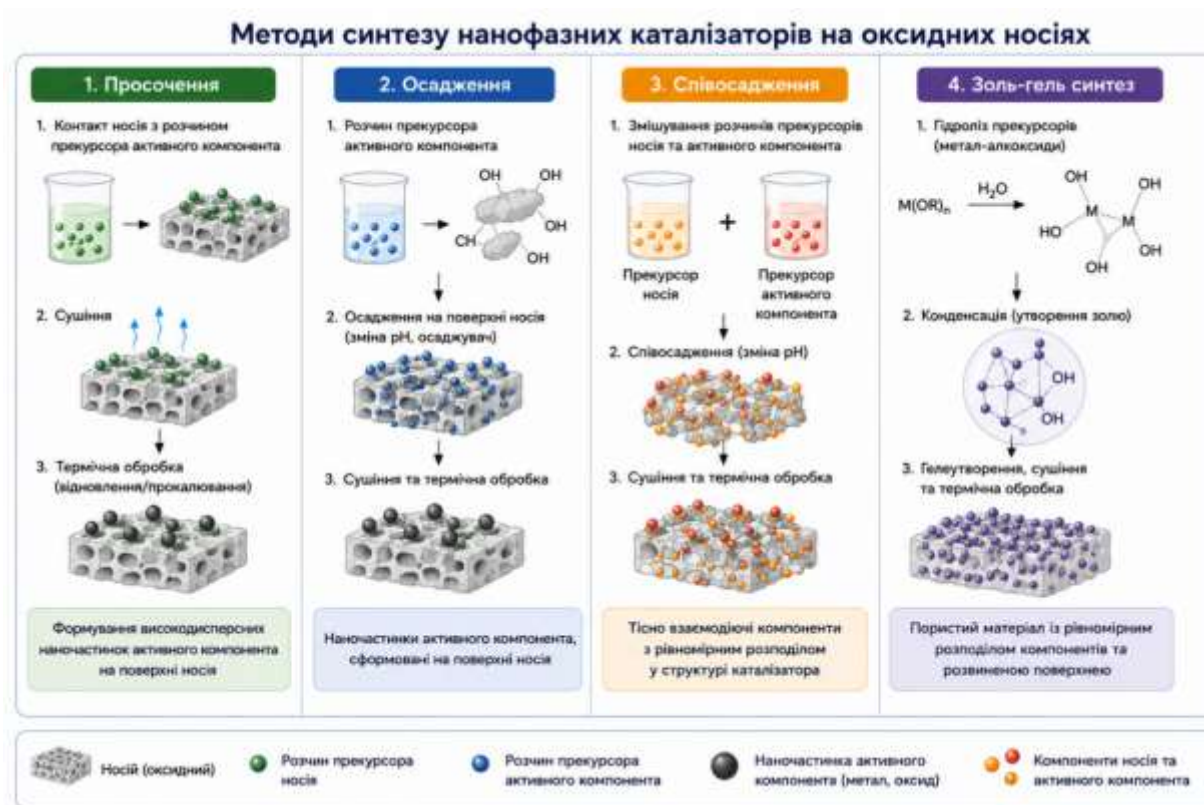


Рис. 1.7 Схематичне зображення методів синтезу нанофазних каталізаторів на оксидних носіях

Одним із найбільш поширених методів є просочення носія розчином прекурсора активного компонента. Процес формування дисперсної фази на поверхні носія складається з таких стадій: просочення носія розчином прекурсора, висушування та термічна обробка [85,86]. Метод просочення широко застосовують для синтезу нанесених каталітичних систем, які використовують у реакціях гідрування та дегідрування вуглеводнів [85]. Метод характеризується технологічною простотою, відтворюваністю і можливістю контролю складу каталітичної системи [85,86].

Метод просочення широко використовують для формування композиційних систем типу ВОГ–оксид. Під час нанесення ВОГ на поверхню оксидного носія формується дисперсний поверхневий шар, структура та ступінь покриття якого суттєво впливають на адсорбційні й каталітичні властивості системи [65,66]. У такий спосіб забезпечується ефективний контакт між вуглецевою та оксидною фазами, що дозволяє регулювати вміст ВОГ у композиційному матеріалі [65,66].

Крім того, метод осадження дозволяє регулювати морфологію поверхневого шару та текстурні характеристики композиційних систем [85].

Суть методу співосадження полягає в одночасному осадженні прекурсорів компонентів каталітичної системи, що забезпечує формування однорідної структури та активну взаємодію між фазами [85,86]. Цей метод широко застосовують для синтезу багатокомпонентних оксидних систем і композиційних матеріалів, у яких важливою є міжфазна взаємодія між компонентами [85,86]. У процесі формування ВОГ-вмісних систем співосадження дозволяє досягати більш рівномірного розподілу вуглецевої фази в об'ємі композиційного матеріалу [65,66].

Золь-гель метод ґрунтується на процесах гідролізу та конденсації молекулярних прекурсорів із формуванням гелю, який після термічної обробки перетворюється на пористий матеріал із розвиненою поверхнею та рівномірним розподілом компонентів [87]. Цей метод застосовують для синтезу композиційних систем типу ВОГ–оксид, зокрема ВОГ– TiO_2 та ВОГ– SiO_2 , які характеризуються високою однорідністю структури та ефективною взаємодією між компонентами [65,67]. Такі системи виявляють перспективні адсорбційні та каталітичні властивості у процесах перетворення органічних сполук.

Отже, метод синтезу суттєво впливає на структурні, текстурні та каталітичні властивості нанофазних систем. Використання методів просочення, осадження, співосадження та золь-гель синтезу дозволяє регулювати ступінь дисперсності та розподілу ВОГ на поверхні носія, морфологію композиційної системи та характер міжфазної взаємодії між компонентами. Вибір методу синтезу визначається природою оксидного носія, складом композиційної системи та умовами каталітичного процесу.

1.3.2. Будова та структурні властивості нанофазних каталізаторів

Будова нанофазних каталізаторів є одним із ключових факторів, що визначають їх каталітичну активність, селективність і стабільність у різних хімічних процесах. Для таких систем характерний рівномірний розподіл активної

фази на поверхні твердого носія, що забезпечує формування розвиненої поверхні та значної кількості доступних активних центрів [41,85].

Однією з основних характеристик нанофазних каталітичних систем є дисперсність нанесеної фази. Висока дисперсність забезпечує рівномірний розподіл ВОГ на поверхні носія та збільшує кількість поверхневих ділянок, доступних для адсорбції й активації молекул реагентів [41,62]. У композиційних системах на основі ВОГ ступінь покриття поверхні носія та характер розподілу вуглецевої фази суттєво впливають на адсорбційні й каталітичні властивості системи [65,66].

Важливими характеристиками композиційного каталізатора є морфологія поверхневого шару ВОГ, ступінь дефектності та особливості контакту між вуглецевою й оксидною фазами. У композиційних системах структура ВОГ може бути представлена окремими графеноподібними листами, агрегованими ділянками або тонким шаром, нанесеним на поверхню оксидного носія. Морфологія поверхні та характер розподілу ВОГ на поверхні носія впливають на площу контакту між компонентами системи та взаємодію поверхні з молекулами реагентів [62,65,66].

Важливе значення для створення активного композитного каталізатора мають структура та текстурні характеристики носія. Оксидні носії (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO) характеризуються розвиненою пористою структурою та великою питомою площею поверхні, що забезпечує ефективне нанесення й стабілізацію ВОГ [41,8]. Пористість сприяє рівномірному розподілу вуглецевої фази та полегшує дифузію реагентів і продуктів реакції. Крім того, кислотно-основні властивості оксидних носіїв можуть впливати на перебіг каталітичних реакцій, зокрема у процесах дегідратації, ізомеризації та окиснення органічних сполук [41,65].

Нанесення відновленого оксиду графену на оксидні носії (наприклад, Al_2O_3 або TiO_2) приводить до формування міжфазної межі між компонентами системи [65,66]. Відомо, що у системах ВОГ– TiO_2 та ВОГ– Al_2O_3 міжфазна взаємодія супроводжується зміною електронних та адсорбційних властивостей поверхні, що може впливати на взаємодію каталізатора з молекулами реагентів [65–67].

Важливою характеристикою нанofазних каталітичних систем є стабільність структури поверхневого шару ВОГ. У процесі термічної обробки та каталітичних перетворень можливі агрегація графенових листів і часткове зменшення площі доступної поверхні, що може впливати на каталітичну активність [62,89]. Використання пористих оксидних носіїв сприяє стабілізації структури ВОГ та збереженню розвиненої поверхні в процесі експлуатації каталізатора [65,66].

Отже, будова та структурні властивості нанofазних каталітичних систем, що складаються з ВОГ та оксидних носіїв визначають їх каталітичні характеристики. До основних параметрів, що впливають на ефективність таких систем, належать ступінь дисперсності та розподілу ВОГ на поверхні носія, морфологія поверхневого шару, текстурні характеристики оксидної фази та характер міжфазної взаємодії між компонентами композиційної системи [41,62,65,66]. Особливе значення має межа поділу фаз «оксид–ВОГ», де формуються активні ділянки поверхні, що визначають адсорбційні та каталітичні властивості системи [65,66].

Висновки до розділу 1

1. Проаналізовано сучасний стан досліджень у галузі застосування вуглецевих наноматеріалів у гетерогенному каталізі. З літературних джерел відомо, що графенові матеріали характеризуються розвиненою поверхнею, значною питомою площею поверхні, дефектною структурою та наявністю кисневмісних функціональних груп, які визначають їхні адсорбційні та каталітичні властивості.
2. Встановлено, що ВОГ виявляє каталітичну активність у кислотно-основних та окисно-відновних процесах, зокрема у реакціях дегідратації, етерифікації, окиснення, гідрування, дегідрування та перетворення кисневмісних органічних сполук.
3. Показано, що дефектні ділянки та залишкові кисневмісні функціональні групи ВОГ можуть брати участь в адсорбції реагентів, перенесенні заряду,

активації молекулярного водню та стабілізації проміжних частинок у каталітичних процесах.

4. Встановлено, що композиційні системи, утворені з ВОГ та оксидних носіїв, характеризуються міжфазною взаємодією між вуглецевою й оксидною фазами, яка може супроводжуватися перерозподілом електронної густини та зміною адсорбційних і каталітичних властивостей поверхні.
5. Проаналізовано основні методи синтезу нанофазних каталітичних систем на оксидних носіях. Показано, що методи просочення, осадження, співосадження та золь-гель синтезу дозволяють регулювати дисперсність активної фази, текстурні характеристики та морфологію композиційних систем.
6. Встановлено, що каталітичні властивості систем ВОГ–оксид суттєво залежать від природи оксидного носія, ступеня дефектності ВОГ та умов синтезу, а процеси формування активних центрів у реакціях гідрування та дегідрування залишаються недостатньо вивченими, що визначає актуальність подальших досліджень у цьому напрямі.

Дослідження наукової літератури, проведене при написанні розділу 1 даної дисертації, було згадано у таких публікаціях:

Статті:

1. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.E. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminium Oxide in the Process of Ethane Dehydrogenation. Theoretical and Experimental Chemistry. **2025**, (61), 141–147.

<https://doi.org/10.1007/s11237-025-09860-w>

2. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Y. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminum and Magnesium Oxides in Acetylene Hydrogenation. Catalysis and petrochemistry **2025**, (36), 57–66.

<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.057>

3. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye. Catalytic Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Supported on Alumina and Silica in Methanol Conversion. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* **2026**, (1), 157–168. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2026-164-1-157-168>

4. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye.: Catalytic properties of carbon powder with deposited reduced graphene oxide in the ethylene hydrogenation. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2026, 92(4), 17-28. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.92.4.2026.17-28>

Тези доповідей на конференціях:

1. Носач В. В. Вплив різного розміру фракцій оксиду алюмінію на каталітичну активність наноккомпозитів ВОГ/АL у реакції гідрування етилену / Носач В. В., Бичко І. Б. // XXVI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 14-16 травня 2025 р. : тези доповідей / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ, 2025. - С. 135. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37238>

2. Nosach V. V. Catalytic activity of nanocomposites with reduced graphene oxide and different size fractions of aluminum oxide in the hydrogenation reaction of ethane / Nosach V. V., Maksyuk A. V. // XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine (XXI ICICU) (Uzhhorod 2024, June 3-6). - Uzhhorod, 2024. - [2] p. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37251>

3. Nosach V. V. Catalytic properties of deposited graphene oxide on aluminum oxide in the ethene hydrogenation reaction / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 15-17 травня 2024 р. : тези доповідей / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ, 2024. - С. 175. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37225>

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Матеріали та реактиви

Для синтезу оксиду графену використовували графіт Alfa Aesar (США), сульфатну кислоту H_2SO_4 , фосфатну кислоту H_3PO_4 , калій перманганат KMnO_4 , гідроген пероксид H_2O_2 , лід, приготовлений із дистильованої води, а також дистильовану воду.

У дослідженні використано такі носії для нанесення графенових матеріалів: оксид алюмінію Al_2O_3 YugSintez, (Україна), оксид магнію MgO Novohim, (Україна), оксид титану TiO_2 , діоксид силіцію SiO_2 , сульфат барію BaSO_4 та дисперсний вуглець Carbon Powder (ABCR). Усі реактиви, для яких не зазначено виробника, були придбані в компанії Sigma-Aldrich (США) та використовувалися без додаткового очищення.

2.2. Методика синтезу суспензії оксиду графену

До графіту масою 3 г додали суміш сульфатної та фосфатної кислот у відношенні 1:8 загальним об'ємом 400 мл. До утвореної суміші за постійного перемішування дрібними порціями додавали калій перманганат масою 18 г. Реакційну суміш нагрівали та витримували протягом 12 год за температури близько $50\text{ }^\circ\text{C}$. Отриману суспензію вилили на подрібнений лід об'ємом 500 мл, до якого попередньо додали розчин гідроген пероксиду ($w = 50\%$) об'ємом 2 мл [90-93].

Синтезований оксид графіту (ОГр) очистили центрифугуванням з додаванням дистильованої води до досягнення $\text{pH} = 7$. Темно-коричневий пастоподібний осад висушували протягом 14 год за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ до утворення ОГр у вигляді плівки масою 10 г.

Для нанесення оксиду графену (ОГ) на поверхні носіїв ексfolіацією ОГр під дією ультразвукової обробки приготували водну суспензію, вміст ОГ в якій становив 1 мг/мл [90-93].

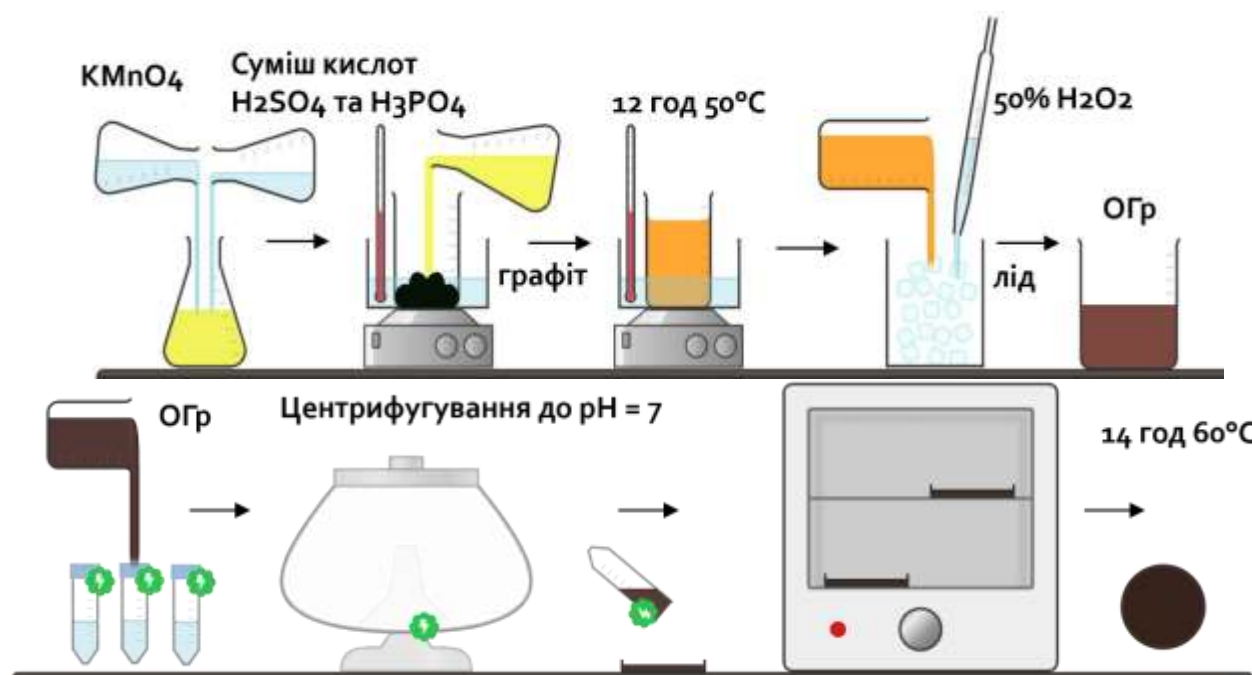


Рис. 2.1 Схема синтезу оксиду графіту

2.3. Методика одержання каталізаторів з оксидом графену, нанесеним на оксидні носії

Каталізатори синтезували методом просочування оксидних носіїв водними суспензіями оксиду графену. Розмір фракції всіх використаних носіїв становив 0,25–0,5 мм. Вміст (концентрація) ОГ в приготованій серії суспензії становив 0,005; 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 5; 10 та 20 мг/мл [90-93].

Наважки подрібненого оксиду алюмінію (Al_2O_3) масою 10 г обробили суспензіями об'ємом 10 мл, вміст оксиду графену в яких становив 0,005; 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1; 5; 10 та 20 мг/мл. Після нанесення суспензії зразки каталізатора висушували у сушильній шафі протягом 3 год за температури 60 °С.

За аналогічною методикою були підготовлені зразки каталізаторів з ОГ, нанесеним на такі носії:

- оксид магнію (MgO);
- діоксид (SiO_2);
- оксид титану (TiO_2);

- сульфат барію (BaSO_4);
- дисперсний вуглець (СР).



Рис. 2.2 Схема синтезу зразків з нанесеним ОГ на оксидні носії

Додатково для дослідження впливу розміру частинок носія на властивості каталізатора було виготовлено серію зразків каталізаторів з носієм оксидом алюмінію, розмір частинок якого становив: $\leq 0,04$ мм; $0,04\text{--}0,1$ мм; $0,1\text{--}0,25$ мм; $0,25\text{--}0,5$ мм; $0,5\text{--}1$ мм. Фракції оксиду різного розміру одержали подрібненням гранул у ступці та просіюванням через лабораторні сита з отворами відповідного розміру.

2.4. Методика одержання каталізаторів з відновленим оксидом графену

Висушені зразки, одержані методом просочування оксидних носіїв водними суспензіями оксиду графену, відновлювали у потоці водню в трубчастому проточному реакторі між двома шарами очищеного кварцу протягом 2 год за температури $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [90-93]. Схему установки зображено на рис. 2.3.

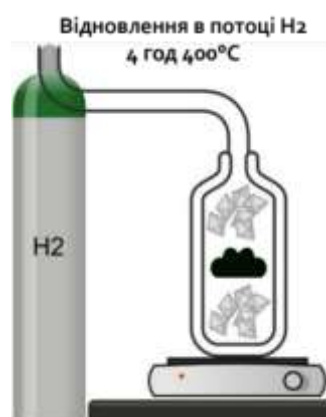


Рис. 2.3 Схема одержання зразків з нанесеним ВОГ на оксидні носії

У такий спосіб одержали серію зразків каталізаторів з відновленим оксидом графену, нанесеним на усі використані носії. Якісний та кількісний склад зразків синтезованих каталізаторів наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1.

Якісний та кількісний склад зразків синтезованих каталізаторів і їх умовні позначення

Назва зразка	Носій	Вміст ВОГ мас. %	Вміст ВОГ мг/г
ВОГ(0,0005)/Al ₂ O ₃	γ- Al ₂ O ₃	0,0005	0,005
ВОГ(0,00125)/Al ₂ O ₃		0,00125	0,0125
ВОГ(0,0025)/Al ₂ O ₃		0,0025	0,025
ВОГ(0,01)/Al ₂ O ₃		0,01	0,1
ВОГ(0,025)/Al ₂ O ₃		0,025	0,25
ВОГ(0,05)/Al ₂ O ₃		0,05	0,5
ВОГ(0,1)/Al ₂ O ₃		0,1	1
ВОГ(0,5)/Al ₂ O ₃		0,5	5
ВОГ(1)/Al ₂ O ₃		1	10
ВОГ(2)/Al ₂ O ₃		2	20
ВОГ(0,0025)/MgO	MgO	0,0025	0,025
ВОГ(0,0025)/MgO		0,01	0,1
ВОГ(0,025)/MgO		0,025	0,25
ВОГ(0,05)/MgO		0,005	0,5
ВОГ(0,1)/MgO		0,1	1
ВОГ(0,0025)/SiO ₂	SiO ₂	0,0025	0,025
ВОГ(0,01)/SiO ₂		0,01	0,1
ВОГ(0,1)/SiO ₂		0,1	1
ВОГ(0,0025)/TiO ₂	TiO ₂	0,0025	0,025
ВОГ(0,01)/TiO ₂		0,01	0,1
ВОГ(0,1)/TiO ₂		0,1	1
ВОГ(0,0025)/CP	сажа carbon Powder	0,0025	0,025
ВОГ(0,01)/CP		0,01	0,1
ВОГ(0,1)/CP		0,1	1
ВОГ(0,0025)/BaSO ₄	BaSO ₄	0,0025	0,025
ВОГ(0,01)/BaSO ₄		0,01	0,1
ВОГ(0,1)/BaSO ₄		0,1	1
Назва зразка	Фракція носія	Вміст ВОГ мас. %	Вміст ВОГ мг/г
ВОГ(0,0025)/Al ₂ O ₃ (I)	≤ 0,04 мм	0,0025	0,025
ВОГ(0,0025)/Al ₂ O ₃ (II)	0,04–0,1 мм	0,0025	0,025
ВОГ(0,0025)/Al ₂ O ₃ (III)	0,1–0,25 мм	0,0025	0,025
ВОГ(0,0025)/Al ₂ O ₃ (IV)	0,25–0,5 мм	0,0025	0,025
ВОГ(0,0025)/Al ₂ O ₃ (V)	0,5–1 мм	0,0025	0,025

2.5. Методики дослідження характеристик синтезованих каталізаторів

Морфологічні та текстурні характеристики відновленого оксиду графену, оксидних носіїв і синтезованих каталізаторів встановили за допомогою комплексу фізико-хімічних методів дослідження, зокрема сканувальної електронної мікроскопії з елементним аналізом (SEM+ЕДС), атомно-силової мікроскопії (АСМ), Раман-спектроскопії (РС), Фур'є-інфрачервоної спектроскопії (ІЧ), рентгенофазового аналізу (РФА), рентгенофлуоресцентного аналізу (РФЛА), термогравіметричного аналізу (ТГА), динамічного розсіювання світла (ДРС), методами адсорбції–десорбції водяної пари та азоту (ВЕТ).

Морфологію та розподіл вуглецю у зразках із нанесеним відновленим оксидом графену досліджували з використанням SEM-аналізу на мікроскопах MIRA3 Tescan та Quanta 3D FEG з енерго-дисперсійним аналізатором (ЕДС). Аналіз методом атомно-силової мікроскопії виконували на мікроскопі MultiMode 8 Bruker у режимі Tapping Mode. Для сканування використовували кремнієві зонди Olympus AC160TS із жорсткістю кантилевера 26 Н/м і резонансною частотою близько 300 кГц зі швидкістю сканування 1 Гц. Зразки для дослідження готували методом осадження з розчину (drop-casting). Перед нанесенням суспензію ОГ залишали на кілька годин для осадження великих частинок, після чого краплю розчину наносили на підкладку та висушували за кімнатної температури. Поверхню підкладок попередньо очищали ацетоном, етанолом та дейонізованою водою (MQ), після чого висушували струменем стисненого повітря. Як носії використовували SiO_2 , модифікований APTES, SiO_2 та слюду (mica). Морфологію зразків досліджували за допомогою оптичного мікроскопа KERN OBS 116 у режимі світлової мікроскопії.

Раман-спектри реєстрували за допомогою спектрометра HORIBA Jobin-Yvon T64000 за кімнатної температури з використанням Ar-Kr0-лазера як збудника випромінювання з довжиною хвилі 488 нм та потужністю 125 мВт і конфокального дисперсійного спектрометра Raman Senterra (Bruker Optik) за

кімнатної температури з використанням збудження 532 нм, потужність 2 мВт. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометрів Spectrum-One (Perkin Elmer) та IRAffinity-1 в діапазоні 400-4000 cm^{-1} для визначення хімічного складу поверхні, а також дослідження змін на поверхні каталізаторів після відновлення їх у потоці водню.

Дані рентгенівської дифракції (РФА) були зафіксовані у діапазоні 2θ 10-80 °C за допомогою порошкового рентгенівського дифрактометра Bruker D8 ADVANCE із джерелом рентгенівського випромінювання CuK α з напругою і струмом катоду 40 кВ і 40 мА, відповідно. Елементний склад зразків досліджували методом рентгенофлуоресцентної спектроскопії з використанням Рентгенофлуоресцентного спектрометра ElvaX Plus.

Текстурні характеристики зразків визначали на основі ізотерм адсорбції-десорбції азоту за температури 77 К, отриманих на приладі Sorptomatic 1990 з використанням об'ємного (волюметричного) методу. Сорбційні властивості зразків щодо водяної пари визначали з використанням динамічного аналізатора сорбції IGAsorp Hiden Isochema. Процеси сорбції та десорбції досліджували в термостатованій камері за температури 37 °C в умовах автоматичного регулювання відносної вологості. Відносну вологість змінювали з інтервалом 30 хв: під час сорбції — зі збільшенням на 5 %, а під час десорбції — зі зменшенням на 10 %. Перед початком вимірювань зразки висушували в аналізаторі IGAsorp за температури 37 °C протягом 3 год до досягнення сталої маси.

Термогравіметричний аналіз проводили на приладі Thermoanalyzer Discovery SDT 650, в атмосфері повітря та азоту зі швидкістю нагріву 10 °C/хв для аналізу термічної стабільності та визначення вмісту вуглецевого компонента. Аналіз динамічним розсіюванням світла (ДРС) здійснювали за допомогою приладу Zetasizer Nano (Malvern Instruments).

2.6. Методики встановлення каталітичних властивостей каталізаторів з відновленим оксидом графену, нанесеним на оксидні носії

Каталітичну активність зразків було встановлено у реакції **гідрування етену**. Процес гідрування здійснювали на каталітичній установці проточного типу для дослідження гетерогенно-каталітичних реакцій із хроматографічним методом контролю компонентів реакційної суміші та продуктів перетворення. Встановлювали каталітичну активність у проточних трубчастих реакторах об'ємом 1-10 мл. Якісний та кількісний аналіз продуктів реакції здійснювали методом газової хроматографії з використанням газового хроматографа, оснащеного детектором за теплопровідністю та колонкою Porapak S [93].

Процес гідрування етену досліджували в інтервалі температур 50-400 °С. Кількісний склад реакційної суміші: H_2 – 90% та C_2H_4 – 10%; загальна швидкість газового потоку становила 20 та 50 мл/хв. Швидкість утворення продуктів гідрування та продуктивність каталізатора визначали за формулами (1, 2):

$$p = \frac{n \cdot V_n \cdot M \cdot 60}{22400 \cdot m_c} = \Gamma_{\text{пр}} / (\Gamma_{\text{к}} \cdot \text{ГОД}) \quad (1) \quad r_g = \frac{n_a \cdot V_n}{22400 \cdot 60 \cdot m_g} = \text{моль} \cdot \Gamma(\text{ВОГ})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (2)$$

де n_a – мольна частка продукту гідрування у газовій суміші після проходження через реактор; V_n – швидкість потоку газової суміші етен-водень, мл/хв.; M – молярна маса продукту етану = 30 г/моль; m_n – маса наважки каталізатора, г; m_g – маса графену в наважці каталізатора, г.

Реакцію гідрування етину здійснювали в діапазоні температур 50–400 °С з використанням газової суміші, що містила 10 % C_2H_2 та 90 % H_2 , із загальною швидкістю газового потоку 50 мл/хв [91]. Швидкість утворення продуктів гідрування та продуктивність каталізатора визначали за формулами (2, 3)

$$p = \frac{n \cdot V_n \cdot M \cdot 60}{22400 \cdot m_c} = \Gamma_{\text{пр}} / (\Gamma_{\text{к}} \cdot \text{ГОД}) \quad (3)$$

де n_a – мольна частка продукту гідрування в газовій суміші після проходження через реактор; V_n – швидкість подачі етин водневої газової суміші, мл/хв;

M – молярна маса продукту етену = 28 г/моль; m_c – маса зразка каталізатора, г;
 m_g – маса відновленого оксиду графену (BOГ) у зразку каталізатора, г.

Каталітичну активність синтезованих зразків у реакції **дегідрування етану** досліджували у проточному режимі. Контроль складу реакційної суміші та продуктів перетворення здійснювали хроматографічним методом із використанням детектора за теплопровідністю і колонки PoraPak Q. Процес дегідрування етану здійснювали в діапазоні температур 500–700 °С. Як реакційну суміш використовували суміш газів у складі: C_2H_6 - 50 % та He – 50 %. Загальна швидкість подачі газу становила 20 мл/хв [90].

Конверсію етану обчислювали за формулою (4):

$$\text{Конверсія(\%)} = \frac{C_{C_2H_6}}{C_{C_2H_6}^0} \cdot 100\% \quad (4)$$

де $C_{C_2H_6}^0$ початкова концентрація етану;

$C_{C_2H_6}$ – концентрація етану в продуктах реакції;

Селективність за етенем обчислювали за формулою (5):

$$S = \frac{C_{C_2H_4}}{\left(\frac{C_{CH_4}}{2}\right) + (C_{C_2H_4})} \cdot 100\% \quad (5)$$

де $C_{C_2H_4}$ — концентрація етилену; C_{CH_4} — концентрація метану.

Каталітичну активність синтезованих зразків у реакції перетворення метанолу визначали у проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора за атмосферного тиску. Дослідження проводили в діапазоні температур 100–550 °С з використанням кварцового трубчастого реактора з внутрішнім діаметром 10 мм. У всіх експериментах каталізатор розміщували в реакторі між двома шарами кварцової вати. Загальна швидкість подачі реакційної суміші становила 70 мл/хв: Ar подавали зі швидкістю 50 мл/хв, а CH_3OH - зі швидкістю 20 мл/хв. Метанол вводили в реакційну систему, пропускаючи потік аргону через випарник. Контрольними експериментами, виконаними в порожньому реакторі та в реакторі, заповненому лише кварцовою ватою, не виявили конверсії метанолу, що підтверджує відсутність побічних реакцій. Продукти реакції аналізували за

допомогою двох газових хроматографів: Chrom-5, оснащеного полуменево-іонізаційним детектором і капілярною колонкою Hewlett Packard DB-2, та LHM-80, оснащеного детектором за теплопровідністю і колонкою Porapak-Q [92].

Конверсію метанолу обчислювали за формулою (6):

$$X = \left(1 - \frac{C_{\text{MeOH}}}{C_{\text{MeOH}}^0}\right) * 100\%$$

де C_{MeOH}^0 —початкова концентрація метанолу;

C_{MeOH} – концентрація непрореагованого метанолу в реакційній суміші.

Склад газової суміші після перетворення метанолу визначали за таким співвідношенням:

$$C_i = \left(\frac{C_i}{\sum C_j}\right) * 100\%$$

де C_i — концентрація i -го продукту;

$\sum C_j$ — сумарна концентрація всіх виявлених продуктів у реакційній суміші.

Каталітичну активність зразків каталізаторів у реакціях гідрування *p*-нітротолуену та 2-фенілпроп-1-ену визначали в автоклаві з магнітною мішалкою та тефлоною вставкою. До каталізатора масою 10 мгв гексані об'ємом 10 мл додавали *p*-нітротолуен масою 20 мг або 2-фенілпроп-1-ену масою 118 мг. Суспензію тричі продували воднем для видалення повітря. Після цього тиск H_2 підвищували до 40 бар (4 МПа). Реакцію здійснювали за температури 150 °С протягом 24 год. Після завершення реакції каталізатор відокремлювали від рідкої фази центрифугуванням. Продукти реакції аналізували методом газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектором та 50-метровою капілярною колонкою Zebron ZB-1.

Каталітичну активність синтезованих каталізаторів у реакціях гідрування CO та CO_2 досліджували на лабораторній установці для роботи за підвищеного тиску. Експерименти виконували в металевому проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора в діапазоні температур 200–500 °С і тиску 2–10 атм. Потоки газових реагентів формували та регулювали масовими витратомірами Bronkhorst El-Flow, тиск підтримували регулятором Bronkhorst. Склад газової суміші на виході

визначали за допомогою двох газових хроматографів NeoCHROM з детектором теплопровідності та полум'яно-іонізаційним детектором. Кількісний аналіз суміші газів CO, CO₂, N₂ і CH₄ здійснювали на колонках із сорбентами Полісорб І (0,35–0,5 мм) і цеолітом NaX (0,18–0,2 мм) довжиною 1 м, а ідентифікацію продуктів — із використанням капілярних колонок HP-5 та Supel-QPlot (30 м × 0,32 мм).

Каталітичну активність в реакції водяного зсуву досліджували у проточному реакторі за атмосферного тиску в діапазоні температур 200–500 °С. Парціальні тиски компонентів газової суміші дорівнювали: P_{CO}=4 кПа, P_{H₂O}=21 кПа та P_{He}=75 кПа. Склад газових сумішей після реакції визначали методом газової хроматографії з використанням колонки довжиною 3 м, заповненої активованим вугіллям СКН-90. Швидкість потоку газу-носія під час аналізу становила 30 см³/хв.

Висновки до розділу 2

1. Описано методику синтезу оксиду графену за допомогою окиснення графіту у суміші сульфатної та фосфатної кислот з подальшою ультразвуковою ексfolіацією оксиду графіту для одержання водної суспензії ОГ.
2. Розроблено методику одержання каталізаторів на основі відновленого оксиду графену, нанесеного на оксидні та вуглецевий носії методом просочування водними суспензіями ОГ з подальшим відновленням у потоці водню за температури 400 °С.
3. Синтезовано серії каталізаторів на носіях Al₂O₃, MgO, SiO₂, TiO₂, BaSO₄ та дисперсному вуглеці з різним вмістом ВОГ, а також зразки на носії Al₂O₃ із різним розміром його частинок.
4. Для дослідження структурних і текстурних характеристик синтезованих матеріалів використано комплекс фізико-хімічних методів, зокрема СЕМ-ЕДС, АСМ, Раман- та ІЧ-спектроскопії, РФА, РФЛС, ТГА, ДРС та адсорбцію дисорбцію азоту.

5. Розроблено методики дослідження каталітичної активності синтезованих зразків у реакціях в газовій та рідкій фазах, зокрема в реакціях гідрування етену та етину, дегідрування етану, перетворення метанолу, водяного зсуву, а також гідрування органічних речовин.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

Статті:

1. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.E. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminium Oxide in the Process of Ethane Dehydrogenation. Theoretical and Experimental Chemistry. **2025**, (61), 141–147. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09860-w>
2. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Y. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminum and Magnesium Oxides in Acetylene Hydrogenation. Catalysis and petrochemistry **2025**, (36), 57–66. <https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.057>
3. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye. Catalytic Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Supported on Alumina and Silica in Methanol Conversion. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii **2026**, (1), 157–168. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2026-164-1-157-168>
4. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye.: Catalytic properties of carbon powder with deposited reduced graphene oxide in the ethylene hydrogenation. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2026, 92(4), 17-28. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.92.4.2026.17-28>

Тези конференцій:

1. Носач В. В. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Supported on Al₂O₃ in Ethane Dehydrogenation / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXVII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 13-14 травня 2026 р. = XXVII International Conference for Students, PhD

Students and Young Scientists "Modern Chemistry Problems" : тези доповідей / [орг. ком.: Воловенко Ю. М. (голова) та ін.] ; Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ : Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2026. - С. 126-127. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/39818>

2. Nosach V. V. Catalytic Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Supported on Al₂O₃ and SiO₂ in Methanol Conversion / Nosach V. V., Bychko I. B., Strizhak P. Ye. // XXIII Наукова молодіжна конференція "Проблеми та досягнення сучасної хімії", присвячена 165-річчю з дня народження М. Д. Зелінського (Одеса, 11-13 травня 2026 р.) : збірник тез доповідей / [ред. Галущенко В. С.] ; Національна академія наук України, Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Південний науковий центр НАН та МОН України [та ін.]. - Одеса : [Бондаренко М. О.], 2026. - С. 18-19. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/39829>

3. Носач В. В. Вплив різного розміру фракцій оксиду алюмінію на каталітичну активність нанокompозитів ВОГ/AL у реакції гідрування етилену / Носач В. В., Бичко І. Б. // XXVI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 14-16 травня 2025 р. : тези доповідей / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ, 2025. - С. 135. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37238>

4. Nosach V. V. Catalytic properties of deposited graphene oxide on aluminum oxide in the ethene hydrogenation reaction / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 15-17 травня 2024 р. : тези доповідей / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ, 2024. - С. 175. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37225>

5. Nosach V. V. Determination of catalytic properties of deposited graphene oxide on magnesium oxide in ethylene hydrogenation reaction / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р. / Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара. - Дніпро, 2024. - С. 85-87. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37222>

РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТКИ КАТАЛІЗАТОРІВ З НАНЕСЕНИМ НА ОКСИДНІ НОСІЇ ВІДНОВЛЕНИМ ОКСИДОМ ГРАФЕНУ

3.1 Дослідження синтезованих зразків за допомогою сканувальної електронної мікроскопії

Морфологія поверхні синтезованих матеріалів, а також розміри і структура частинок відновленого оксиду графену, нанесеного на оксидні носії, проаналізовано за допомогою сканувальної електронної мікроскопії. Елементний склад і розподіл елементів у зразках визначено методом енергодисперсійної спектроскопії. Отримані результати дозволили встановити характер розподілу графенового матеріалу на поверхні носія та морфологічні характеристики синтезованих каталізаторів.

На рис. 3.1 наведено СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків носія Al_2O_3 та каталізатора $\text{VOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$, а також карти розподілу вуглецю на поверхні каталізаторів $\text{VOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Поверхня носія Al_2O_3 характеризується розвиненою пористою структурою, сформованою агломератами дрібнодисперсних частинок неправильної форми, що є типовим для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [88]. Внаслідок нанесення VOG на поверхні носія спостерігаються тонкі плівкоподібні та зморшкуваті структури, характерні для графеноподібних матеріалів [89]. Вуглецева фаза розподілена нерівномірно та локалізується переважно на поверхні носія. Отримані результати свідчать, що нанесення VOG не призводить до повного блокування пористої структури Al_2O_3 .

На рис. 3.1в–д наведено карти розподілу вуглецю на поверхні зразків каталізатора $\text{VOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ з різним вмістом відновленого оксиду графену. У зразку $\text{VOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ виявлено характерну локалізацію вуглецю на окремих ділянках поверхні носія. Енергодисперсійний спектр містить сигнали $\text{C K}\alpha$ ($\sim 0,27$ keV),

O K α (~0,52 keV) та Al K α (~1,49 keV), що відповідають вуглецевій фазі та оксидному носію [94].

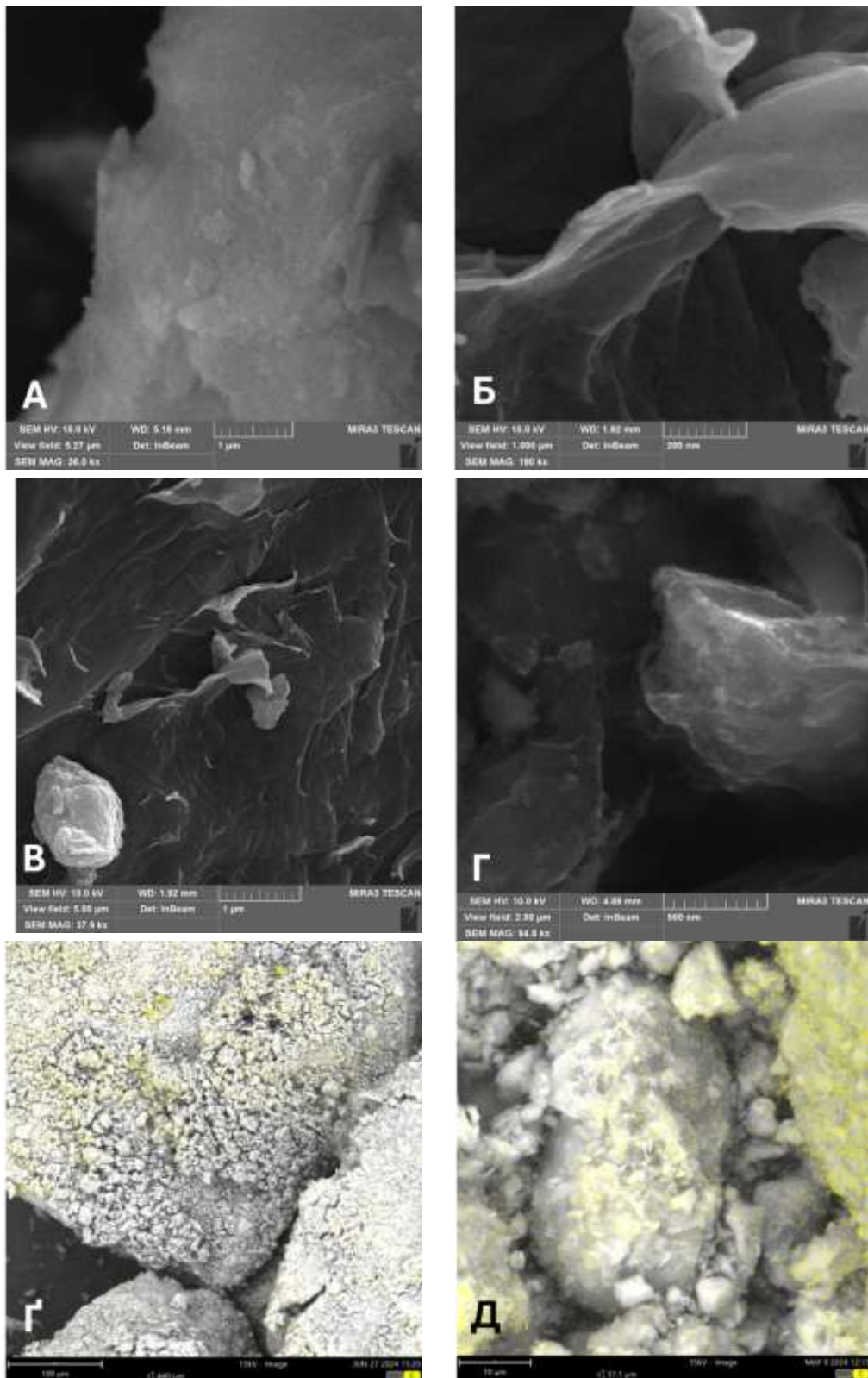


Рис. 3.1 Мікрофотографії поверхні зразків, отримані методом сканувальної електронної мікроскопії: (а) Al_2O_3 ; (б) $\text{VOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (в) $\text{VOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (г) $\text{VOG}(2)/\text{Al}_2\text{O}_3$; карти розподілу вуглецю на поверхні зразків (г) $\text{VOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (д) $\text{VOG}(2)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

За результатами ЕДС-аналізу у зразку $\text{VOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ вміст вуглецю становить близько 2 мас.%, а основними елементами є кисень (54 мас.%) і алюміній (44 мас.%). Зі збільшенням вмісту VOG до 2 мас.% частка вуглецю збільшується до 16 мас.%, що супроводжується зменшенням вмісту алюмінію та кисню до 36 і 48 мас.%, відповідно.

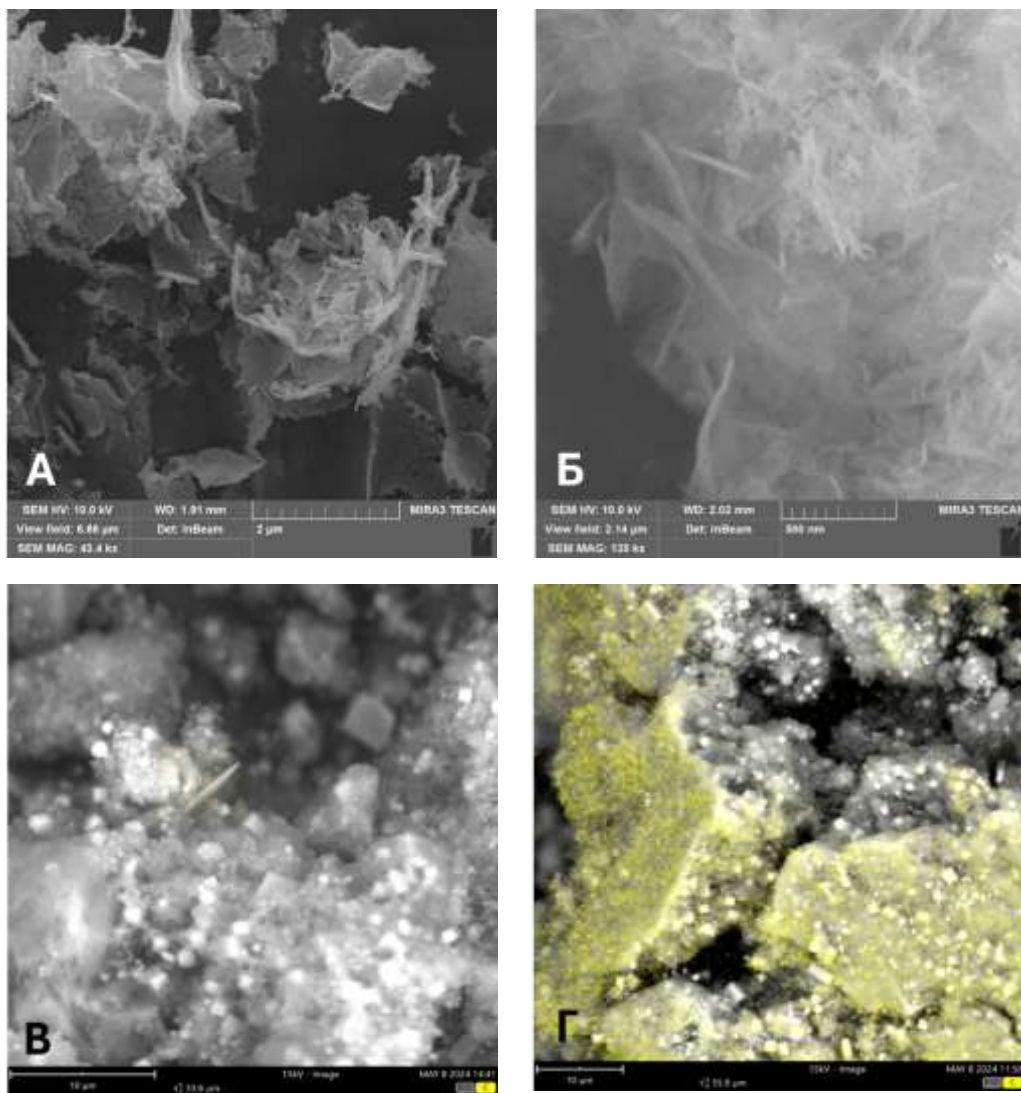


Рис. 3.2 Мікрофотографії поверхні зразків, отримані методом сканувальної електронної мікроскопії: (а) MgO ; (б) $\text{VOG}(0,1)/\text{MgO}$; карти розподілу вуглецю на поверхні зразків (в) MgO ; (г) $\text{VOG}(0,1)/\text{MgO}$;

На рис. 3.2 наведено СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків носія MgO та каталізатора $\text{VOG}(0,1)/\text{MgO}$, а також карти розподілу вуглецю на їхній поверхні. Морфологія MgO характеризується агломератами частинок із чітко вираженими кубічними гранями, що є типовою особливістю його кристалічної структури [95].

Внаслідок нанесення ВОГ на поверхні носія спостерігаються агрегати складчастих графенових листів, сформовані внаслідок часткового нашарування окремих пластинок ВОГ [89]

Енергодисперсійний спектр MgO містить сигнали O K α , Mg K α та слабкий сигнал C K α . Вміст елементів становить: O – 58 мас.%, Mg – 38 мас.% і C – 4 мас.%. Наявність незначної кількості вуглецю може бути пов'язана з адсорбцією CO₂ на поверхні MgO з утворенням карбонатних сполук. У зразку ВОГ(0,1)/MgO вміст вуглецю збільшується до 8 мас.%, а вміст кисню та магнію становить 57 та 35 мас.%, відповідно. Отримані результати підтверджують наявність ВОГ на поверхні носія.

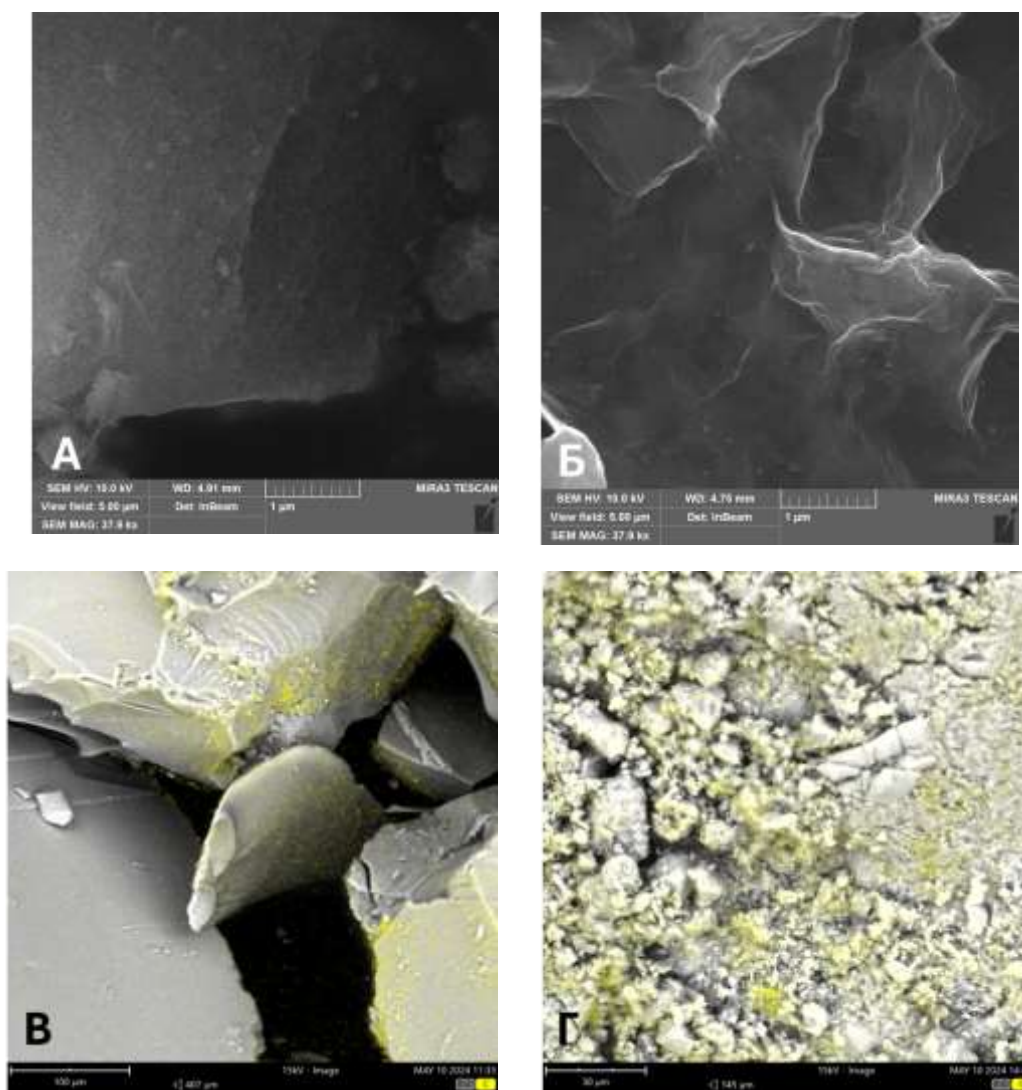


Рис. 3.3 Мікрофотографії поверхні зразків, отримані методом сканувальної електронної мікроскопії: (а) SiO₂; (б) ВОГ(0,1)/ SiO₂; карта розподілу вуглецю на поверхні зразків (в) SiO₂; (г) ВОГ(0,1)/SiO₂

На рис. 3.3 наведено СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків носія SiO_2 та каталізатора $\text{VOG}(0,1)/\text{SiO}_2$, а також карти розподілу вуглецю на їхній поверхні [92]. Морфологія SiO_2 характеризується агломерованою структурою з полідисперсним розподілом частинок, що є типовим для аморфного кремнезему [96]. На поверхні VOG -вмісного зразка виявлено тонкі складчасті листоподібні утворення, що частково перекриваються між собою та відповідають морфології графенових матеріалів [89]. Енергодисперсійний спектр SiO_2 містить сигнали $\text{O K}\alpha$, $\text{Si K}\alpha$ та слабкий сигнал $\text{C K}\alpha$. Вміст елементів становить: O - близько 63 мас.%, Si - 32 мас.% та C – 5 мас.%. У зразку $\text{VOG}(0,1)/\text{SiO}_2$ вміст вуглецю збільшується до 15 мас.%, що підтверджує наявність VOG на поверхні носія.

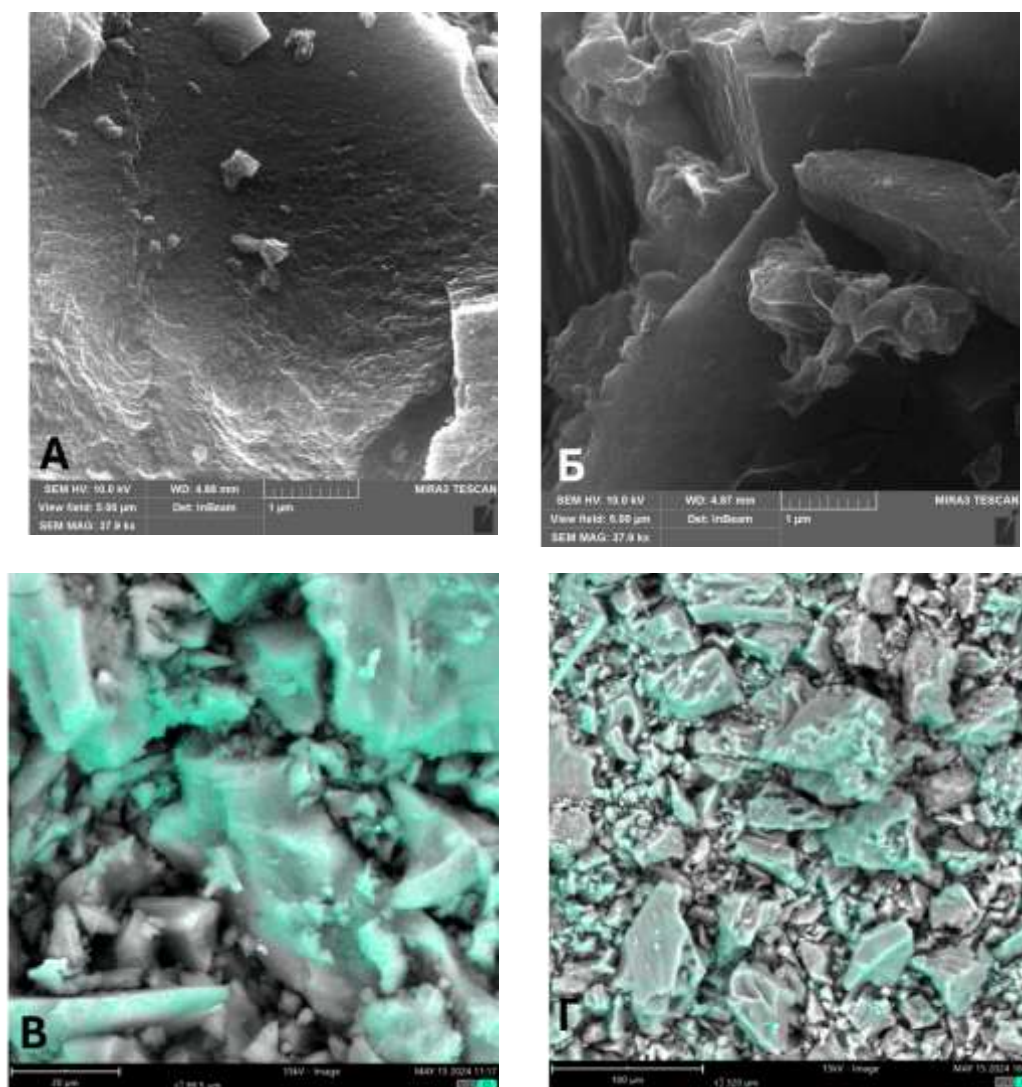


Рис. 3.4 Мікрофотографії поверхні зразків, отримані методом сканувальної електронної мікроскопії: (а) СР; (б) $\text{VOG}(0,1)/\text{СР}$. карти розподілу вуглецю на поверхні зразків (в) СР; (г) $\text{VOG}(0,1)/\text{СР}$.

На рис. 3.4 наведено СЕМ-мікрофотографії поверхні дисперсного вуглецю (СР) як носія та зразка каталізатора ВОГ(0,1)/СР, а також карти розподілу вуглецю на поверхні досліджених зразків [93]. Морфологія СР характеризується компактними пластинчастими частинками з відносно гладкою поверхнею. Внаслідок нанесення ВОГ на поверхні та по краях частинок спостерігаються тонкі складчасті листоподібні утворення, характерні для графенових матеріалів [89]. Енергодисперсійний спектр СР містить сигнали С К α та О К α , що відповідають вуглецевій природі матеріалу [94]. Встановлено, що на дослідженій ділянці вміст вуглецю становить 87 мас.%, а кисню – 13 мас.%. У зразку ВОГ(0,1)/СР вміст кисню збільшується до 15 мас.%, тоді як вміст вуглецю становить 85 мас.%, що може бути пов'язано з наявністю залишкових кисневмісних функціональних груп у структурі ВОГ.

На рис. 3.5 наведено СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків носія TiO₂ та каталізатора ВОГ(0,1)/TiO₂, а також карти розподілу вуглецю на їхній поверхні. Морфологія TiO₂ характеризується агломерованими частинками неправильної форми, які формують щільні агрегати з розвиненою поверхнею [97]. Внаслідок нанесення ВОГ між агрегатами TiO₂ та на їхній поверхні спостерігаються складчасті листоподібні утворення, характерні для графенових матеріалів [89]. Енергодисперсійний спектр чистого TiO₂ містить сигнали С К α , О К α та Ti К α , що відповідають складу носія [90]. Встановлено, що на дослідженій ділянці вміст Ti – 58 мас.%, О – 38 мас.% і С – 4 мас.%. У зразку ВОГ(0,1)/TiO₂ вміст титану, кисню та вуглецю становить 46, 49 та 5 мас.%, відповідно. Збільшення частки вуглецю підтверджує наявність ВОГ на поверхні носія.

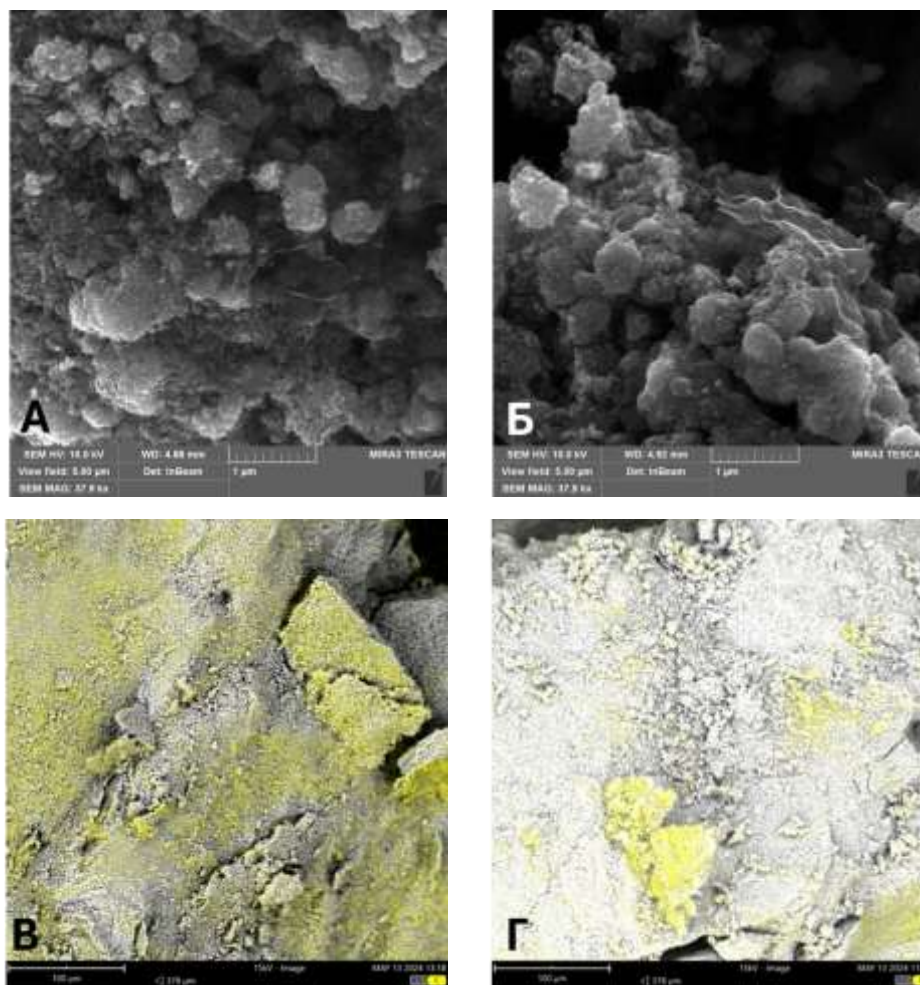


Рис. 3.5 Мікрофотографії поверхні зразків, отримані методом сканувальної електронної мікроскопії: (а) TiO_2 ; (б) $\text{BOГ}(0,1)/\text{TiO}_2$; карти розподілу вуглецю на поверхні зразка (в) TiO_2 ; (г) $\text{BOГ}(0,1)/\text{TiO}_2$.

На рис. 3.6 наведено СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків носія BaSO_4 та каталізатора $\text{BOГ}(0,1)/\text{BaSO}_4$, а також карти розподілу вуглецю на їхній поверхні. Морфологія BaSO_4 характеризується агрегатами, сформованими частинками витягнутої зернистої форми, що є типовим для сульфату барію [94]. Внаслідок нанесення BOГ суттєвих змін морфології поверхні не виявлено, характерна структура носія зберігається. За результатами ЕДС-аналізу вміст вуглецю збільшується від 0,5 до 1 мас.%, що підтверджує наявність BOГ на поверхні носія.

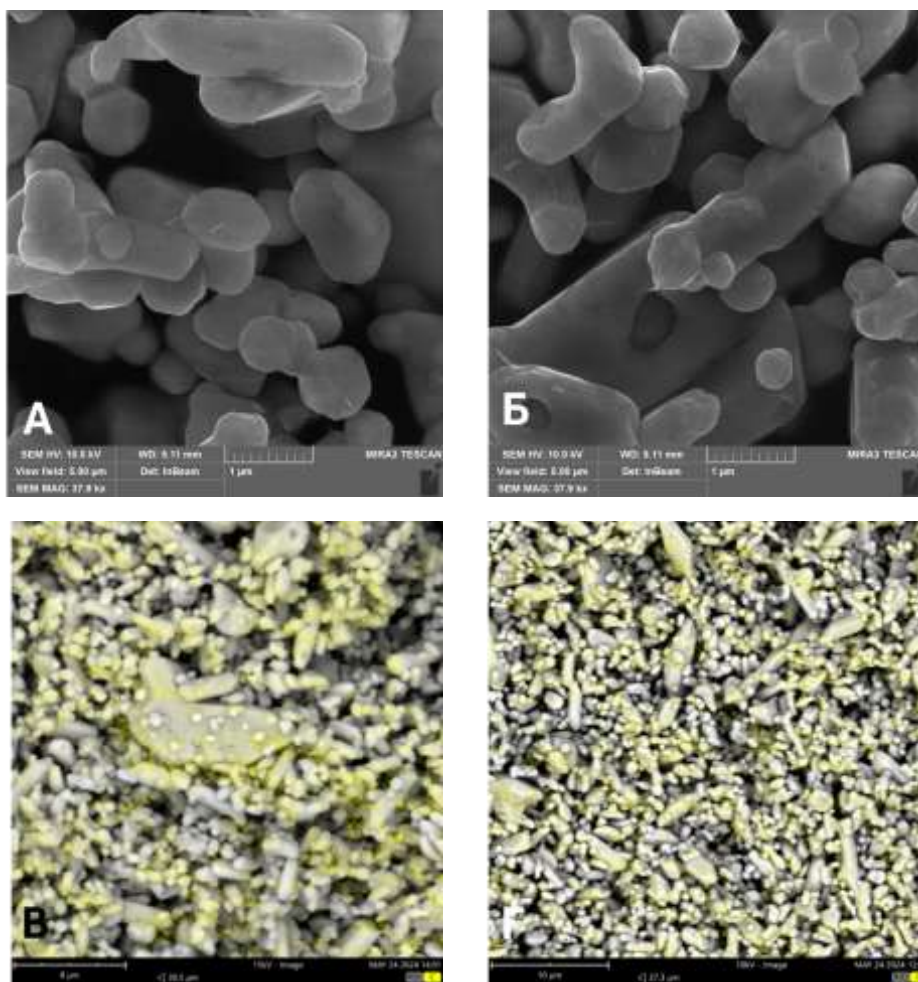


Рис. 3.6 Мікрофотографії поверхні зразків, отримані методом сканувальної електронної мікроскопії: (а) BaSO_4 ; (б) $\text{BOG}(0,1)/\text{BaSO}_4$; карти розподілу вуглецю на поверхні зразків (в) BaSO_4 ; (г) $\text{BOG}(0,1)/\text{BaSO}_4$.

На рис. 3.7 наведено СЕМ-мікрофотографії, карти розподілу вуглецю та ЕДС-спектри зразків $\text{BOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ з різним розміром частинок носія (I–V). Усім дослідженим зразкам характерна агломерована морфологія, типова для оксиду алюмінію. Зі зменшенням розміру частинок збільшується дисперсність матеріалу та формується більш розвинена поверхня

За результатами ЕДС-аналізу в усіх зразках виявлено сигнали $\text{C K}\alpha$, $\text{O K}\alpha$ та $\text{Al K}\alpha$, що відповідають BOG та оксидному носію [94]. Вміст вуглецю залежить від розміру частинок носія і становить у фракції IV–V – 4 мас.%, у фракції III – 5 мас.%, у фракції II – 6 мас.% і у фракції I – 11 мас.%. Отже, зі зменшенням розміру частинок носія вміст вуглецю на поверхні зразків збільшується, що може бути пов'язано зі збільшенням площі доступної поверхні для нанесення BOG .

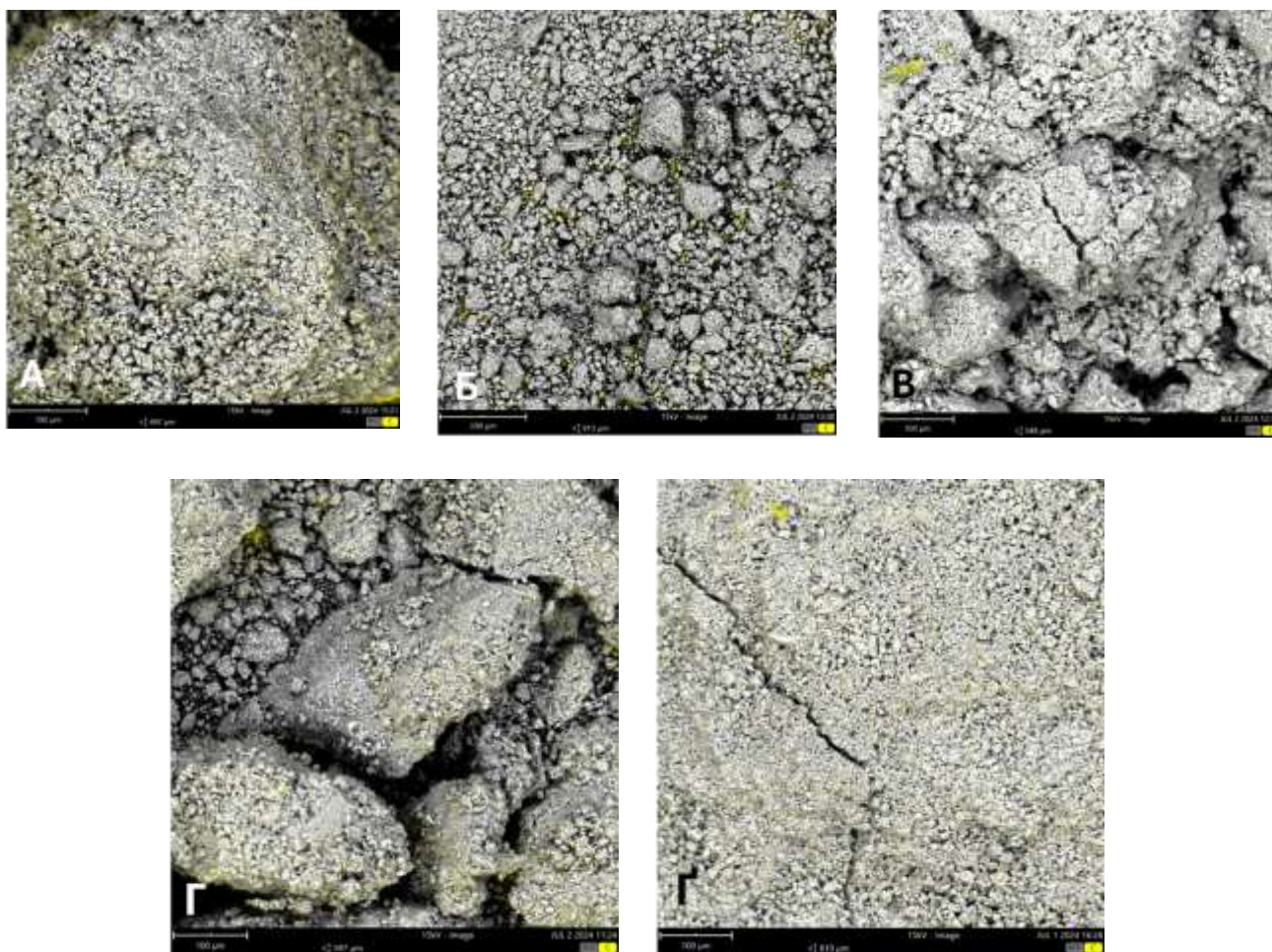


Рис. 3.7 Карти розподілу вуглецю на поверхні зразків (а) $\text{BOГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{I})$; (б) $\text{BOГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{II})$; (в) $\text{BOГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{III})$; (г) $\text{BOГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{IV})$; (е) $\text{BOГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{V})$

3.2. Характеризація одержаних зразків за допомогою методів Інфрачервоної- та Раман-спектроскопії

Структурні та хімічні особливості синтезованих матеріалів і каталізаторів на основі відновленого оксиду графену досліджено за допомогою інфрачервоної та Раманівської спектроскопії. Отримані результати дозволили встановити хімічний склад, ідентифікувати функціональні групи, охарактеризувати дефектну структуру графенових матеріалів та визначити особливості будови досліджуваних зразків.

Інфрачервону спектроскопію використано для підтвердження нанесення графенового матеріалу на поверхню оксидних носіїв, а також для аналізу хімічного складу й ідентифікації функціональних груп у синтезованих зразках. На отриманих

ІЧ-спектрах виявлено характерні смуги поглинання, пов'язані з кисневмісними функціональними групами та структурними фрагментами відновленого оксиду графену

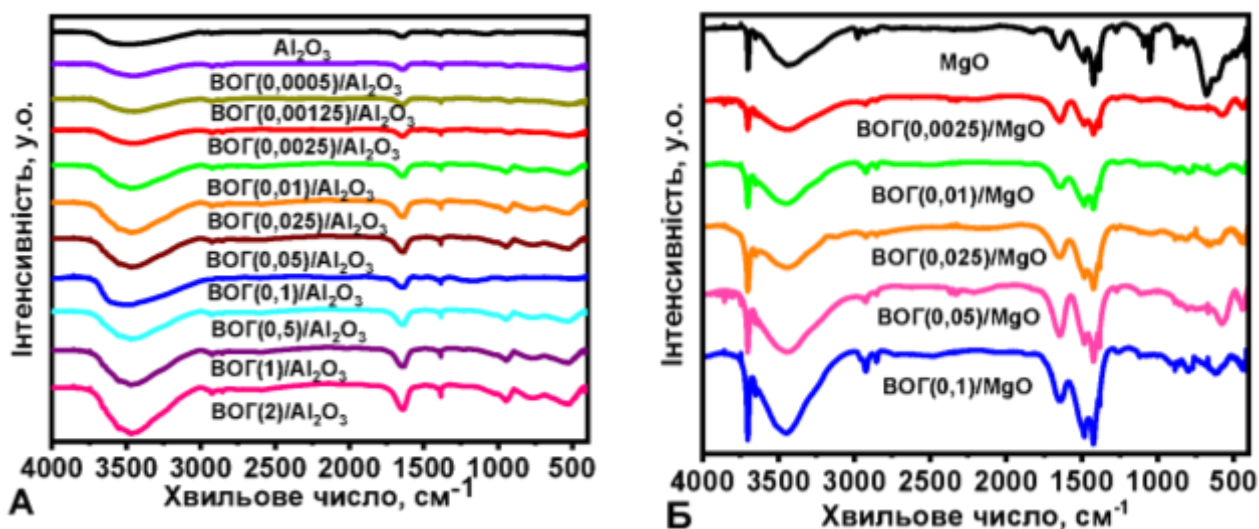


Рис. 3.8. ІЧ-спектри зразків (а) $\text{BOG}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (б) $\text{BOG}(x)/\text{MgO}$.

На рис. 3.8 наведено ІЧ-спектри серії зразків $\text{BOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ із різним вмістом нанесеного відновленого оксиду графену. На ІЧ-спектрі оксидного носія Al_2O_3 наявна широка інтенсивна смуга в діапазоні $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням гідроксильних груп ($-\text{OH}$), адсорбованої води та поверхневих гідроксилів [99]. У діапазоні $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ спостерігається смуга деформаційних коливань молекул води. Також у низькочастотному діапазоні $500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ зареєстровано смуги, характерні для коливань зв'язків $\text{Al}\text{--}\text{O}$ в структурі оксиду алюмінію [99].

Внаслідок нанесення відновленого оксиду графену на поверхню Al_2O_3 в ІЧ-спектрах зразків з'являються додаткові смуги, що свідчать про наявність кисневмісних функціональних груп графенового матеріалу. Зокрема, у діапазоні $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ фіксується смуга, яку можна віднести до валентних коливань карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}$). У діапазоні $1200\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ спостерігаються смуги, що відповідають коливанням зв'язків $\text{C}\text{--}\text{O}$ у епоксидних групах, та можливо деформаційним коливанням $\text{C}\text{--}\text{OH}$ [100,101].

Зі збільшенням вмісту BOG у спектрах зразків спостерігається поступове зростання інтенсивності смуг у діапазонах $1700\text{--}1750$ та $1200\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, що може

свідчити про підвищення кількості кисневмісних функціональних груп графенового матеріалу на поверхні носія [100,101]. Крім того, зі збільшенням вмісту ВОГ фіксується зниження відносної інтенсивності смуги гідроксильних груп у діапазоні $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. У зразках з високим вмістом ВОГ також спостерігається поява або посилення слабких смуг у діапазоні $1550\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, які можуть бути пов'язані з коливаннями зв'язків $\text{C}=\text{C}$ у графеноподібних структурах [100,101].

На рис. 3.8 (б) наведено ІЧ-спектри зразків ВОГ/MgO із різним вмістом відновленого оксиду графену. ІЧ-спектр MgO характеризується наявністю широкої смуги в діапазоні $3700\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням поверхневих гідроксильних груп ($-\text{OH}$) та адсорбованої води. А також спостерігається смуга з хвильовим числом 1650 см^{-1} , характерна деформаційним коливанням молекул води $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$. У низькочастотному інтервалі $<1000\text{ см}^{-1}$, зокрема в діапазоні $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$, зареєстровано смуги, характерні для коливань зв'язків $\text{Mg}-\text{O}$ в кристалічній ґратці оксиду магнію [102].

Внаслідок нанесення відновленого оксиду графену на поверхню MgO в ІЧ-спектрах зразків спостерігаються зміни, пов'язані з появою функціональних груп вуглецевого матеріалу. У високочастотному діапазоні $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ виявлено розширення та зміну інтенсивності смуги гідроксильних груп, що може бути зумовлено модифікуванням гідроксильного покриття поверхні, формуванням водневих зв'язків, а також утриманням додаткової кількості адсорбованої води за наявності ВОГ. У спектрах зразків з нанесеним ВОГ зафіксовано появу та посилення смуг у діапазоні $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Смуга в діапазоні $1580\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ відповідає коливанням зв'язків $\text{C}=\text{C}$ у графеноподібній структурі, що свідчить про наявність ВОГ на поверхні носія та підтверджується результатами досліджень, опублікованими в літературі [96,97]. У спектрах зразків з більшим вмістом ВОГ, зокрема ВОГ(0,05)/MgO та ВОГ(0,1)/MgO, спостерігається поява смуги з хвильовим числом 1700 см^{-1} , яку можна віднести до валентних коливань карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}$). Це свідчить про часткове збереження кисневмісних функціональних груп у структурі відновленого оксиду графену. У діапазоні 1400--

1000 cm^{-1} зафіксовано появу та зростання інтенсивності смуг, характерних для коливань зв'язків C–O, C–OH та C–O–C, що підтверджує присутність функціоналізованих вуглецевих фрагментів [100,101]. Водночас у низькочастотному інтервалі спектрів $<1000 \text{ cm}^{-1}$ спостерігаються незначні зміщення смуг та їх інтенсивність, що відповідає коливанням зв'язків Mg–O у зразках із нанесеним ВОГ [102].

Зі збільшенням вмісту ВОГ від 0,0025 до 0,1 мас.% у спектрах спостерігається поступове зростання інтенсивності смуг, характерних для вуглецевої фази (C=C, C–O), що свідчить про підвищення ступеня покриття поверхні носія графеновим матеріалом. Якщо вміст ВОГ малий, то й інтенсивність смуг незначна, тоді як із підвищенням концентрації ВОГ характерні для вуглецевої фази смуги стають домінуючими у спектрах.

На рис. 3.9 наведено ІЧ-спектри відновленого оксиду графену (ВОГ), нанесеного на різні носії. Всім дослідженим зразкам характерна наявність у спектрі смуг, пов'язаних із кисневмісними функціональними групами, що зберігаються у структурі ВОГ після відновлення [90-93].

Зокрема, у високочастотному діапазоні 3200–3600 cm^{-1} спостерігається широка смуга, яка відповідає валентним коливанням гідроксильних груп (O–H), пов'язаних з адсорбованою водою та поверхневими функціональними групами. У діапазоні 1700–1720 cm^{-1} зафіксованосмугу карбонільних груп (C=O), тоді як смуга з хвильовим числом 1600 cm^{-1} відповідає коливанням зв'язків C=C у sp^2 -гібридизованих вуглецевих структурах [100,101]. У діапазоні 1400–1000 cm^{-1} спостерігаються смуги, пов'язані з коливаннями зв'язків C–O, C–OH та C–O–C, характерним для частково відновленого оксиду графену [100,101].

У спектрах зразків ВОГ/SiO₂ зареєстровано смуги як функціональних груп ВОГ, так і поверхневих силанольних груп носія. Характерними є інтенсивні смуги Si–O–Si у діапазоні 1100 та 800 cm^{-1} , а також смуга деформаційних коливань зв'язків Si–O–Si з хвильовим числом $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ [103]. Зі збільшенням вмісту ВОГ спостерігається зростання інтенсивності смуги C=O, що свідчить про збільшення ступеня покриття поверхні вуглецевою фазою.

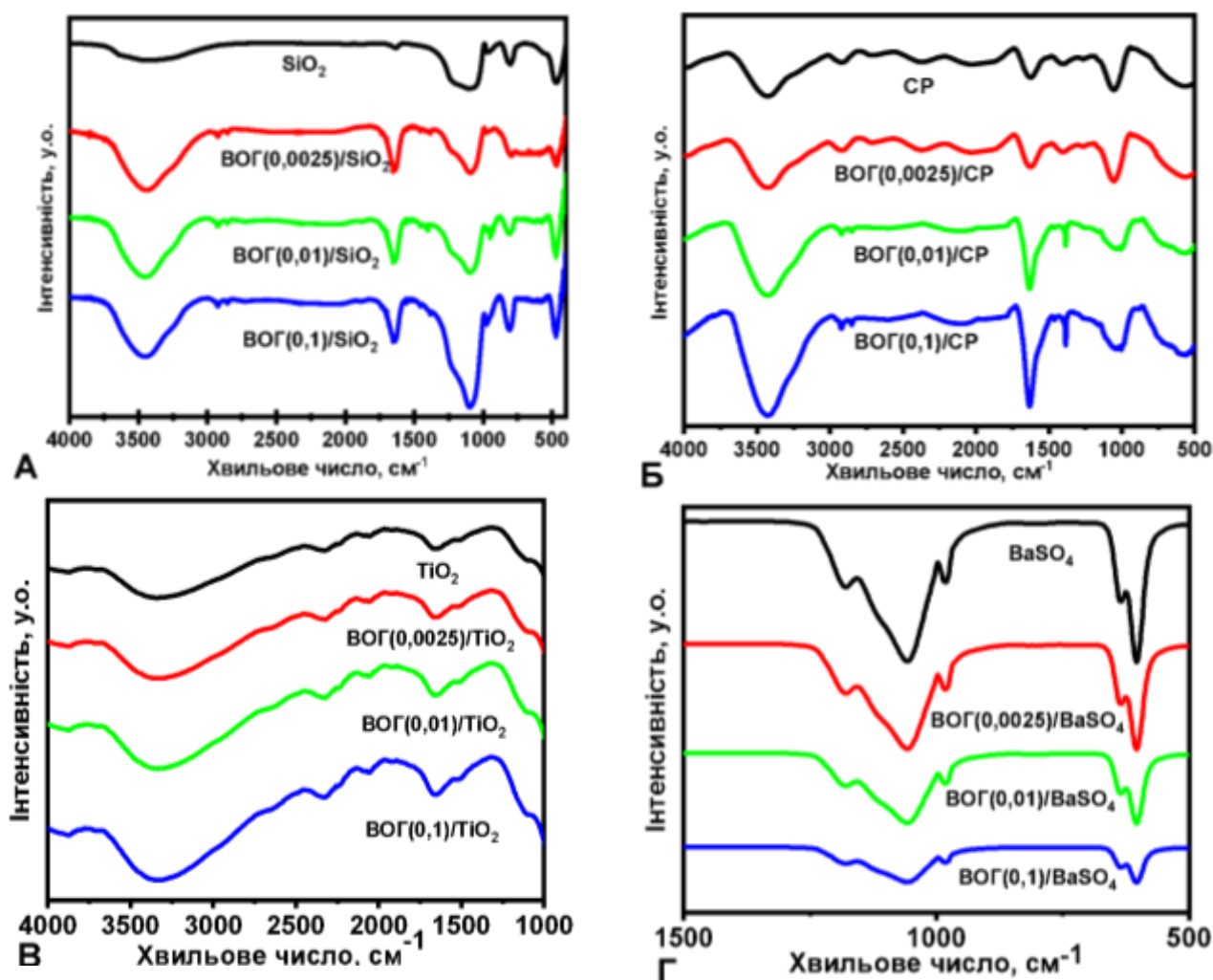


Рис. 3.9. ІЧ-спектри зразків (а) $\text{BOГ}(x)/\text{SiO}_2$; (б) $\text{BOГ}(x)/\text{CP}$; (в) $\text{BOГ}(x)/\text{TiO}_2$; (г) $\text{BOГ}(x)/\text{BaSO}_4$.

У спектрах зразків $\text{BOГ}/\text{CP}$ відносно слабо вираженими смугами, що пов'язано з низьким вмістом кисневмісних груп у самому носії. Внесок BOГ виявляється у вигляді смуг $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ та $\text{C}-\text{O}$, інтенсивність яких дещо зростає зі збільшенням його концентрації [15,100,101].

У спектрах зразків $\text{BOГ}/\text{TiO}_2$ домінують інтенсивні смуги в низькочастотному інтервалі ($<1000 \text{ cm}^{-1}$), що відповідають коливанням зв'язків $\text{Ti}-\text{O}$ та $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ [104]. Смуги, характерні BOГ , частково перекриваються сигналом носія, однак їх інтенсивність зростає зі збільшенням вмісту вуглецевої фази [100,101]. Незначні зміщення смуг $\text{Ti}-\text{O}$ можуть свідчити про взаємодію між BOГ і поверхнею TiO_2 .

У спектрах зразків $\text{BOГ}/\text{BaSO}_4$ домінують інтенсивні смуги сульфатних груп у діапазоні $1200-1000 \text{ cm}^{-1}$ та $600-650 \text{ cm}^{-1}$ [105]. Коливання зв'язків $\text{C}-\text{O}$

вуглецевої фази перекриваються цими смугами, що ускладнює їх ідентифікацію. Зі збільшенням вмісту ВОГ спостерігаються зміни інтенсивності смуг у діапазоні $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$, що пов'язано з накладанням сигналів вуглецевої фази на спектр носія [100,101].

Таким чином ІЧ-спектроскопічні дослідження підтверджують наявність відновленого оксиду графену на поверхні всіх досліджених носіїв та збереження у його структурі кисневмісних функціональних груп. Зміна вмісту ВОГ переважно впливає на інтенсивність відповідних смуг, тоді як їх розміщення залишається практично незмінним. Водночас природа носія визначає ступінь перекривання сигналів і неможливість ідентифікації функціональних груп ВОГ.

Раман-спектроскопію використано для дослідження структурних характеристик і ступеня дефектності графенових матеріалів у складі синтезованих каталізаторів. Отримані спектри дали змогу ідентифікувати характерні смуги графенових структур, зокрема D-, G-, та 2D-смуги, а також проаналізувати рівень структурної впорядкованості і дефектності відновленого оксиду графену. Відношення інтенсивностей смуг D та G (I_D/I_G) використали як характеристику ступеня дефектності графеноподібної структури. Зростання інтенсивності D-смуги відносно G-смуги пов'язане зі збільшенням кількості структурних дефектів і зменшенням розміру впорядкованих sp^2 -доменів [106,107]. Крім того, аналіз спектрів дає змогу оцінити особливості взаємодії графенового матеріалу з поверхнею носіїв, що може виявлятися у зміні інтенсивності та розміщення відповідних смуг [106,107]

На рис. 3.10 (а) наведено Раман-спектри зразків ВОГ/ Al_2O_3 із різним вмістом відновленого оксиду графену. У спектрах усіх зразків фіксуються характерні для графеноподібних матеріалів D- та G-смуги, розташовані у діапазоні $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ [106,107]. D-смуга пов'язана з наявністю дефектів у вуглецевій структурі, тоді як G-смуга відповідає коливанням sp^2 -гібридизованих вуглецевих атомів [106,107]. У височастотній області спектра спостерігається слабо виражена

широка смуга в області близько 2700 см^{-1} , яку можна віднести до 2D смуги. Її низька інтенсивність і значна ширина є типовими для дефектних і багатошарових графеноподібних структур.

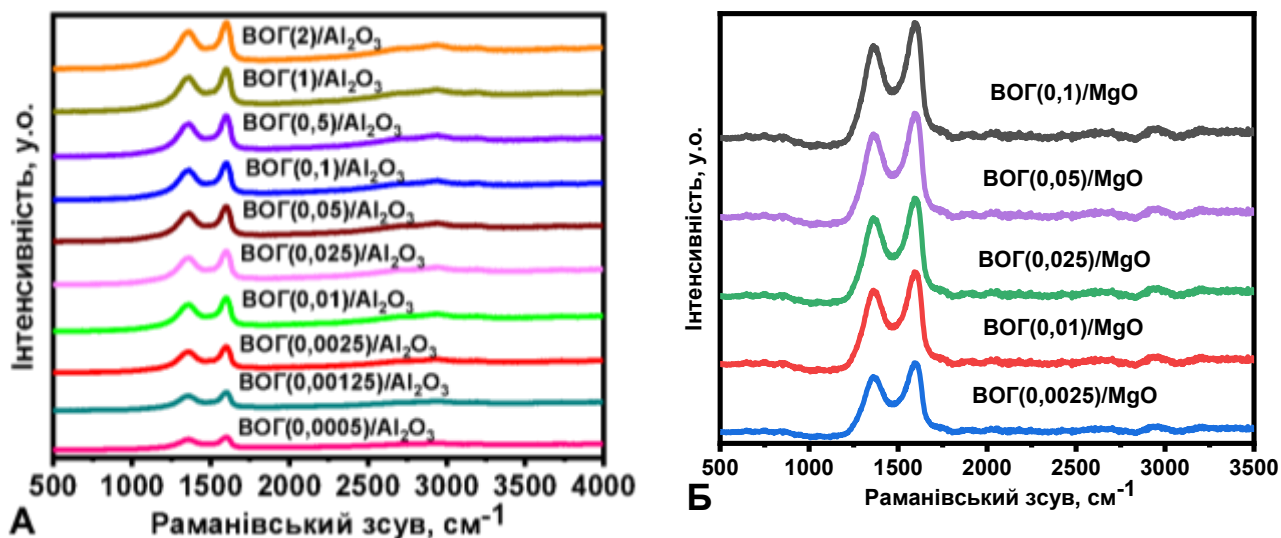


Рис. 3.10 Раман-спектри зразків (а) $\text{BOG}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (б) $\text{BOG}(x)/\text{MgO}$.

Відношення інтенсивностей D- та G-смуг (I_D/I_G), яке використовують як характеристику ступеня дефектності вуглецевої структури досліджених зразків, перебуває у межах числових значень 0,8–0,9 [108]. Такі значення є характерними для відновленого оксиду графену та свідчать про значний рівень дефектності його структури. Із підвищенням вмісту БОГ відношення I_D/I_G суттєво не змінюється, що свідчить про незмінність ступеня дефектності графенового матеріалу незалежно від кількості БОГ на поверхні Al_2O_3 .

На рис. 3.10 (б) наведено Раман-спектри зразків BOG/MgO з різним вмістом відновленого оксиду графену. У спектрах усіх зразків чітко виявлені смуги D та G, характерні для вуглецевих матеріалів із графеноподібною структурою, локалізовані в діапазонах $1340\text{--}1360$ і $1570\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, відповідно. У високочастотному діапазоні спектра сигнал, який може бути віднесений до 2D (G')-смуги, мало виражений, що узгоджується з дефектною та багатошаровою будовою вуглецевої фази [106,107].

Зі збільшенням вмісту БОГ у зразках відмічається зростання інтенсивності D- та G-смуг у спектрах. Смуги у спектрах зразків із низьким вмістом БОГ мають

меншу інтенсивність, тоді як при збільшенні вмісту сигнали стають більш вираженими та чітко локалізованими. Це може бути пов'язано зі збільшенням кількості вуглецевого матеріалу, а також із укрупненням графеноподібних доменів або їхньою частковою агрегацією на поверхні носія.

Відношення інтенсивностей D- та G-смуг (I_D/I_G), визначене експериментально для всіх досліджених зразків становить 0,80 і не змінюється зі збільшенням вмісту ВОГ. Це свідчить про незмінність ступеня дефектності відновленого оксиду графену при варіюванні його кількості на поверхні MgO. Отримані числові значення є характерними для дефектних графеноподібних структур, а незначні зміни розташування максимумів і ширини смуг можуть бути пов'язані із взаємодією ВОГ із поверхнею MgO.

На рис. 3.11 наведено Раман-спектри зразків з відновленим оксидом графену (ВОГ), нанесеним на різні носії [90-93]. У спектрах усіх досліджених зразків характерна наявність інтенсивних смуг D ($\sim 1350\text{ см}^{-1}$) та G ($\sim 1580\text{--}1600\text{ см}^{-1}$), що свідчить про формування графеноподібної вуглецевої структури [106,107]. У високочастотному діапазоні ($2600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) спостерігається широка смуга низької інтенсивності, пов'язана з 2D-компонентою та комбінаційними коливаннями [106,107].

У спектрах зразків ВОГ/SiO₂ інтенсивність D- та G-смуг зростає зі збільшенням вмісту ВОГ, що зумовлено підвищенням кількості вуглецевої фази на поверхні носія. Відношення I_D/I_G змінюється у вузькому діапазоні числових значень 0,77–0,84, що свідчить про відсутність істотного впливу концентрації ВОГ на ступінь дефектності матеріалу.

У спектрах зразків ВОГ/CP наявні смуги як нанесеного ВОГ, так і вуглецевого носія, що характеризується високою дефектністю [108]. Зафіксовано підвищену інтенсивність D-смуги та появу слабкої D'-смуги. Зі збільшенням вмісту ВОГ спостерігається зростання числових значень відношення I_D/I_G у межах 0,95–1,05.

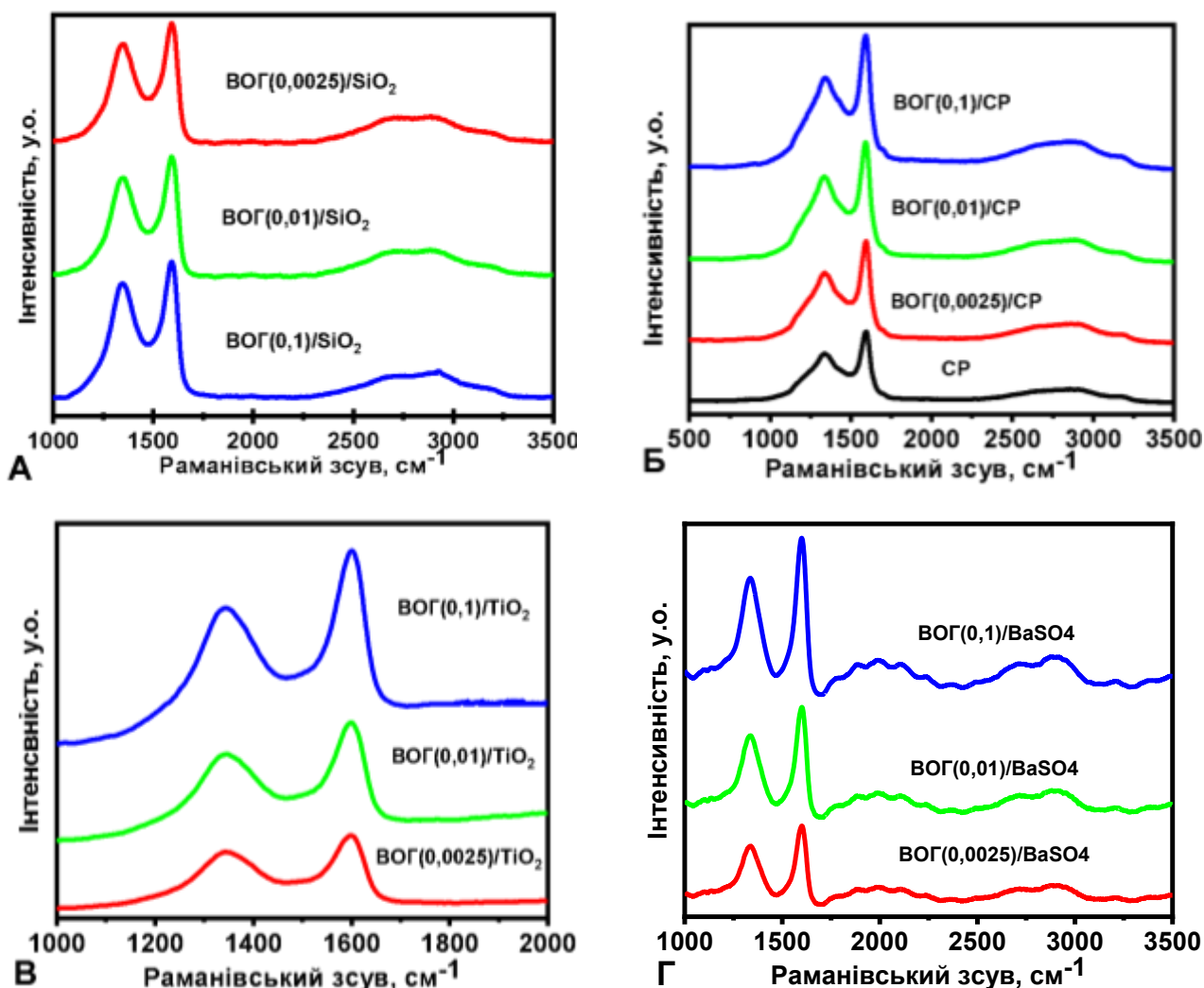


Рис. 3.11. Раман-спектри зразків
(в) $\text{BOG}(x)/\text{TiO}_2$; (г) $\text{BOG}(x)/\text{BaSO}_4$.

(а) $\text{BOG}(x)/\text{SiO}_2$; (б) $\text{BOG}(x)/\text{CP}$;

У спектрах зразків BOG/TiO_2 наявний флуоресцентний фон, який накладається на Раманівський сигнал і призводить до розширення смуг [109]. Це ефект накладання ускладнює коректне визначення інтенсивності смуг і числового значення відношення I_D/I_G , яке змінюється у межах 2,2–3,6 і має тенденцію до зменшення зі збільшенням вмісту BOG .

У спектрах зразків BOG/BaSO_4 також спостерігаються характерні смуги D та G, інтенсивність яких зростає зі збільшенням вмісту BOG . Значення I_D/I_G , які дорівнюють 1,12–1,13, залишаються практично незмінними та відповідають дефектним графеноподібним структурам. Спектри характеризуються підвищеним фоновим сигналом, що ускладнює фіксування слабкої 2D-смуги.

Отримані результати свідчать, що зміна вмісту ВОГ у більшості зразків не призводить до суттєвих змін внутрішньої дефектності матеріалу, тоді як визначальним фактором є природа носія. Зокрема, у зразках із вуглецевим носієм спостерігається підвищена дефектність завдяки власній структурі, тоді як у зразках з оксидними носіями важливе значення мають фоновий сигнал та взаємодія з поверхнею.

3.3. Дослідження одержаних каталізаторів за допомогою методів рентгенофазового та рентгенофлуоресцентного аналізів

Рентгенофазовий аналіз застосовано для дослідження фазового складу та кристалічної структури синтезованих матеріалів і нанокompatитів на основі оксидних носіїв. Отримані дифрактограми дали змогу ідентифікувати кристалічні фази Al_2O_3 та MgO , а також оцінити зміни їх фазового стану під час нанесення оксиду графену з водної суспензії та його подальшого відновлення. Встановлено, що у системі MgO –ОГ відбувається утворення фази $\text{Mg}(\text{OH})_2$, що пов'язано з взаємодією MgO з водним середовищем під час нанесення, з подальшим її розкладанням після відновлення. Натомість для систем на основі Al_2O_3 формування нових кристалічних фаз не спостерігається.

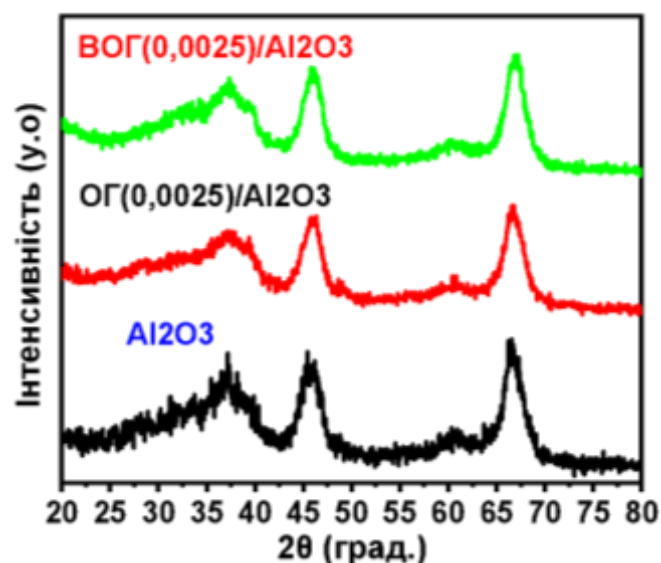


Рис. 3.12. Дифрактограма РФА зразків Al_2O_3 ; $\text{ОГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{BOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$

На рис. 3.12 наведено дифрактограми зразків Al_2O_3 , $\text{ОГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{ВОГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$. На дифрактограмах усіх досліджених зразків зафіксовано характерні рефлекси з максимумами при $2\theta = 38^\circ$, 46° та 67° , які відповідають кристалічній фазі оксиду алюмінію [99]. Розташування та інтенсивність цих рефлексів практично не змінюються після нанесення оксиду графену та його подальшого відновлення. Для зразка $\text{ВОГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ спостерігається слабо виражений рефлекс при $2\theta = 26^\circ$, який відповідає графеноподібній вуглецевій структурі [40].

Відсутність нових дифракційних максимумів після нанесення ОГ та ВОГ свідчить про те, що формування нових кристалічних фаз не відбувається. Це може бути зумовлено тим, що вуглецева фаза локалізується переважно на поверхні носія, має низький ступінь кристалічності та міститься у невеликій кількості, внаслідок чого її внесок у дифрактограму є незначним і перекривається інтенсивними рефлексами Al_2O_3 .

На рис. 3.13 наведено дифрактограми зразків MgO , $\text{ОГ}(0,025)/\text{MgO}$ та $\text{ВОГ}(0,025)/\text{MgO}$. Дифрактограма носія MgO характеризується наявністю інтенсивних рефлексів 38° , 43° , 62° , 75° та 79° (2θ), що відповідають кристалічній структурі оксиду магнію [110,111].

Після нанесення оксиду графену з водної суспензії у зразку $\text{ОГ}/\text{MgO}$ спостерігаються зміни фазового складу, а саме з'являються рефлекси близько 51° та 59° (2θ), а також зникає рефлекс 75° (2θ), що є характерним для утворення гідроксиду магнію $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [110,111]. Це свідчить про часткову гідратацію MgO під час нанесення ОГ. Для зразка $\text{ВОГ}/\text{MgO}$ після термічного відновлення знову фіксуються рефлекси, характерні для MgO , що вказує на розкладання $\text{Mg}(\text{OH})_2$ за високих температур і відновлення оксидної фази.

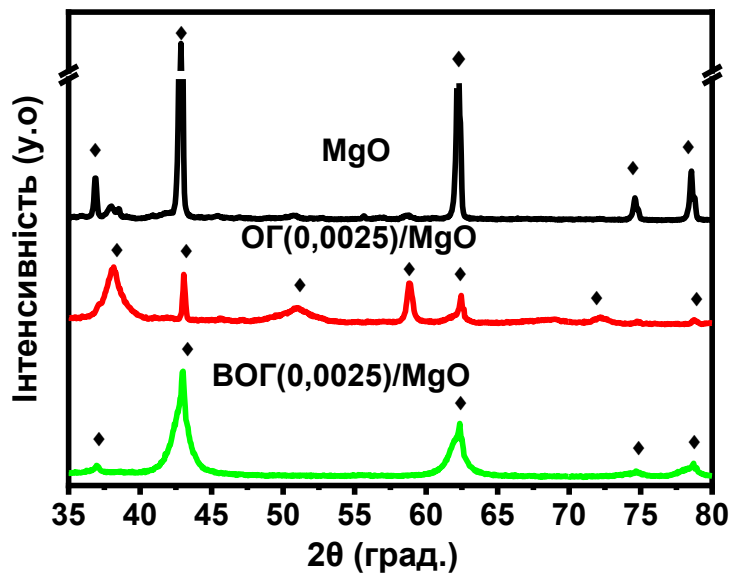


Рис. 3.13. Дифрактограма РФА зразків MgO; OG(0,0025)/MgO; BOG(0,0025)/MgO

Додатково розміри кристалітів, розраховані за рівнянням Шеррера свідчать про суттєве зменшення розміру частинок у ряду $\text{MgO} \rightarrow \text{OG/MgO} \rightarrow \text{BOG/MgO}$ (табл. 3.1) [112]. Так, розмір кристалітів носія MgO становить 17,9 нм, внаслідок нанесення ОГ він зменшується до 8,9 нм, а у зразках BOG/MgO — до 4,5 нм. Розмір кристалітів $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ще менший - 3,1 нм. Отримані результати свідчать, що нанесення оксиду графену та подальше відновлення супроводжуються диспергуванням частинок і зменшенням розміру кристалітів, що може бути пов'язано з руйнуванням агрегатів і формуванням більш дисперсної структури.

Рентгенофлуоресцентним аналізом досліджено елементний склад та особливості формування поверхневого шару зразків з носієм Al_2O_3 . Отримані спектри підтверджують наявність Al як основного елемента, що відповідає хімічному складу оксиду алюмінію, та відсутність сторонніх домішок у досліджених зразках. Встановлено, що зі збільшенням вмісту відновленого оксиду графену змінюється інтенсивність характеристичних сигналів Al, що може бути пов'язано з екрануванням поверхні носія вуглецевим шаром і свідчить про наявність BOG на поверхні Al_2O_3 .

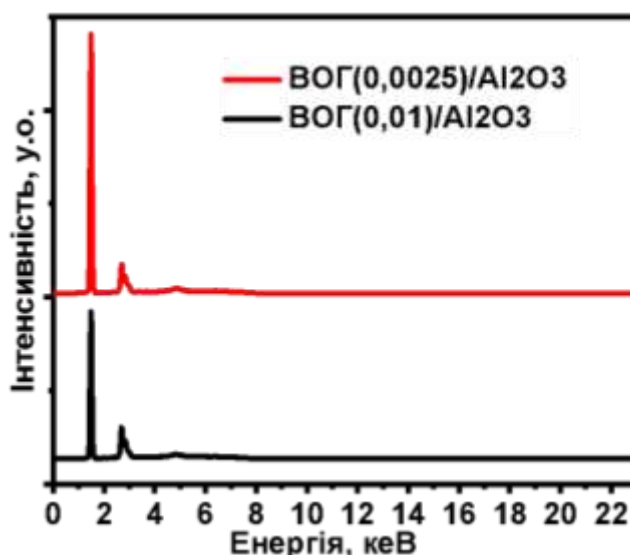


Рис. 3.14 Рентгенофлуоресцентні спектри зразків ВОГ(0,0025)/Al₂O₃ та ВОГ(0,01)/Al₂O₃

На рис. 3.14 наведено рентгенофлуоресцентні спектри (РФЛС) зразків ВОГ(0,0025)/Al₂O₃ та ВОГ(0,01)/Al₂O₃ у діапазоні енергій 0–10 кеВ. У спектрах обох зразків зафіксовано інтенсивний пік у ділянці близько 1,49 кеВ, що відповідає характеристичному випромінюванню Al K α та підтверджує наявність оксиду алюмінію як основного компонента матеріалів [113].

3.4. Встановлення текстурних характеристик одержаних каталізаторів

Текстурні характеристики каталізаторів з нанесеним відновленим оксидом графену досліджено методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та адсорбції водяної пари. За результатами досліджень визначено питому площу поверхні та параметри пористої структури зразків.

Текстурні характеристики досліджуваних матеріалів визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції-десорбції азоту за температури 77 К. За отриманими ізотермами розраховано питому площу поверхні (за методом Брунауера–Еммета–Теллера), сумарний об’єм пор, а також розподіл пор за розмірами із застосуванням відповідних моделей аналізу [115]. Форма ізотерм і характер гістерезисних петель дозволили встановити тип пористої структури й особливості текстури досліджуваних зразків [116].

Результати визначення текстурних характеристик досліджуваних носіїв і матеріалів з нанесеним відновленим оксидом графену наведено в табл. 3.1 [90-93]. Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту досліджуваних зразків відповідають V типу за класифікацією IUPAC, що є характерним для мезопористих матеріалів. Форма петлі гістерезису належить до типу H4, що свідчить про наявність мікропор, пов'язаних із мезопорами, а також про розвиток щілиноподібної пористої структури [116].

Встановлено, що чисті носії суттєво відрізняються за величинами питомої площі поверхні та параметрами пористої структури. Найбільш розвинену поверхню має вуглецевий носій СР, значення питомої площі поверхні якого досягає $1980 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, високий загальний об'єм пор на рівні $1,19 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ і значний об'єм мікропор - $0,51 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Носій SiO_2 також характеризується високою питомою поверхнею $375 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ і значним об'ємом пор $0,86 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Водночас оксидні носії TiO_2 , MgO та BaSO_4 відзначаються значно нижчими значеннями питомої площі поверхні, що не перевищують $45\text{--}50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Внаслідок нанесення відновленого оксиду графену на поверхню SiO_2 його питома площа поверхні зменшується до $300\text{--}320 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, що може бути зумовлено частковим блокуванням поверхні носія або агрегацією графеноподібних структур. Одночасно збільшується загальний об'єм пор до $0,93\text{--}0,96 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ і різко зніжується об'єм мікропор до значень менше $0,01\text{--}0,02 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, що свідчить про формування переважно мезопористої системи.

Встановлено зниження питомої площі поверхні дисперсного вуглецю після нанесення відновленого оксиду графену до $1718\text{--}1926 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. А збільшення загального об'єму пор до $1,45\text{--}1,48 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ та об'єму мікропор до $0,62 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ може бути пов'язане з формуванням додаткової пористості внаслідок структурної організації графенових шарів або їх взаємодії з поверхнею вуглецевого носія.

Низька питома поверхня оксидних носіїв, зокрема TiO_2 , BaSO_4 та MgO , внаслідок нанесення відновленого оксиду графену суттєво збільшується до 78--

105 м²·г⁻¹. Загальний об'єму пор також збільшується, тоді як об'єм мікропор зменшується або залишається незначним. Такий ефект зумовлений внеском високодисперсного вуглецевого компонента.

Таблиця 3.1

Текстурні характеристики зразків та носіїв

	Питома площа поверхні, S, м ² ·г ⁻¹	Загальний об'єм пор, V _p , см ³ ·г ⁻¹	Об'єм мікропор, V _m , см ³ ·г ⁻¹
SiO ₂	375	0,86	0,12
BOГ(0,0025)/SiO ₂	300	0,95	<0,01
BOГ(0,01)/SiO ₂	300	0,93	<0,01
BOГ(0,1)/SiO ₂	320	0,96	0,02
CP	1880	1.19	0,51
BOГ(0,0025)/CP	1926	1.45	0,62
BOГ(0,01)/CP	1718	1.46	0,62
BOГ(0,1)/CP.	1915	1.48	0,62
TiO ₂	45	0,15	0,18
BOГ(0,1)/TiO ₂	78	0,17	0,12
BaSO ₄	50	0,37	0,09
BOГ(0,1)/BaSO ₄	99	0,39	0,05
MgO	50	0,20	0,03
BOГ(0,1)/MgO	105	0,29	<0,01
Al ₂ O ₃	245	0,65	<0,01
BOГ(0,0025)/Al ₂ O ₃	240	0,64	<0,01
BOГ(0,1)/Al ₂ O ₃	240	0,64	<0,01
BOГ(1)/Al ₂ O ₃	240	0,64	<0,01

На відміну від інших систем, нанесення відновленого оксиду графену на носій Al₂O₃ практично не впливає на текстурні характеристики. Значення питомої площі поверхні зберігається на рівні 240–245 м²·г⁻¹, а параметри пористої

структури залишаються незмінними в усьому дослідженому діапазоні вмісту графену. Це свідчить про високу стабільність текстури оксиду алюмінію та відсутність істотного перекриття пор графеновим компонентом.

Ізотерми адсорбції–десорбції водяної пари, використані для аналізу сорбційних властивостей і гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні композитів з нанесеним відновленим оксидом графену, наведено на рис. 3.15. Аналіз форми ізотерм, величини адсорбції за різних значень відносної вологості та характеру гістерезису дозволив встановити особливості взаємодії досліджуваних матеріалів із молекулами води, а також оцінити роль поверхневих функціональних груп і пористої структури у процесах сорбції.

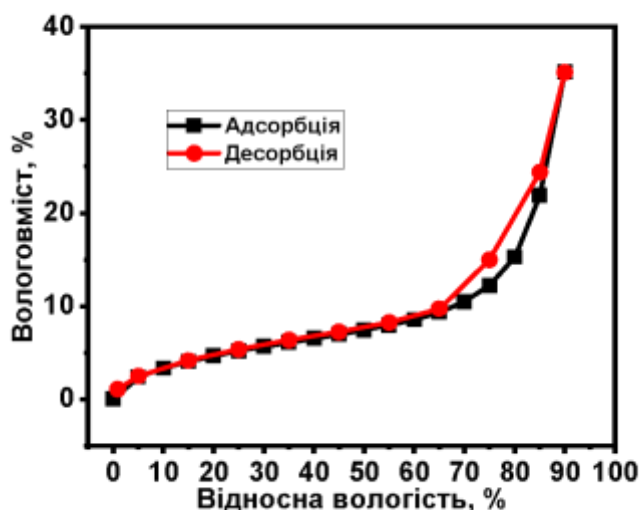


Рис. 3.15 Ізотерма адсорбції–десорбції водяної пари для композиту $\text{BOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ за 25 °С.

Ізотерму адсорбції–десорбції водяної пари для композиту $\text{BOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ за температури 25 °С наведено на рис. 3.2. Встановлено, що ізотерма має сигмоїдний характер, типовий для гетерогенних мезопористих матеріалів [115,116]. У діапазоні низьких значень відносної вологості до 30–40 % спостерігається поступове збільшення кількості адсорбованої води, що відповідає взаємодії молекул води з активними поверхневими центрами. До таких центрів належать гідроксильні групи Al_2O_3 , а також залишкові кисневмісні функціональні групи відновленого оксиду графену.

У середньому діапазоні відносної вологості 40–70 % реалізується полімолекулярна адсорбція, яка супроводжується поступовим зростанням сорбційної ємності [116]. За відносної вологості понад 70–75 % спостерігається різке збільшення кількості адсорбованої води, що пов'язано з кластеризацією молекул води та капілярною конденсацією в мезопорах і міжагрегатних порожнинах [115,116].

Між гілками адсорбції та десорбції спостерігається виражений гістерезис, особливо в інтервалі високих значень відносної вологості. Це свідчить про наявність розвиненої пористої структури з обмеженнями масопереносу, а також про утримання води в порах і міжшарових просторах, сформованих агрегованими шарами відновленого оксиду графену та поверхнею Al_2O_3 [120]. Під час десорбції частина води залишається зв'язаною, що вказує на наявність міцно адсорбованих водних фракцій.

Таким чином встановлено, що $\text{BOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ характеризується помірною гідрофільністю в інтервалі низьких значень відносної вологості та високою сорбційною здатністю за високих значень вологості. Така поведінка синтезованих композитів зумовлена поєднанням активних поверхневих центрів і розвиненої мезопористої структури.

3.5. Визначення термо-хімічних властивостей синтезованих каталізаторів

Термогравіметричний аналіз використано для дослідження термічної стабільності синтезованих матеріалів і каталізаторів з відновленим оксидом графену. На основі отриманих результатів встановлено діапазони температур втрати маси зразків каталізаторів внаслідок десорбції фізично адсорбованих речовин, розкладу кисневмісних функціональних груп і деградації вуглецевої фази. Для графеновмісних каталізаторів результати термогравіметричного аналізу використано для аналізу вмісту вуглецевої складової, термічної стабільності відновленого оксиду графену та характеру його взаємодії з оксидними носіями.

На рис. 3.16 представлено отримані в атмосфері азоту і повітря термогравіметричні залежності втрати маси, у зразках $\text{BOГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BOГ}(0,1)/\text{MgO}$, $\text{BOГ}(0,1)/\text{SiO}_2$, $\text{BOГ}(0,1)/\text{CP}$, $\text{BOГ}(0,1)/\text{TiO}_2$ та $\text{BOГ}(0,1)/\text{BaSO}_4$ [90–93]. Термогравіметричні криві втрати маси досліджуваних каталізаторів з нанесеним на різні носії відновленим оксидом графену загалом подібні за характером, що свідчить про подібність процесів у цих системах, які відбуваються внаслідок нагрівання їх до 1000°C . В інтервалі низьких температур до $100\text{--}150^\circ\text{C}$ спостерігається втрата маси зразків, зумовлена видаленням фізично адсорбованої води та слабо зв'язаних поверхневих сполук [99,119]. У температурному інтервалі $150\text{--}300^\circ\text{C}$ маса зразків зменшується внаслідок розкладання кисневмісних функціональних груп відновленого оксиду графену [23,100]. Найбільшу втрату маси зразків зафіксовано в інтервалі вищих температур до 1000°C , і зумовлена вона термічною деградацією вуглецевої фази [23,117]. За формою термогравіметричних кривих встановлено, що інтенсивність втрати маси суттєво залежить від типу чи носія. Таку залежність можна пояснити різним ступенем взаємодії відновленого оксиду графену з поверхнею оксидних і вуглецевих носіїв.

За термогравіметричними кривими поступове зменшення маси зразка $\text{BOГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ в широкому інтервалі температур без різко вираженої стадії деструкції свідчить про рівномірний перебіг процесів розкладання вуглецевої складової у зразку. За температури понад 500°C маса зразка поступово стабілізується і по завершенні процесу нагрівання становить близько 86 % в атмосфері азоту і 84 % у повітрі від початкової маси, що відповідає неорганічній складовій Al_2O_3 . Сумарна втрата маси в атмосфері азоту становить близько 14 %, а у повітрі зразок втрачає до 16 % від початкової маси. Збільшення втрати маси за наявності кисню у повітрі зумовлене окисненням і вигоранням вуглецевої фази, тоді як в інертному середовищі азоту відбувається її піролітичний розклад.

За термогравіметричними кривими аналізу зразка $\text{BOГ}(0,1)/\text{MgO}$ чітко виявлено основну стадію втрати маси в діапазоні температур $340\text{--}390^\circ\text{C}$, що свідчить про відносно низьку термічну стабільність вуглецевої складової на даному носії. Інтенсивний характер втрати маси в зазначеному температурному діапазоні

вказує на слабку взаємодію відновленого оксиду графену з поверхнею MgO , що сприяє його швидкій термічній деструкції. Після завершення основної стадії розкладу маса зразка стабілізується, а під кінець процесу нагрівання залишкова маса зразка становить близько 84 % в атмосфері азоту і 82 % у повітрі від початкової маси, що відповідає неорганічній складовій MgO .

Сумарна втрата маси зразка в атмосфері азоту становить близько 16 %, а в повітрі зразок втрачає до 18 % від початкової маси. Така різниця зумовлена тим, що в інертному середовищі азоту відбувається піролітичний розклад вуглецевої фази, тоді як за наявності кисню у повітрі реалізуються процеси її окиснення та вигорання, що призводить до більш повного видалення вуглецевої складової.

За термогравіметричними кривими зразка $\text{BOG}(0,1)/\text{SiO}_2$ виявлено поступове зменшення маси в широкому температурному інтервалі без різко виражених стадій деструкції. Плавний характер кривої вказує на поступову термічну деструкцію відновленого оксиду графену, що може бути пов'язано з його рівномірним розподілом на поверхні SiO_2 та відносно слабкою взаємодією з носієм.

Сумарна втрата маси зразка в атмосфері азоту становить близько 5 %, а у повітрі вона досягає приблизно 6 %. Незначна різниця між значеннями втрати маси свідчить, що у деструкції вуглецевої складової окиснювальні процеси мінімізовані. В інтервалі високих температур маса зразка поступово стабілізується, що відповідає термічній стабільності оксидного носія SiO_2 .

Характер термогравіметричних кривих зразка $\text{BOG}(0,1)/\text{CP}$ свідчить, що в широкому інтервалі температур зразок втрачає масу ступінчасто - типово для вуглецевих матеріалів. Основна втрата маси виявлена за температури понад 500 °C і пояснюється термічною деструкцією вуглецевого каркасу. Неповне видалення вуглецевої складової навіть за високих температур може бути пов'язане з наявністю більш стабільних графітоподібних доменів, а також з обмеженням масопереносу кисню в структурі матеріалу.

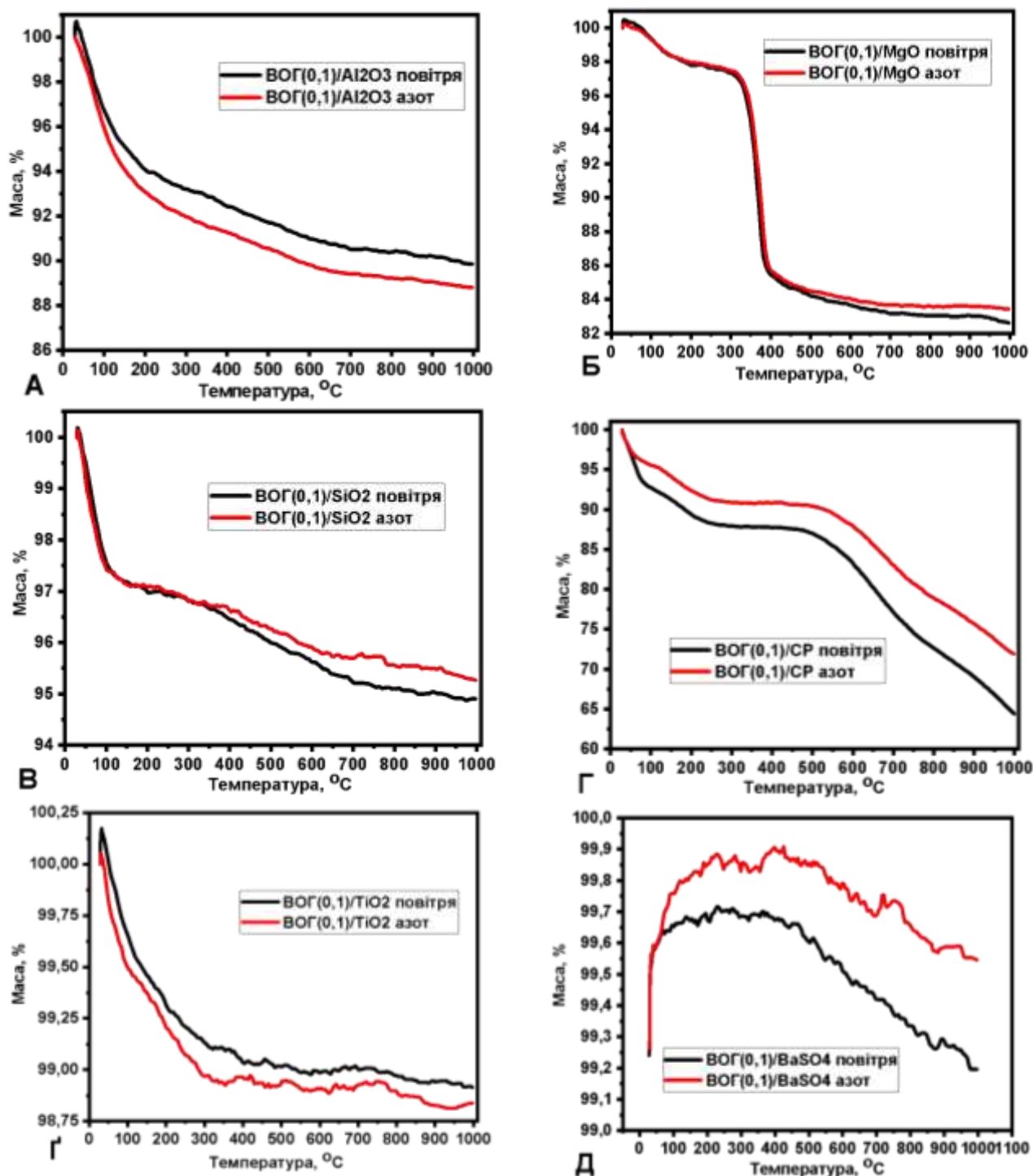


Рис. 3.16 Термограми в атмосфері азоту та повітря зразків (а) $\text{VOГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (б) $\text{VOГ}(0,1)/\text{MgO}$; (в) $\text{VOГ}(0,1)/\text{SiO}_2$; (г) $\text{VOГ}(0,1)/\text{CP}$; (д) $\text{VOГ}(0,1)/\text{TiO}_2$; (е) $\text{VOГ}(0,1)/\text{BaSO}_4$

За термогравіметричними кривими зразка $\text{VOГ}(0,1)/\text{SiO}_2$ виявлено поступове зменшення маси в широкому температурному інтервалі без різко виражених стадій деструкції. Плавний характер кривої вказує на поступову термічну деструкцію відновленого оксиду графену, що може бути пов'язано з його рівномірним розподілом на поверхні SiO_2 та відносно слабкою взаємодією з носієм.

Сумарна втрата маси в атмосфері азоту становить близько 28 %, а у повітрі збільшується приблизно до 36 %. Така різниця зумовлена інтенсивним окисненням і вигоранням вуглецевої фази за наявності кисню у повітрі, тоді як в інертному середовищі азоту відбувається її частковий піролітичний розклад. За температури 1000 °C кінцева маса зразка становить близько 72 % в атмосфері азоту і 64 % у повітрі від початкової маси, що відповідає залишку вуглецевої та неорганічної складових зразка.

Втрата маси зразка $\text{BOG}(0,1)/\text{TiO}_2$ в досліджуваному інтервалі температур не перевищує 1,1 % в атмосфері азоту і 1,3 % у повітрі. Найбільш помітне зменшення маси близько 0,4–0,6 % виявлено за температури до 150 °C, що пов'язано з видаленням адсорбованої води. Подальша зміна маси в діапазоні температур 150–600 °C має поступовий характер і не перевищує 0,5–0,7 %.

Незначна різниця між значеннями втрати маси в інертному та окиснювальному середовищах зумовлена частковим вигоранням вуглецевої складової за наявності кисню у повітрі. Кінцева маса залишку зразка за температури 1000 °C становить 98,8–99,0 % від початкової маси, що відповідає фазі термічно стабільного TiO_2 .

Маса зразка $\text{BOG}(0,1)/\text{BaSO}_4$ і в атмосфері азоту, і в повітрі зазнала незначних змін в усьому досліджуваному температурному інтервалі, що свідчить про високу термічну стабільність системи. Під час нагрівання зразка до температури ~100–150 °C на термогравіметричних кривих було зафіксовано різке збільшення його маси, з підвищенням температури криві вийшли на відносно стабільну ділянку. Такий ефект може бути пов'язаний з інструментальними особливостями вимірювання, зокрема впливом плавучості газового середовища та стабілізацією сигналу на початковій стадії нагрівання.

В інтервалі температур приблизно 150–500 °C маса зразка зазнала незначної зміни. В атмосфері азоту маса зразка не змінилася, тоді як у повітрі за температури ~450–500 °C зафіксували поступове зменшення маси. Внаслідок подальшого

нагрівання до температури 1000 °С маса зразка плавно зменшувалася. В атмосфері повітря втрата маси зразка більша, що пов'язано з окисненням і частковим вигоранням вуглецевої складової за наявності кисню. В інертному середовищі азоту процеси термічного розкладу є менш інтенсивними, що зумовлює меншу втрату маси. Загалом зменшення маси зразка $\text{VOG}(0,1)/\text{BaSO}_4$ не перевищує ~0,7–0,8 % навіть за нагрівання до температури 1000 °С, що підтверджує високу термічну стійкість зразка та незначний вміст термолабільної вуглецевої фази.

3.6. Визначення характеристик одержаної суспензії ОГ

Каталізатори з нанесеним на оксидні носії VOG були синтезовані методом просочення носія суспензією оксиду графену, та відновленням його в потоці водню. Тому необхідно було дослідити суспензію оксиду графену, використану для нанесення VOG на поверхню оксидних носіїв. Отримані результати дали змогу охарактеризувати морфологічні особливості та дисперсний стан графенових частинок у суспензії, які визначають ефективність їх нанесення і формування шару на поверхні носіїв.

3.6.1. Дослідження суспензії ОГ за допомогою атомно-силової мікроскопії

Методом атомно-силової мікроскопії досліджено морфологію та розмір частинок оксиду графену в суспензії. Отримані зображення дозволили визначити латеральні розміри та товщину графенових шарів, а також оцінити ступінь їх агрегації. На рис. 3.17 (а) наведено типове топографічне АСМ-зображення поверхні після нанесення суспензії оксиду графену.

Поверхня зразку характеризується вираженою неоднорідністю та зернистою морфологією, сформованою дрібнодисперсними структурами. Світлі ділянки відповідають підвищенню рельєфу та можуть бути пов'язані з багатошаровими структурами або локальними агрегатами частинок. Відсутність чітко ізольованих великих листків, імовірно, зумовлена агрегацією частинок під час висушування

суспензії, що призводить до формування щільніших скупчень графенових пластинок.

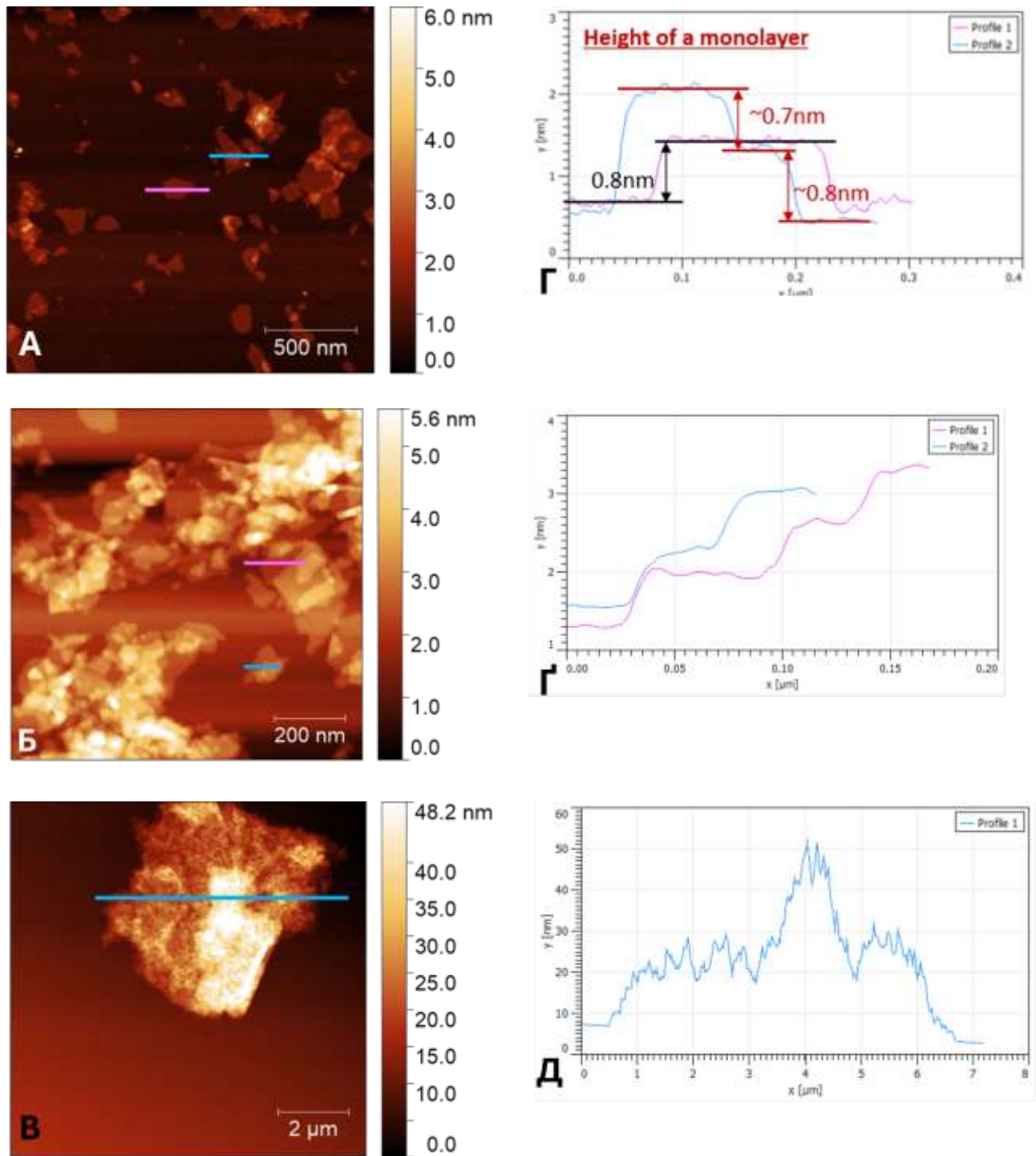


Рис. 3.17 АСМ-зображення оксиду графену в суспензії (а, б, г) та відповідні профілі висоти (в,г,д), побудовані вздовж позначених ліній; наведено характерні значення товщини графенових шарів

Для визначення товщини листків проаналізовано профілі висоти (рис. 3.24 б). Встановлено, що характерна висота окремих структур становить $\sim 0,7\text{--}0,8$ нм, що відповідає моношаровому оксиду графену. Збільшене значення товщини порівняно з графеном ($\sim 0,34$ нм) пояснюється наявністю кисневмісних функціональних груп та адсорбованої води, що узгоджується з літературними даними [119,120]. Ступінчастий характер профілів висоти свідчить про наявність як одношарових, так і багатшарових структур, що є типовим для оксиду графену, отриманого методом хімічного окиснення з подальшою ультразвуковою ексфоліацією [121,122].

На збільшених АСМ-зображеннях (рис. 3.17 в) показано окремі листки ВОГ з характерною двовимірною геометрією, а також ділянки їх перекриття. Листки мають нерівномірну форму та частково утворюють агрегати, що є типовим для оксиду графену після ультразвукової ексфоліації. Профілі висоти, отримані для цих ділянок (рис. 3.17 г), демонструють послідовні перепади на рівні $\sim 0,7\text{--}1,0$ нм, що відповідає накладанню кількох шарів. Спостережувана морфологія вказує на агрегацію графенових пластинок із формуванням багатшарових структур.

На рис. 3.17 д представлено велику пластинчасту структуру з латеральними розмірами порядку кількох мікрометрів. Профіль висоти (рис. 3.17 е) демонструє перепади до ~ 50 нм, що свідчить про багатшаровий характер об'єкта. Такі структури можуть відповідати як неповністю ексфоліативним фрагментам оксиду графіту, так і агрегатам, сформованим у процесі висушування, що узгоджується з літературними даними щодо морфології ОГ [120, 121].

Отже, результати атомно-силової мікроскопії підтверджують, що отримана суспензія містить оксид графену у вигляді двовимірних листків різної товщини. У системі одночасно наявні одношарові, малошарові та багатшарові структури, що зумовлює її морфологічну неоднорідність і є характерним для матеріалів, отриманих методом хімічного окиснення з подальшою ультразвуковою ексфоліацією.

3.6.2 Характеризація суспензії ОГ за допомогою оптичної мікроскопії

Метод оптичної мікроскопії використано для візуалізації морфології поверхні оксидних носіїв після нанесення відновленого оксиду графену, а також для аналізу характеру його розподілу на поверхні залежно від вмісту вуглецевої фази. Аналіз зображень на отриманих мікрофотографіях дав змогу встановити особливості формування покривного шару, оцінити ступінь агрегації графеноподібних структур і простежити зміну характеру покриття — від дисперсного до більш суцільного — зі збільшенням вмісту ВОГ.

На рис. 3.18 наведено оптичні мікрофотографії зразків ВОГ/ Al_2O_3 з різним вмістом відновленого оксиду графену (0,01;0,1;0,5 та 1 мас.%). На зображеннях видно частинки оксиду алюмінію неправильної форми з латеральними розмірами у мікрометровому діапазоні, для яких характерна неоднорідна морфологія поверхні. Зразкам ВОГ(0,01)/ Al_2O_3 характерна відносно чиста поверхня зерен із поодинокими темними включеннями, що відповідають незначній кількості нанесеного ВОГ. Зі збільшенням вмісту ВОГ до 0,1 мас.% спостерігається збільшення кількості темних ділянок на поверхні частинок, що свідчить про формування більш розвиненого покривного шару. У зразках ВОГ(0,5)/ Al_2O_3 та ВОГ(1)/ Al_2O_3 виявлено суттєве збільшення кількості темних ділянок, які покривають як окремі зерна, так і міжчастинковий простір.

Поверхня набуває більш неоднорідного вигляду, що може бути пов'язано з агрегацією графеноподібних структур та утворенням більш суцільних вуглецевих покриттів. У зразках з максимальним вмістом ВОГ 1 мас.% спостерігається часткове перекриття поверхні носія вуглецевою фазою та формування щільних агрегатів.

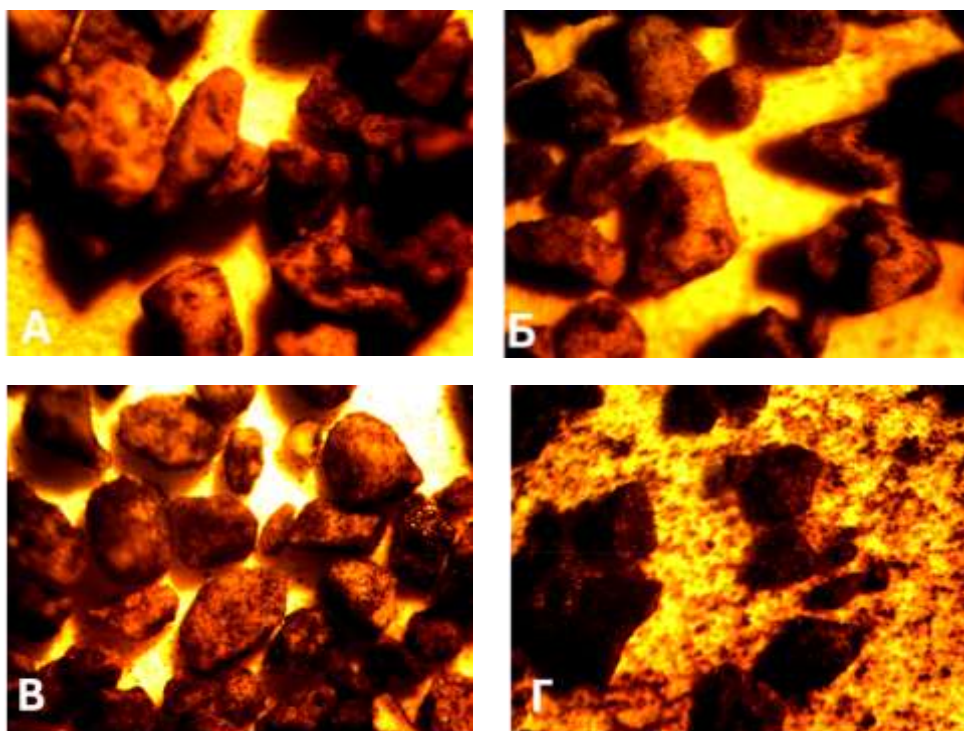


Рис. 3.18 Оптичні мікрофотографії зразків: (а) $\text{VOG}(0,01)/\text{Al}_2\text{O}_3$, (б) $\text{VOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$, (в) $\text{VOG}(0,5)/\text{Al}_2\text{O}_3$, (г) $\text{VOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Отже, результати оптичної мікроскопії свідчать, що зі збільшенням вмісту ВОГ відбувається перехід від дисперсного точкового покриття до більш суцільного та агрегованого шару, що вказує на посилення взаємодії між графеноподібними структурами та поверхнею Al_2O_3 .

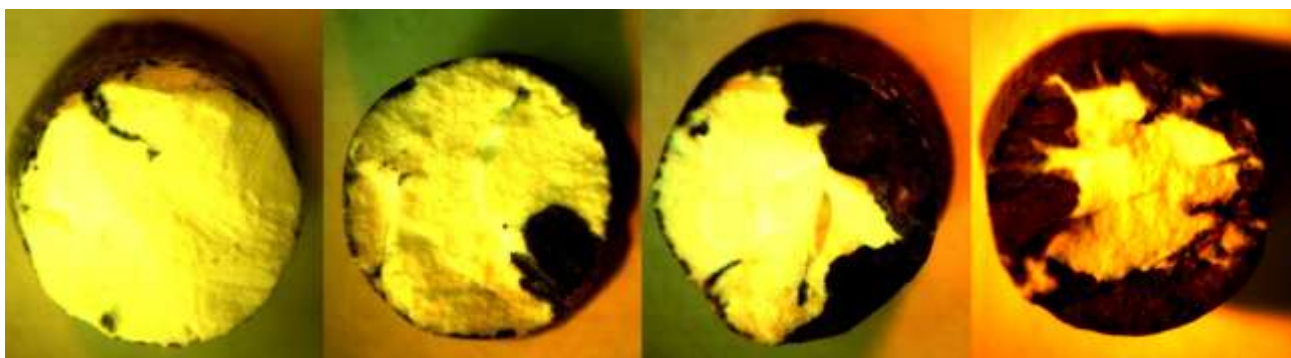


Рис. 3.19. Оптичні мікрофотографії поверхні гранул Al_2O_3 після просочення суспензією ОГ

На рис. 3.19 наведено оптичні мікрофотографії гранули Al_2O_3 після просочення суспензією оксиду графену. На зображеннях зафіксовано, що вуглецевий матеріал локалізується на поверхні гранули у вигляді темних ділянок, які нерівномірно розподілені по поверхні. Спостерігається формування як окремих

ізолюваних зон, так і більш суцільних покриттів, що свідчить про часткову агрегацію графеноподібного матеріалу. Характер розподілу такого типу вказує на те, що нанесення оксиду графену методом просочення має переважно поверхневий характер і визначається локальними особливостями морфології та пористої структури носія

3.6.3. Дослідження суспензії ОГ за допомогою методу динамічного розсіювання світла

Метод динамічного розсіювання світла використали для розрахунку ефективного гідродинамічного розміру частинок та їх агрегативного стану в суспензіях оксиду графену. Досліджено водні дисперсії з вмістом оксиду графену 0,5 та 1 мг/мл. Для оксиду графену, що має пластинчасту морфологію, отримані значення відповідають не геометричним розмірам окремих листків, а ефективному розміру частинок або їх агрегатів у дисперсії [123]. Результати визначення середнього гідродинамічного розміру частинок та параметрів розподілу їх наведено в табл. 3.2

Таблиця 3.2.

Залежність ефективного гідродинамічного розміру частинок оксиду графену від його вмісту

Вміст оксиду графену в суспензії, мг/мл	Середній розмір, нм	Стандартне відхилення, нм	Коефіцієнт варіації (CV)
0,5	344	50	0,147
1	890	92	0,103

Наведені результати свідчать, що зі збільшенням вмісту оксиду графену спостерігається суттєве збільшення ефективного гідродинамічного розміру частинок. У зразку з вмістом ОГ 1 мг/мл середній розмір становить 890 нм, тоді як у зразку з вмістом ОГ 0,5 г/мл він зменшується до 344 нм.

Оскільки зразок з меншим вмістом ОГ отримано методом ультразвукового розведення диспергованої суспензії, зменшення ефективного розміру пов'язане зі

зміною агрегативного стану системи. Зменшення вмісту ОГ призводить до послаблення міжчастинкових взаємодій і, як наслідок, часткової дезагрегації агрегатів оксиду графену у водному середовищі.

Отримані значення коефіцієнта варіації свідчать про помірну полідисперсність системи. Нижче значення CV для зразка з більшим вмістом може бути пов'язане з формуванням агрегатів близьких за розміром, тоді як у розведеній суспензії спостерігається більша варіативність розмірів частинок

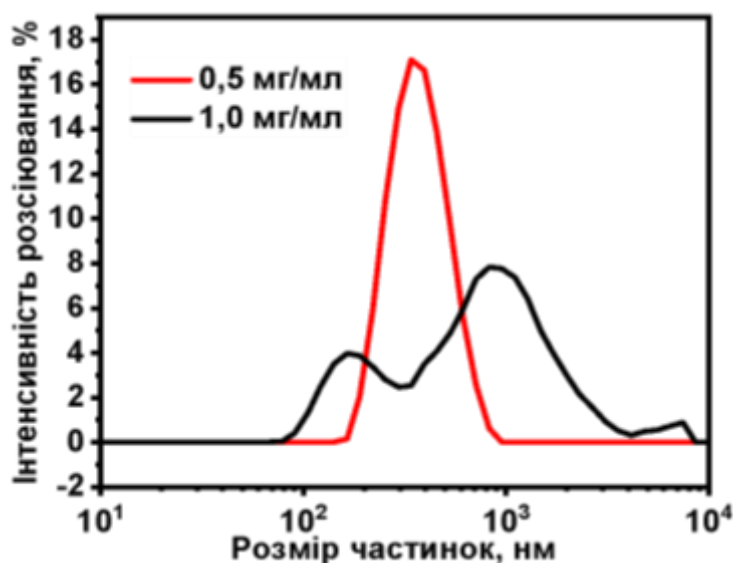


Рис. 3.20 – Інтенсивнісний розподіл частинок оксиду графену за розміром, отриманий методом динамічного розсіювання світла, для водних суспензій з концентраціями 0.5 та 1,0 мг/мл.

На рис. 3.20 наведено графік інтенсивності розподілу розмірів частинок. На графіку видно, що для суспензії з вмістом ОГ 1 мг/мл спостерігається зміщення максимуму розподілу в бік більших розмірів, а також суттєве розширення смуги. Це свідчить про підвищення ступеня агрегації частинок і формування структур з більшим ефективним гідродинамічним розміром. Для розведеної суспензії - 0,5 мг/мл характерний більш вузький розподіл з максимумом у ділянці менших розмірів, що вказує на більш диспергований стан оксиду графену у водному середовищі. Широкий та асиметричний характер розподілу для концентрованого зразка також може свідчити про співіснування кількох фракцій частинок у системі.

Для розрахунку латерального розміру листів оксиду графену за даними ДРС було використано емпіричну залежність між гідродинамічним розміром частинок та їх латеральним розміром, запропоновану в роботі [124]. На основі отриманих значень гідродинамічного розміру було оцінено латеральний розмір листів оксиду графену, результати наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5.

Оцінка латерального розміру листів оксиду графену за даними ДРС

Концентрація оксиду графену, мг/мл	Гідродинамічний розмір, $\langle a_{DLS} \rangle$, нм	Латеральний розмір $\langle L \rangle$, нм
0,5	344	447
1	890	1859

Оцінені значення латерального розміру листів оксиду графену перебувають у субмікронному та мікронному діапазонах. Більші значення для більш концентрованої суспензії можуть бути пов'язані з наявністю агрегованих структур, які впливають на результати вимірювань методом ДРС.

Висновки до розділу 3

1. Комплексом спектроскопічних і мікроскопічних методів підтверджено формування на поверхні оксидних носіїв відновленого оксиду графену із залишковими кисневмісними функціональними групами. У всіх досліджених системах ідентифіковано смуги поглинання, характерні для кисневмісних функціональних груп ВОГ ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ та $\text{C}-\text{O}-\text{C}$), а також зафіксовано характерні D- та G-смуги з числовими значеннями відношення I_D/I_G у межах 0,77–1,13, що свідчить про дефектну структуру ВОГ. Показано, що зміна вмісту ВОГ не призводить до суттєвих змін його дефектності, а характер розподілу та ступінь агрегації нанесеного ВОГ визначаються природою носія.

2. Рентгенофазовим аналізом встановлено, що нанесення ВОГ на Al_2O_3 не супроводжується утворенням нових кристалічних фаз. У системах MgO –ВОГ виявлено утворення проміжної фази $\text{Mg}(\text{OH})_2$ під час нанесення оксиду графену з водної суспензії та її подальше зникнення після термічного відновлення. Встановлено зменшення середнього розміру кристалітів у ряду $\text{MgO} \rightarrow \text{ОГ/MgO} \rightarrow \text{ВОГ/MgO}$ від 17,9 до 8,9 та 4,5 нм, відповідно, що свідчить про диспергування оксидної фази в процесі нанесення.
3. Дослідження текстурних характеристик методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту показали, що всі синтезовані матеріали характеризуються мезопористою структурою. Вплив ВОГ на текстурні параметри визначається природою носія: у зразках із TiO_2 , MgO та BaSO_4 питома площа поверхні збільшується із 45 до 78 $\text{м}^2/\text{г}$, з 50 до 105 $\text{м}^2/\text{г}$ та з 50 до 99 $\text{м}^2/\text{г}$, відповідно. Після нанесення ВОГ на SiO_2 питома площа поверхні зменшується з 375 до 300–320 $\text{м}^2/\text{г}$, а об'єм мікропор — з 0,12 до $\leq 0,02$ $\text{см}^3/\text{г}$. Натомість нанесений ВОГ на Al_2O_3 практично не впливає на текстурні характеристики носія, які залишаються на рівні 240–245 $\text{м}^2/\text{г}$ для питомої площі поверхні та 0,64–0,65 $\text{см}^3/\text{г}$ для загального об'єму пор.
4. Результатами дослідження суспензії оксиду графену методами динамічного розсіювання світла та атомно-силової мікроскопії показано наявність листкоподібних частинок із латеральними розмірами від сотень нанометрів до кількох мікрометрів. За результатами ДРС встановлено полідисперсний характер суспензії та наявність агрегованих частинок. Результати АСМ підтвердили схильність графенових пластинок до агрегації з формуванням багат шарових агрегатів під час висушування зразків.

РОЗДІЛ 4

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КАТАЛІЗАТОРІВ З НАНЕСЕНИМ ВОГ В ПРОЦЕСАХ ГІДРУВАННЯ ЕТЕНУ, ЕТИНУ, НІТРОТОЛУЕНУ ТА 2-ФЕНІЛПРОП-1-ЕНУ

Каталітичну активність синтезованих нанофазних каталізаторів з нанесеним відновленим оксидом графену на оксидні носії досліджено в низці реакцій гідрування органічних і неорганічних сполук. Основну увагу приділено процесам гідрування ненасичених вуглеводнів у газовій фазі, зокрема реакціям гідрування етену та етину.

Окремо вивчено каталітичну активність зразків у рідкій фазі в реакціях гідрування ароматичних сполук — пара-нітротолуену та 2-фенілпроп-1-ену. Також виконано експерименти з гідрування CO та CO₂, проте за досліджених умов каталізатори не виявили каталітичної активності в цих реакціях.

4.1. Встановлення активності одержаних каталізаторів з нанесеним ВОГ у реакції гідрування етену

На рис. 4.1 наведено графіки залежності конверсії етену в реакції гідрування з каталізаторами ВОГ(х)/Al₂O₃ з низьким вмістом активної фази (х = 0,0005–0,025) і в діапазоні температур 50–400 °C.

Встановлено, що каталітична активність систем ВОГ/Al₂O₃ суттєво залежить від вмісту відновленого оксиду графену (рис. 4.1). Найвищу активність серед досліджених зразків виявляє каталізатор ВОГ(0,0025)/Al₂O₃. Реакція гідрування етену з ним розпочинається вже за 120 °C, а максимальна конверсія досягає 53–54 % у діапазоні температур 200–300 °C. Зі зразками ВОГ(0,0005)/Al₂O₃ та ВОГ(0,00125)/Al₂O₃ було досягнуто конверсію — до 24 % та 26 %, відповідно. З каталізатором ВОГ(0,01)/Al₂O₃ конверсія з підвищенням температури поступово досягає максимального значення 21 % за температури 300 °C. Найнижчу

каталітичну активність виявляє каталізатор $\text{VOG}(0,025)/\text{Al}_2\text{O}_3$, за його участі в реакції конверсія етену в усьому досліджуваному інтервалі температур не перевищує 9 %. З використанням більшості досліджених систем у реакції після досягнення максимальних значень конверсії етену за високих температур спостерігається її поступове зниження.

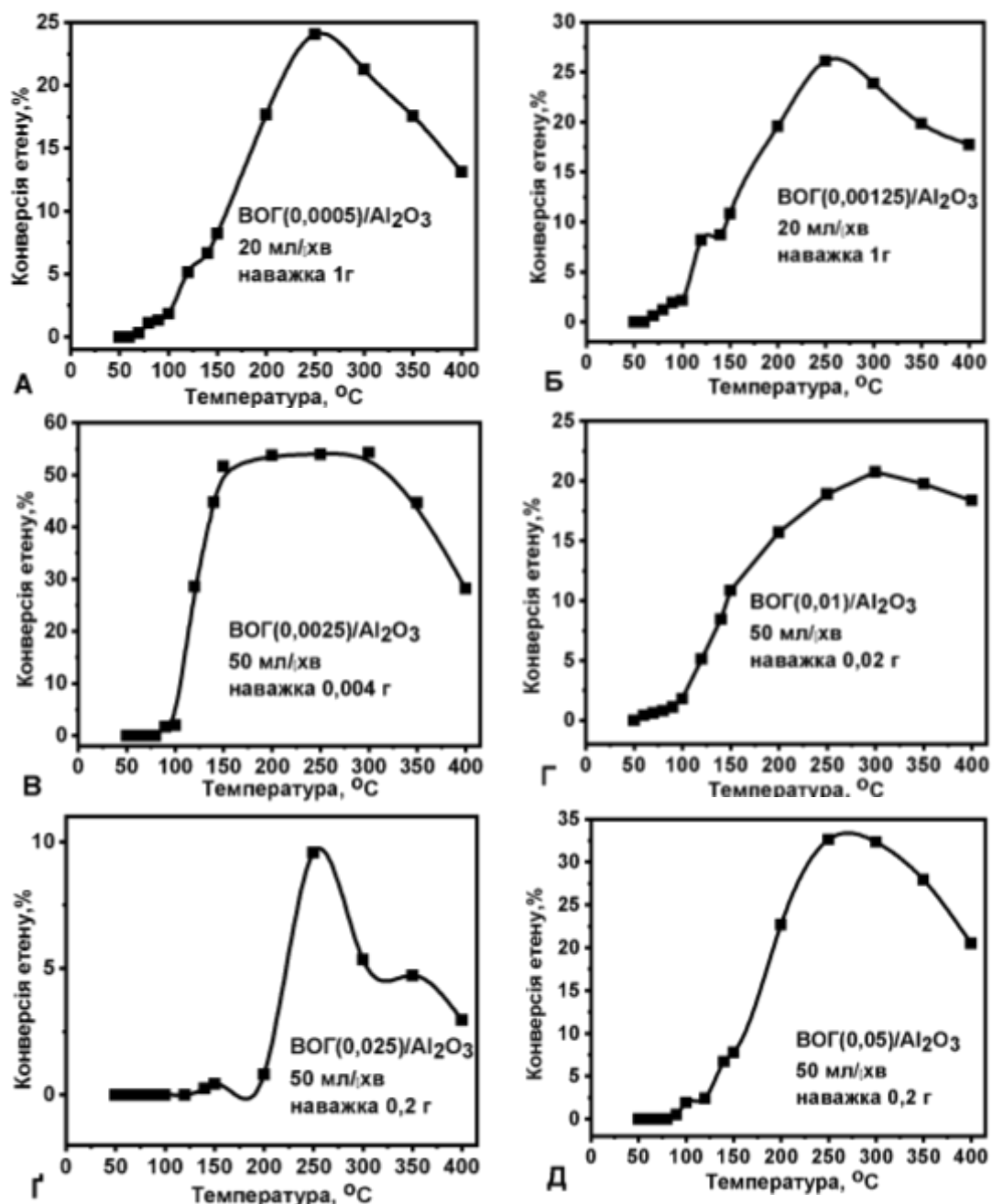


Рис.4.1 Температурні залежності конверсії етену в реакції гідрування на каталізаторах (а) $\text{VOG}(0,0005)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (б) $\text{VOG}(0,00125)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (в) $\text{VOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (г) $\text{VOG}(0,01)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (д) $\text{VOG}(0,025)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (е) $\text{VOG}(0,05)/\text{Al}_2\text{O}_3$ у діапазоні 50–400 °С.

На рис. 4.2 наведено графіки залежності конверсії етену в реакції гідрування з каталізаторами $\text{BOГ}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ з підвищеним вмістом активної фази ($x = 0,05\text{--}2$) у діапазоні температур $50\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. Встановлено, що зі збільшенням вмісту BOГ каталітична активність систем $\text{BOГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ суттєво змінюється.

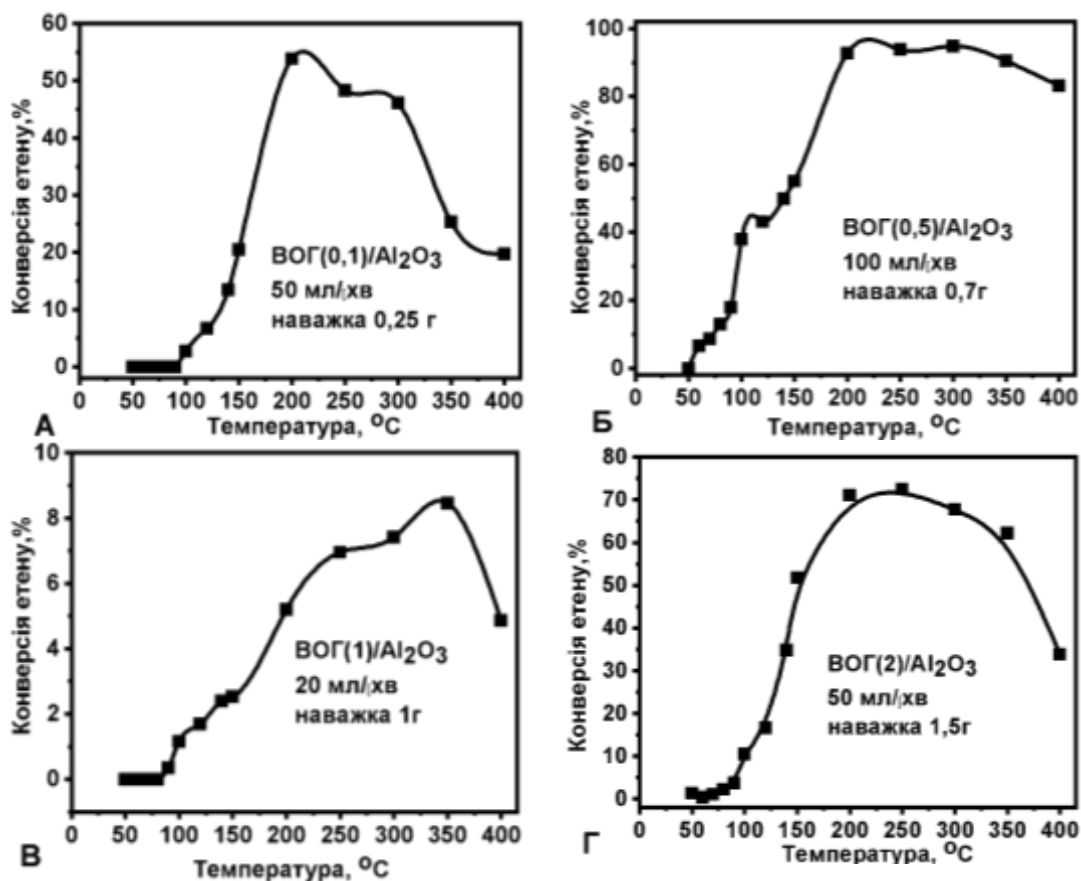


Рис.4.2 Температурні залежності конверсії етену в реакції гідрування на каталізаторах (а) $\text{BOГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (б) $\text{BOГ}(0,5)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (в) $\text{BOГ}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (г) $\text{BOГ}(2)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Найвищу активність серед досліджених зразків виявляє каталізатор $\text{BOГ}(0,5)/\text{Al}_2\text{O}_3$, бо з його використанням реакція гідрування етену розпочинається вже за температури $60\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$, а максимальна конверсія досягає 95 % у діапазоні температур $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$. Високу каталітичну активність також демонструє $\text{BOГ}(2)/\text{Al}_2\text{O}_3$, з яким максимальна конверсія становить 72 % за температури $300\text{ }^\circ\text{C}$. Виявлено, що з каталізаторами з меншим вмістом BOГ було досягнуто менших значень конверсії етену. Так, з $\text{BOГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ максимальна конверсія становить 54 %, а з $\text{BOГ}(0,05)/\text{Al}_2\text{O}_3$ - не перевищує 32 %. Найнижчу каталітичну

активність серед досліджених систем виявляє каталізатор $\text{BOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$, за наявності якого конверсія етену в усьому досліджуваному інтервалі температур залишається нижчою за 8 %. З більшістю досліджених систем після досягнення максимальних значень конверсії в інтервалі високих температур спостерігається її поступове зниження.

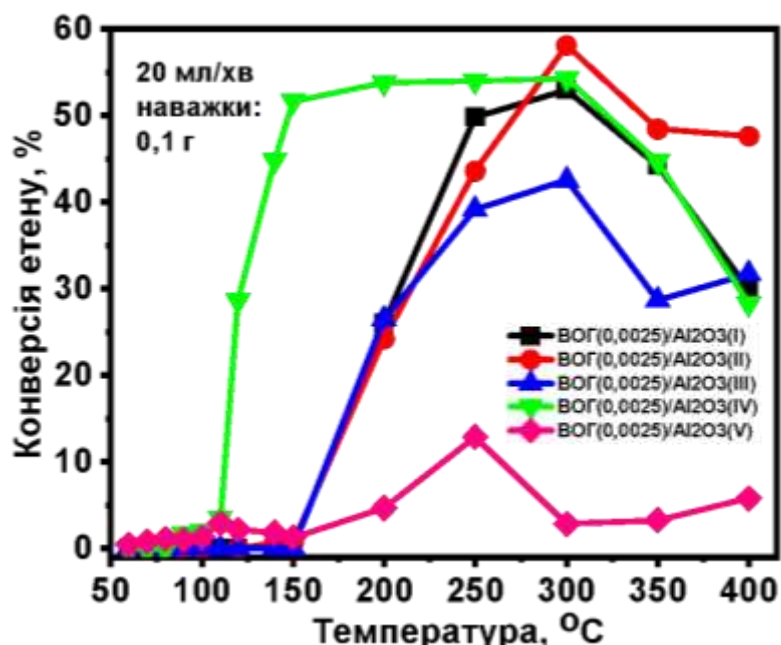


Рис. 4.3 Температурні залежності конверсії етену в реакції гідрування на каталізаторах $\text{BOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ з різними фракціями частинок носія ($\leq 0,04$; $0,04-0,1$; $0,1-0,25$; $0,25-0,5$; $0,5-1$ мм).

На рис. 4.3 наведено графіки залежності конверсії етену в реакції гідрування з каталізаторами $\text{BOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ з різними розмірами частинок носія в діапазоні температур 60–400 °C. Встановлено, що розмір частинок Al_2O_3 суттєво впливає на каталітичну активність систем $\text{BOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Найвищі значення конверсії етену 53–58 % у діапазоні температур 200–300 °C спостерігаються з каталізаторами, в яких частинки носія мають розміри 0,25–0,5 мм та 0,04–0,1 мм. Зразкам із розміром частинок носія $<0,04$ мм також характерна висока активність, однак максимальні значення конверсії досягаються за вищих температур. Каталізатори з розміром частинок носія 0,1–0,25 мм характеризуються нижчою активністю: максимальна конверсія етену за їх участі перевищує 39–43 %. Найменшу каталітичну активність

виявляє каталізатор із розміром частинок Al_2O_3 0,5–1 мм, з яким конверсія етену в усьому досліджуваному інтервалі температур залишається нижчою за 13 %.

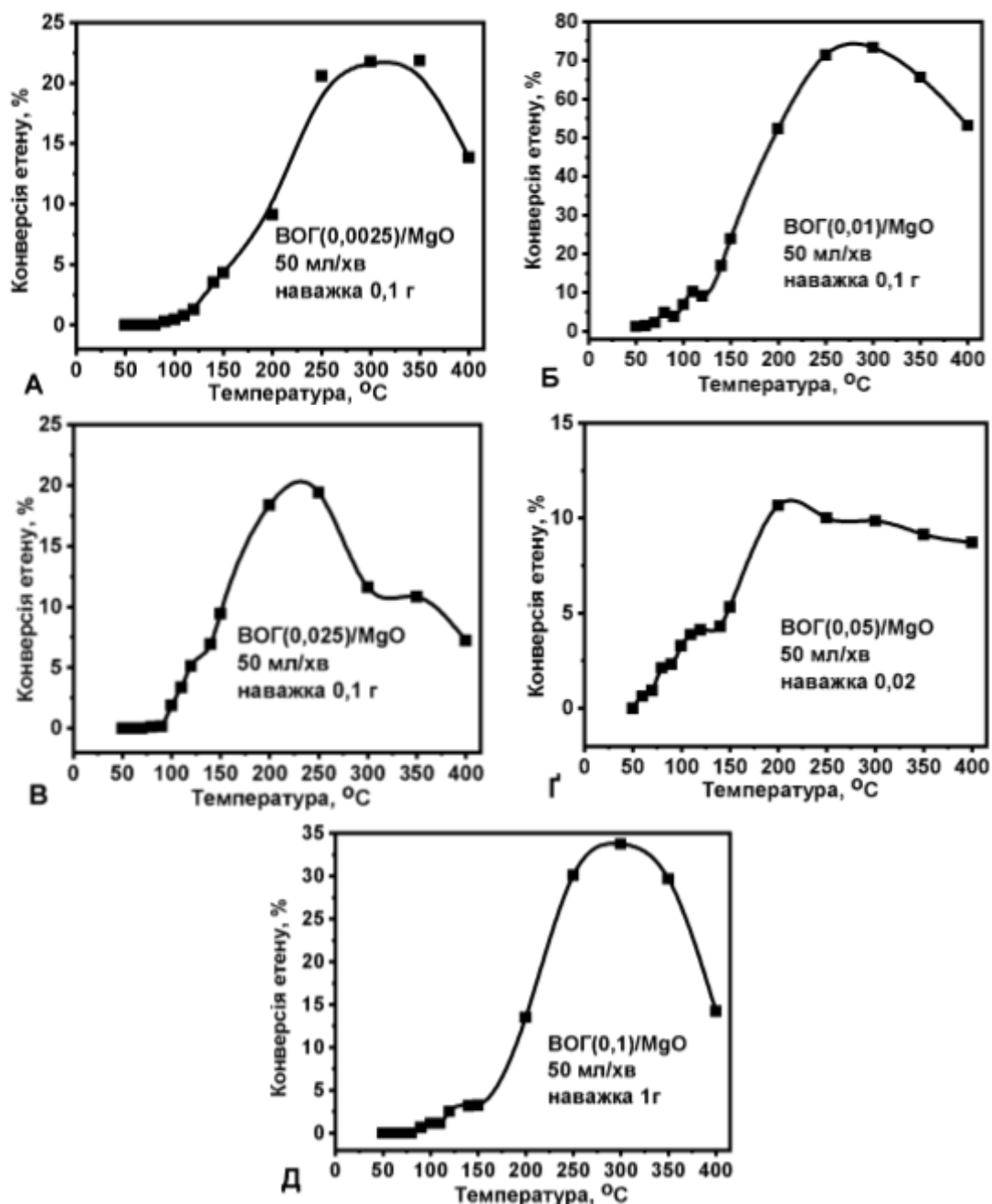


Рис. 4.4 Температурні залежності конверсії етену в реакції гідрування на каталізаторах (а) $\text{BOГ}(0,0025)/\text{MgO}$; (б) $\text{BOГ}(0,01)/\text{MgO}$; (в) $\text{BOГ}(0,025)/\text{MgO}$; (г) $\text{BOГ}(0,05)/\text{MgO}$; (д) $\text{BOГ}(0,1)/\text{MgO}$.

На рис. 4.4 наведено графіки залежності конверсії етену в реакції гідрування з каталізаторами $\text{BOГ}(x)/\text{MgO}$ з різним вмістом активної фази в діапазоні температур 50–400 °C. Найвищу каталітичну активність є виявляє $\text{BOГ}(0,01)/\text{MgO}$, з яким реакція розпочинається вже за 50 °C, а конверсія етену швидко зростає до

73 % за температури 300 °C. Каталізатор $\text{VOG}(0,1)/\text{MgO}$ виявляє активність за температури 90–100 °C і забезпечує максимальну конверсію ≈ 34 % за температури 300 °C. З каталізатором $\text{VOG}(0,025)/\text{MgO}$ конверсія етену поступово зростає до 19 % за температури 250 °C, а з підвищенням температури понад 400 °C зменшується до 7 %. Зразок $\text{VOG}(0,05)/\text{MgO}$ у діапазоні температур 100–200 °C забезпечує конверсію на рівні 11 %, яка в інтервалі 250–350 °C залишається практично сталою (9–10 %). Найменшу активність виявляє $\text{VOG}(0,0025)/\text{MgO}$, з яким реакція розпочинається лише за температури 90–100 °C, а максимальна конверсія становить 22 % у діапазоні температур 300–350 °C.

На рис. 4.5, а наведено графіки залежності конверсії етену в реакції гідрування з каталізаторами $\text{VOG}(x)/\text{SiO}_2$ з різним вмістом активної фази в діапазоні температур 50–400 °C. Найвищу каталітичну активність виявляє $\text{VOG}(0,1)/\text{SiO}_2$, з яким реакція розпочинається за температури 70 °C, а максимальна конверсія етену досягає 35 % за температури 300 °C. З каталізаторами $\text{VOG}(0,01)/\text{SiO}_2$ реакція розпочинається лише за температури близько 150 °C, а максимальна конверсія становить 4 % за температури 350 °C. Найнижчу активність виявляє $\text{VOG}(0,0025)/\text{SiO}_2$, з яким початок реакції гідрування етену зафіксовано лише за температури 250 °C з конверсією 0,3 %, а максимальне значення конверсії 4 % також досягається за температури 350 °C.

На рис. 4.5 б наведено графіки залежності конверсії етену в реакції гідрування з каталізаторами $\text{VOG}(x)/\text{TiO}_2$ з різним вмістом активної фази в діапазоні температур 200–400 °C. Встановлено, що найвищу каталітичну активність виявляє каталізатор $\text{VOG}(0,0025)/\text{TiO}_2$, з яким конверсія етену зростає від 6 % за температури 200 °C до максимального значення 11 % за температури 350 °C. З каталізатором $\text{VOG}(0,01)/\text{TiO}_2$ конверсія у всьому досліджуваному інтервалі температур не перевищує 2 %. Зразок $\text{VOG}(0,1)/\text{TiO}_2$ характеризується дещо вищою активністю: конверсія поступово зростає від 1,7 % за температури 200 °C до 3,4 % за температури 400 °C.

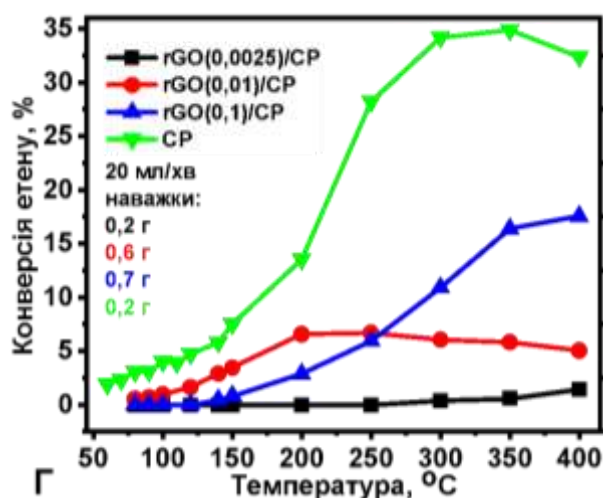
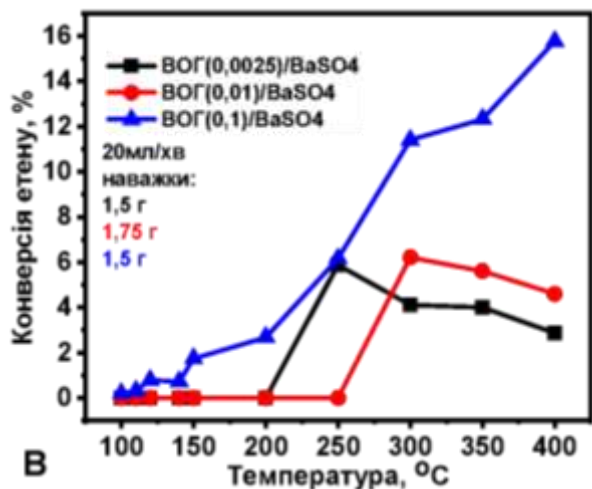
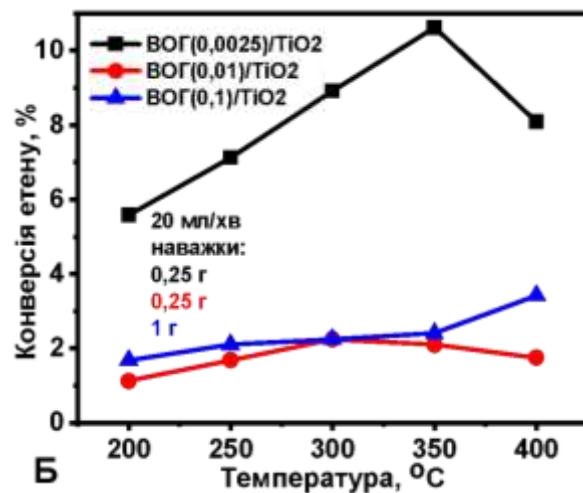
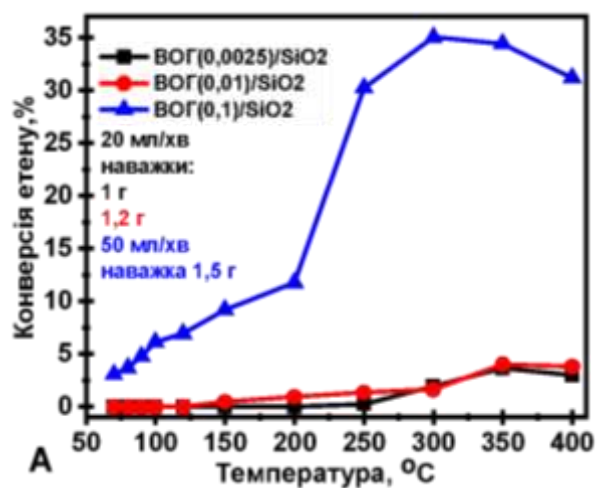


Рис 4.5. Температурні залежності конверсії етену в реакції гідрування на катализаторах: (а) $\text{BOG}(x)/\text{SiO}_2$; (б) $\text{BOG}(x)/\text{TiO}_2$; (в) $\text{BOG}(x)/\text{BaSO}_4$; (г) $\text{BOG}(x)/\text{CP}$.

На рис. 4.5 в наведено графіки залежності конверсії етену в реакції гідрування з катализаторами $\text{BOG}(x)/\text{BaSO}_4$ з різним вмістом активної фази в діапазоні температур 100–400 °C. Найвищу каталітичну активність виявляє $\text{BOG}(0,1)/\text{BaSO}_4$, з яким реакція розпочинається за температури 100 °C, а максимальна конверсія етену досягає 16 % за температури 400 °C. Катализатор $\text{BOG}(0,01)/\text{BaSO}_4$ виявляє активність лише за температури 300 °C, конверсія становить 6 %, а з підвищенням температури понад 400 °C конверсія поступово знижується до 4,6 %. Найменшу активність виявляє катализатор $\text{BOG}(0,0025)/\text{BaSO}_4$, з яким реакція розпочинається за температури 250 °C, а конверсія етену не перевищує 6 %

На рис. 4.5 г наведено графіки залежності конверсії етену в реакції гідрування з дисперсним вуглецем (CP) та катализаторами $\text{BOG}(x)/\text{CP}$ з різним

вмістом відновленого оксиду графену. Найнижчу каталітичну активність виявляє ВОГ(0,0025)/СР, з яким конверсія етену в усьому досліджуваному інтервалі температур не перевищує 1 %. З каталізатором ВОГ(0,01)/СР реакція гідрування розпочинається за температури 80 °С, а максимальна конверсія становить 7 % за температури 250 °С. Найвищу активність виявляє ВОГ(0,1)/СР, з яким конверсія етену поступово зростає в інтервалі високих температурі та досягає максимального значення 18 % за температури 400 °С [93].

Встановлено, що синтезовані каталізатори з нанесеним відновленим оксидом графену виявляють каталітичну активність у реакції гідрування етену в широкому діапазоні температур від 50 до 400 °С. Температура початку реакції, яка з різними каталізаторами змінюється від 50 до 250 °С, а також максимальні значення конверсії, що досягаються переважно в діапазоні температур 250–350 °С, визначаються природою носія і вмістом нанесеного ВОГ. Каталітична активність визначається не лише якісним і кількісним складом каталізатора, але й структурними характеристиками носія, зокрема розміром його частинок, що підтверджується результатами дослідження систем ВОГ/Al₂O₃.

4.1.1. Порівняння каталітичної активності зразків за швидкістю реакції та продуктивністю каталізатору

Незважаючи на те, що конверсія етену є зручним параметром для аналізу ефективності каталізатора, вона не повністю відображає каталітичну активність всієї системи. Значення конверсії суттєво залежить від умов експерименту, зокрема маси наважки каталізатора, об'єму реактора та швидкості газового потоку. Крім того, за високих значень конверсії можливий вплив дифузійних обмежень, що ускладнює інтерпретацію отриманих результатів.

У зв'язку з цим для коректного порівняння досліджуваних систем доцільно використовувати швидкість реакції, розраховану на одиницю маси активної фази ВОГ, а також продуктивність каталізатора. Тож подальший аналіз виконано на

основі розрахованих значень швидкості утворення продуктів гідрування та продуктивності каталізаторів, що забезпечує більш об'єктивне порівняння активності каталізаторів.

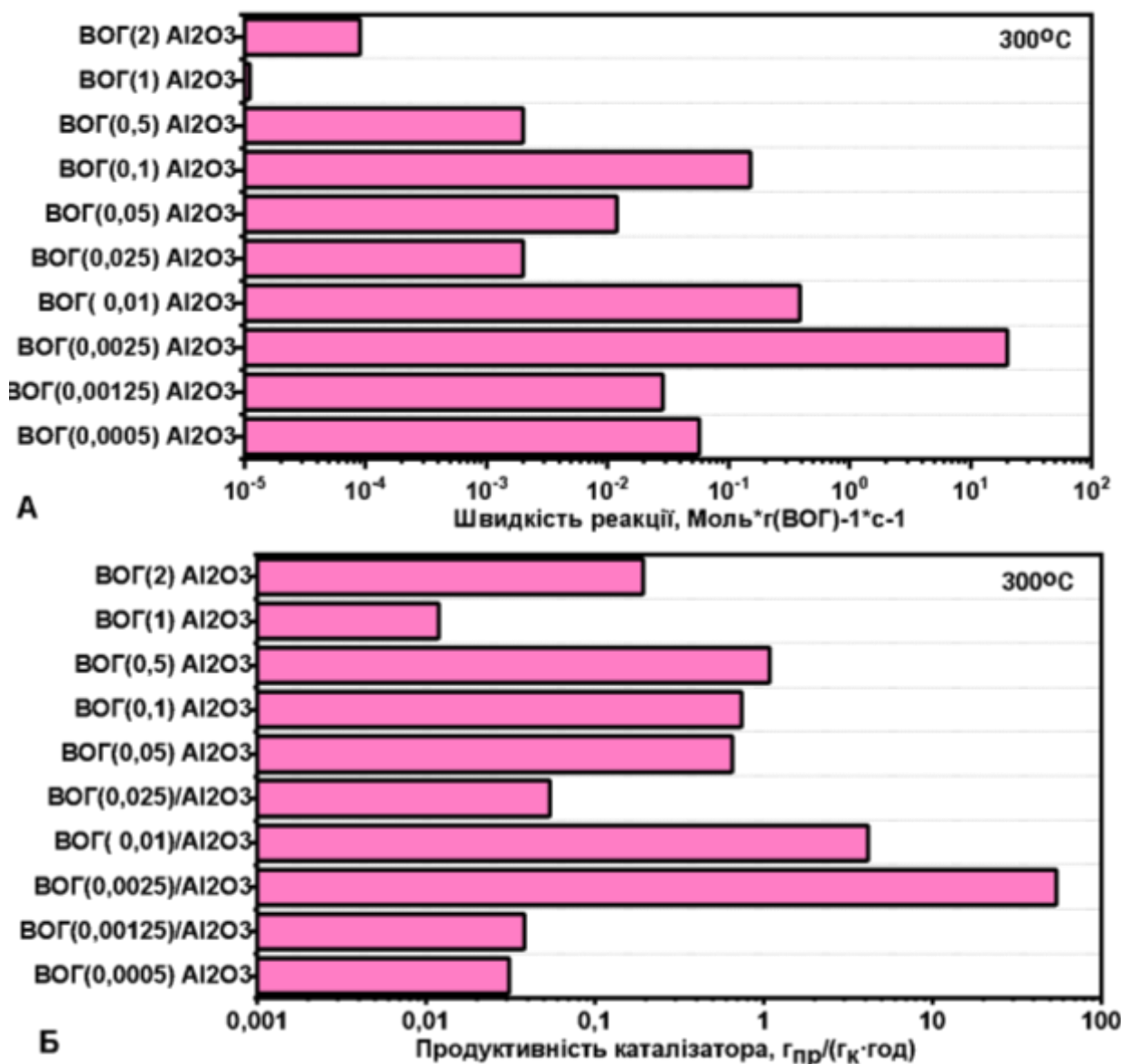


Рис. 4.6 Швидкості реакції у перерахунку на одиницю маси ВОГ та продуктивності каталізаторів ВОГ(х)/Al₂O₃.

На рис. 4.6. наведено значення швидкості гідрування етену для каталізаторів ВОГ(х)/Al₂O₃, розраховані на одиницю маси відновленого оксиду графену, а також продуктивність каталізаторів у перерахунку на масу каталізатора за температури 300 °С. Значення продуктивності каталізаторів змінюються в діапазоні 10⁻⁷–10⁻⁴ гпр/(гк·год) залежно від вмісту ВОГ. Найвищі значення спостерігаються для каталізатора ВОГ(0,0025)/Al₂O₃, продуктивність якого досягає порядку

10^{-4} гпр/(гк·год). Дещо нижчі значення, на рівні 10^{-5} гпр/(гк·год), характерні для каталізаторів $\text{BOГ}(0,01)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{BOГ}(0,05)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Зі збільшенням вмісту BOГ до 0,1–0,5 мас.% спостерігається зниження продуктивності, а для зразків із дуже низьким або високим вмістом активної фази (0,0005–0,00125 та 1 мас.%) її значення зменшуються до 10^{-7} – 10^{-6} гпр/(гк·год).

У перерахунку швидкості на одиницю маси активної фази (BOГ) спостерігається інша закономірність. Значення швидкості процесу змінюються у значно ширшому інтервалі — від 10^{-5} до 10^1 моль·г(BOГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Найвищі значення характерні для каталізаторів із низьким вмістом BOГ , зокрема $\text{BOГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{BOГ}(0,01)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Зі збільшенням вмісту BOГ швидкість, віднесена до одиниці маси активної фази, поступово зменшується,

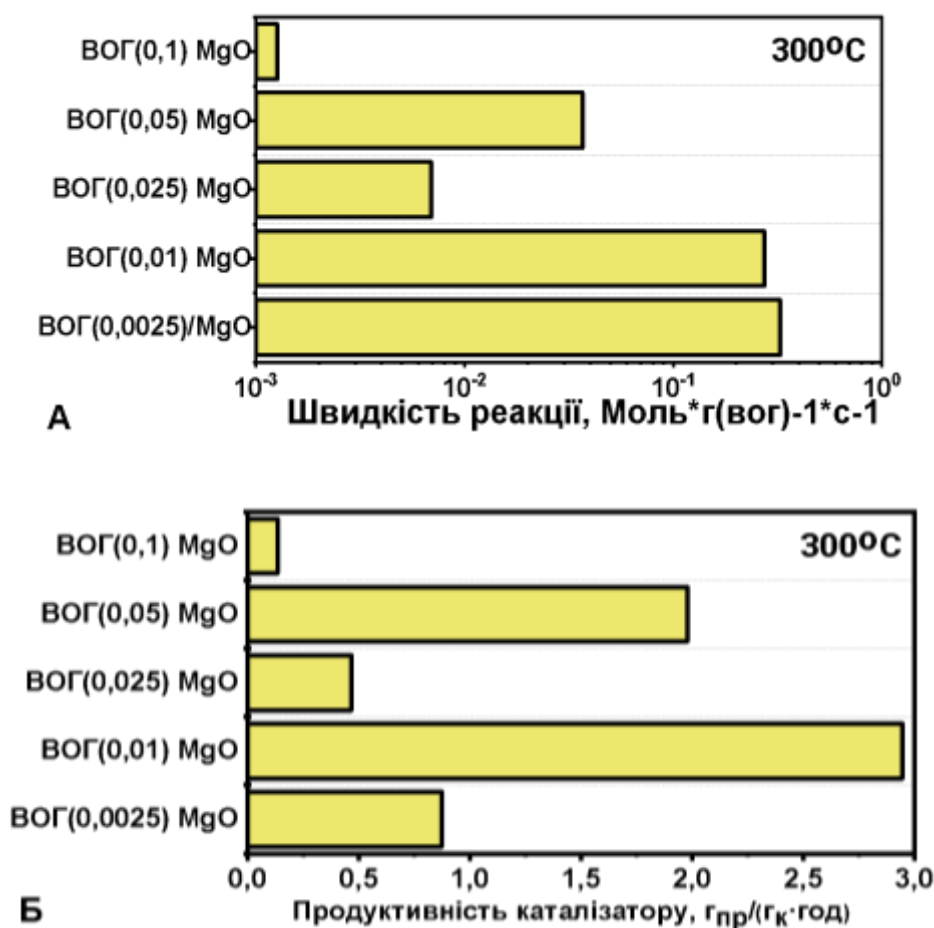


Рис. 4.7 Значення швидкості реакції (у перерахунку на масу BOГ) та продуктивності каталізаторів $\text{BOГ}(x)/\text{MgO}$ у реакції гідрування етену.

На рис. 4.7 наведено значення швидкості гідрування етену для каталізаторів $\text{BOГ}(x)/\text{MgO}$, розраховані на одиницю маси BOГ , а також продуктивність каталізаторів у перерахунку на масу каталізатора за температури $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Значення продуктивності каталізаторів змінюються в інтервалі 10^{-6} – 10^{-5} моль·г(кат) $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Найвищі значення фіксуються для каталізатора $\text{BOГ}(0,01)/\text{MgO}$ у межах 10^{-5} моль·г(кат) $^{-1}$ ·с $^{-1}$, тоді як для зразків із нижчим і вищим вмістом BOГ вони зменшуються до 10^{-6} моль·г(кат) $^{-1}$ ·с $^{-1}$. У перерахунку на одиницю маси BOГ значення швидкості змінюються у ширшому інтервалі – 10^{-3} – 10^{-1} моль·г(BOГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Найвищі значення характерні для каталізатора $\text{BOГ}(0,0025)/\text{MgO}$, тоді як зі збільшенням вмісту BOГ до 0,01–0,1 мас.% швидкість поступово зменшується.

Для аналізу впливу природи носія на каталітичну активність систем $\text{BOГ}/\text{оксид}$ порівняно активність каталізаторів з усіма носіями з однаковим вмістом нанесеного на них BOГ і однаковими умовами експерименту. Порівняння виконано за значеннями швидкості гідрування етену, розрахованими у перерахунку на одиницю маси відновленого оксиду графену та продуктивності каталізаторів у перерахунку на масу каталізатору за температури $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для аналізу обрано 3 концентрації відновленого оксиду графену – 0,0025; 0,01 та 0,1 мас.%. У підрозділі проаналізовано каталітичну активність систем $\text{BOГ}/\text{MgO}$, $\text{BOГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BOГ}/\text{SiO}_2$, $\text{BOГ}/\text{TiO}_2$ та $\text{BOГ}/\text{BaSO}_4$, що дає змогу встановити закономірності впливу природи носія на швидкість реакції гідрування етену та продуктивність каталізаторів.

На рис 4.8 а наведено значення швидкості гідрування етену, віднесеної до одиниці маси BOГ , з каталізаторами $\text{BOГ}(0,0025)/\text{оксид}$. Значення швидкості реакції суттєво залежать від природи носія. Найвищу каталітичну активність виявляє каталізатор $\text{BOГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ – швидкість реакції 20,21 моль·г(BOГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$, а з каталізатором з носієм MgO швидкість становить 0,32 моль·г(BOГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Для систем з носіями SiO_2 , CP та BaSO_4 значення швидкості на рівні 10^{-3} моль·г(BOГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$, тоді як з носієм TiO_2 становить $2,12 \cdot 10^{-2}$ моль·г(BOГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [93]. Водночас з використанням чистого BOГ швидкість реакції є надзвичайно

низькою ($1,4 \cdot 10^{-8}$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$), що свідчить про суттєвий вплив природи носія на швидкість реакції та каталітичну активність каталізаторів. Отже, швидкість реакції у перерахунку на одиницю маси ВОГ у процесі гідрування етену зростає в ряду носіїв: $\text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{MgO} \gg \text{TiO}_2 \gg \text{BaSO}_4 > \text{SiO}_2 \approx \text{CP}$.

На рис. 4.8 б наведено значення швидкості гідрування етену, віднесеної до одиниці маси ВОГ, для каталізаторів ВОГ(0,01)/оксид за температури 300 °С. На відміну від систем із меншим вмістом ВОГ, для даної концентрації спостерігається суттєве зниження відмінності значень швидкості між різними носіями.

Каталізатор ВОГ(0,01)/ Al_2O_3 зберігає найвищу каталітичну активність у реакції зі швидкістю $0,386$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$, а з каталізатором ВОГ(0,01)/MgO швидкість реакції становить $0,273$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$. З більшістю каталізаторів інших систем реакція відбувається зі швидкостями в інтервалі 10^{-4} – 10^{-3} моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Зокрема, з каталізаторами на носіях TiO_2 та CP швидкість реакції становить $1,3$ – $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$, а з носіями BaSO_4 і SiO_2 швидкість дещо нижча і не перевищує 10^{-4} – 10^{-3} моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Отже, зі збільшенням вмісту ВОГ до 0,01 мас.% різниця між показниками каталізаторів з різними носіями зменшуються, що свідчить про зменшення впливу природи носія на швидкість реакції та більш однорідне використання активної фази [93].

На рис. 4.8 в наведено значення швидкості гідрування етену, віднесеної до одиниці маси ВОГ, з каталізаторами ВОГ(0,1)/оксид за температури 300 °С. Для Фіксується подальша зміна каталітичної активності каталізаторів з вмістом 0,1 мас.% ВОГ залежно від носіїв. Найвищі значення швидкості реакції характерні для каталізаторів ВОГ(0,1)/ Al_2O_3 та ВОГ(0,1)/MgO і становлять $6,9 \cdot 10^{-3}$ та $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$, відповідно. Значення швидкості для каталізатора з носієм SiO_2 становить $8,7 \cdot 10^{-4}$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$, з носієм CP – $2,3 \cdot 10^{-4}$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$, з носієм BaSO_4 – $9,7 \cdot 10^{-5}$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$, а з носієм TiO_2 воно є найменшим і становить $2,2 \cdot 10^{-5}$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [93].

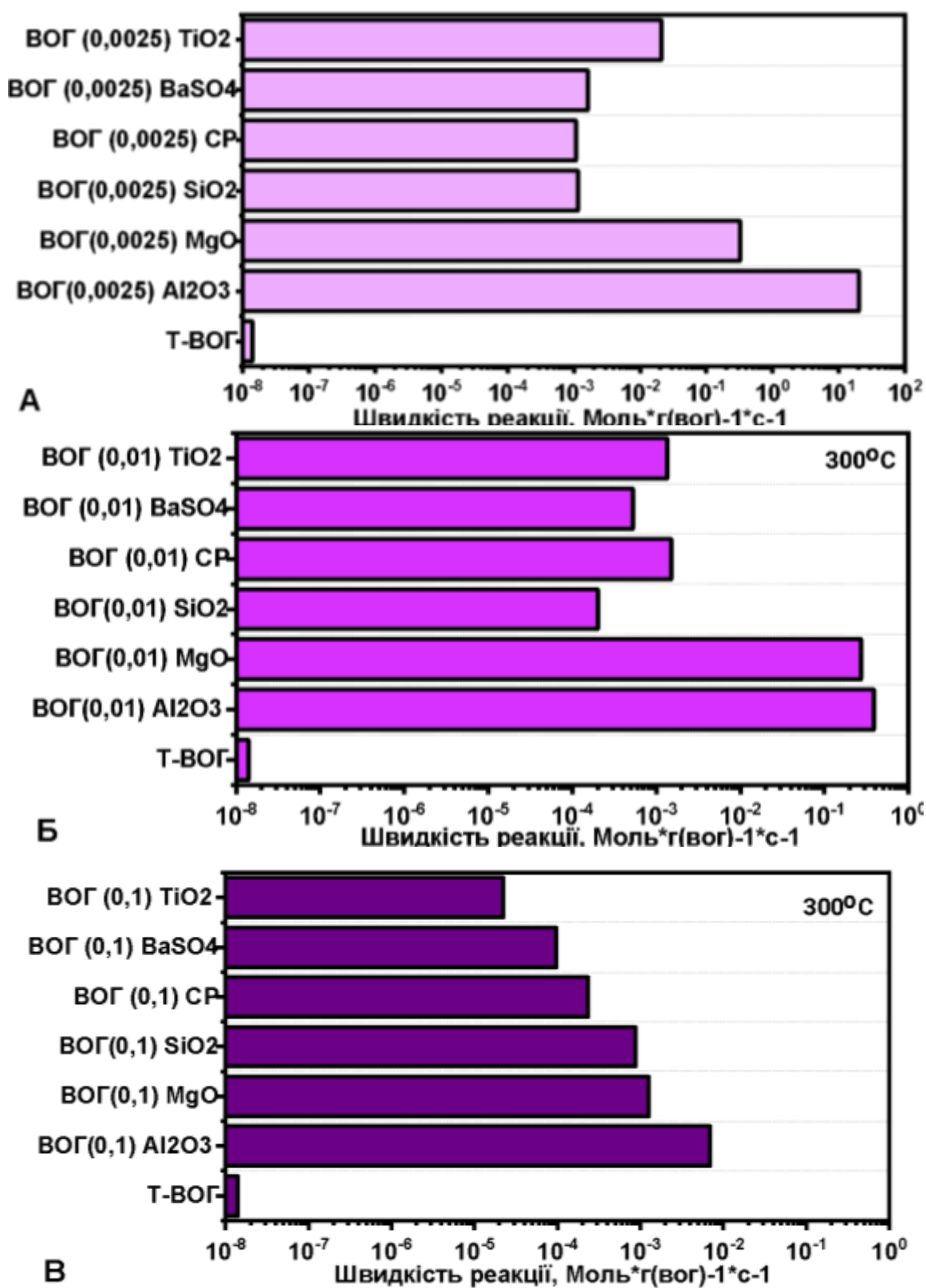


Рис 4.8 Значення швидкості реакції гідрування етену, віднесеної до маси ВОГ, для катализаторів (а) ВОГ(0,0025)/оксид (б) ВОГ(0,01)/оксид (в) ВОГ(0,1)/оксид за температури 300 °С.

Тож, аналіз швидкості гідрування етену, віднесеної до одиниці маси ВОГ, показав, що ефективність використання активної фази суттєво залежить як від природи носія, так і від вмісту ВОГ. За вмісту ВОГ 0,0025 мас.% спостерігаються значні відмінності між носіями, тоді як зі збільшенням вмісту графенового матеріалу ці відмінності зменшуються. Найвищі значення швидкості у всьому досліджуваному діапазоні характерні для каталізаторів на основі Al_2O_3 та MgO , тоді як системи на основі SiO_2 , CP , BaSO_4 та TiO_2 характеризуються значно нижчими значеннями цього показника.

Порівняння з Т-ВОГ, синтезованим аналогічно до використаного відновленого оксиду графену, показало, що його каталітична активність є на кілька порядків нижчою, ніж у всіх досліджених каталізаторів. Водночас встановлено, що чисті носії без нанесеного ВОГ не виявляють каталітичної активності в умовах реакції гідрування етену. Отримані результати свідчать, що каталітична активність систем ВОГ/оксид визначається не лише властивостями відновленого оксиду графену або носія окремо, а формується внаслідок їх поєднання в єдиній каталітичній системі.

На рис. 4.9 наведено значення продуктивності каталізаторів ВОГ(х)/оксид у реакції гідрування етену за температури 300 °С. Серед усіх каталізаторів з вмістом ВОГ 0,0025 мас.% найвищу продуктивність ($54,57 \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$) виявив каталізатор ВОГ(0,0025)/ Al_2O_3 , яка на кілька порядків перевищує продуктивність каталізаторів з іншими носіями. Так, продуктивність каталізаторів з носіями MgO та TiO_2 становила 0,88 та $0,057 \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$, відповідно, а продуктивність каталізаторів з носіями SiO_2 , CP і BaSO_4 не перевищувала 10^{-3} – $10^{-2} \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ [93].

Серед каталізаторів з вмістом 0,01 мас.% ВОГ, нанесеного на різні носії, найвищу продуктивність ($4,17 \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$) також виявив каталізатор ВОГ(0,01)/ Al_2O_3 , тоді як значення продуктивності каталізаторів з іншими носіями в межах від $2,62 \cdot 10^{-3}$ до $2,95 \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$.

Така сама тенденція зберігається і щодо продуктивності каталізаторів з вмістом 0,1 мас.% ВОГ, нанесеного на різні носії: продуктивність каталізатора

ВОГ(0,1)/Al₂O₃ становила 0,74 гпр·гкат⁻¹·год⁻¹, а ВОГ(0,1)/MgO – 0,136 гпр·гкат⁻¹·год⁻¹. Продуктивність каталізаторів з іншими носіями не перевищувала 0,094 гпр·гкат⁻¹·год⁻¹.

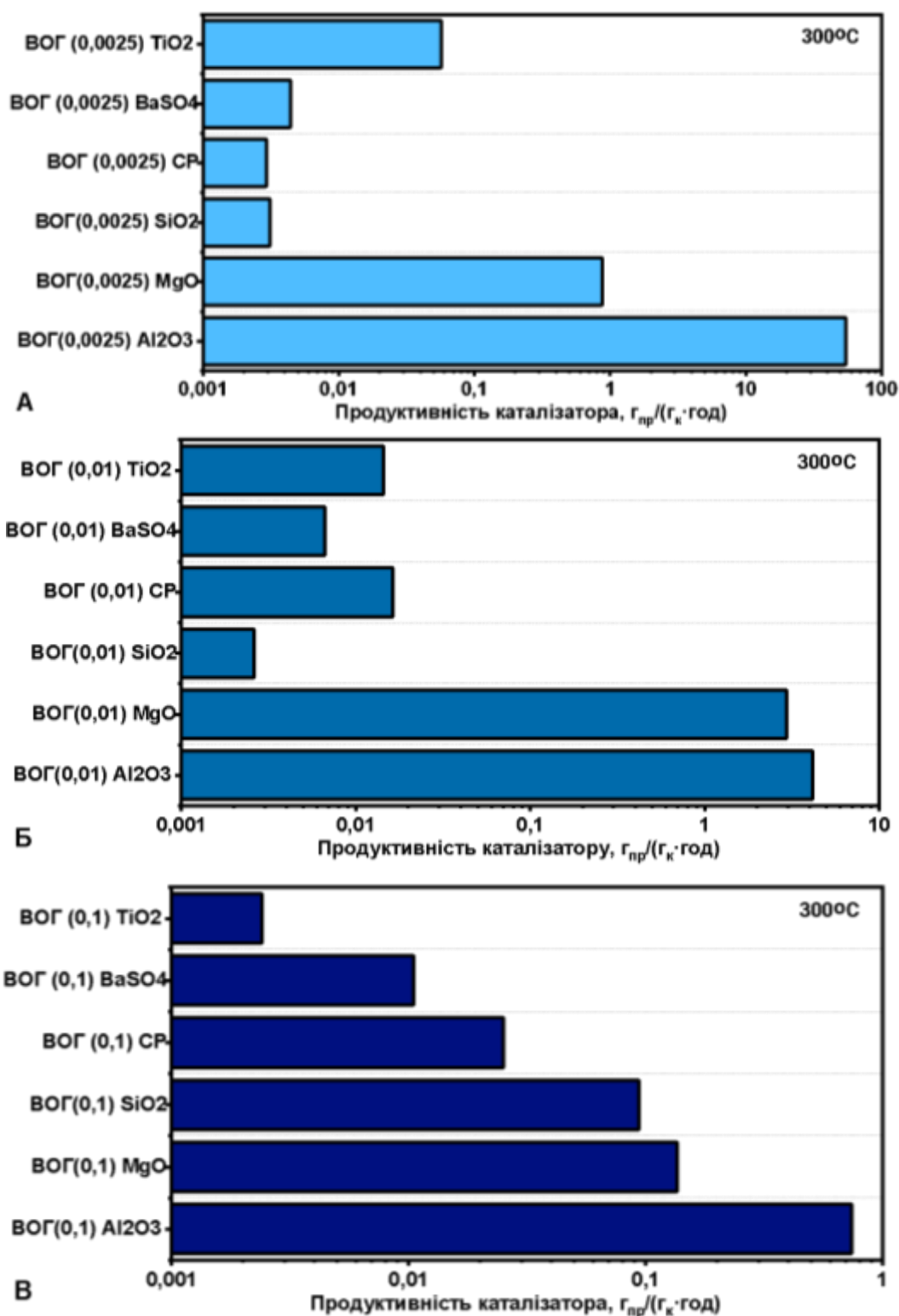


Рис. 4.9 Значення продуктивності каталізатору реакції гідрування етену для каталізаторів (а) ВОГ(0,0025)/оксид (б) ВОГ(0,01)/оксид (в) ВОГ(0,1)/оксид за температури 300 °С.

Таким чином, результати дослідження свідчать про суттєвий вплив природи носія та вмісту ВОГ на каталітичні властивості одержаних систем у реакції гідрування етену. Встановлено, що температура початку реакції, максимальні значення конверсії етену, швидкості реакції та продуктивності каталізаторів залежать від складу каталізатора та змінюються в широких межах залежно від типу носія і кількості нанесеного ВОГ.

Найвищі значення каталітичної активності та продуктивності досягнуто для систем на основі Al_2O_3 , тоді як для більшості досліджених носіїв виявлено наявність оптимального вмісту ВОГ, за якого спостерігаються максимальні каталітичні характеристики. Отримані результати свідчать, що каталітична активність ВОГ-вмісних систем визначається сукупним впливом природи носія, вмісту графенової фази та характеристик каталізатора.

Залежність продуктивності каталізаторів ВОГ/ Al_2O_3 від вмісту графенового матеріалу має виражений немонотонний характер. За збільшення вмісту ВОГ від 0,0005 до 0,0025 мас.% спостерігається різке зростання продуктивності, яка досягає максимального значення для каталізатора ВОГ(0,0025)/ Al_2O_3 . Таку закономірність можна пов'язати зі збільшенням кількості центрів, здатних брати участь в активації водню, а також із розвитком міжфазної межі ВОГ– Al_2O_3 . Якщо припустити, що після активації та перенесення на межі ВОГ–носії частина водню може переходити в реакційний об'єм і брати участь у подальших перетвореннях, збільшення кількості таких центрів може сприяти суттєвому зростанню каталітичної активності.

Подальше збільшення вмісту ВОГ до 0,025 мас.% супроводжується різким зниженням продуктивності. Можливо, за цих умов змінюється співвідношення між різними шляхами участі водню в реакції, зокрема між поверхневими та об'ємними стадіями процесу. Не можна виключати, що саме це є причиною зменшення каталітичної активності порівняно з каталізатором ВОГ(0,0025)/ Al_2O_3 .

За подальшого збільшення вмісту ВОГ від 0,025 до 0,5 мас.% продуктивність знову зростає. У цьому випадку визначальним фактором може бути збільшення кількості графенового матеріалу та відповідне зростання кількості центрів, здатних

брати участь в активації водню. Однак подальше збільшення вмісту ВОГ до 1 мас.% призводить до повторного зниження продуктивності. Оскільки одержання каталізаторів із вмістом ВОГ 0,5–2 мас.% потребувало багаторазового нанесення суспензії оксиду графену, не можна виключати, що за таких умов відбувається часткове нашарування та агрегація графенових листів. Це може супроводжуватися зменшенням доступної поверхні ВОГ і частковим екрануванням міжфазної межі ВОГ– Al_2O_3 .

Зовнішню геометричну поверхню гранул Al_2O_3 розраховували за співвідношенням $S_{\text{зовн}} = 6/(\rho d)$, використовуючи середній діаметр гранул 0,375 мм та густину Al_2O_3 3,6 г см⁻³. Розраховане значення становить близько 0,0044 м²·г⁻¹. Теоретичну площу графенового матеріалу в каталізаторі оцінювали за його масовою часткою та теоретичною питомою поверхнею графену, прийнятою рівною 2630 м²·г⁻¹. Для каталізаторів із вмістом ВОГ 0,0025; 0,5; 1 та 2 мас.% розраховані значення становлять 0,066; 13,15; 26,3 та 52,6 м²·г⁻¹ відповідно. Таким чином, навіть за вмісту ВОГ 0,0025 мас.% теоретична площа графенового матеріалу приблизно у 15 разів перевищує зовнішню геометричну поверхню гранул Al_2O_3 , тоді як для зразків із вмістом ВОГ 1–2 мас.% це перевищення становить кілька порядків величини. За таких умов можна очікувати часткове перекривання та нашарування графенових листів при багаторазовому нанесенні суспензії оксиду графену, що узгоджується зі зниженням продуктивності для каталізатора ВОГ(1)/ Al_2O_3 .

Для каталізатора ВОГ(2)/ Al_2O_3 спостерігається повторне зростання продуктивності. Наявні експериментальні дані не дають змоги однозначно встановити причини такої зміни. Можна припустити, що за високих вмістів ВОГ досягається критичний ступінь покриття поверхні носія графеновим матеріалом, за якого формуються додаткові області контакту ВОГ– Al_2O_3 або нові шляхи перенесення водню. Загалом отримані результати свідчать, що каталітична активність систем ВОГ/ Al_2O_3 визначається не лише кількістю графенового матеріалу, а й характером його розподілу на поверхні носія та особливостями формування міжфазної межі ВОГ– Al_2O_3 .

4.1.2. Порівняння каталітичних характеристик ВОГ- та металовмісних систем

Порівняння каталітичних властивостей ВОГ-вмісних систем виконували з використанням даних щодо металовмісних Pt- та Pd-каталізаторів, наведених у літературі. Зіставлення результатів проводили за значеннями TOF (turnover frequency), швидкості реакції у перерахунку на масу активного компонента та продуктивності каталізатора для систем Pd/Al₂O₃, Pd_{2,8}/Al₂O₃, Pd/SiO₂, Pd/TiO₂, Pt/Al₂O₃ та Pt/SiO₂.

Параметр TOF (turnover frequency) характеризує кількість молів продукту реакції, що утворюється за одиницю часу в розрахунку на один моль активних центрів каталізатора. Для металовмісних систем TOF зазвичай визначають відносно поверхневих атомів металу, які безпосередньо беруть участь у каталітичному перетворенні [125-128]. З огляду на це перерахунок літературних значень TOF у швидкість реакції у перерахунку на масу активного компонента та продуктивність каталізатора потребує врахування дисперсності металу, тобто частки атомів, розташованих на поверхні частинок.

Частку поверхневих атомів металу, доступних для участі в каталітичному процесі, характеризує дисперсність металу. Для металевих наночастинок зі зменшенням їх розміру дисперсність зростає, що супроводжується збільшенням кількості поверхневих атомів [1,128]. Дисперсність паладію оцінювали за середнім розміром частинок за співвідношенням:

$$D_{Pd} = \frac{1,11}{d_{Pd}}$$

де D_{Pd} — дисперсність паладію; d_{Pd} — середній діаметр частинок Pd, нм. Коефіцієнт 1,11 є емпіричною величиною для наночастинок паладію та враховує співвідношення між кількістю поверхневих і загальною кількістю атомів паладію.

Швидкість реакції у перерахунку на масу активного компонента розраховували з використанням значень TOF, дисперсності та молярної маси металу за формулою:

$$r_{Me} = \frac{TOF \cdot D_{Me}}{M_{Me}}$$

де r_{Me} — швидкість реакції у перерахунку на масу активного компонента, моль·г $_{Me}^{-1}$ ·с $^{-1}$; TOF — turnover frequency, с $^{-1}$; D_{Me} — дисперсність металу; M_{Me} — молярна маса металу, г·моль $^{-1}$.

Продуктивність каталізатора за етаном розраховували з урахуванням швидкості реакції у перерахунку на масу активного компонента, вмісту активного компонента в каталізаторі та молярної маси етану:

$$P = r_{Me} \cdot w_{Me} \cdot M_{C_2H_6} \cdot 3600$$

де P — продуктивність каталізатора, гпр·гкат $^{-1}$ ·год $^{-1}$; w_{Me} — масова частка активного компонента в каталізаторі; $M_{C_2H_6}$ — молярна маса етану (30 г·моль $^{-1}$); 3600 — коефіцієнт переведення секунд у години.

Для ВОГ-вмісних систем TOF розраховували з використанням загальної кількості атомів карбону в нанесеному графеновому матеріалі. Такий підхід використано через відсутність однозначних даних щодо природи та концентрації каталітично активних центрів у структурі ВОГ. Визначення природи та концентрації каталітично активних центрів ВОГ не входило до завдань даної роботи, тому TOF визначали за співвідношенням:

$$TOF = r_g \cdot M_C$$

де r_g — швидкість реакції у перерахунку на масу ВОГ, моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$; M_C — молярна маса карбону (12 г/моль $^{-1}$).

Розраховані значення TOF використано під час порівняння каталітичних характеристик ВОГ-вмісних та металовмісних систем. У табл. 4.1 наведено каталітичні характеристики ВОГ-вмісних систем за температури максимальної продуктивності для кожного типу носія, а також за найнижчої температури, за якої спостерігалася їхня каталітична активність у реакції гідрування етену. Отримані значення використано для зіставлення з характеристиками Pt- та Pd-каталізаторів, наведеними в літературі.

Дисперсність паладію для каталізаторів Pd/SiO₂ та Pd/TiO₂, розрахована за середнім розміром частинок, становила 0,264 та 0,370 відповідно[126]. На основі літературних значень TOF та розрахованої дисперсності визначали швидкість реакції у перерахунку на масу паладію та продуктивність каталізатора [127]. Оскільки у роботі Binder et al. точний вміст Pd не наведено, під час розрахунку продуктивності його приймали рівним 20 мас.% на основі даних роботи Heel та Kasper для близьких умов синтезу та еквівалентної товщини паладієвого покриття [126,128] Зокрема, для Pd/SiO₂:

$$\begin{aligned} r_{Pd} &= \frac{8,4 \cdot 0,264}{106,42} = 2,09 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{гPd}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} P \\ &= 2,09 \cdot 10^{-2} \cdot 0,20 \cdot 30 \cdot 3600 \\ &= 451,4 \text{ г}_{\text{пр}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1} \end{aligned}$$

Каталітична активність каталізатора Pt/SiO₂ у реакції гідрування етену, виражену як кількість молів етану, що утворюється за секунду на 1 г каталізатора. За вмісту Pt 3,2 мас.% швидкість реакції у перерахунку на масу Pt становила

$$\begin{aligned} r_{Pt} &= \frac{623 \cdot 10^{-6}}{0,032} = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{гPt}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} P \\ &= 623 \cdot 10^{-6} \cdot 30 \cdot 3600 = 67,3 \text{ г}_{\text{пр}} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{год}^{-1} \end{aligned}$$

У роботі для каталізаторів Pd/Al₂O₃ наведено питому швидкість реакції, віднесену до площі поверхні паладію (r_s), та питому поверхню паладію в каталізаторі (S_{Pd}) [125]. Швидкість реакції у перерахунку на масу каталізатора розраховували за співвідношенням:

$$r_c = r_s \cdot S_{Pd}$$

де r_c — швидкість реакції у перерахунку на масу каталізатора, моль·гкат⁻¹·с⁻¹; r_s — питома швидкість реакції, моль·м⁻²·с⁻¹; S_{Pd} — питома поверхня паладію в каталізаторі, м²·гкат⁻¹. TOF розраховували за співвідношенням:

$$TOF = \frac{r_c \cdot M_{Pd}}{w_{Pd} \cdot D_{Pd}}$$

де M_{Pd} — молярна маса паладію; w_{Pd} — масова частка паладію в каталізаторі; D_{Pd} — дисперсність паладію.

Таблиця 4.1

Порівняльні каталітичні характеристики ВОГ- і металовмісних систем у реакції гідрування етену [125–127].

Каталізатор	Вміст акт.комп., мас.%	Продуктивність каталізатора, $\Gamma_{\text{пр}} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ГОД}^{-1}$	Швидкість реакції у перерахунку на масу активного компонента,, $\text{МОЛЬ} \cdot \Gamma_{\text{Ме}}^{-1} \cdot \text{С}^{-1}$	TOF, с^{-1}	T, °C
Pd/SiO ₂	20	451,4	$2,09 \cdot 10^{-2}$	8,4	20
Pd/TiO ₂	20	563,8	$2,61 \cdot 10^{-2}$	7,5	20
Pt/SiO ₂	3,2	67,3	$1,95 \cdot 10^{-2}$	3,8	20– 25
Pd/Al ₂ O ₃	1	0,033–0,056	$3,03\text{--}5,22 \cdot 10^{-5}$	0,17–0,29	30– 80
Pd _{2,8} /Al ₂ O ₃	1	0,056	$5,22 \cdot 10^{-5}$	0,29	80
ВОГ(0,0025)/Al ₂ O ₃	0,0025	54,57	20,21	242,53	300
ВОГ(0,0025)/Al ₂ O ₃	0,0025	1,72	0,64	7,67	90
ВОГ(0,01)/Al ₂ O ₃	0,01	4,17	0,39	4,63	300
ВОГ(0,01)/Al ₂ O ₃	0,01	0,085	0,008	0,09	60
ВОГ(0,01)/MgO	0,01	2,95	0,27	3,27	300
ВОГ(0,01)/MgO	0,01	0,05	0,005	0,06	50
ВОГ(0,01)/SiO ₂	0,01	0,094	$8,74 \cdot 10^{-4}$	0,01	300
ВОГ(0,01)/SiO ₂	0,01	0,0008	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	150
ВОГ(0,0025)/TiO ₂	0,0025	0,06	0,02	0,25	300
ВОГ(0,0025)/TiO ₂	0,0025	0,036	0,01	0,16	200
ВОГ(0,1)/CP	0,1	0,025	$2,32 \cdot 10^{-4}$	0,003	300
ВОГ(0,1)/CP	0,1	0,001	$9,94 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	140
ВОГ(0,1)/BaSO ₄	0,1	0,01	$9,7 \cdot 10^{-5}$	0,001	300
ВОГ(0,1)/BaSO ₄	0,1	0,0002	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$	100

Аналіз даних табл. 4.1 показує, що для каталізатора $\text{VOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ розраховане значення умовного TOF досягає $242,5 \text{ s}^{-1}$, що суттєво перевищує значення, наведені для більшості досліджених металовмісних систем. Водночас таке порівняння потребує обережної інтерпретації. Для металевих каталізаторів TOF визначають відносно кількості поверхневих атомів металу [1,125-127]. У випадку VOG -вмісних систем розрахунок виконували за загальною кількістю атомів карбону в нанесеному графеновому матеріалі.

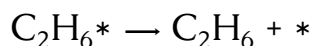
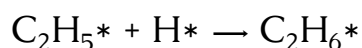
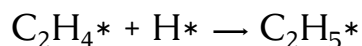
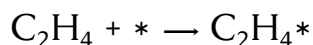
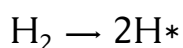
Отримані значення TOF для найбільш активних систем $\text{VOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та VOG/MgO значно перевищують TOF для металів. Відповідно, такі значення не можуть бути пояснені активністю нанесеного VOG , тобто процес перебігає не лише на поверхні нанесеного VOG , а на поверхні всього каталізатора, включаючи поверхню носія та міжфазну межу VOG –оксид. Тому для подальшого порівняння VOG -вмісних і металовмісних каталізаторів більш інформативним параметром є продуктивність каталізатора, яка характеризує ефективність роботи всієї каталітичної системи незалежно від природи окремих активних центрів.

Порівняння продуктивності каталізаторів показало, що характер впливу VOG суттєво залежить від природи носія. Для систем на основі Al_2O_3 вже за $60\text{--}90^\circ\text{C}$ продуктивність каталізаторів $\text{VOG}(0,01)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{VOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ становила $0,085$ та $1,72 \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ відповідно, що є співставним або дещо перевищує значення, наведені для $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [125]. Водночас за температури 300°C продуктивність $\text{VOG}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ досягала $54,57 \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$. Високі значення продуктивності також характерні для систем VOG/MgO , для яких за 300°C досягалися значення до $2,95 \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$. Водночас за нижчих температур продуктивність суттєво зменшувалася і за 50°C становила лише $0,05 \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$, що свідчить про необхідність підвищених температур для реалізації високої каталітичної активності цієї системи.

Для систем на основі SiO_2 та TiO_2 спостерігалася протилежна закономірність. Продуктивність каталізатора $\text{VOG}(0,01)/\text{SiO}_2$ за 150°C становила лише $8,0 \cdot 10^{-4} \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$, а за 300°C зростала до $0,094 \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$, залишаючись на кілька порядків нижчою порівняно з Pd/SiO_2 та Pt/SiO_2 [126,127].

Аналогічно, продуктивність системи $\text{VOG}(0,0025)/\text{TiO}_2$ як за мінімальної температури прояву активності, так і за 300°C поступалася відповідним характеристикам Pd/TiO_2 [126]. Таким чином, за температур, ближчих до умов роботи металовмісних каталізаторів, продуктивність ВОГ-вмісних систем є співставною лише для найбільш активних каталізаторів на основі Al_2O_3 , тоді як для інших носіїв вона залишається суттєво нижчою.

Реакція гідрування етену є однією з найбільш досліджених модельних реакцій гетерогенного каталізу [129,130]. Для металовмісних каталізаторів її перебіг традиційно описують механізмом Хоріуті–Полянї, який передбачає дисоціативну адсорбцію водню на поверхні металу з подальшим послідовним приєднанням атомів водню до молекули етену [129–131]. Висока активність металів у реакціях гідрування зумовлена їхньою здатністю ефективно активувати молекулярний водень уже за низьких температур [130,131].



Схематичне зображення механізму Хоріуті–Полянї для гідрування етену на металевих каталізаторах.

На відміну від металовмісних каталізаторів, у досліджених ВОГ-вмісних системах відсутні металеві центри, здатні ефективно дисоціювати молекулярний водень за низьких температур [131-133]. З літературних даних відомо, що центрами взаємодії водню з поверхнею ВОГ можуть виступати як структурні дефекти графенового матеріалу, так і кисневмісні функціональні групи [134–136]. Не можна

виключати і їхню спільну участь у процесах адсорбції та активації водню [135–136]. Тому можна припустити, що початкові стадії реакції пов'язані з взаємодією молекулярного водню з поверхнею графенового матеріалу. Подальший перебіг процесу, ймовірно, включає перенесення водню до межі контакту між ВОГ і носієм. У такому випадку носій може виконувати не лише функцію диспергування ВОГ, а й безпосередньо брати участь у формуванні каталітично активної системи.

Ключову роль у формуванні каталітичної активності, ймовірно, відіграє не лише поверхня ВОГ, а й область контакту між графеновим матеріалом та оксидним носієм. Одним із можливих пояснень виявлених закономірностей є реалізація процесів спіловеру водню на межі ВОГ–оксид [138–140]. У загальному випадку спіловер водню передбачає перенесення водню від місця його активації до сусідньої поверхні [138–140]. У досліджених системах активація водню може відбуватися на поверхні ВОГ з подальшою його участю в процесах перенесення на міжфазній межі ВОГ–носій. Такий підхід узгоджується з суттєвим впливом природи носія на каталітичні характеристики систем та дозволяє пояснити значно вищу активність каталізаторів ВОГ/ Al_2O_3 і ВОГ/ MgO порівняно з ВОГ/ SiO_2 та ВОГ/ TiO_2 .

За підвищених температур швидкість перенесення та подальших перетворень водню може суттєво зростати, що узгоджується зі збільшенням продуктивності найбільш активних ВОГ-вмісних систем. Водночас наявні експериментальні дані не дозволяють однозначно встановити механізм участі водню в реакції. Не можна виключати, що після активації на поверхні ВОГ частина водню бере участь у поверхневому перенесенні до межі ВОГ–носій, тоді як інша частина може переходити в реакційний об'єм та взаємодіяти з молекулами етену поза поверхнею каталізатора. У такому випадку поряд із поверхневими процесами можлива реалізація змішаного гомогенно-гетерогенного механізму гідрування.

Вища активність систем ВОГ/ Al_2O_3 та ВОГ/ MgO порівняно з ВОГ/ SiO_2 і ВОГ/ TiO_2 свідчить про важливу роль природи носія у формуванні каталітичної активності. Це узгоджується з припущенням про участь міжфазної межі ВОГ–носій у процесах перенесення водню та подальших стадіях гідрування етену.

Таким чином, отримані результати дають підстави розглядати міжфазну межу ВОГ–носії як ключовий елемент каталітичної системи. Саме взаємодія графенового матеріалу з поверхнею носія, а не властивості окремих компонентів, імовірно, визначає ефективність активації водню та перебіг реакції гідрування етену. Запропонована інтерпретація узгоджується з можливістю реалізації процесів спіловеру водню та пояснює суттєвий вплив природи носія на каталітичні характеристики досліджених каталізаторів.

4.2 Каталітична активність каталізаторів ВОГ/ Al_2O_3 та ВОГ/ MgO у реакції гідрування етину

Селективне гідрування ацетилену є важливим процесом для одержання етилену високого ступеня чистоти з мінімальним вмістом ацетиленових домішок [137,140]. Останніми роками значну увагу приділяють каталітичним системам, модифікованим вуглецевими наноматеріалами, оскільки вони можуть впливати на адсорбційні властивості поверхні та перебіг каталітичних процесів [31,139].

Серед таких матеріалів особливий інтерес викликає відновлений оксид графену (ВОГ), який характеризується розвиненою питомою поверхнею, хімічною стійкістю та здатністю утворювати композитні системи з оксидними носіями [23,140]. Нанесення ВОГ на поверхню оксидів може змінювати адсорбційні характеристики та реакційну здатність поверхні [120,141].

У низці робіт показано, що ВОГ здатний виявляти власну каталітичну активність у реакціях гідрування без участі металевих компонентів [76,141]. Зокрема, встановлено його активність у реакціях селективного гідрування ацетилену до етилену та фенілацетилену до стирену. Крім того, дефектні та гетероатом-доповані графеноподібні матеріали демонструють активність у реакціях гідрування стирену та термінальних алкінів за м'яких умов [141]. Це свідчить про перспективність використання ВОГ не лише як носія, а й як безпосередньо активного компонента каталізаторів гідрування.

На рис. 4.10 а наведено температурну залежність конверсії етину на катализаторах $\text{BOG}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ з різним вмістом BOG . Дослідження каталітичної активності проводили в температурному інтервалі 150–400 °С. Встановлено, що для всіх досліджених катализаторів процес гідрування етину відбувається з утворенням виключно етену. Селективність реакції за етеном становила 100 % у всьому дослідженому температурному діапазоні, при цьому серед продуктів реакції не було зафіксовано утворення етану або метану. Висока селективність свідчить про відсутність реакцій глибокого гідрування та підтверджує ефективність досліджуваних катализаторів у процесі селективного перетворення етину в етен [91].

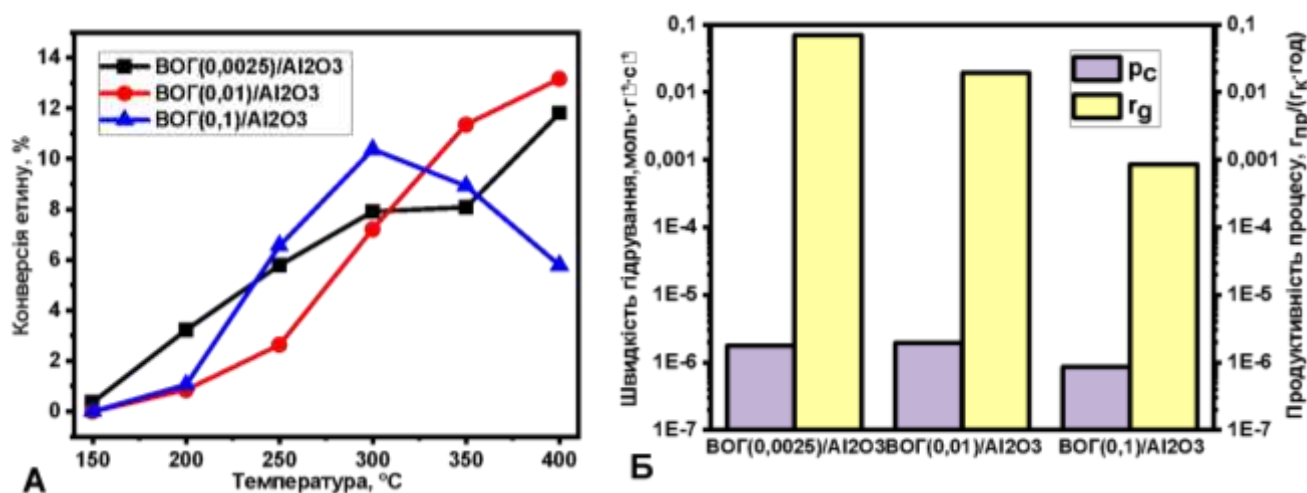


Рис 4.10 (а) Температурна залежність конверсії етину в реакції гідрування етину в температурному інтервалі 50–400 °С; загальна швидкість потоку 50 мл·хв⁻¹. r_c — продуктивність катализатора у перерахунку на масу зразка катализатора; r_g — швидкість гідрування етину у перерахунку на масу BOG у складі катализатора.

Аналіз температурних залежностей конверсії показує, що каталітична активність зразків суттєво залежить від кількості BOG , нанесеного на поверхню оксиду алюмінію. Катализатор $\text{BOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ виявляє каталітичну активність за 200 °С, де конверсія етину становить 0,9 %. У температурному інтервалі 250–400 °С активність катализатора монотонно зростає, і за 400 °С конверсія досягає максимального значення 13 % [91].

Каталітична активність $\text{BOГ}(0,01)/\text{Al}_2\text{O}_3$ виявляється за температури $150\text{ }^\circ\text{C}$, де конверсія етину становить 6 %. Із підвищенням температури до $250\text{ }^\circ\text{C}$ значення конверсії зростає до 10 %. Проте при подальшому підвищенні температури спостерігається зниження активності каталізатора, і за $400\text{ }^\circ\text{C}$ конверсія зменшується до 6 %. Каталітична активність каталізатору $\text{BOГ}(0,0025)/\text{Al}_2\text{O}_3$ фіксується за $150\text{ }^\circ\text{C}$, де конверсія етину становить 0,4 %. Із підвищенням температури відбувається поступове зростання конверсії, яка за $400\text{ }^\circ\text{C}$ досягає 12 % [91].

Досліджені каталізатори проявляють каталітичну активність у температурному інтервалі $150\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, проте характер температурної залежності конверсії суттєво відрізняється залежно від кількості нанесеного відновленого оксиду графену. Найвища конверсія етину у 13 % за максимальної температури дослідження $400\text{ }^\circ\text{C}$ фіксується для каталізатора $\text{BOГ}(0,01)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Подальший аналіз каталітичних властивостей систем $\text{BOГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$ було проведено за допомогою визначення швидкості реакції гідрування етину у перерахунку на масу BOГ та продуктивності каталізатору у перерахунку на масу каталізатору за температури $400\text{ }^\circ\text{C}$. Відповідні діаграми швидкості реакції та продуктивності для каталізаторів із різним вмістом відновленого оксиду графену наведено на рис 4.11 б [91].

Продуктивність каталізатору, розрахована на одиницю маси каталізатора, становить $1,8 \cdot 10^{-6}$ гпр/(гк·год) для зразка $\text{BOГ}(0,025)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $2,0 \cdot 10^{-6}$ гпр/(гк·год) для $\text{BOГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $8,6 \cdot 10^{-7}$ гпр/(гк·год) для $\text{BOГ}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Отримані результати свідчать, що зі збільшенням вмісту BOГ від 0,0025 до 0,01 мас. % каталітична активність зростає, досягаючи максимального значення для каталізатора з проміжним вмістом BOГ . Подальше збільшення кількості графенового компоненту до 0,1 % мас. призводить до зниження швидкості реакції [91].

Для більш детального аналізу було також проведено розрахунки швидкості реакції у перерахунку на масу активного компоненту – BOГ . У цьому випадку відмінності у каталітичній активності проявляються ще більш виразно. Так, для каталізаторів $\text{BOГ}(0,025)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BOГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{BOГ}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ значення

швидкості становлять відповідно $7,04 \cdot 10^{-2}$, $1,96 \cdot 10^{-2}$ та $8,62 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ г(ВОГ) $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$. Таким чином, зі збільшенням вмісту ВОГ питома активність каталізаторів зменшується майже на два порядки [91].

Спостережувана залежність може бути пов'язана з ущільненням графенових шарів або частковим перекриттям активної поверхні носія при підвищеному вмісті ВОГ. Надлишок графенового матеріалу може призводити до агрегації частинок або до блокування активних центрів на поверхні оксиду алюмінію, що, у свою чергу, обмежує доступ реагентів до каталізаторної поверхні.

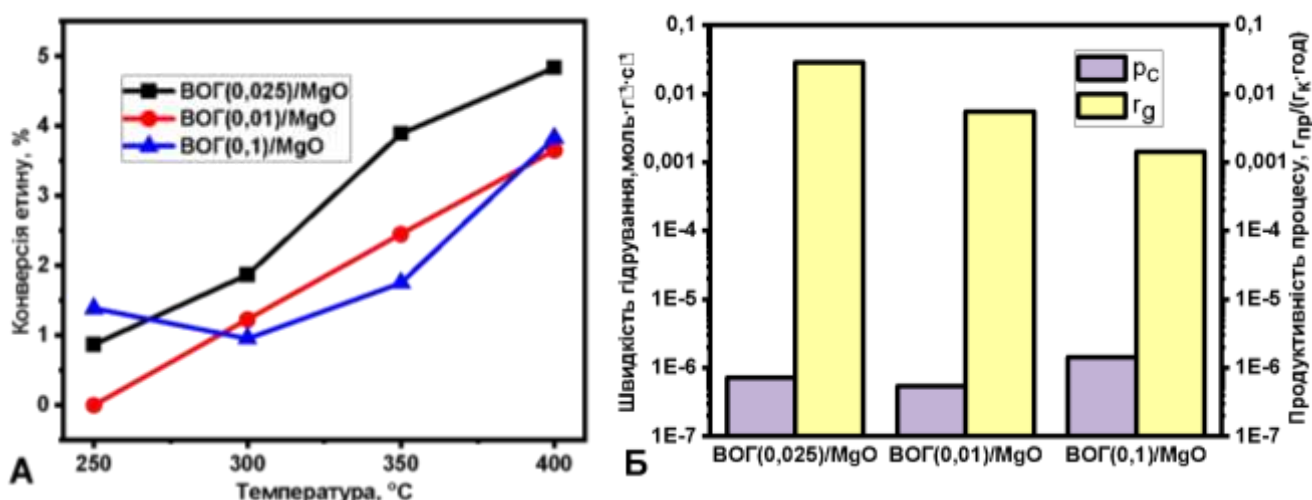


Рис. 4.11 (а) Температурна залежність конверсії етину в реакції гідратування в температурному інтервалі 50–400 °С; загальна швидкість потоку газової суміші 50 мл $\cdot$ хв $^{-1}$. (б) Діаграми швидкості реакції гідратування етину та продуктивності на каталізаторах ВОГ(0,0025)/MgO, ВОГ(0,01)/MgO та ВОГ(0,1)/MgO, за 400 °С. p_c — продуктивність каталізатора, у перерахунку на масу каталізатора; r_g — швидкість гідратування етину, у перерахунку на масу ВОГ у складі каталізатора.

На рис. 4.11 а наведено температурну залежність конверсії етину в реакції гідратування на каталізаторах ВОГ/MgO з різним вмістом відновленого оксиду графену. Каталізатор ВОГ(0,025)/MgO виявляє каталітичну активність за 250 °С, де конверсія етину становить 0,9 %. Із підвищенням температури у температурному діапазоні 300–400 °С спостерігається і підвищення конверсії етину з 1,9 % до 4,9 %, що є найвищим значенням серед досліджених каталізаторів цієї серії [91].

Для каталізатора $\text{VOG}(0,01)/\text{MgO}$ за температури $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ перетворення етину не спостерігається, що свідчить про вищу температуру активації даного зразка. Початок каталітичної активності фіксується за температури $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, де конверсія становить $1,2\%$. Подальше підвищення температури призводить до зростання конверсії до $3,7\%$ за $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Каталізатор $\text{VOG}(0,1)/\text{MgO}$ виявляє активність за температури $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, де конверсія етину становить $1,39\%$. За підвищенні температури до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ конверсія дещо знижується до $1,0\%$, після чого знову зростає і досягає $3,8\%$ за $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [91].

Таким чином, усі досліджені каталізатори $\text{VOG}(x)/\text{MgO}$ проявляють каталітичну активність у температурному інтервалі $250\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найвища конверсія етину спостерігається для каталізатора $\text{VOG}(0,025)/\text{MgO}$, що може бути пов'язано з більш рівномірним розподілом графенового компонента на поверхні носія та ефективнішою взаємодією між активною фазою та оксидом магнію. Аналіз отриманих результатів показує, що каталітична активність зразків системи VOG/MgO суттєво залежить від кількості відновленого оксиду графену, нанесеного на поверхню оксиду магнію.

На рис. 4.11 б наведено діаграми швидкості реакції у перерахунку на VOG та продуктивність каталізаторів у процесі гідрування етину за температури $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ на каталізаторах $\text{VOG}(x)/\text{MgO}$ з різним вмістом VOG . Продуктивність каталізаторів, розрахована на одиницю маси каталізатора, становить $7,20 \cdot 10^{-7}$ гпр/(гк·год) для каталізатора $\text{VOG}(0,0025)/\text{MgO}$, $5,43 \cdot 10^{-7}$ гпр/(гк·год) $^{-1}$ для $\text{VOG}(0,01)/\text{MgO}$ та $1,42 \cdot 10^{-6}$ гпр/(гк·год) для $\text{VOG}(0,1)/\text{MgO}$ [91].

Отримані результати свідчать, що за вмісту відновленого оксиду графену $0,0025\text{--}0,01$ мас.% каталітична активність каталізаторів залишається відносно невисокою. Водночас збільшення вмісту VOG до $0,1\%$ мас. призводить до майже двократного зростання продуктивності каталізатору. Це може бути пов'язано з формуванням більш безперервного графенового покриття та покращенням міжфазної взаємодії між поверхнею MgO і шаром відновленого оксиду графену [92].

Для більш детального аналізу каталітичної активності швидкість реакції було також розраховано у перерахунку на масу ВОГ у складі каталізатора. У цьому випадку значення швидкості становлять $2,88 \cdot 10^{-2}$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$ для каталізатора ВОГ(0,0025)/MgO, $5,43 \cdot 10^{-3}$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$ для ВОГ(0,01)/MgO та $1,42 \cdot 10^{-3}$ моль·г(ВОГ) $^{-1}$ ·с $^{-1}$ для ВОГ(0,1)/MgO [91].

За температури 400 °C для каталізатора ВОГ(0,1)/MgO швидкість реакції становить $1,42 \cdot 10^{-6}$ моль·г(кат) $^{-1}$ ·с $^{-1}$, тоді як конверсія етину не перевищує 4 %. Це може свідчити про часткове перекриття активної поверхні MgO графеновими шарами або про дифузійні обмеження для реагентів у шарі графену. Водночас швидкість реакції у перерахунку на масу ВОГ, для всіх каталізаторів системи ВОГ/MgO залишається нижчою порівняно з аналогічними системами на основі Al₂O₃ [91].

Зменшення каталітичної активності зі збільшенням вмісту ВОГ може бути зумовлене частковим екрануванням активних центрів графеновими шарами, а також можливим утворенням гідроксиду магнію Mg(OH)₂ під час нанесення ВОГ із водної суспензії на магній оксид. Утворення таких структур може призводити до зменшення доступності активних центрів на поверхні каталізатора та, відповідно, до зниження питомої швидкості реакції.

Одержані результати встановлюють, що каталізатори ВОГ(x)/Al₂O₃ та ВОГ(x)/MgO проявляють каталітичну активність у реакції гідрування етину, однак їх температурна поведінка та ефективність суттєво відрізняються. Каталізатори ВОГ(x)/Al₂O₃ демонструють вищі значення конверсії у всьому дослідженому температурному інтервалі, а також починають виявляти каталітичну активність за нижчих температур. Це може свідчити про те, що поверхня Al₂O₃ забезпечує більш сприятливі умови для поверхневої реакції між адсорбованими молекулами етину та водню [99,141].

Імовірно, важливу роль у формуванні активних центрів відіграють поверхневі гідроксильні групи оксиду алюмінію, які можуть сприяти більш сильній взаємодії між нанесеними шарами ВОГ та поверхнею оксиду. Така взаємодія може

призводити до формування нових або модифікації існуючих активних центрів на межі поділу фаз [65,120].

Отримані результати дозволяють також розглянути можливі особливості механізму гідрування етину на досліджених каталізаторах. У випадку систем ВОГ/оксид реакція, ймовірно, відбувається на активних центрах, сформованих на межі поділу фаз між відновленим оксидом графену та поверхнею оксидного носія [141]. Молекули етину можуть адсорбуватися на дефектних ділянках графенового шару, зокрема на крайових атомах вуглецю, вакансіях або залишкових кисневмісних функціональних групах [23,134]. Водень, у свою чергу, активується на поверхні оксидного носія або на межі контакту між графеновим шаром і оксидом [135,136]. Подальша міграція активованого водню до адсорбованої молекули етину призводить до послідовного приєднання атомів водню з утворенням етилену, який десорбується з поверхні каталізатора [135,136].

У таких системах гідрування етину, ймовірно, відбувається за участю активних центрів, сформованих на межі поділу фаз ВОГ/ γ - Al_2O_3 . Молекули етину можуть адсорбуватися на дефектних ділянках відновленого оксиду графену, тоді як молекулярний водень активується на поверхні оксиду алюмінію або на межі контакту між графеновим шаром і носієм. Подальша міграція активованого водню до адсорбованого етину приводить до послідовного приєднання атомів водню та утворення етилену. Наявність поверхневих гідроксильних груп γ - Al_2O_3 може сприяти стабілізації таких активних центрів і полегшувати перенесення водню до адсорбованих молекул етину [99,134–136].

На відміну від цього, каталізатори ВОГ/ MgO характеризуються нижчою конверсією етину і потребують вищих температур для досягнення подібних рівнів активності. Переважно основний характер поверхні MgO зумовлює слабшу взаємодію з графеновою фазою. Це може бути пов'язано з взаємодією карбоксильних груп оксиду графену з поверхнею MgO на початковому етапі нанесення [23,120].

Для каталізаторів ВОГ/ MgO механізм гідрування етину може мати певні відмінності, зумовлені переважно основним характером поверхні MgO . У таких

системах взаємодія між графеновим шаром і носієм є слабшою, що може зменшувати ефективність формування активних центрів на межі поділу фаз. Адсорбція етину відбувається переважно на дефектних ділянках графенового шару, тоді як активація водню може бути обмеженою через нижчу здатність поверхні MgO до дисоціативної адсорбції водню [135,136,141]. У результаті перенесення активованого водню до адсорбованих молекул етину може відбуватися менш ефективно, що узгоджується з нижчими значеннями конверсії для каталізаторів цієї серії.

Крім того, під час нанесення ВОГ із водної суспензії можлива часткова гідратація поверхні MgO, що призводить до утворення $Mg(OH)_2$, що підтверджується результатами рентгенофазового аналізу. Додатково взаємодія MgO з атмосферним CO_2 може спричиняти модифікацію поверхні та зменшення поверхневої міграції водню через блокування активних центрів гідроксильними та карбонатними групами [135,136]. Така зміна складу поверхні може обмежувати рухливість адсорбованого водню та, відповідно, знижувати загальну каталітичну активність системи. Водночас усі каталізатори на основі MgO демонструють стабільну роботу у всьому дослідженому температурному інтервалі.

Для обох досліджених систем важливим фактором, що визначає каталітичні властивості, є кількість нанесеного відновленого оксиду графену. Низький вміст ВОГ забезпечує кращу дисперсію графенових структур та більшу доступність поверхні носія, тоді як підвищення вмісту ВОГ може призводити до часткового перекриття поверхні оксидних зерен і обмеження доступу реагентів до активних центрів. Цей ефект більш виражений для систем $VOG(x)/MgO$, де формування товстіших графенових шарів може ускладнювати контакт реагентів із основними центрами поверхні [29,140]. Для каталізаторів $VOG(x)/Al_2O_3$ помірний вміст ВОГ, навпаки, сприяє підвищенню каталітичної активності за збереження достатньої доступності поверхні носія.

4.3 Каталітична активність каталізаторів у реакції гідрування пара-нітротолуену та 2-фенілпроп-1-ену

Реакції гідрування органічних сполук в рідкій фазі мають важливе значення для хімічної та нафтохімічної промисловості, оскільки широко використовуються під час синтезу амінів, спиртів, ароматичних вуглеводнів та інших цінних органічних продуктів. Зокрема, гідрування нітросполук застосовують для одержання ароматичних амінів, які є проміжними продуктами у виробництві барвників, фармацевтичних препаратів і полімерів, тоді як гідрування ненасичених вуглеводнів є важливим процесом у нафтохімії та органічному синтезі. Для здійснення таких процесів зазвичай використовують металовмісні каталізатори на основі Pd, Pt, Ni, Ru та інших металів, нанесених на оксидні носії, зокрема Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 і MgO .

У літературі описано каталітичну активність різних вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування органічних сполук. Зокрема, показано, що безметалевий відновлений оксид графену здатний каталізувати гідрування ацетилену до етилену та фенілацетилену до стирену [142-144]. Також повідомлялося про використання вуглецевих нанотрубок, модифікованих наночастинками Pd, Pt або Ni, як каталізаторів гідрування у рідкій фазі нітросполук та алкенів завдяки їх високій питомій поверхні та здатності стабілізувати активні центри металу [145,146]. У ряді робіт продемонстровано, що відновлений оксид графену та функціоналізовані графенові матеріали можуть каталізувати гідрування нітробензену та його похідних до відповідних ароматичних амінів [144]. Каталітичні властивості таких систем пов'язують із наявністю дефектних центрів, кисневмісних функціональних груп та особливостями електронної структури поверхні вуглецевих матеріалів.

У роботі досліджено каталітичні властивості Al_2O_3 та систем із нанесеним ВОГ у реакціях гідрування пара-нітротолуену та 2-фенілпроп-1-ену. Аналіз продуктів реакції проводили методом газової хроматографії та мас-спектрометрії.

Встановлено, що всі досліджувані системи характеризуються низькою каталітичною активністю в умовах експерименту (табл. 4.1).

Таблиця 4.2.

Конверсія органічних сполук у реакціях гідрування в рідкій фазі на Al_2O_3 та ВОГ/ Al_2O_3 -каталізаторах

Каталізатор	Реакція гідрування	Конверсія, %
Al_2O_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	0
ВОГ(0,0025)/ Al_2O_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	0.5
ВОГ(0,01)/ Al_2O_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	5
Al_2O_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CH}_2$	5
ВОГ(0,0025)/ Al_2O_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CH}_2$	3.5
ВОГ(0,01)/ Al_2O_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CH}_2$	3

У реакції гідрування пара-нітротолуену вихідний оксид алюмінію практично не виявляє каталітичної активності, що свідчить про недостатню ефективність поверхневих центрів Al_2O_3 для активації молекулярного водню та перебігу багатостадійного відновлення нітрогрупи. Нанесення відновленого оксиду графену супроводжується незначним підвищенням конверсії, що може бути пов'язано з появою додаткових дефектних центрів і кисневмісних функціональних груп, здатних брати участь в адсорбції реагентів та активації водню. Найвищий ступінь перетворення (~5 %) спостерігався для каталізатора ВОГ(0,01)/ Al_2O_3 , що свідчить про вплив збільшення вмісту ВОГ на каталітичні властивості системи.

У реакції гідрування 2-фенілпроп-1-ену для всіх досліджуваних зразків зафіксовано невисокі значення конверсії (3–5 %). При цьому вихідний Al_2O_3 демонструє ступінь перетворення, співставний із ВОГ-вмісними системами, що може свідчити про перебіг часткового перетворення не лише за участю каталізатора, а й на поверхні стінок реактора або внаслідок некаталітичних

процесів у досліджуваних умовах. Нанесення ВОГ не призводить до суттєвого підвищення каталітичної активності порівняно з вихідним оксидом алюмінію.

Низька каталітична активність досліджуваних систем у реакціях гідрування в рідкій фазі може бути пов'язана з недостатньою кількістю активних центрів, здатних ефективно активувати молекулярний водень. У реакції гідрування пара-нітротолуену зі збільшенням вмісту ВОГ спостерігається незначне підвищення конверсії, що може свідчити про участь дефектних ділянок і кисневмісних функціональних груп ВОГ у процесах адсорбції реагентів та активації водню. Водночас у реакції гідрування 2-фенілпроп-1-ену нанесення ВОГ не супроводжується суттєвим зростанням активності порівняно з вихідним Al_2O_3 .

Відмінності у ступені перетворення досліджуваних сполук можуть бути пов'язані з особливостями механізмів їх гідрування. Гідрування 2-фенілпроп-1-ену відбувається через приєднання водню за подвійним зв'язком $\text{C}=\text{C}$ бічного ланцюга, тоді як ароматичне кільце залишається стабільним у досліджуваних умовах [148]. Відновлення пара-нітротолуену є складнішим багатостадійним процесом, що включає послідовне утворення нітрозосполук і гідроксиамінів із подальшим формуванням ароматичного аміну [149,150]. Отримані результати свідчать, що ВОГ-вмісні системи проявляють обмежену каталітичну активність у реакціях гідрування у рідкій фазі, однак збільшення вмісту ВОГ може позитивно впливати на перебіг відновлення нітрогруп.

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що нанесений на оксидні носії відновлений оксид графену виявляє каталітичну активність у реакції гідрування етену. Показано, що швидкість реакції та продуктивність каталізатора суттєво залежать від природи носія та вмісту ВОГ. Для кожного типу носія спостерігається вміст графенової фази, за якого досягаються максимальні каталітичні характеристики. Для систем на основі Al_2O_3 найвищі каталітичні характеристики спостерігалися за вмісту ВОГ 0,0025–0,1 мас.%.

2. Встановлено суттєвий вплив природи носія на каталітичну активність ВОГ-вмісних систем. За значеннями швидкості реакції та продуктивності каталізаторів ряд активності носіїв у реакції гідрування етену має вигляд: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \gg \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 \approx \text{CP} \approx \text{BaSO}_4$. Найвищі значення швидкості реакції у перерахунку на одиницю маси ВОГ ($20,21 \text{ моль} \cdot \text{г}(\text{ВОГ})^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) та продуктивності каталізатора ($54,57 \text{ гпр} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$) зафіксовано для ВОГ(0,0025)/ Al_2O_3 за температури 300°C .
3. Порівняння з металовмісними Pt- та Pd-каталізаторами показало, що окремі ВОГ-вмісні системи, зокрема ВОГ(0,0025)/ Al_2O_3 та ВОГ(0,01)/ MgO , характеризуються значеннями швидкості реакції та продуктивності, співставними або в окремих випадках вищими за відповідні показники деяких металовмісних каталізаторів. Водночас каталітичні характеристики систем на основі SiO_2 , TiO_2 , BaSO_4 та CP залишаються нижчими порівняно з промисловими Pt- і Pd-вмісними каталізаторами.
4. Запропоновано механізм гідрування етену на ВОГ-вмісних системах, який враховує міграцію водню дефектною структурою ВОГ та його подальшу взаємодію з поверхневими центрами носія в на межі поділу фаз ВОГ–оксид. Показано, що природа носія суттєво впливає на каталітичну активність, а отримані результати систем ВОГ/ Al_2O_3 та ВОГ/ MgO узгоджуються з можливістю реалізації спіловеру водню та участю міжфазної межі в каталітичному процесі.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

Статті:

1. Nosach, V.V.; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Y. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminum and Magnesium Oxides in Acetylene Hydrogenation. Catalysis and petrochemistry 2025, (36), 57–66.
<https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.057>

2. Nosach, V.V.; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye.; Catalytic properties of carbon powder with deposited reduced graphene oxide in the ethylene hydrogenation. *Ukrainian*

Chemistry Journal, 2026, 92(4), 17-28. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.92.4.2026.17-28>

Тези доповідей конференцій:

3. Носач В. В. Вплив різного розміру фракцій оксиду алюмінію на каталітичну активність нанокмполітів ВОГ/АL у реакції гідровання етилену / Носач В. В., Бичко І. Б. // XXVI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 14-16 травня 2025 р. : тези доповідей / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ, 2025. - С. 135. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37238>

4. Nosach V. V. Dependence of the catalytic properties of rGO-Al₂O₃ nanocomposites on the fraction size of aluminum oxide carrier / Nosach V. V., Buchko I. B. // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2025) : збірник тез доповідей VIII Міжнародної (XVIII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 25–27 березня 2025 року, м. Вінниця / редкол.: О. М. Шендрік (відп. ред.) [та ін.] ; Донецький національний університет імені Василя Стуса. - Вінниця, 2025. - С. 82. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/36729>

5. Nosach V. V. Catalytic activity of nanocomposites with reduced graphene oxide and different size fractions of aluminum oxide in the hydrogenation reaction of ethane / Nosach V. V., Maksyuk A. V. // XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine (XXI ICICU) (Uzhhorod 2024, June 3-6). - Uzhhorod, 2024. - [2] p. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37251>

6. Nosach V. V. Catalytic properties of deposited graphene oxide on aluminum oxide in the ethene hydrogenation reaction / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 15-17 травня 2024 р. : тези доповідей / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ, 2024. - С. 175. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37225>

7. Nosach V. V. Determination of catalytic properties of deposited graphene oxide on magnesium oxide in ethylene hydrogenation reaction / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р. / Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара. - Дніпро, 2024. - С. 85-87. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37222>

8. Носач В. В. Встановлення каталітичних властивостей нанесеного відновленого оксиду графену на оксид магнію в реакції гідрогенізації етену / Носач В. В., Бичко І. Б. // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2024) : VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених (Вінниця, 19–21 березня 2024 року) : збірник тез доповідей / редкол.: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.] ; Донецький національний університет імені Василя Стуса. - Вінниця, 2024. - С. 112. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37244> «Хімічні проблеми сьогодення», 19–21 березня 2024, Вінниця, Україна.

РОЗДІЛ 5

КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОГ/ Al_2O_3 В ПРОЦЕСІ ДЕГІДРУВАННЯ

5.1. Фізико-хімічні властивості ВОГ/ Al_2O_3 після реакції дегідрування етану

Сканувальна електронна мікроскопія була використана для дослідження морфологічних характеристик поверхні каталізаторів та аналізу можливих змін структури матеріалів після проведення реакції дегідрування етану. Аналіз морфології є важливим для встановлення стабільності каталізаторів у реакційних умовах, оскільки високі температури та наявність вуглеводнів можуть призводити до перебудови поверхні, агрегації частинок або формування вуглецевих відкладень на поверхні каталізаторів. СЕМ-зображення зразків Al_2O_3 та ВОГ(1)/ Al_2O_3 до і після каталітичного експерименту наведено на рис. 5.1 [90].

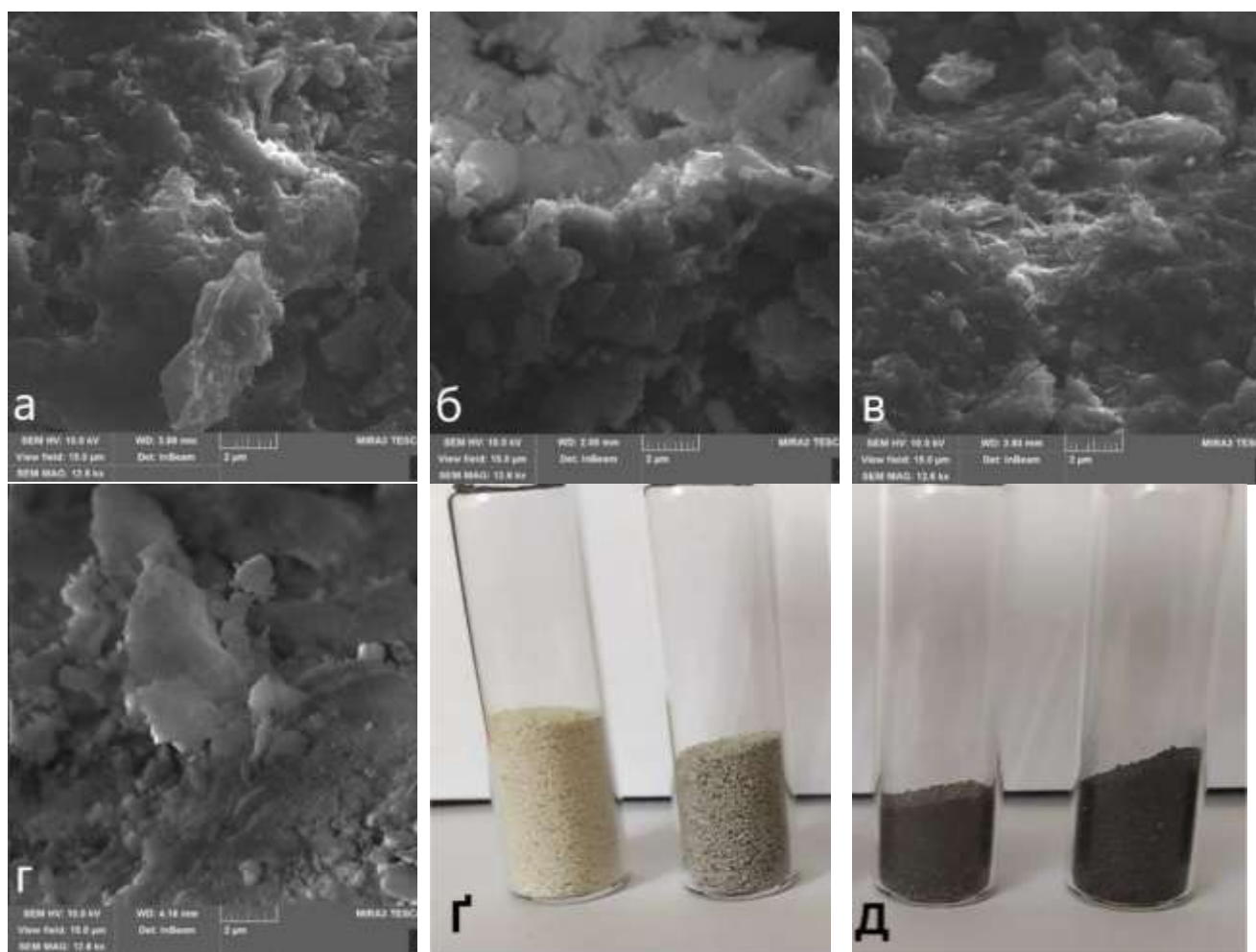


Рис. 5.1. СЕМ-мікрофотографії зразків (а) Al_2O_3 ; (б) ВОГ(1)/ Al_2O_3 ; (в) Al_2O_3 (ПР); (г) ВОГ(1)/ Al_2O_3 (ПР); (д) Al_2O_3 ; Al_2O_3 (ПР) (Д) ВОГ/ Al_2O_3 ; ВОГ/ Al_2O_3 (ПР)

Порівняльний аналіз отриманих мікрофотографій показав, що нанесення відновленого оксиду графену на поверхню оксиду алюмінію не супроводжується помітними змінами морфології носія, які можна було б зафіксувати методом СЕМ. Морфологічні характеристики зразків $\text{BOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ залишаються подібними до морфології вихідного Al_2O_3 . Аналогічно, порівняння СЕМ-зображень рис. 5.1 а–г зразків до та після проведення реакції дегідрування етану не виявило суттєвих відмінностей у структурі поверхні або формі частинок каталізатора. Це може свідчити про достатню структурну стабільність як оксидного носія, так і нанесеної вуглецевої фази за умов реакції [90].

Водночас у процесі дегідрування етану спостерігалася зміна кольору зразків із білого на чорний що є характерною ознакою утворення вуглецевих відкладень на поверхні каталізатора. Формування таких відкладень може бути пов'язане з побічними реакціями перетворення вуглеводнів за підвищених температур. Проте результати СЕМ-досліджень не демонструють суттєвої перебудови морфології каталізаторів $\text{BOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ навіть за наявності процесів зауглецювання.

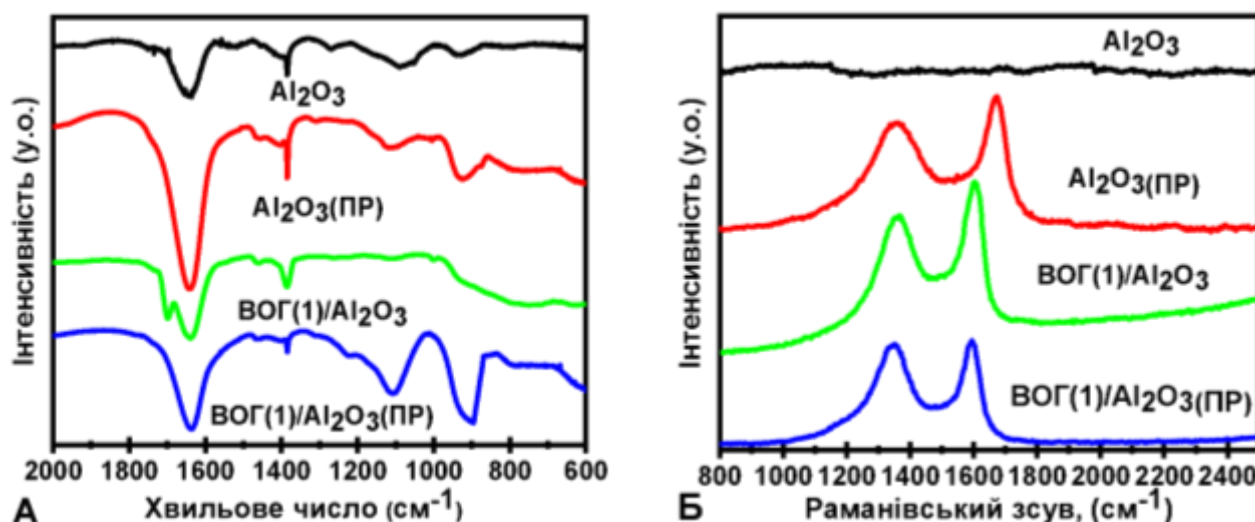


Рис. 5.2 ІЧ (а) та Раманівські (б) спектри Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PR})$, $\text{BOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{PR})$.

ІЧ-спектри одержаних зразків до та після процесу дегідрування у діапазоні 2000–600 cm^{-1} наведено на рис. 5.2 а. Аналіз спектра чистого оксиду алюмінію показує наявність декількох характерних смуг поглинання. Зокрема, смуга в області 1640 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням адсорбованих молекул

води $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$, що є типовим для поверхні оксидних матеріалів. Смуга 1050 см^{-1} пов'язана з асиметричними валентними коливаннями, характерними для адсорбованого діоксиду вуглецю. Також, у спектрі фіксується смуга поглинання 925 см^{-1} , яка відповідає деформаційним коливанням місткового зв'язку $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ і підтверджує наявність γ -форми Al_2O_3 [90,99].

Після проведення реакції дегідрування етану на поверхні Al_2O_3 у спектрі з'являється нова смуга поглинання в області 1105 см^{-1} , яка належить до валентних коливань зв'язків $\text{C}-\text{O}$, яка відповідає валентним коливанням зв'язків $\text{C}-\text{O}$ [100]. Наявність цієї смуги може бути пов'язана з утворенням кисневмісних вуглецевих фрагментів на поверхні матеріалу в умовах реакції [90].

Нанесення на оксид алюмінію відновленого оксиду графену також супроводжується зміною спектральних характеристик. Зокрема, у спектрі каталізатора $\text{BOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ з'являється смуга поглинання 1700 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням спряжених зв'язків $\text{C}=\text{C}$ у полієнових системах неароматичних вуглеводнів $\nu(\text{C}=\text{C})$ [100]. Одночасно спостерігається зменшення інтенсивності смуги при 1640 см^{-1} , яка пов'язана з деформаційними коливаннями адсорбованих молекул води. Такі зміни можуть бути зумовлені частковим покриттям поверхні оксиду алюмінію вуглецевою фазою та зменшенням кількості центрів адсорбції води.

Після проведення каталітичного процесу у спектрі зразка $\text{BOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ фіксується поява смуги поглинання в області 1105 см^{-1} , що також відповідає валентним коливанням зв'язків $\text{C}-\text{O}$. При цьому смуга в області 1700 см^{-1} зникає, а в спектрі спостерігається виражена смуга близько 1640 см^{-1} , характерна для деформаційних коливань адсорбованих молекул води. Додатково реєструється смуга поглинання в області близько 900 см^{-1} , яку можна віднести до деформаційних коливань $\text{C}-\text{H}$ зв'язків полієнових структур. Поява цієї смуги може свідчити про формування вуглецевих структур у процесі реакції, зокрема аморфного вуглецю або графеноподібних наноструктур [90].

Раманівські спектри зразків Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ПР})$, $\text{ВОГ}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{ВОГ}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ПР})$ наведено на рис. 5.2 б. У спектрах зразків з нанесеним ВОГ спостерігаються характерні для вуглецевих структур D- та G-смуги у діапазоні $1200\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ [106,107]. Порівняльний аналіз значень I_D/I_G для зразків $\text{ВОГ}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{ВОГ}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ПР})$ показує, що після проведення реакції дегідрування етану спостерігається зростання цього параметра [106,107]. Така зміна може свідчити про підвищення ступеня дефектності вуглецевої компоненти, що може бути пов'язано зі структурними перетвореннями вуглецевої фази в процесі дегідрування етану. У Раманівському спектрі чистого Al_2O_3 характерні для вуглецевих матеріалів D- та G-смуги відсутні. Натомість у спектрі реєструються лише низькоінтенсивні коливання в області $300\text{--}700\text{ см}^{-1}$, які є типовими для оксиду алюмінію [99]. Після проведення процесу дегідрування для зразка $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ПР})$ фіксується поява D- та G-смуг, що може свідчити про карбонізацію поверхні матеріалу. Наявність цих смуг може свідчити про утворення вуглецевих структур у процесі реакції, зокрема аморфного вуглецю або графеноподібних наноструктур [90].

Таблиця 5.1

Текстурні характеристики зразків Al_2O_3 та $\text{ВОГ}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ до та після проведення дегідрування етану

	Питома площа поверхні, S , $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	Загальний об'єм пор, V_p , $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	Об'єм мікропор, V_m , $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	Об'єм мезопор, V_m , $\text{см}^3\text{г}^{-1}$
Al_2O_3	245	0,65	<0,01	0,71
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ПР})$	170	0,50	<0,01	0,52
$\text{ВОГ}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$	240	0,64	<0,01	0,64
$\text{ВОГ}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ПР})$	180	0,50	<0,01	0,52

Результати аналізу ізотерм адсорбції–десорбції азоту одержаних каталізаторів наведено в табл. 5.1. Згідно з класифікацією IUPAC ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту для досліджуваних зразків належать до IV типу, що характерно для мезопористих матеріалів. Петля гістерезису за формою

належить до типу H4, що свідчить про наявність мікропор, які сполучені з мезопорами [90,115].

Чистий Al_2O_3 характеризується питомою площею поверхні $245 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ та загальним об'ємом пор $0,65 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Об'єм мікропор є незначним $<0,01 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, що свідчить про переважно мезопористу структуру матеріалу. Після проведення процесу дегідрування етану для зразка Al_2O_3 спостерігається зменшення питомої площі поверхні до $170 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, що відповідає зниженню на $\approx 30 \%$ порівняно з вихідним матеріалом. Одночасно загальний об'єм пор зменшується з $0,65$ до $0,50 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, тобто на $\approx 23 \%$ [90].

Нанесення на оксид алюмінію відновленого оксиду графену не впливає на текстурні характеристики носія. Після проведення реакції дегідрування етану для зразка $\text{BOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ПР})}$ також спостерігається зменшення текстурних параметрів. Питома площа поверхні знижується з 240 до $180 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, що відповідає зменшенню на $\approx 25 \%$, тоді як загальний об'єм пор зменшується з $0,64$ до $0,50 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, тобто на $\approx 22 \%$ [90].

Таким чином, результати комплексного дослідження фізико-хімічних властивостей зразків Al_2O_3 та $\text{BOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ до і після проведення процесу дегідрування етану свідчать про можливе формування вуглецевих структур на поверхні каталізаторів у процесі реакції. За даними СЕМ-аналізу встановлено, що нанесення відновленого оксиду графену та подальше проведення реакції не призводять до суттєвих змін морфології матеріалів, що вказує на достатню структурну стабільність оксидного носія. Водночас результати ІЧ- та Раман-спектроскопії свідчать про появу вуглецевих фрагментів і можливе утворення аморфного вуглецю або графеноподібних наноструктур у процесі реакції. Дані аналізу ізотерм адсорбції–десорбції азоту демонструють зменшення питомої площі поверхні та об'єму пор після дегідрування, що може бути пов'язано з частковим блокуванням порового простору внаслідок можливого завуглецювання поверхні каталізаторів. Отримані результати свідчать про те, що за умов дегідрування етану

відбувається модифікація поверхні досліджуваних матеріалів вуглецевими структурами, які можуть впливати на їх текстурні характеристики, стабільність та каталітичні властивості [90].

5.2. Каталітичні властивості ВОГ/ Al_2O_3 в реакції дегідрування етану

Після дослідження фізико-хімічних характеристик синтезованих матеріалів було проведено оцінку їхніх каталітичних властивостей у реакції дегідрування етану. Вивчення каталітичної активності дозволяє встановити вплив структури каталізаторів, текстурних характеристик та стану вуглецевої фази на перебіг реакції та утворення продуктів. Порівняльний аналіз каталітичної активності чистого оксиду алюмінію та каталізатору на основі відновленого оксиду графену, нанесеного на Al_2O_3 , дозволяє оцінити роль вуглецевої компоненти у формуванні активних центрів, а також встановити її вплив на активність і стабільність каталізаторів у реакції дегідрування етану [90].

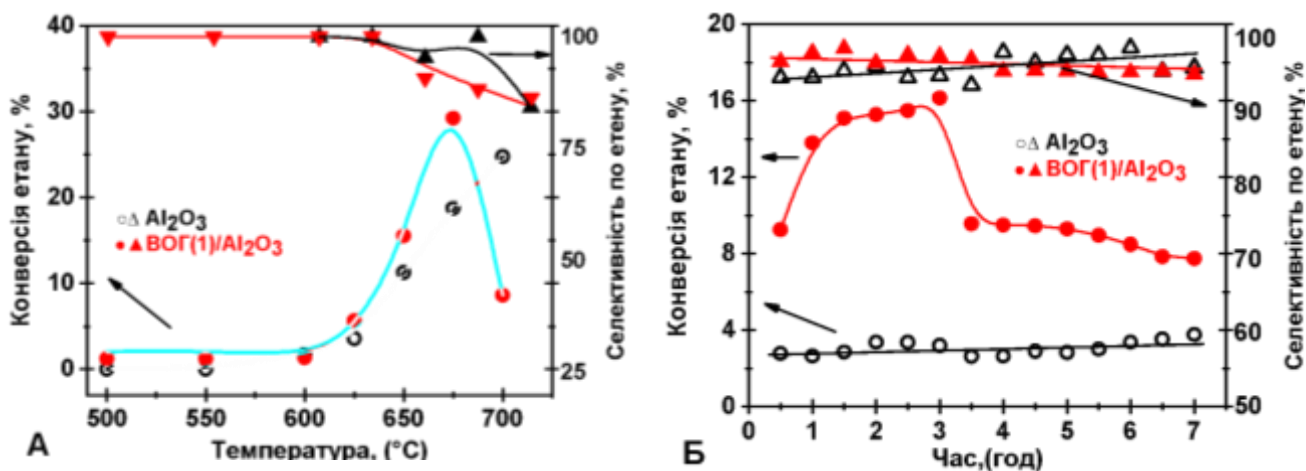


Рис. 5.3 (а) Температурні залежності конверсії етану та селективності за етенем у процесі дегідрування етану у температурному інтервалі 500-700 °С;
(б) Зміна конверсії етану та селективності за етенем у часі у процесі дегідрування етану протягом 7 годин за температури 650 °С.

На рис. 5.3 в–г наведено температурні залежності конверсії етану та селективності за етенем у процесі дегідрування етану в температурному інтервалі 500–700 °С, а також залежність зміни конверсії етану від часу за температури 650 °С. Для зразка Al_2O_3 початок перетворення етану спостерігається у

температурному інтервалі 550–600 °С. За цих умов конверсія етану становить 3 %. Подальше підвищення температури процесу до 700 °С супроводжується монотонним зростанням конверсії етану до 25 %. У продуктах реакції, крім етану та етену, також фіксується утворення метану, вміст якого зростає у межах 5–9 % у температурному інтервалі 600–700 °С. За умов утворення метану спостерігається також порушення матеріального балансу, визначеного за балансом вуглецю, що може свідчити про можливе завуглецювання каталізатора [90].

Початок реакції дегідрування етану для каталізатора $\text{VOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ спостерігається вже за температури 500 °С. У температурному діапазоні 500–600 °С конверсія етану перебуває у межах 1–5 %. Зі зростанням температури реакції від 600 до 675 °С конверсія етану збільшується з 5,7 % до 28,9 %. Подальше підвищення температури до 700 °С призводить до зниження конверсії етану до 8,6 %, що може бути пов'язано з інтенсифікацією побічних процесів або частковою дезактивацією каталізатора. У продуктах каталітичного перетворення, окрім етану та етену, також виявляється метан, вміст якого зі зростанням температури збільшується з 1 % до 9 % у температурному інтервалі 600–675 °С. При подальшому підвищенні температури до 700 °С його вміст зменшується до 1 % [90].

Селективність за етенем у процесі дегідрування етану для каталізатора Al_2O_3 залишається високою в усьому температурному інтервалі, де спостерігається перетворення етану. Так, за температури 650 °С селективність становить 95,4 %, при підвищенні температури до 675 °С вона зростає до 100 %, тоді як за температури 700 °С знижується до 84,3 %. Для каталізатора $\text{VOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ також спостерігається висока селективність за етенем, однак зі збільшенням температури вона поступово зменшується. За температури 650 °С селективність становить 90,8 %, за температури 675 °С — 88,3 %, а за температури 700 °С — 86,4 %. Зниження селективності за підвищених температур може бути пов'язане з

інтенсифікацією побічних реакцій, зокрема крекінгу вуглеводнів або подальшого перетворення етену з утворенням метану та інших продуктів реакції.

Результати дослідження зміни конверсії етану та селективності за етеном у часі за температури 650 °C наведено на рис. 5.3 г Зразок Al_2O_3 протягом усього часу експерименту має практично стабільний рівень конверсії етану, який змінюється у вузькому діапазоні 2,6–3,8 %. На початку експерименту значення конверсії становить близько 2,9 %, після чого впродовж перших двох годин зростає до 3,4 %. Надалі конверсія змінюється у межах 2,6–3,5 %, а наприкінці експерименту досягає максимального значення 3,8 %. Таким чином, оксид алюмінію характеризується низькою та відносно стабільною каталітичною активністю у процесі дегідрування етану за температури 650 °C. Селективність за етеном для цього зразка також залишається високою протягом усього експерименту та змінюється у межах 93,8–98,9 % [90].

ВОГ(1)/ Al_2O_3 демонструє суттєво вищу конверсію етану порівняно з чистим Al_2O_3 . Початкове значення конверсії становить 9,3 %, після чого протягом перших трьох годин експерименту відбувається її поступове зростання до максимального значення 16,2 %. Подальше перебіг реакції характеризується різким зниженням конверсії до 9,6 % після 3,5 год роботи каталізатора, що може свідчити про часткову деактивацію активних центрів. Надалі спостерігається поступове зниження конверсії від 9,5 % до 7,8 % протягом наступних годин експерименту. Селективність за етиленом для каталізатора ВОГ(1)/ Al_2O_3 протягом експерименту залишається відносно стабільною та змінюється у межах 95,2–98,7 % [90].

Отримані результати свідчать, що нанесення 1 мас.% відновленого оксиду графену на оксид алюмінію суттєво підвищує каталітичну активність каталізатора у процесі дегідрування етану. Водночас поступове зниження конверсії з часом може бути пов'язане з частковою деактивацією каталізатора, ймовірно внаслідок можливого зауглецювання його поверхні.

Для інтерпретації отриманих експериментальних результатів доцільно розглянути можливі механізми активації та перетворення молекул етану на поверхні досліджуваних каталізаторів. Як показано в літературних джерелах, дегідрування етану може відбуватися як за участю поверхневих кислотно-основних центрів оксидних носіїв, так і на дефектних або функціоналізованих ділянках вуглецевих матеріалів. Крім того, за підвищених температур значний внесок у перебіг процесу можуть вносити радикальні механізми, пов'язані з термічною активацією молекул етану. У зв'язку з цим доцільно розглянути детально можливі перебіги реакції на поверхні Al_2O_3 та $\text{VOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ окремо. Отримані результати дозволяють висунути припущення про складний характер процесу дегідрування етану, який може включати як гетерогенні стадії, пов'язані з активацією молекул етану на поверхні каталізатора, так і можливі елементи радикального механізму, що реалізується за високих температур.

На основі отриманих експериментальних результатів можна висунути припущення щодо перебігу процесу дегідрування етану на каталізаторі $\text{VOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$. У температурному діапазоні 500–600 °C дегідрування відбувається переважно на поверхні VOG , що підтверджується низькою конверсією етану на чистому оксиді алюмінію. У температурному інтервалі 600–675 °C спостерігається суттєва відмінність каталітичної активності між зразками $\text{VOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та Al_2O_3 . Зокрема, за температури 675 °C каталізатор $\text{VOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ демонструє максимальне значення конверсії етану, що перевищує відповідне значення для оксиду алюмінію. Подальше підвищення температури до 700 °C супроводжується зниженням конверсії етану на $\text{VOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ приблизно на 20 %, що можна пояснити інтенсивним завуглецюванням каталізатора.

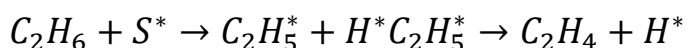
Аналіз перебігу процесу дегідрування у часі за температури 650 °C показує, що на початковій стадії реакція відбувається переважно на активних центрах VOG . Протягом першої години експерименту спостерігається реструктуризація VOG , що може бути пов'язано з появою нових структурних дефектів або дегідруванням

гідроксильних груп із подальшим утворенням карбонільних груп, які можуть виступати активними центрами. Протягом наступних двох годин конверсія етану майже не змінюється. Після приблизно 3,5 годин реакції спостерігається різке зниження конверсії до початкового рівня, після чого протягом наступних кількох годин вона поступово зменшується. Таке зниження конверсії може бути пов'язане з втратою кисню у структурі відновленого оксиду графену внаслідок термічної деструкції, а також зі зменшенням кількості доступних активних центрів у результаті процесів зауглецювання.

Аналіз ізотерм адсорбції–десорбції азоту для зразків після проведення реакції показав зменшення питомої площі поверхні, що зумовлено блокуванням пор. Отримані результати підтверджують утворення вуглецевих відкладень на $\text{VOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$, що корелює зі зниженням його каталітичної активності. Водночас зауглецювання оксиду алюмінію не призводить до аналогічного ефекту. Це свідчить про те, що процес зауглецювання насамперед впливає на швидкість дегідрування етану саме на поверхні VOG . Можна також припустити, що зменшення питомої площі поверхні впливає на процеси поверхневої дифузії адсорбованих частинок, зокрема атомарно адсорбованого водню. У такому випадку скорочення довжини міграції адсорбованих частинок може призводити до підвищення швидкості реакцій рекомбінації та, як наслідок, до зменшення конверсії етану.

Крім того, нанесення VOG на поверхню Al_2O_3 може призводити до утворення нових активних центрів на межі фаз $\text{VOG}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Ймовірно, такі центри формуються внаслідок електронної взаємодії між вуглецевою фазою та оксидним носієм, що може призводити до зміни електронної густини на поверхні каталізатора та полегшувати активацію $\text{C}-\text{H}$ зв'язків у молекулі етану. У процесі дегідрування такі центри можуть блокуватися внаслідок утворення аморфного вуглецю. Вуглецеві утворення на поверхні оксиду алюмінію можуть не лише блокувати активні центри, але й містити власні активні центри, на яких також реалізується

процес дегідрування. Це частково пояснює зростання конверсії етану на оксиді алюмінію до 25 % за температури 700 °С, що є максимальним значенням у дослідженому температурному інтервалі. За цієї температури різниця в конверсії між ВОГ(1)/Al₂O₃ та Al₂O₃ досягає приблизно 20 %. Отже, можна припустити, що, на відміну від ВОГ(1)/Al₂O₃, зауглецювання поверхні оксиду алюмінію може призводити до утворення додаткових активних центрів, здатних виявляти каталітичну активність у реакції прямого дегідрування етану.

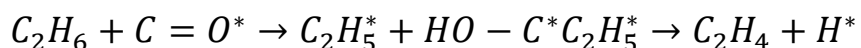


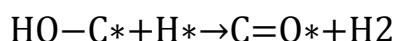
$2H^* \rightarrow H_2 + 2S^*S^*$ — міжфазний активний центр ВОГ–Al₂O₃.

Імовірний механізм дегідрування етану на міжфазних центрах ВОГ–Al₂O₃

На відміну від каталізатора ВОГ(1)/Al₂O₃, для оксиду алюмінію не спостерігається суттєвих змін конверсії етану з часом. Зменшення доступної поверхні оксиду алюмінію внаслідок зауглецювання супроводжується незначним зростанням конверсії етану, що може свідчити про можливу роль утворених у процесі дегідрування вуглецевих структур. Враховуючи відсутність у системі реакційно здатного кисню, що обмежує утворення карбонільних груп, можна припустити, що вуглець, сформований на поверхні Al₂O₃, містить структурні дефекти, які здатні виявляти каталітичну активність у процесах дегідрування етану.

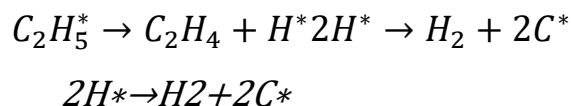
Механізм адсорбції вуглеводнів, зокрема етану, на вуглецевих матеріалах залишається недостатньо дослідженим. Показано, що поверхневі віцинальні карбонільні групи можуть виступати центрами активації насичених вуглеводнів. У результаті взаємодії карбонільних груп із молекулами етану утворюється олефін [88,151,152]. Подальші стадії включають послідовне відщеплення атомів водню з десорбцією утвореного ненасиченого вуглеводню. Припускається, що активація етану може відбуватися як на поверхневих кисневмісних функціональних групах, так і на структурних дефектах [79, 151,153].





де * — активний центр поверхні

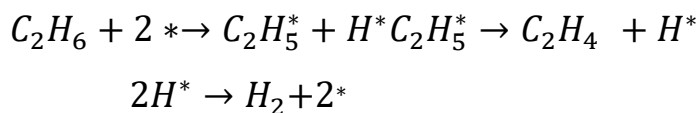
Механізм дегідрування етану на поверхні ВОГ за участю кисневмісних функціональних груп



де * — активний центр поверхні

Механізм дегідрування етану на структурних дефектах ВОГ

Поверхня Al_2O_3 містить кислотно-основні центри Льюїса, здатні забезпечувати адсорбцію та активацію молекул етану [88,151]. Імовірно, дегідрування етану на поверхні оксиду алюмінію відбувається через стадію дисоціативної адсорбції з утворенням поверхневих етильних інтермедіатів та адсорбованого водню. Подальше відщеплення атома водню супроводжується утворенням етилену, а молекулярний водень формується внаслідок рекомбінації поверхнево адсорбованих атомів водню [151,154].



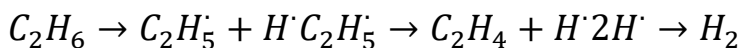
де * — активний центр поверхні.

Механізм дегідрування етану на Al_2O_3

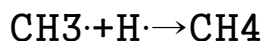
Другий механізм передбачає послідовне перетворення поверхневих C_2 -інтермедіатів. Після активації С–Н зв'язку на поверхні каталізатора утворюються адсорбовані етильні частинки та поверхнево зв'язаний водень. Подальше дегідрування супроводжується утворенням етилену, тоді як молекулярний водень формується внаслідок рекомбінації адсорбованих атомів водню [14,151,154].

За температур вище 400°C алкани можуть термічно розкладатися з утворенням вільних радикалів. Для етану температура початку такого процесу становить приблизно $550\text{--}600^\circ\text{C}$ [154]. Гомолітичне розщеплення зв'язку С–Н призводить до утворення етильного радикалу ($\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$) та радикалу водню ($\text{H}^\bullet$), що

надалі можуть перетворюватися з утворенням етилену та молекулярного водню. За ще вищих температур можливе утворення метильних радикалів, що призводить до формування метану, наявність якого підтверджена у продуктах реакції.



Побічні процеси



Радикальний механізм дегідрування етану за високих температур

Висновки до розділу 5

1. За результатами СЕМ, ІЧ- та Раман-спектроскопії, а також аналізу ізотерм адсорбції–десорбції азоту встановлено, що нанесення відновленого оксиду графену на Al_2O_3 суттєво не впливає на морфологію носія. Водночас після закінчення реакції дегідрування етану на поверхні катализаторів спостерігається формування вуглецю, що супроводжується зменшенням питомої площі поверхні та загального об'єму пор унаслідок часткового блокування пор продуктами завуглецювання.
2. Показано, що нанесення 1 мас.% відновленого оксиду графену на оксид алюмінію призводить до суттєвого підвищення каталітичної активності у реакції дегідрування етану. З катализатором $VOG(1)/Al_2O_3$ перетворення етану починається вже за температури $500\text{ }^{\circ}C$, тоді як з чистим Al_2O_3 - у інтервалі температур $550\text{--}600\text{ }^{\circ}C$.
3. Встановлено, що максимальна конверсія етану з катализатором $VOG(1)/Al_2O_3$ завдяки активації етану на поверхні VOG досягається за температури $675\text{ }^{\circ}C$ і становить $28,9\%$, що перевищує відповідні значення для оксиду алюмінію. З чистим Al_2O_3 максимальну конверсію 25% досягли лише за температури $700\text{ }^{\circ}C$.

4. Показано, що селективність обох каталізаторів за етенем залишається високою в досліджуваному температурному інтервалі. Однак за підвищення температури селективність знижується, і утворення метану свідчить про перебіг побічних реакцій перетворення вуглеводнів.
5. Результати дослідження стабільності каталізаторів у часі за температури 650 °C показали, що $\text{BOG}(1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ характеризується значно вищою початковою активністю, порівняно з чистим Al_2O_3 . Однак з часом спостерігається поступове зниження конверсії етану, що може бути пов'язано з частковою дезактивацією каталізатора внаслідок процесів завуглецювання поверхні та блокування активних центрів.

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

Статті:

1. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.E. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminium Oxide in the Process of Ethane Dehydrogenation. Theoretical and Experimental Chemistry. 2025, (61), 141–147. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09860-w>

Тези конференцій:

1. 1. Носач В. В. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Supported on Al_2O_3 in Ethane Dehydrogenation / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXVII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 13-14 травня 2026 р. = XXVII International Conference for Students, PhD Students and Young Scientists "Modern Chemistry Problems" : тези доповідей / [орг. ком.: Воловенко Ю. М. (голова) та ін.] ; Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ : Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2026. - С. 126-127. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/39818>

РОЗДІЛ 6 КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТАЛІЗАТОРІВ З НАНЕСЕНИМ ОГ ТА ВОГ У ПЕРЕТВОРЕННІ МЕТАНОЛУ

Каталітичне перетворення метанолу є одним із важливих напрямів сучасної хімічної науки і технології, оскільки метанол розглядається як потенційний енергоносіє та універсальна сировина для синтезу цінних хімічних продуктів. Залежно від умов проведення реакції та типу каталізатора метанол може вступати у різні механізми перетворення. Серед найбільш важливих напрямів перетворення метанолу можна виділити реакцію дегідратації з утворенням диметилового етеру (ДМЕ), а також високотемпературні процеси, що супроводжуються утворенням газоподібних продуктів і кисневмісних сполук, зокрема формальдегіду (CH_2O) [19,20].

Диметиловий етер розглядається як перспективна альтернатива скрапленому нафтовому газу, що зумовлює значний практичний та науковий інтерес до процесу дегідратації метанолу з утворенням ДМЕ [19]. Відомо, що ця реакція переважно відбувається на кислотних центрах каталізатора, зокрема на поверхні $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, де ключову роль відіграють слабкі та помірні кислотні центри Льюїса [19,88]. Водночас селективність утворення ДМЕ та каталітична активність значною мірою залежать від кислотно-основних властивостей поверхні каталізатора, а також від конкурентної адсорбції води, яка утворюється як побічний продукт реакції [19,88].

Іншим важливим напрямом досліджень є високотемпературне перетворення метанолу з утворенням формальдегіду та водню. Цей процес розглядається як перспективний для отримання цінних хімічних продуктів, однак залишається складним у контролі селективності та стабільності каталізаторів [20,21]. Традиційні промислові технології виробництва формальдегіду базуються на використанні мікрочастин срібла або змішаних оксидних каталізаторів, зокрема $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [20]. Проте в умовах наявності кисню такі каталізатори можуть

сприяти небажаним побічним реакціям, зокрема утворенню CO та CO₂, а також повному окисненню метанолу [20].

Альтернативним підходом, який активно розвивається останніми роками, є використання карбокаталізаторів, що передбачає застосування вуглецевих матеріалів як каталізаторів, що не містять метал або як функціональних модифікаторів оксидних носіїв. Вуглецеві наноматеріали можуть виявляти кислотно-основні та окисно-відновні властивості завдяки наявності структурних дефектів і функціональних груп на поверхні [32,62]. Оксид графену широко розглядається як ефективний безметалевий карбокаталізатор і твердокислотний каталізатор у різноманітних органічних реакціях, що зазвичай пояснюється наявністю кисневмісних функціональних груп на його поверхні [6–8]. Крім того, у літературі описано каталітичну активність оксиду графену в реакціях, де метанол виступає субстратом, зокрема при синтезі кисневмісних етерів [62,68,70].

На відміну від оксиду графену, відновлений оксид графену містить меншу кількість кисневмісних функціональних груп, але характеризується більшою часткою sp²-гібридизованого вуглецю та наявністю структурних дефектів, що може суттєво впливати на його каталітичні властивості [10]. У нанесених системах каталітична поведінка графенових матеріалів також визначається фізико-хімічними характеристиками оксидного носія.

Поєднання похідних графену з оксидними носіями, такими як SiO₂ та Al₂O₃, є перспективним підходом до створення каталізаторів із керованими поверхневими та текстурними властивостями. Ці оксиди суттєво відрізняються за кислотно-основними характеристиками та характером взаємодії з молекулами спиртів. Кремнезем зазвичай характеризується слабкою поверхневою кислотністю та високою хімічною інертністю, що обмежує його безпосередню участь у перетворенні метанолу і свідчить про те, що каталітична активність систем на основі SiO₂ здебільшого визначається нанесеною вуглецевою фазою [96]. Натомість γ-Al₂O₃ має вищу концентрацію кислотних центрів Льюїса та

поверхневих гідроксильних груп, які сприяють реакції дегідратації метанолу [65,66].

Таким чином, загальна каталітична поведінка таких систем може визначатися сумарним або взаємодоповнювальним внеском оксидного носія та нанесеної графенової фази, що може істотно впливати як на активацію метанолу, так і на розподіл продуктів реакції. Разом з тим вплив ступеня відновлення оксиду графену та характеру взаємодії вуглецевої фази з оксидною матрицею на селективність утворення ДМЕ, CH_2O , H_2 , CO та CH_4 залишається недостатньо дослідженим і потребує систематичного вивчення [40,65].

У межах дослідження каталітичних властивостей синтезованих матеріалів їхню активність було перевірено в ряді модельних реакцій за участю водню. Зокрема, як тестові процеси було обрано реакції перетворення метанолу та реакцію водяного газового зсуву, які широко використовуються для оцінювання активності каталізаторів у реакціях перетворення вуглецевмісних сполук та утворення водню. Проведені експериментальні дослідження показали, що серед зазначених модельних процесів досліджувані каталізатори проявляють помітну активність лише у реакціях перетворення метанолу. У реакції водяного газового зсуву за використаних умов експерименту суттєвої активності каталізаторів не було виявлено. У зв'язку з цим у розділі описано каталітичні властивості систем на основі оксиду графену та відновленого оксиду графену, нанесених на носії SiO_2 та Al_2O_3 , у реакції перетворення метанолу в температурному інтервалі 100—600 °С.

6.1. Фізико-хімічні властивості каталізаторів з нанесеним ОГ та ВОГ

У попередніх розділах основну увагу було приділено дослідженню каталізаторів з нанесеним відновленим оксидом графену (ВОГ). Проте, для більш повного розуміння каталітичної активності графенових матеріалів нанесених на оксидні носіїв доцільно розглянути також системи, що містять оксид графену (ОГ). Наявність у структурі ОГ значної кількості кисневмісних функціональних груп

може суттєво впливати на характер взаємодії вуглецевої фази з поверхнею носія, а також на формування активних центрів каталізаторів. У зв'язку з цим у даному підрозділі наведено результати фізико-хімічної характеристики каталізаторів на основі SiO_2 та Al_2O_3 з нанесеними як оксидом графену, так і відновленим оксидом графену та встановлення каталітичної активності одержаних у реакції перетворення метанолу.

На рис. 6.1 наведено СЕМ-зображення поверхні вихідних оксидних носіїв SiO_2 та Al_2O_3 , а також відповідних зразків з нанесеними оксидом графену (ОГ) та відновленим оксидом графену (ВОГ). Додатково для визначення елементного складу поверхні було проведено аналіз методом енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС). Результати аналізу вихідного кремнезему показують, що поверхневий склад цього матеріалу формується переважно атомами кисню та кремнію. Вміст кисню знаходиться в межах 60–65 мас. %, тоді як частка кремнію становить 30–35 мас. %. При цьому вміст вуглецю є незначним і становить 3 мас. %. Подібний елементний склад є типовим для пористих кремнеземних матеріалів, а зафіксована невелика кількість вуглецю може бути пов'язана з присутністю адсорбованих на поверхні органічних або вуглецевмісних сполук [92].

Після нанесення оксиду графену та відновленого оксиду графену на поверхню SiO_2 спостерігаються суттєві зміни у поверхневому елементному складі. Зокрема, вміст вуглецю зростає до 15 мас. %, що свідчить про формування вуглецевмісної фази на поверхні носія. Одночасно інтенсивність сигналу кремнію значно зменшується і становить менше 2 мас. %, тоді як кисень залишається домінуючим елементом з концентрацією на рівні 80–85 мас. %. Подібні зміни можуть бути пояснені формуванням вуглецевих доменів на поверхні кремнезему та частковим екрануванням сигналу кремнію шаром графенових структур [65,90]. Це також може свідчити про переважну локалізацію нанесеної графенової фази на зовнішній поверхні оксидного носія [92].

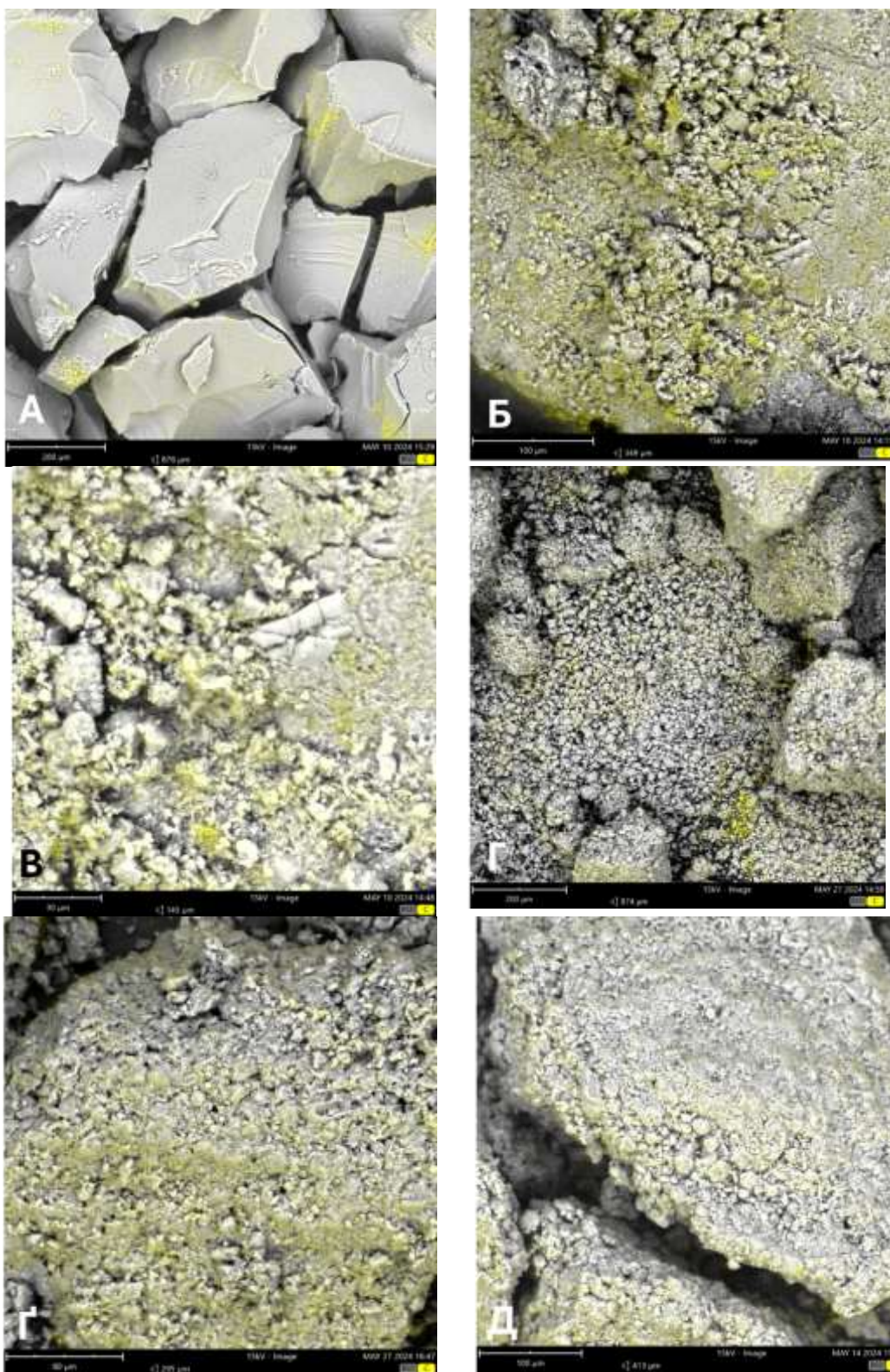


Рис. 6.1 СЕМ-зображення досліджених зразків: (а) SiO_2 ; (б) $\text{OG}(0,1)/\text{SiO}_2$; (в) $\text{BOG}(0,1)/\text{SiO}_2$; (г) Al_2O_3 ; (д) $\text{OG}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (е) $\text{BOG}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Результати СЕМ-ЕДС аналізу вихідного оксиду алюмінію, що для Al_2O_3 домінуючими елементами є кисень і алюміній, вміст яких становить приблизно 55–60 мас. % та 35–40 мас. % відповідно. Вміст вуглецю для цього матеріалу

залишається відносно невеликим і знаходиться на рівні 5–6 мас. %. Нанесення на оксид алюмінію оксиду графену та його відновленої форми приводить до поступового збільшення частки вуглецю до приблизно 8–9 мас. %. При цьому відносні концентрації кисню та алюмінію практично не змінюються. Такий результат свідчить про формування на поверхні Al_2O_3 тонкого шару графеноподібної вуглецевої фази, який не призводить до суттєвого екранування сигналів основних елементів носія [92].

Незначна різниця у вмісті вуглецю між зразками ОГ/ Al_2O_3 та ВОГ/ Al_2O_3 знаходиться в межах експериментальної похибки методу ЕДС. Отримані результати вказують на те, що стадія відновлення оксиду графену переважно визначає зміну хімічного стану вуглецевого шару, зокрема через зменшення вмісту кисневмісних функціональних груп і часткове відновлення sp^2 -гібридизованої структури, водночас не призводячи до суттєвих змін у кількості нанесеної вуглецевої фази або ступені покриття поверхні носія [40,42,61,65,89].

На рис. 6.2 наведено ІЧ-спектри вихідних оксидних носіїв SiO_2 та Al_2O_3 , а також зразків з нанесеними ОГ і ВОГ. ІЧ-спектр вихідного кремнезему характеризується наявністю інтенсивних смуг поглинання у високочастотній області $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, що відповідають валентним коливанням зв'язків О–Н поверхневих силанольних груп $\text{Si}\text{--}\text{OH}$, а також молекул адсорбованої води [96,103,92]. Наявність цих груп є типовою для пористого кремнезему та відіграє важливу роль у процесах адсорбції й подальшого модифікування поверхні [96]. У спектрі також спостерігається інтенсивна смуга 1100 см^{-1} , яка відповідає асиметричним валентним коливанням зв'язків $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ у структурі кремнезему [103]. Додатково в області $800\text{--}750\text{ см}^{-1}$ фіксується смуга, що може бути віднесена до симетричних валентних та деформаційних коливань $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Si}$ [103].

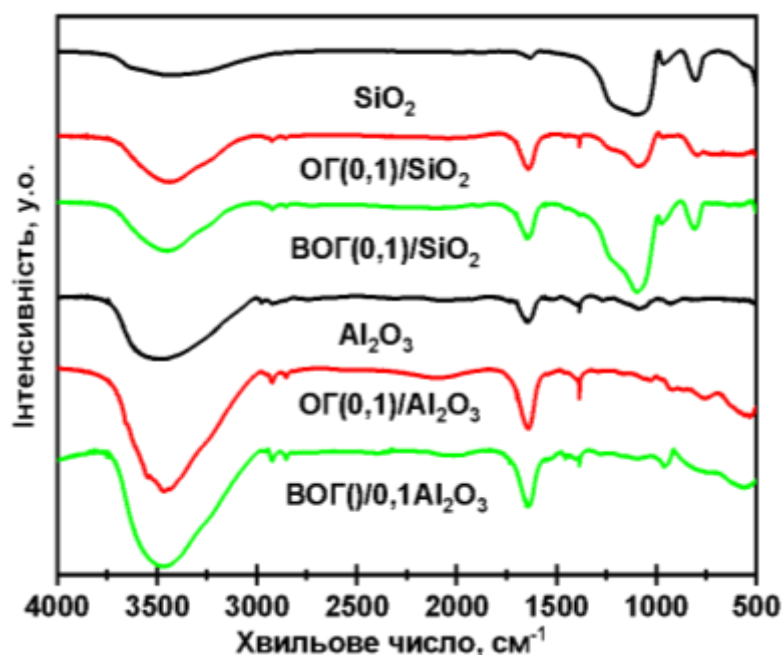


Рис. 6.2 ІЧ-спектри зразків SiO_2 , $\text{OG}(0,1)/\text{SiO}_2$, $\text{BOG}(0,1)/\text{SiO}_2$, Al_2O_3 , $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{BOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

ІЧ-спектр вихідного оксиду алюмінію характеризується широкими смугами поглинання, які зумовлені наявністю поверхневих гідроксильних груп та адсорбованої води [88]. Крім того, у спектрі реєструються широкі смуги, що відповідають коливанням ґратки $\text{Al}-\text{O}$, які переважно локалізуються в області $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ [88,92,99].

Після нанесення оксиду графену або відновленого оксиду графену на поверхню оксидних носіїв у спектрах з'являються додаткові смуги поглинання, відсутні у вихідних матеріалах [92]. Зокрема, для зразків, що містять ОГ спостерігається поява сигналів у діапазоні $1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, а також у області 1600 cm^{-1} [23,101]. Смуги в області $1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ пов'язані з коливаннями кисневмісних функціональних груп оксиду графену, таких як $\text{C}-\text{O}$ та $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [23,42]. Хоча ці сигнали частково перекриваються з інтенсивними коливаннями оксидного каркасу носіїв, їх поява свідчить про наявність вуглецевої фази на поверхні матеріалу. У спектрах зразків, що містять нанесений ОГ, смуга поглинання поблизу $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ пов'язана зі скелетними коливаннями доменів sp^2 -гібридизованого вуглецю ($\text{C}=\text{C}$) [23,101]. У цій же області може спостерігатися

внесок деформаційних коливань молекул адсорбованої води (δ Н–О–Н), характерних для пористих оксидних матеріалів [88,92]. Для зразків з нанесеним ВОГ на носіях SiO_2 та Al_2O_3 спостерігається зменшення інтенсивності смуг у діапазоні $1250\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ порівняно зі зразками, що містять ОГ, та одночасне збільшення смуги поблизу 1600 см^{-1} . Така зміна спектральних характеристик узгоджується з процесом відновлення оксиду графену, під час якого частина кисневмісних функціональних груп видаляється, а структура матеріалу набуває більш вираженого характеру sp^2 -вуглецевих доменів [40,42,101].

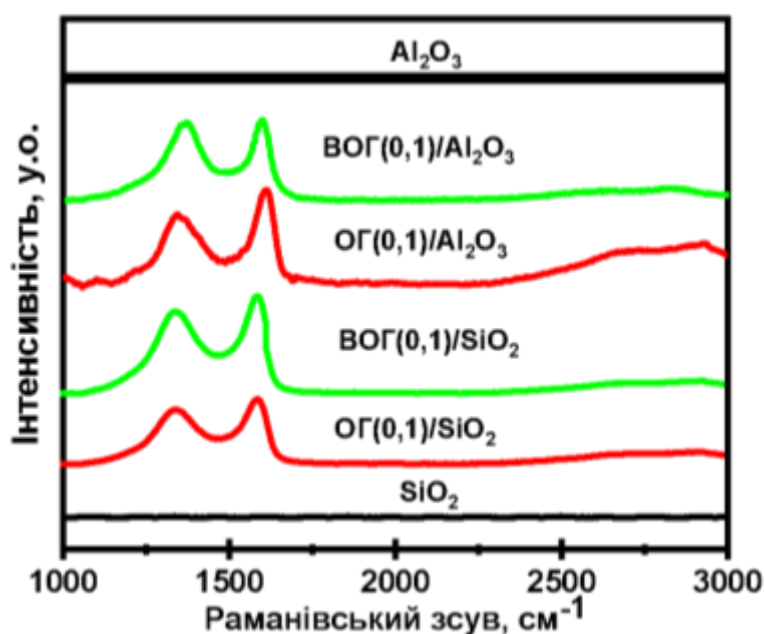


Рис. 6.3 Раман-спектри зразків SiO_2 , ОГ(0,1)/SiO_2 , ВОГ(0,1)/SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{ОГ(0,1)/Al}_2\text{O}_3$ та $\text{ВОГ(0,1)/Al}_2\text{O}_3$.

На рис. 6.3 наведено Раманівські спектри вихідних оксидних носіїв SiO_2 та Al_2O_3 , а також зразків, з нанесеними оксидом графену і відновленим оксидом графену у діапазоні $1000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$. Для вихідних носіїв SiO_2 та Al_2O_3 у досліджуваній області не спостерігається інтенсивних смуг розсіяння. Такий характер спектрів є типовим для аморфного кремнезему та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і добре узгоджується з літературними даними [16,17,92].

Після нанесення оксиду графену на поверхню оксидних носіїв у спектрах зразків ОГ(0,1)/SiO_2 та $\text{ОГ(0,1)/Al}_2\text{O}_3$ з'являються характерні смуги, притаманні вуглецевим матеріалам графенового типу. Зокрема, спостерігаються дві інтенсивні

D- та G-смуги, локалізовані при 1350 і 1600 cm^{-1} відповідно [106,107]. Поява цих сигналів свідчить про формування на поверхні оксидних носіїв вуглецевих структур, пов'язаних із шарами оксиду графену. G-смука 1600 cm^{-1} відповідає коливанням sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю в площині графенових шарів і є характерною для впорядкованих графітоподібних структур. Натомість D-смука 1350 cm^{-1} пов'язана з наявністю структурних дефектів, порушенням симетрії кристалічної решітки та наявністю кисневмісних функціональних груп у вуглецевій матриці [106–110]. Для оксиду графену інтенсивність D-смуги зазвичай досить висока, що пояснюється значною кількістю дефектів та функціональних груп, які порушують безперервність sp^2 -вуглецевої структури [107,108].

Після проведення процесу відновлення оксиду графену для зразків $\text{VOG}(0,1)/\text{SiO}_2$ та $\text{VOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ спостерігається збільшення інтенсивності як D-, так і G-смуг [92]. Крім того, відношення інтенсивностей I_D/I_G для цих зразків є вищим порівняно з відповідними матеріалами, що містять ОГ. Зростання цього параметра свідчить про збільшення густини дефектів у вуглецевій фазі після відновлення. Подібна поведінка є характерною для відновленого оксиду графену і широко описана в літературі [40,42,61]. Під час відновлення відбувається часткове видалення кисневмісних функціональних груп, що супроводжується відновленням π -кон'югованої системи sp^2 -вуглецю [40,42]. Однак цей процес не призводить до повного відновлення ідеальної графенової структури. Навпаки, видалення функціональних груп часто супроводжується утворенням нових дефектів і розривів у вуглецевій решітці, що й зумовлює збільшення відношення I_D/I_G [61,89].

У спектрах досліджених зразків не спостерігається чітко вираженої 2D-смуги поблизу 2700 cm^{-1} , яка є характерною для добре впорядкованих графітових або графенових структур із високим ступенем кристалічної впорядкованості [92,106]. Відсутність або дуже низька інтенсивність цієї смуги свідчить про обмежену дальню впорядкованість вуглецевої фази та про те, що сформовані графенові структури мають переважно дефектний або турбостратичний характер [40,89,106].

Таблиця 6.1

Текстурні характеристики зразків SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{ОГ}(0.1)/\text{SiO}_2$, $\text{ВОГ}(0.1)/\text{SiO}_2$, $\text{ОГ}(0.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{ВОГ}(0.1)/\text{Al}_2\text{O}_3$

	Питома площа поверхні, S ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$)	Загальний об'єм пор, V_p ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$)	Об'єм мікропор, V_m ($\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$)
SiO_2	375	0.85	0.12
$\text{ОГ}(0,1)/\text{SiO}_2$	320	0.95	0.02
$\text{ВОГ}(0,1)/\text{SiO}_2$	320	0.95	≤ 0.01
Al_2O_3	245	0.65	≤ 0.01
$\text{ОГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$	240	0.60	≤ 0.01
$\text{ВОГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$	240	0.65	≤ 0.01

Результати аналізу ізотерм адсорбції–десорбції азоту для досліджених зразків наведені в табл. 6.1. Отримані дані дозволяють оцінити вплив нанесення оксиду графену та відновленого оксиду графену на текстурні характеристики оксидних носіїв [92].

Чистий оксид силіцію характеризується найбільшою питомою поверхнею серед досліджених матеріалів, яка становить $375 \text{ м}^2/\text{г}$. Крім того, у цьому зразку спостерігається значний об'єм мікропор – $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$ при загальному об'ємі пор $0,85 \text{ см}^3/\text{г}$ [92]. Такі параметри свідчать про добре розвинену пористу структуру кремнезему та наявність значної частки мікропористості. Після нанесення оксиду графену на поверхню SiO_2 відбувається помітна зміна текстурних характеристик матеріалу. Питома площа поверхні зменшується до $320 \text{ м}^2/\text{г}$, тоді як загальний об'єм пор збільшується до $0,95 \text{ см}^3/\text{г}$. Одночасно об'єм мікропор різко зменшується до $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ [92]. Подібна зміна параметрів може бути пов'язана з частковим перекриттям або блокуванням мікропор частинками вуглецевої фази, що осідає на поверхні носія.

Аналогічна тенденція спостерігається і в зразку $\text{VOG}(0,1)/\text{SiO}_2$, а саме значення питомої площі поверхні та загального об'єму пор залишаються на рівні $320 \text{ м}^2/\text{г}$ та $0,95 \text{ см}^3/\text{г}$ відповідно. Проте об'єм мікропор зменшується ще більше і становить $\leq 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ [92].

На відміну від оксиду силіцію, оксид алюмінію характеризується меншою питомою площею поверхні, яка становить $245 \text{ м}^2/\text{г}$, а також меншим загальним об'ємом пор – $0,65 \text{ см}^3/\text{г}$. Об'єм мікропор для цього матеріалу є дуже низьким $\leq 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, що вказує на переважно мезопористий характер структури $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Після нанесення ОГ на Al_2O_3 для зразка $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ питома площа поверхні становить $240 \text{ м}^2/\text{г}$, а загальний об'єм пор – $0,60 \text{ см}^3/\text{г}$. При цьому об'єм мікропор практично не змінюється і залишається на рівні $\leq 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$. Подібні результати отримано і для зразка $\text{VOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$, питома площі поверхні якого становить $240 \text{ м}^2/\text{г}$, загальний об'єм пор – $0,65 \text{ см}^3/\text{г}$ та об'єм мікропор близько $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$. Це свідчить про те, що відновлення оксиду графену практично не впливає на текстурні характеристики каталізаторів на носії Al_2O_3 . [92]

На рис. 6.4 наведено результати термогравіметричного аналізу зразків $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{VOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$, отримані в атмосфері азоту та повітря. Аналіз температурної залежності зміни маси дозволяє оцінити термічну стабільність нанесеної вуглецевої фази та характер трансформацій функціональних груп оксиду графену [92].

У низькотемпературній області $30\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ для обох зразків спостерігається помітна втрата маси, яка пов'язана з десорбцією фізично адсорбованої води з поверхні матеріалу. Втрата маси для зразка $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ становить 6 %, тоді як для $\text{VOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ втрата маси становить 5 %. Дещо більша величина втрати маси для системи на основі оксиду графену пояснюється підвищеним вмістом полярних кисневмісних функціональних груп, таких як гідроксильні та епоксидні групи, які сприяють адсорбції молекул води на поверхні матеріалу [23,29,58].

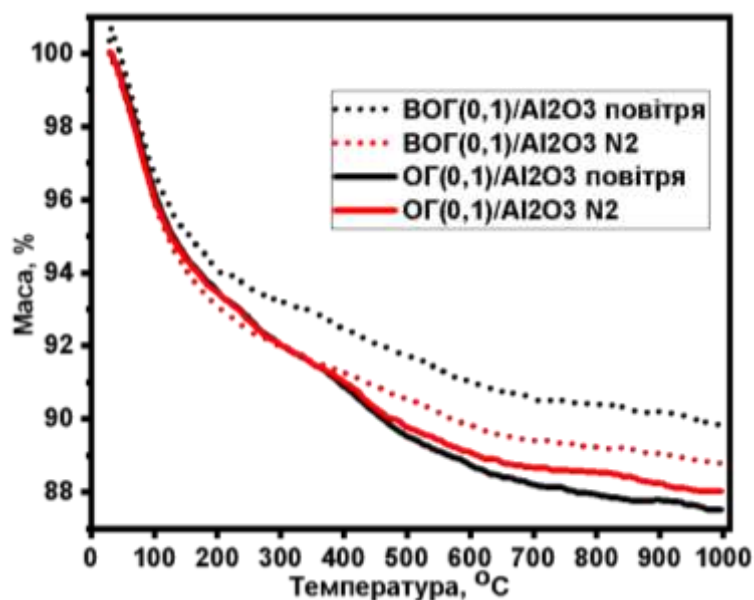


Рис. 6.4 Термогравіметричні криві зразків $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{BOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$, в атмосфері азоту та повітря.

Максимально термічні перетворення у зразку $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ відбуваються в інтервалі температур 150–700 °C, втрата його маси становить 6 % [92]. Цей процес пов'язаний із термічним розкладом кисневмісних функціональних груп оксиду графену, зокрема гідроксильних, епоксидних, карбонільних і карбоксильних груп, які при нагріванні відщеплюються з утворенням газоподібних продуктів (CO , CO_2 та H_2O) [23,40,42,61]. Втрата маси зразка $\text{BOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ у тому ж температурному інтервалі менша і становить 5 %, бо під час відновлення оксиду графену значна частина кисневмісних функціональних груп видаляється, унаслідок відновлений оксид графену містить меншу кількість термічно нестійких фрагментів структури [40,42,61].

В умовах окиснювального середовища повітря зазначені процеси супроводжуються додатковими перетвореннями, пов'язаними з частковим окисненням вуглецевої фази. Проте загальний характер втрати маси залишається подібним до спостережуваного в атмосфері азоту, що свідчить про відносно високу термічну стабільність вуглецевої компоненти, нанесеної на поверхню оксиду алюмінію [40,42,61]. За температур вище 700 °C для обох зразків відбувається лише незначна додаткова втрата маси, яка становить близько 1 %. Це свідчить про високу

термічну стабільність залишкової вуглецевої фази, яка після попередніх стадій термічних перетворень набуває більш конденсованої та стабільної структури [40,61].

Втрата маси зразка $\text{ОГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ у температурному інтервалі 30–1000 °С становить 12 %, тоді як зразок $\text{ВОГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ втрачає 10–11 % маси. Більша сумарна втрата маси матеріалу, що містить оксид графену, на 1–2 % порівняно із системою на основі відновленого оксиду графену, зумовлена більшою кількістю кисневмісних функціональних груп у структурі ОГ та їх нижчою термічною стабільністю [23,40,42,61].

6.2 Каталітична активність каталізаторів з нанесенням ОГ та ВОГ у реакціях перетворення метанолу

На рис. 6.5 представлено температурну залежність конверсії метанолу на каталізаторах $\text{ОГ}(0,1)/\text{SiO}_2$, $\text{ВОГ}(0,1)/\text{SiO}_2$, $\text{ОГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{ВОГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ у діапазоні температур 100–550 °С [92].

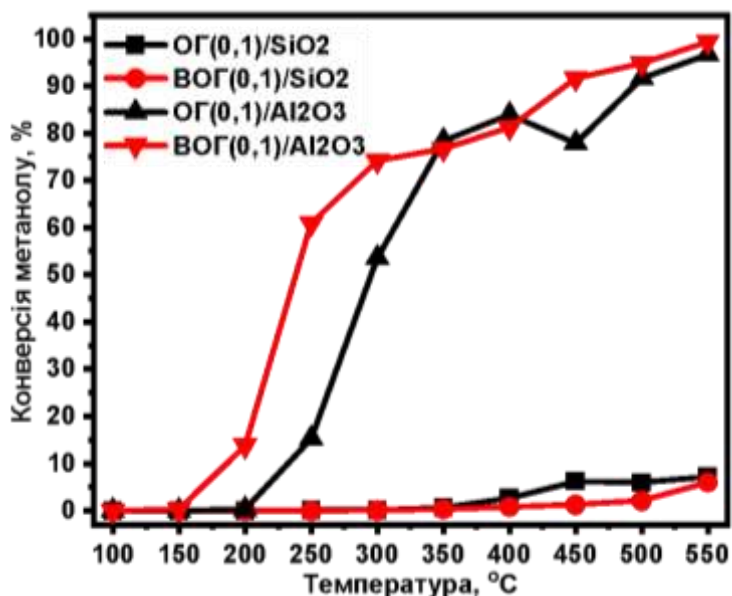


Рис. 6.5. Температурна залежність конверсії метанолу у діапазоні температур 100–550 °С. Загальна витрата реакційної суміші становила 70 мл/хв (50 мл/хв Ar та 20 мл/хв CH_3OH).

З каталізатором $\text{ОГ}(0,1)/\text{SiO}_2$ у всьому досліджуваному температурному інтервалі спостерігається низька конверсія метанолу. До температури 200 °С

конверсія не фіксується. У температурному інтервалі 250–300 °C відзначається незначне зростання ступеня перетворення, значення якого не перевищують 0,15 %. Подальше підвищення температури до 400 °C супроводжується збільшенням конверсії до 2,7 %, за 450–550 °C фіксується подальше зростання у межах 6–7 %. Отримані результати свідчать про низьку каталітичну активність цього зразка у реакції перетворення метанолу.

Подібний характер температурної залежності спостерігається і з каталізатором $\text{BOG}(0,1)/\text{SiO}_2$. У температурному інтервалі 100–300 °C ступінь перетворення метанолу залишається низьким і не перевищує 0,11 %. Лише за підвищення температури до 400 °C спостерігається зростання конверсії до 0,8 %, тоді як у високотемпературному інтервалі 500–550 °C фіксується зростання до 6 %. Таким чином, каталізатори нанесені на SiO_2 характеризуються низькою каталітичною активністю у досліджуваній реакції [92].

Значно вищу активність демонструють каталізатори, нанесені на оксид алюмінію. Для зразка $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ початок перетворення метанолу спостерігається вже за температури 200 °C, де конверсія становить 0,3 %. Подальше підвищення температури до 250 °C супроводжується різким зростанням ступеня перетворення до 15 %, а за температури 300 °C конверсія досягає 54 %. У температурному діапазоні 350–400 °C конверсія становить 78–84 %. При подальшому підвищенні температури до 500–550 °C спостерігається майже повне перетворення метанолу, яке досягає 92–97 % [92].

Найвищу каталітичну активність серед досліджених систем демонструє каталізатор $\text{BOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$. За температури 200 °C ступінь перетворення метанолу становить 14 %. Подальше підвищення температури до 250 °C супроводжується різким зростанням конверсії до 61 %, і за 300 °C ступінь перетворення досягає 74 %. У температурному діапазоні 350–400 °C ступінь перетворення зростає до 77–81 %, а при подальшому підвищенні температури до 450–550 °C конверсія поступово досягає 92–99 % [92].

Таким чином, отримані результати свідчать про суттєвий вплив типу носія на каталітичні властивості досліджуваних систем. Каталізатори, нанесені на Al_2O_3 , характеризуються значно нижчою температурою початку реакції та значно вищими значеннями ступеня перетворення метанолу порівняно з аналогічними системами на основі SiO_2 . Серед досліджених зразків каталізатор $\text{BOГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ забезпечує найнижчу температуру початку перетворення та високі значення конверсії у широкому температурному діапазоні.

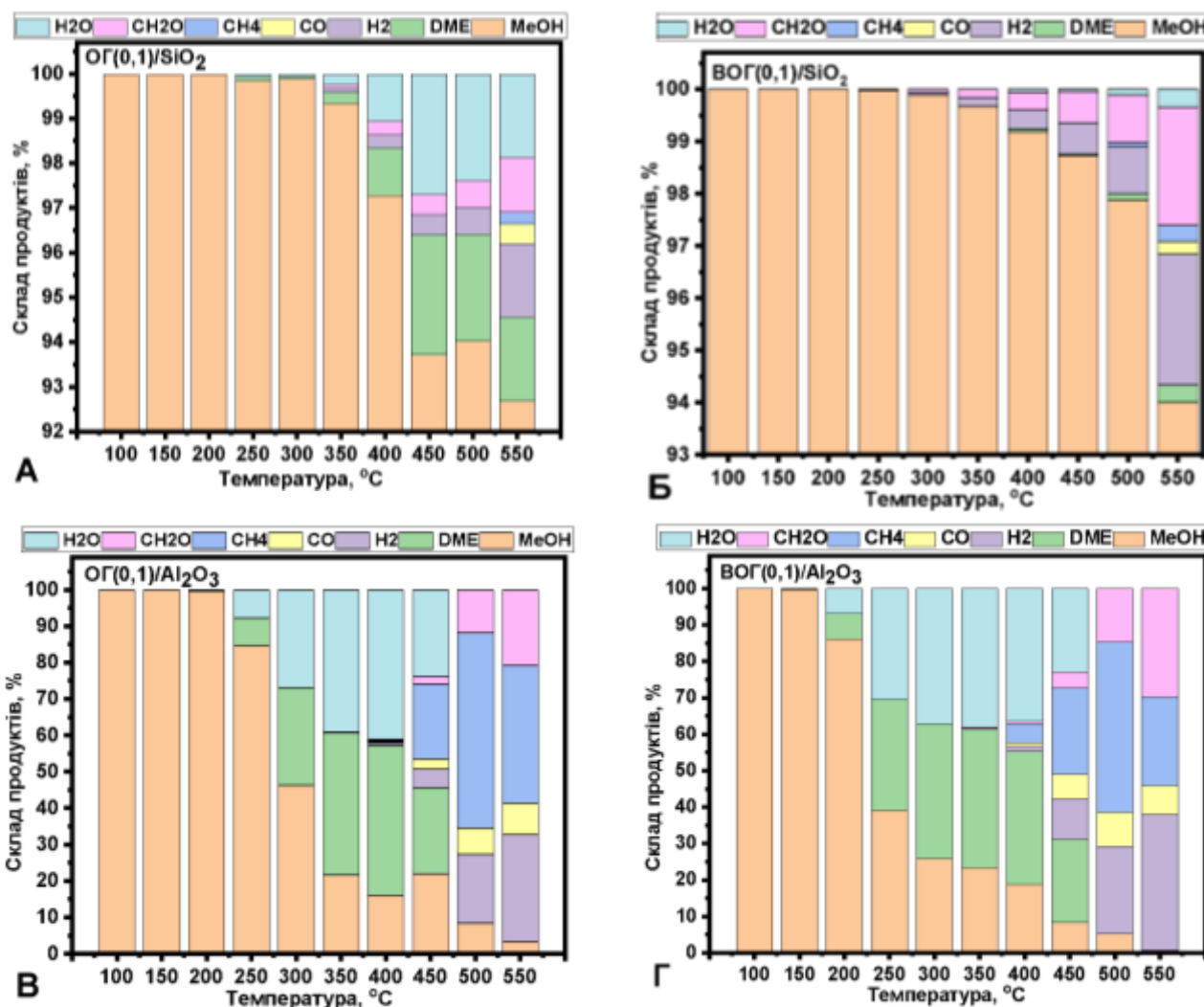


Рис. 6.6 Склад продуктів реакції в діапазоні температур 100-400 °C для каталізаторів (а) $\text{OG}(0,1)/\text{SiO}_2$; (б) $\text{BOГ}(0,1)/\text{SiO}_2$; (в) $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$; (г) $\text{BOГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$

На рис. 6.6 а наведено температурну залежність складу продуктів перетворення метанолу на каталізаторі $\text{OG}(0,1)/\text{SiO}_2$. У температурному діапазоні

100–200 °C у складі продуктів фіксується виключно метанол, що свідчить про відсутність каталітичної активності цього зразка за низьких температур [92].

Починаючи з температури 250 °C, у складі продуктів з'являються перші продукти перетворення метанолу. За температури 250 °C частка метанолу становить 99,85 %, тоді як частки диметилового етеру (ДМЕ) та води (H_2O) становлять 0,07 %. Такий розподіл продуктів свідчить про початок дегідратації метанолу з утворенням ДМЕ та води. За температури 300 °C склад продуктів залишається подібним: частка метанолу становить 99,88 %, тоді як частки ДМЕ і H_2O складають 0,06 %. У температурному інтервалі 350–450 °C спостерігається збільшення частки продуктів перетворення [92].

За температури 350 °C частка метанолу зменшується до 99,34 %, тоді як у складі продуктів фіксуються ДМЕ 0,24 %, а також невеликі кількості водню (H_2) та формальдегіду (CH_2O) по 0,08 % кожного. За підвищення температури до 400 °C частка метанолу зменшується до 97,28 %, тоді як внесок ДМЕ та H_2O зростає до 1,06 %. Одночасно збільшується вміст H_2 та CH_2O , які досягають 0,3 %. За температури 450 °C частка метанолу становить 93,72 %, тоді як частки ДМЕ та H_2O досягають 2,69 %, а вміст H_2 та CH_2O становить 0,45 % [92].

У високотемпературному діапазоні 500–550 °C спостерігається подальша зміна складу продуктів. За температури 500 °C частка метанолу становить 94,03 %, тоді як частки ДМЕ та H_2O складають 2,39 %, а вміст H_2 та CH_2O досягає 0,6 %. За підвищення температури до 550 °C частка метанолу зменшується до 92,69 %. У складі продуктів фіксується збільшення кількості газоподібних продуктів: вміст H_2 становить 1,65 %, CH_2O — 1,22 %, ДМЕ та H_2O — 1,87 %. Крім того, за цієї температури у продуктах фіксується оксид вуглецю (CO) 0,43 % та метан (CH_4) $\approx 0,27$ %, що свідчить про активацію додаткових процесів перетворення метанолу за підвищених температур [92].

Таким чином, для каталізатора $\text{OG}(0,1)/\text{SiO}_2$ характерний низький ступінь перетворення метанолу у всьому досліджуваному температурному інтервалі.

Основним напрямком перетворення у середньотемпературній області до 400 °С є дегідратація метанолу з утворенням ДМЕ та води. За подальшого підвищення температури зростає внесок процесів, що супроводжуються утворенням формальдегіду, водню, оксиду вуглецю та метану, однак їх частка залишається невеликою.

На рис. 6.6 б представлено температурну залежність складу продуктів перетворення метанолу на каталізаторі $\text{VOG}(0,1)/\text{SiO}_2$. Поява перших продуктів перетворення спостерігається за температури 250 °С, де в реакційній суміші переважає метанол 99,98 %, а також фіксуються водень (H_2) і формальдегід (CH_2O) з частками близько 0,01 %. За підвищення температури до 300 °С їхній вміст зростає до 0,06 %, тоді як частка метанолу зменшується до 99,89 %. Подальше підвищення температури до 350 °С супроводжується поступовим збільшенням часток H_2 та CH_2O до 0,17 %, що відповідає зменшенню частки метанолу до 99,67 [92] %.

У температурному інтервалі 400–450 °С зміни у складі продуктів стають більш суттєвими. За температури 400 °С частка метанолу становить 99,19 %, тоді як у суміші з'являються 0,056 % диметилового етеру (ДМЕ) та води (H_2O) та збільшується вміст водню та формальдегіду, який досягає 0,35 %. За температури 450 °С частка метанолу зменшується до 98,72 %, вміст H_2 та CH_2O зростає до 0,6 %, а частки ДМЕ та H_2O становлять 0,04 %. Подальше підвищення температури до 500 °С супроводжується збільшенням кількості газоподібних продуктів у суміші. Частка метанолу зменшується до 97,88 %, а вміст H_2 та CH_2O досягає 0,9 %. Крім того, у продуктах фіксується поява метану (CH_4) з часткою 0,08 %, а частки ДМЕ та H_2O становлять 0,12 %. За температури 550 °С частка метанолу зменшується до 94,0 %, тоді як вміст водню зростає до 2,5 %, а частка формальдегіду становить 2,26 %. За цих умов у продуктах також фіксується утворення оксиду вуглецю (CO) 0,24 % та метану (CH_4) 0,32 %, а частки ДМЕ та H_2O при цьому становлять 0,34 %.

Отримані результати свідчать, що каталізатор $\text{VOG}(0,1)/\text{SiO}_2$ характеризується низькою активністю у реакції перетворення метанолу у всьому досліджуваному температурному інтервалі. За підвищення температури основними продуктами перетворення стають водень та формальдегід, тоді як утворення диметилового етеру має другорядний характер. Це вказує на те, що дегідратаційний механізм перетворення метанолу на цьому каталізаторі не є визначальним, тоді як зі зростанням температури зростає внесок процесів дегідрування та інших перетворень метанолу, що супроводжуються утворенням газоподібних продуктів.

На рис. 6.6 в наведено залежність складу продуктів перетворення метанолу від температури для каталізатора $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$. У температурному діапазоні 100–150 °C у реакційній суміші фіксується виключно метанол, що вказує на відсутність каталітичної активності за цих умов. Перші зміни складу продуктів фіксуються за температури 200 °C. Частка метанолу у суміші становить 99,7 %, а також з'являються диметиловий етер (ДМЕ) та вода (H_2O) з частками 0,15 %. За температури 250 °C кількість продуктів перетворення різко зростає: частка метанолу зменшується до 84,65 %, тоді як внесок ДМЕ та H_2O досягає 7,68 %. Такий розподіл продуктів свідчить про активацію механізму дегідратації метанолу на поверхні каталізатора. Подальше підвищення температури до 300 °C приводить до суттєвого перерозподілу складу продуктів. Частка метанолу зменшується до 46,36 %, тоді як внесок ДМЕ та H_2O зростає до 26,81 %. Одночасно у складі продуктів фіксуються невеликі кількості водню та формальдегіду 0,01 % [92].

За температури 350 °C частка метанолу знижується до 21,56 %, а частки ДМЕ та H_2O досягають 39,14 %, а також фіксуються частки H_2 та CH_2O 0,09 %. За температури 400 °C у складі продуктів спостерігається подальше розширення набору компонентів. Частка метанолу становить 16,08 %, тоді як ДМЕ та H_2O залишаються основними продуктами з частками 41,14 %. Крім того, у суміші фіксується утворення водню 0,7 %, формальдегіду 0,3 %, метану 0,2 % та оксиду

вуглецю 0,4 %, що свідчить про активацію додаткових механізмів перетворення метанолу [92].

Подальше підвищення температури до 450 °C супроводжується суттєвою зміною складу продуктів. Частка метанолу становить 22,01 %, тоді як вміст ДМЕ та H_2O зменшується до 23,71 %. У цей час зростає частка газоподібних продуктів: водню 5 %, метану 20,58 % та оксиду вуглецю 2,83 %, а також формальдегіду 2,17 %. У високотемпературній області 500–550 °C у складі продуктів домінують газоподібні компоненти. За температури 500 °C частка метанолу становить 8,33 %, тоді як метан досягає 53,67 %, водень – 19 %, оксид вуглецю – 7,17 %, а формальдегід – 11,83 %. За температури 550 °C частка метанолу зменшується до 3,22 %, а вміст водню зростає до 29,5 %, метану 37,78 %, оксиду вуглецю – 8,70 %, а формальдегіду – 20,80 % [92].

Отримані результати свідчать, що каталізатор $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ характеризується вищою каталітичною активністю у реакції перетворення метанолу порівняно з каталізаторами нанесеними на SiO_2 . У середньотемпературному діапазоні до 400 °C домінуючими продуктами є ДМЕ та H_2O , що відповідає переважанню механізму дегідратації метанолу. За подальшого підвищення температури спостерігається зменшення частки ДМЕ та одночасне збільшення вмісту газоподібних продуктів (H_2 , CO , CH_4) і формальдегіду, що свідчить про активацію високотемпературних механізмів перетворення метанолу.

На рис 6.6 г представлено зміну складу продуктів перетворення метанолу залежно від температури для каталізатора $\text{VOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$. За температури 100 °C у реакційній суміші присутній лише метанол, що вказує на відсутність перетворення за цих умов. За температури 150 °C у складі продуктів фіксуються диметиловий етер (ДМЕ) та вода (H_2O) з частками 0,14 %, тоді як частка метанолу становить 99,7 %. За температури 200 °C спостерігається зміна складу суміші: частка метанолу зменшується до 86,16 %, тоді як внесок ДМЕ та H_2O зростає до 6,92 %.

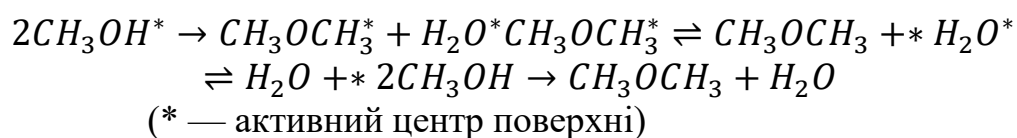
Подальше підвищення температури до 250 °C супроводжується різким зростанням частки продуктів дегідратації. Метанол за цих умов становить 39,11 %, тоді як ДМЕ та H_2O досягають 30,45 %. У температурному інтервалі 300–350 °C у складі продуктів домінують ДМЕ та H_2O . За температури 300 °C їхні частки становлять 37,09 %, тоді як частка метанолу зменшується до 25,78 %. За температури 350 °C внесок цих продуктів зростає до 38,14 %, а частка метанолу становить 23,32 % та фіксується поява невеликих кількостей водню та формальдегіду. Подальше підвищення температури до 400 °C призводить до розширення складу продуктів. Частка метанолу становить 18,77 %, тоді як ДМЕ та H_2O дорівнює 36,48 %. У складі суміші також фіксується водень 1,5 %, оксид вуглецю 0,91 %, метан 5,27 % та формальдегід 0,59 %, що свідчить про активацію додаткових механізмів перетворення метанолу [92].

За температури 450 °C спостерігається різке збільшення частки газоподібних продуктів, частка метанолу зменшується до 8,37 %, тоді як внесок метану досягає 23,71 %, водню – 11,1 %, а оксиду вуглецю – 6,74 %. Частки ДМЕ та H_2O при цьому становлять 22,86 %, а формальдегіду – 4,36 %. За температури 500 °C метанол практично повністю перетворюється 5,20 %, тоді як у суміші домінують метан 46,80 % та водень 24 %. Також фіксується утворення оксиду вуглецю 9,35 % та формальдегіду 14,65 %. За температури 550 °C частка метанолу зменшується до 0,6 %, а основними продуктами стають водень 37,5 %, метан 24,39 %, формальдегід 29,67 % та оксид вуглецю 7,83 % [92].

Отримані результати свідчать, що каталізатор $\text{VOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ характеризується високою активністю у реакції перетворення метанолу. У середньотемпературному інтервалі до 400 °C домінують продукти дегідратації (ДМЕ та H_2O), тоді як за подальшого підвищення температури зростає частка газоподібних продуктів і формальдегіду, що вказує на активацію інших механізмів перетворення метанолу, характерних для високих температур.

Отримані результати свідчать, що перетворення метанолу на каталізаторах з вмістом графенових матеріалів визначається поєднаним впливом типу оксидного носія та хімічного стану графенової фази. Каталізатори, нанесені на Al_2O_3 , демонструють значно вищу каталітичну активність порівняно з системами нанесеними на SiO_2 . Різниця результатів узгоджується з наявністю кислотних центрів Льюїса та поверхневих гідроксильних груп на Al_2O_3 , які сприяють активації молекул метанолу та його подальшому перетворенню [155-160]. Натомість низька кислотність SiO_2 обмежує ефективність активації метанолу, що зумовлює низький ступінь перетворення у всьому досліджуваному температурному інтервалі [155,156].

Для каталізаторів нанесених на Al_2O_3 у середньотемпературному діапазоні домінуючими продуктами є диметиловий етер (ДМЕ) та вода. Такий склад продуктів свідчить про переважання механізму дегідратації метанолу на кислотних центрах оксиду алюмінію. У цьому випадку молекули метанолу адсорбуються на кислотних центрах поверхні Al_2O_3 . Подальша взаємодія двох адсорбованих молекул метанолу призводить до утворення диметилового етеру та молекули води. При цьому одна з молекул метанолу виступає донором метильної групи, тоді як інша бере участь у формуванні води. У результаті відбувається відновлення активних центрів поверхні каталізатора, що забезпечує можливість подальшого циклу перетворення метанолу.

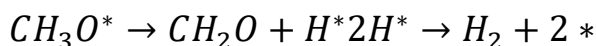
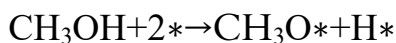


Механізму дегідратації метанолу на кислотних центрах Al_2O_3

За підвищення температури частка ДМЕ поступово зменшується, тоді як збільшується внесок газоподібних продуктів, зокрема H_2 , CO та CH_4 , а також формальдегіду. Це вказує на те, що за високих температур дегідратація метанолу втрачає визначальну роль, а перетворення метанолу відбувається за участю

високотемпературних механізмів, таких як дегідрування, розклад метанолу та подальші перетворення кисневмісних проміжних сполук [159-161].

У межах механізму дегідрування молекула метанолу адсорбується на поверхні каталізатора з подальшим відщепленням атомів водню та утворенням формальдегіду (CH_2O). Виділений водень десорбується у газову фазу, що пояснює зростання частки H_2 серед продуктів реакції. Формальдегід, у свою чергу, може піддаватися подальшим перетворенням, зокрема розкладу або взаємодії з активними центрами поверхні, що призводить до утворення CO та інших газоподібних продуктів.



(* — активний центр поверхні)

Механізм дегідрування метанолу на поверхні каталізатора

За подальшого підвищення температури активуються процеси глибшого розкладу кисневмісних проміжних сполук. Формальдегід може розкладатися з утворенням CO та H_2 , а також брати участь у вторинних перетвореннях, що призводять до утворення метану. Поява CH_4 у продуктах реакції за цих умов свідчить про подальше перетворення проміжних продуктів, що утворюються з метанолу, та про активацію високотемпературних механізмів перетворення.

Таким чином, за високих температур перетворення метанолу характеризується переходом від дегідратаційного механізму до процесів дегідрування, розкладу та подальших перетворень кисневмісних проміжних продуктів, що супроводжується утворенням водню, оксиду вуглецю, метану та формальдегіду.

CH_3OH

└ дегідратація $\rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

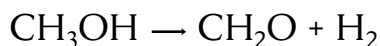
└ дегідрування $\rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$

└ вторинні перетворення проміжних продуктів $\rightarrow \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4$

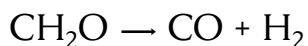
Схема перетворення метанолу за високих температур

Зменшення селективності утворення ДМЕ за високих температур на каталізаторах Al_2O_3 може бути пов'язане зі зростанням ролі дифузійних обмежень. За таких умов перетворення метанолу відбувається переважно на зовнішній поверхні гранул каталізатора. Оскільки ця поверхня покрита графеноподібною фазою, молекули метанолу взаємодіють переважно з відновленим оксидом графену. У цьому випадку перетворення метанолу відбувається головним чином за окисно-відновними механізмами, що призводить до утворення газоподібних продуктів та формальдегіду замість продуктів дегідратації.

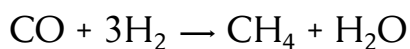
Одним із основних процесів у цих умовах є дегідрування метанолу, яке може відбуватися за описаним вище механізмом через утворення поверхневої метоксильної групи з подальшим відщепленням атомів водню, формуванням формальдегіду та молекулярного водню.



Утворений формальдегід може піддаватися подальшим перетворенням, зокрема розкладу з утворенням оксиду вуглецю та водню.



За подальшого підвищення температури можливі також реакції глибшого перетворення проміжних продуктів, що супроводжуються утворенням метану. Одним із можливих механізмів утворення метану є гідрування оксиду вуглецю воднем.



Таким чином, за високих температур перетворення метанолу на поверхні ВОГ характеризується переходом від дегідратаційного механізму до процесів дегідрування та подальших перетворень кисневмісних проміжних сполук, що супроводжується утворенням H_2 , CO , CH_4 та формальдегіду. Такий механізм узгоджується з раніше отриманими результатами для каталізаторів на основі багатостінкових вуглецевих нанотрубок (MWCNT) [162-163].

Для каталізаторів на основі SiO_2 ступінь перетворення метанолу залишається низьким у всьому досліджуваному температурному інтервалі, що пов'язано зі слабкою кислотністю поверхні цього оксидного носія. Водночас хімічний стан графенової фази суттєво впливає на розподіл продуктів реакції. Для каталізатора $\text{OG}(0,1)/\text{SiO}_2$ у вузькому температурному інтервалі спостерігається обмежене утворення диметилового етеру (ДМЕ). Це може бути зумовлено наявністю кисневмісних функціональних груп на поверхні ОГ, які можуть формувати додаткові кислотні центри та сприяти дегідратації метанолу.



Однак через низьку кислотність носія цей механізм відіграє лише другорядну роль. Натомість для каталізатора BOG/SiO_2 за підвищених температур переважає утворення невеликих кількостей газоподібних продуктів та формальдегіду. Такий розподіл продуктів можна пояснити переважанням окисно-відновних перетворень метанолу на поверхні БОГ, зокрема процесів дегідрування та подальшого розкладу кисневмісних проміжних сполук.

Утворений формальдегід може зазнавати подальшого розкладу з утворенням CO та H_2 або брати участь у вторинних перетвореннях, що призводять до появи інших газоподібних продуктів. Таким чином, для систем, нанесених на SiO_2 дегідратаційний механізм відіграє незначну роль, тоді як основний внесок у перетворення метанолу за високих температур пов'язаний з дегідруванням та подальшими перетвореннями кисневмісних проміжних сполук [164-165].

Отримані результати свідчать, що механізм перетворення метанолу визначається не лише типом оксидного носія, але й ступенем окиснення графенової фази. Для каталізаторів, що містять оксид графену (ОГ), більш імовірним є перебіг реакцій дегідратації метанолу, що пов'язано з наявністю значної кількості кисневмісних функціональних груп (гідроксильних, епоксидних та карбоксильних), які можуть формувати додаткові кислотні центри на поверхні каталізатора. Саме цим можна пояснити більше утворення диметилового етеру на

зразках $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та, у значно меншій мірі, на $\text{OG}(0,1)/\text{SiO}_2$ у середньотемпературному діапазоні.

Натомість для каталізаторів на основі відновленого оксиду графену (ВОГ) спостерігається інша тенденція у розподілі продуктів. Зменшення кількості кисневмісних груп у структурі ВОГ та наявність дефектних ділянок графенової поверхні сприяють перебігу окисно-відновних перетворень метанолу. У таких умовах більш імовірними стають реакції дегідрування метанолу з утворенням формальдегіду та водню. Утворений формальдегід може зазнавати подальших перетворень, зокрема розкладу з утворенням CO та H_2 , а також брати участь у вторинних реакціях, що призводять до утворення метану.

Порівняння досліджених каталізаторів показує, що найбільше утворення продуктів дегідратації фіксується для системи $\text{OG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$, де одночасно наявні кислотні центри носія та кисневмісні функціональні групи графенового матеріалу. Для каталізатора $\text{VOG}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ у середньотемпературному діапазоні фіксується внесок дегідратаційного механізму, однак за підвищення температури зростає роль окисно-відновних перетворень, що супроводжуються утворенням H_2 , CO , CH_4 та формальдегіду. Внаслідок низької кислотності носія для каталізаторів нанесених на SiO_2 внесок дегідратаційного механізму є незначним, і навіть для зразка $\text{OG}(0,1)/\text{SiO}_2$ утворення ДМЕ спостерігається лише у вузькому температурному діапазоні.

Таким чином, перетворення метанолу на каталізаторах з вмістом графенових матеріалів визначається комплексною дією кислотності оксидного носія, хімічного стану графенової фази та дифузійних обмежень у каталізаторі. Наявність кисневмісних функціональних груп у структурі оксиду графену сприяє перебігу реакцій дегідратації метанолу з утворенням диметилового етеру, тоді як відновлений оксид графену переважно активує окисно-відновні перетворення, що супроводжуються дегідруванням метанолу та подальшими перетвореннями кисневмісних проміжних сполук. При цьому оксидний носій визначає кислотно-

основні властивості поверхні та температурний діапазон, у якому домінує певний механізм перетворення. Зокрема, каталізатори нанесені на Al_2O_3 забезпечують дегідrataцію метанолу у середньотемпературному діапазоні, тоді як системи з SiO_2 характеризуються значно нижчою каталітичною активністю. За підвищення температури вплив кислотних центрів поступово зменшується, а перетворення метанолу зміщується у бік окисно-відновних механізмів, що супроводжуються утворенням H_2 , CO , CH_4 та формальдегіду. Отримані результати свідчать, що поєднання властивостей оксидного носія та графенового матеріалу дозволяє керувати механізмами перетворення метанолу та розподілом продуктів реакції.

Висновки до розділу 6

1. Встановлено, що каталітичні властивості досліджуваних систем у реакції перетворення метанолу визначаються поєднанням впливу типу оксидного носія та ступеня окиснення нанесеного графенового компонента. Серед досліджених каталізаторів найбільшу каталітичну активність виявляють системи, нанесені на Al_2O_3 , тоді як каталізатори нанесені на SiO_2 характеризуються значно нижчим ступенем перетворення метанолу.
2. Показано, що каталізатори $\text{ОГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{ВОГ}(0,1)/\text{Al}_2\text{O}_3$ характеризуються високою каталітичною активністю у реакції перетворення метанолу. Реакція з цими каталізаторами починається вже за температури $\approx 200^\circ\text{C}$, а у середньотемпературному інтервалі до $\approx 400^\circ\text{C}$ домінують продукти дегідrataції метанолу — диметиловий етер та вода, що свідчить про активну участь кислотних центрів оксиду алюмінію.
3. Встановлено, що каталізатори $\text{ОГ}(0,1)/\text{SiO}_2$ та $\text{ВОГ}(0,1)/\text{SiO}_2$ характеризуються низькою активністю у реакції перетворення метанолу в усьому досліджуваному температурному інтервалі. Утворення диметилового етеру з цими системами є обмеженим і спостерігається лише у вузькому

температурному діапазоні, що пов'язано зі слабкою кислотністю поверхні SiO_2 .

4. Показано, що хімічний стан графенового матеріалу впливає на розподіл продуктів реакції. Показано, що наявність кисневмісних функціональних груп у структурі ОГ сприяє перебігу реакцій дегідратації метанолу з утворенням диметилового етеру, тоді як ВОГ активує переважно окисно-відновні перетворення, що супроводжуються утворенням формальдегіду, водню, оксиду вуглецю та метану.
5. Встановлено, що у середньотемпературному інтервалі переважає дегідратація метанолу, тоді як за високих температур переважають процеси дегідрування метанолу та утворення продуктів глибокого перетворення, а саме водню, монооксиду карбону та метанолу. Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:

Статті:

Nosach, V.V.; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye. Catalytic Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Supported on Alumina and Silica in Methanol Conversion. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2026, (1), 157–168. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2026-164-1-157-168>

Тези конференцій:

Nosach V. V. Catalytic Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Supported on Al_2O_3 and SiO_2 in Methanol Conversion / Nosach V. V., Bychko I. B., Strizhak P. Ye. // XXIII Наукова молодіжна конференція "Проблеми та досягнення сучасної хімії", присвячена 165-річчю з дня народження М. Д. Зелінського (Одеса, 11-13 травня 2026 р.) : збірник тез доповідей / [ред. Галущенко В. С.] ; Національна академія наук України, Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Південний науковий центр НАН та МОН України [та ін.]. - Одеса : [Бондаренко М. О.], 2026. - С. 18-19. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/39829>

ВИСНОВКИ

1. В роботі розвинено підходи щодо створення нанофазних каталізаторів на основі відновленого оксиду графену (ВОГ) для процесів гідрування, дегідрування і перетворення метанолу та показано перспективність використання нанесеного на оксидні носії ВОГ для створення каталітичних систем, що не містять метал.
2. Розроблено методику синтезу каталізаторів з нанесенням ВОГ на оксидні носії методом просочення, що забезпечує ефективне нанесення графенової фази на поверхню носіїв та формування ділянок ВОГ із різним ступенем агрегації, залежно від природи носія.
3. Комплексом фізико-хімічних методів встановлено, що нанесення ВОГ на оксидні носії супроводжується формуванням ділянок ВОГ із дефектною будовою та кисневмісними функціональними групами. Показано, що природа носія визначає особливості розподілу графенового матеріалу на поверхні, ступінь агрегації його листків, а також зміни питомої площі поверхні, загального об'єму пор і параметрів пористої структури ВОГ-вмісних систем.
4. Встановлено, що каталітична активність каталізатора з нанесенням на оксидні носії відновленим оксидом графену в реакції гідрування етену визначається як вмістом ВОГ, так і природою носія. Найвищу продуктивність продемонстрували системи ВОГ/ Al_2O_3 та ВОГ/ MgO , при цьому для каталізатора ВОГ(0,0025)/ Al_2O_3 досягнуто значення $54,6 \text{ гпр} \cdot \text{г(кат)}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ за температури 300°C . Отримані результати дають підстави припустити, що висока каталітична активність систем ВОГ/ Al_2O_3 та ВОГ/ MgO може бути зумовлена більш ефективною реалізацією процесів спіловеру водню порівняно з іншими носіями. Для цих систем запропоновано механізм, який включає активацію водню на дефектних центрах ВОГ, його міграцію до поверхні носія та подальший перебіг

реакції на поверхні оксиду. Встановлено, що в реакції гідрування ацетилену ВОГ-вмісні каталізатори забезпечують селективність за етеном – 100 % .

5. Показано, що система ВОГ/ Al_2O_3 виявляє каталітичну активність у реакції дегідрування етану з утворенням етену. Встановлено, що внаслідок нанесення ВОГ на носій температура початку реакції знижується з 600 до 500 °С, порівняно з чистим Al_2O_3 , а максимальна конверсія етану становить 28,9 % за температури 675 °С. Виявлено вплив ВОГ на активність і стабільність каталізаторів, а також встановлено, що під час реакції відбувається перебудова структури поверхні та накопичення вуглецевих відкладень, які впливають на каталітичні характеристики систем.
6. Встановлено, що графеновмісні каталізатори виявляють каталітичну активність у процесах перетворення метанолу, а напрямок реакції визначається природою носія та ступенем відновлення оксиду графену. З використанням систем на основі Al_2O_3 основним продуктом реакції є диметиловий етер. Склад продуктів перетворення метанолу свідчить про поєднання в графеновмісних системах кисло-тотно-основних та окисно-відновних властивостей, що забезпечують перебіг реакцій дегідратації та дегідрування метанолу.
7. Вперше продемонстровано підхід до створення нового класу каталітичних систем з нанесеним відновленим оксидом графену, нанесеного на оксидні носії, які не містять метал для реакцій гідрування, дегідрування та перетворення метанолу. Показано, що у реакції гідрування етену за температур 200–300 °С системи ВОГ/ Al_2O_3 та ВОГ/ MgO характеризуються значеннями продуктивності, співставними з такими самими, як і в металовмісних Pt- і Pd-каталізаторів, що свідчить про перспективність використання графеновмісних матеріалів у каталітичних процесах гідрування ненасичених вуглеводнів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Handbook of Heterogeneous Catalysis; Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., Ред.; Wiley, 1997. DOI: 10.1002/9783527619474
2. Yates, J. T. Review of “Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Second Edition—2010” by Gabor A. Somorjai and Yimin Li. *Catalysis Letters* 2012, 142 (11), 1412. DOI: 10.1007/s10562-012-0888-z
3. Weinberg, W. H. Catalytic chemistry. By Bruce C. Gates, Wiley, New York, 458 pp., 1992. *AIChE Journal* 1992, 38 (3), 480. DOI: 10.1002/aic.690380321
4. Chapter 2 Catalytic processes in industry. *Catalysis - An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*; Elsevier, 1993; c 23–67. DOI: 10.1016/s0167-2991(08)63806-9
5. Rojas, L. E. G.; Esmaceli, A.; Nogueira, A. C. R.; Simões Angélica, R.; Dehghani, M.; Andres Guerrero, C. Catalyst Applications in the Petroleum Industry: An Overview. *Advanced Topics in Polymer Chemistry and Materials Science*; Apple Academic Press: New York, 2025; c 91–103. DOI: 10.1201/9781003594871-9
6. Teschner, D.; Borsodi, J.; Wootsch, A.; Revay, Z.; Havecker, M.; Knop-Gericke, A.; Jackson, S. D.; Schlögl, R. The Roles of Subsurface Carbon and Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation. *Science* 2008, 320 (5872), 86–89. DOI: 10.1126/science.1155200
7. Bennett, J. A.; Fishwick, R. P.; Spence, R.; Wood, J.; Winterbottom, J. M.; Jackson, S. D.; Stitt, E. H. Hydrogenation of 2-pentyne over Pd/Al₂O₃ catalysts: Effect of operating variables and solvent selection. *Applied Catalysis A: General* 2009, 364 (1-2), 57–64. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.05.024
8. Zhang, S.; He, X.; Ding, Y.; Shi, Z.; Wu, B. Supply and demand of platinum group metals and strategies for sustainable management. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2024, 204, 114821. DOI: 10.1016/j.rser.2024.114821

9. Rodríguez-reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 1998, 36 (3), 159–175. DOI: 10.1016/s0008-6223(97)00173-5
10. Fairuzov, D.; Gerzeliev, I.; Maximov, A.; Naranov, E. Catalytic Dehydrogenation of Ethane: A Mini Review of Recent Advances and Perspective of Chemical Looping Technology. *Catalysts* 2021, 11 (7), 833. DOI: 10.3390/catal11070833
11. Schwab, S. T.; Baur, M.; Nelson, T. F.; Mecking, S. Synthesis and Deconstruction of Polyethylene-type Materials. *Chemical Reviews* 2024. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00587
12. Chen, Y.; Yan, B.; Cheng, Y. State-of-the-Art Review of Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over MoVNbTeO_x Catalysts. *Catalysts* 2023, 13 (1), 204. DOI: 10.3390/catal13010204
13. Cavani, F.; Ballarini, N.; Cericola, A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? *Catalysis Today* 2007, 127 (1-4), 113–131. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.05.009
14. Sattler, J. J. H. B.; Ruiz-Martinez, J.; Santillan-Jimenez, E.; Weckhuysen, B. M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides. *Chemical Reviews* 2014, 114 (20), 10613–10653. DOI: 10.1021/cr5002436
15. Su, D. S.; Perathoner, S.; Centi, G. Nanocarbons for the Development of Advanced Catalysts. *Chemical Reviews* 2013, 113 (8), 5782–5816. DOI: 10.1021/cr300367d
16. Jayaramulu, K.; Mukherjee, S.; Morales, D. M.; Dubal, D. P.; Nanjundan, A. K.; Schneemann, A.; Masa, J.; Kment, S.; Schuhmann, W.; Otyepka, M.; Zbořil, R.; Fischer, R. A. Graphene-Based metal–organic framework hybrids for applications in catalysis, environmental, and energy technologies. *Chemical Reviews* 2022. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00270
17. Leonzio G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization* 2018, (27), 326–354. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.08.005

- 18.Simon Araya, S.; Liso, V.; Cui, X.; Li, N.; Zhu, J.; Sahlin, S. L.; Jensen, S. H.; Nielsen, M. P.; Kær, S. K. A Review of The Methanol Economy: The Fuel Cell Route. *Energies* 2020, 13 (3), 596. DOI: 10.3390/en13030596
- 19.Chmielarz, L. Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether—Current State and Perspectives. *Catalysts* 2024, 14 (5), 308. DOI: 10.3390/catal14050308
- 20.Millar, G. J.; Collins, M. Industrial Production of Formaldehyde Using Polycrystalline Silver Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017, 56 (33), 9247–9265. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02388
- 21.Yarulina, I.; Chowdhury, A. D.; Meirer, F.; Weckhuysen, B. M.; Gascon, J. Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process. *Nature Catalysis* 2018, 1 (6), 398–411. DOI: 10.1038/s41929-018-0078-5
- 22.Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 2004, 306 (5696), 666–669. DOI: 10.1126/science.1102896
- 23.Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39 (1), 228–240. DOI: 10.1039/b917103g
- 24.Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991, 354 (6348), 56–58. DOI: 10.1038/354056a0
- 25.Saleh, M.; Gul, A.; Nasir, A.; Moses, T. O.; Nural, Y.; Yabalak, E. Comprehensive review of Carbon-based nanostructures: Properties, synthesis, characterization, and cross-disciplinary applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2024. DOI: 10.1016/j.jiec.2024.11.052
- 26.Roy, A.; Gupta, A.; Haque, B.; Qureshi, A. A.; Verma, D.; Sharma, K.; Lee, S. F.; Hee, C. W.; Roy, A.; Verma, R. An updated review on carbon nanomaterials: Types, synthesis, functionalization and applications, degradation and toxicity. *Green Processing and Synthesis* 2024, 13 (1). DOI: 10.1515/gps-2024-0150
- 27.Bakhsh, S. Fullerene, carbon nanotubes and graphene: A comprehensive review. *Karbala International Journal of Modern Science* 2023, 9 (3). DOI: 10.33640/2405-609x.3301

- 28.Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials* 2010, 9 (11), 868–871. DOI: 10.1038/nmat2885
- 29.Smith, A. T.; LaChance, A. M.; Zeng, S.; Liu, B.; Sun, L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science* 2019, 1 (1), 31–47. DOI: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004
- 30.Gao, W. The Chemistry of Graphene Oxide. *Graphene Oxide*; Springer International Publishing: Cham, 2015; c 61–95. DOI: 10.1007/978-3-319-15500-5_3
- 31.Choi, H.-J.; Jung, S.-M.; Seo, J.-M.; Chang, D. W.; Dai, L.; Baek, J.-B. Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. *Nano Energy* 2012, 1 (4), 534–551. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.05.001
- 32.Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chemical Reviews* 2014, 114 (12), 6179–6212. DOI: 10.1021/cr4007347
- 33.Dai, L.; Xue, Y.; Qu, L.; Choi, H.-J.; Baek, J.-B. Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Reviews* 2015, 115 (11), 4823–4892. DOI: 10.1021/cr5003563
- 34.Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science* 2017, 90, 75–127. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004
- 35.Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 2010, 4 (8), 4806–4814. DOI: 10.1021/nn1006368
- 36.Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon* 2013, 64, 225–229. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.07.055

37. Huang, X.; Yin, Z.; Wu, S.; Qi, X.; He, Q.; Zhang, Q.; Yan, Q.; Boey, F.; Zhang, H. Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Small* 2011, 7 (14), 1876–1902. DOI: 10.1002/sml.201002009
38. Lerf, A.; He, H.; Forster, M.; Klinowski, J. Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B* 1998, 102 (23), 4477–4482. DOI: 10.1021/jp9731821
39. Jasim, D. Graphene oxide derivatives for biomedical applications. Thesis, University of Manchester, 2016. [https://www.research.manchester.ac.uk/portal/en/theses/graphene-oxide-derivatives-for-biomedical-applications\(83c552dc-50f6-4771-95b4-d1aace0db493\).html](https://www.research.manchester.ac.uk/portal/en/theses/graphene-oxide-derivatives-for-biomedical-applications(83c552dc-50f6-4771-95b4-d1aace0db493).html) (дата звернення 31.05.2026)
40. Pei, S.; Cheng, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 2012, 50 (9), 3210–3228. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.11.010
41. Albero, J.; Garcia, H. Graphenes in Heterogeneous Catalysis. *Advanced Catalytic Materials*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2015; c 69–120. DOI: 10.1002/9781118998939.ch3
42. Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry* 2009, 1 (5), 403–408. DOI: 10.1038/nchem.281
43. Monir, M. S. I.; Rahman, A.; Saha, P.; Rahman, I.; Mahiuddin, M. Towards greener reduced graphene oxide: a critical review of environmentally driven reduction strategies. *RSC Advances* 2026, 16 (3), 2044–2061. DOI: 10.1039/d5ra08914j
44. Thakur, S.; Karak, N. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon* 2012, 50 (14), 5331–5339. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.07.023
45. Fernández-Merino, M. J.; Guardia, L.; Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *The*

- Journal of Physical Chemistry C 2010, 114 (14), 6426–6432. DOI: 10.1021/jp100603h
- 46.Hou, D.; Liu, Q.; Wang, X.; Quan, Y.; Qiao, Z.; Yu, L.; Ding, S. Facile synthesis of graphene via reduction of graphene oxide by artemisinin in ethanol. *Journal of Materiomics* 2018, 4 (3), 256–265. DOI: 10.1016/j.jmat.2018.01.002
- 47.Zaid, R. M.; Chong, F. C.; Teo, E. Y. L.; Ng, E.-P.; Chong, K. F. Reduction of graphene oxide nanosheets by natural beta carotene and its potential use as supercapacitor electrode. *Arabian Journal of Chemistry* 2015, 8 (4), 560–569. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.11.036
- 48.Chen, D.; Li, L.; Guo, L. An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid. *Nanotechnology* 2011, 22 (32), 325601. DOI: 10.1088/0957-4484/22/32/325601
- 49.Sieradzka, M.; Ślusarczyk, C.; Biniaś, W.; Fryczkowski, R. The Role of the Oxidation and Reduction Parameters on the Properties of the Reduced Graphene Oxide. *Coatings* 2021, 11 (2), 166. DOI: 10.3390/coatings11020166
- 50.Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* 2010, 5 (1), 26–41. DOI: 10.1021/nn102598m
- 51.Meyer, J. C.; Kisielowski, C.; Erni, R.; Rossell, M. D.; Crommie, M. F.; Zettl, A. Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes. *Nano Letters* 2008, 8 (11), 3582–3586. DOI: 10.1021/nl801386m
- 52.Yazyev, O. V.; Louie, S. G. Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries. *Physical Review B* 2010, 81 (19). DOI: 10.1103/physrevb.81.195420
- 53.Huang, P. Y.; Ruiz-Vargas, C. S.; van der Zande, A. M.; Whitney, W. S.; Levendorf, M. P.; Kevek, J. W.; Garg, S.; Alden, J. S.; Hustedt, C. J.; Zhu, Y.; Park, J.; McEuen, P. L.; Muller, D. A. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. *Nature* 2011, 469 (7330), 389–392. DOI: 10.1038/nature09718

54. Coraux, J.; N'Diaye, A. T.; Busse, C.; Michely, T. Structural coherency of graphene on ir(111). *Nano Letters* 2008, 8 (2), 565–570. DOI: 10.1021/nl0728874
55. Lahiri, J.; Lin, Y.; Bozkurt, P.; Oleynik, I. I.; Batzill, M. An extended defect in graphene as a metallic wire. *Nature Nanotechnology* 2010, 5 (5), 326–329. DOI: 10.1038/nnano.2010.53
56. Malola, S.; Häkkinen, H.; Koskinen, P. Structural, chemical, and dynamical trends in graphene grain boundaries. *Physical Review B* 2010, 81 (16). DOI: 10.1103/physrevb.81.165447
57. Liang, S.; Gao, P.; Wang, A.; Zeng, C.; Bao, G.; Tian, D. Insights into the influence of functional groups on the properties of graphene from first-principles calculations. *Journal of Physical Organic Chemistry* 2022. DOI: 10.1002/poc.4387
58. Aliyev, E.; Filiz, V.; Khan, M. M.; Lee, Y. J.; Abetz, C.; Abetz, V. Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. *Nanomaterials* 2019, 9 (8), 1180. DOI: 10.3390/nano9081180
59. Jiříčková, A.; Jankovský, O.; Sofer, Z.; Sedmidubský, D. Synthesis and Applications of Graphene Oxide. *Materials* 2022, 15 (3), 920. DOI: 10.3390/ma15030920
60. Shin, D. S.; Kim, H. G.; Ahn, H. S.; Jeong, H. Y.; Kim, Y.-J.; Odkhuu, D.; Tsogbadrakh, N.; Lee, H.-B.-R.; Kim, B. H. Distribution of oxygen functional groups of graphene oxide obtained from low-temperature atomic layer deposition of titanium oxide. *RSC Advances* 2017, 7 (23), 13979–13984. DOI: 10.1039/c7ra00114b
61. Bagri, A.; Mattevi, C.; Acik, M.; Chabal, Y. J.; Chhowalla, M.; Shenoy, V. B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chemistry* 2010, 2 (7), 581–587. DOI: 10.1038/nchem.686
62. Su, C.; Loh, K. P. Carbocatalysts: Graphene Oxide and Its Derivatives. *Accounts of Chemical Research* 2012, 46 (10), 2275–2285. DOI: 10.1021/ar300118v

63. Goldshleger, N. F. Fullerenes and fullerene-based materials in catalysis. *Fullerene Science and Technology* 2001, 9 (3), 255–280. DOI: 10.1081/fst-100104493
64. Serp, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Carbon Materials for Catalysis*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008; c 309–372. DOI: 10.1002/9780470403709.ch9
65. Luo, W.; Zafeiratos, S. A Brief Review of the Synthesis and Catalytic Applications of Graphene-Coated Oxides. *ChemCatChem* 2017, 9 (13), 2432–2442. DOI: 10.1002/cctc.201700178
66. Fan, X.; Zhang, G.; Zhang, F. Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis. *Chemical Society Reviews* 2015, 44 (10), 3023–3035. DOI: 10.1039/c5cs00094g
67. Zhang, N.; Zhang, Y.; Xu, Y.-J. Recent progress on graphene-based photocatalysts: current status and future perspectives. *Nanoscale* 2012, 4 (19), 5792. DOI: 10.1039/c2nr31480k
68. Dreyer, D.; Jia, H.-P.; Bielawski, C. Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions. *Angewandte Chemie* 2010, 122 (38), 6965–6968. DOI: 10.1002/ange.201002160
69. Kausar, N.; Mukherjee, P.; Das, A. R. Practical carbocatalysis by graphene oxide nanosheets in aqueous medium towards the synthesis of diversified dibenzo[1,4]diazepine scaffolds. *RSC Advances* 2016, 6 (91), 88904–88910. DOI: 10.1039/c6ra17520a
70. Gao, F.; Zhang, S.; Lv, Q.; Yu, B. Recent advances in graphene oxide catalyzed organic transformations. *Chinese Chemical Letters* 2021. DOI: 10.1016/j.cclet.2021.10.081
71. Khatri, P. K.; Kumar, P.; Nagendramma, P.; Jain, S. L. Sulfonated Graphene Oxide as an Efficient Solid Acid Carbocatalyst for Esterification of Fatty Acids with Polyols. *Letters in Organic Chemistry* 2018, 15 (6), 508–514. DOI: 10.2174/1570178614666171130152836

72. Almohalla, M.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A. Comparative study of three heteropolyacids supported on carbon materials as catalysts for ethylene production from bioethanol. *Catalysis Science & Technology* 2017, 7 (9), 1892–1901. DOI: 10.1039/c7cy00155j
73. Duan, X.; Ao, Z.; Sun, H.; Indrawirawan, S.; Wang, Y.; Kang, J.; Liang, F.; Zhu, Z. H.; Wang, S. Nitrogen-Doped Graphene for Generation and Evolution of Reactive Radicals by Metal-Free Catalysis. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2015, 7 (7), 4169–4178. DOI: 10.1021/am508416n\
74. Gao, Y.; Ma, D.; Wang, C.; Guan, J.; Bao, X. Reduced graphene oxide as a catalyst for hydrogenation of nitrobenzene at room temperature. *Chem. Commun.* 2011, 47 (8), 2432–2434. DOI: 10.1039/c0cc04420b
75. Kong, X.-k.; Sun, Z.-y.; Chen, M.; Chen, C.-l.; Chen, Q.-w. Metal-free catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol by N-doped graphene. *Energy & Environmental Science* 2013, 6 (11), 3260. DOI: 10.1039/c3ee40918j
76. Primo, A.; Neatu, F.; Florea, M.; Parvulescu, V.; Garcia, H. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nature Communications* 2014, 5 (1). DOI: 10.1038/ncomms6291
77. \ Abakumov, A. A.; Bychko, I. B.; Nikolenko, A. S.; Strizhak, P. E. Catalytic Activity of N-Doped Reduced Graphene Oxide in the Hydrogenation of Ethylene and Acetylene. *Theoretical and Experimental Chemistry* 2018, 54 (4), 218–224. DOI: 10.1007/s11237-018-9566-6
78. Bychko, I. B.; Abakumov, A. A.; Strizhak, P. E. Effect of the Method of Production of Reduced Graphene Oxide on its Catalytic Activity in the Hydrogenation of Ethylene. *Theoretical and Experimental Chemistry* 2019, 55 (4), 274–279. DOI: 10.1007/s11237-019-09619-0

79. Brooks, A.; Jenkins, S. J.; Wrabetz, S.; McGregor, J.; Sacchi, M. The dehydrogenation of butane on metal-free graphene. *Journal of Colloid and Interface Science* 2022, 619, 377–387. DOI: 10.1016/j.jcis.2022.03.128
80. Bychko, I.; Abakumov, A.; Nikolenko, A.; Selyshchev, O. V.; Zahn, D. R. T.; Khavrus, V. O.; Tang, J.; Strizhak, P. Ethane Direct Dehydrogenation over Carbon Nanotubes and Reduced Graphene Oxide. *ChemistrySelect* 2021, 6 (34), 8981–8984. DOI: 10.1002/slct.202102493
81. Diao, J.; Liu, H.; Wang, J.; Feng, Z.; Chen, T.; Miao, C.; Yang, W.; Su, D. S. Porous graphene-based material as an efficient metal free catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Chemical Communications* 2015, 51 (16), 3423–3425. DOI: 10.1039/c4cc08683j
82. Roldán, L.; Benito, A. M.; García-Bordejé, E. Self-assembled graphene aerogel and nanodiamond hybrids as high performance catalysts in oxidative propane dehydrogenation. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3 (48), 24379–24388. DOI: 10.1039/c5ta07404e
83. Zhang, T.; Li, X.; Kang, S.-Z.; Qin, L.; Li, G.; Mu, J. Facile assembly of silica gel/reduced graphene oxide/Ag nanoparticle composite with a core–shell structure and its excellent catalytic properties. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2 (9), 2952. DOI: 10.1039/c3ta14307d
- Zarrinjahan, A.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Tangestaninejad, S.; Mohammadpoor-Baltork, I. Graphene oxide nanosheets supported manganese(III) porphyrin: a highly efficient and reusable biomimetic catalyst for epoxidation of alkenes with sodium periodate. *Journal of the Iranian Chemical Society* 2016, 13 (8), 1509–1516. DOI: 10.1007/s13738-016-0867-1
84. Zarrinjahan, A.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Tangestaninejad, S.; Mohammadpoor-Baltork, I. Graphene oxide nanosheets supported manganese(III) porphyrin: a highly efficient and reusable biomimetic catalyst for epoxidation of alkenes with sodium periodate. *Journal of the Iranian Chemical Society* 2016, 13 (8), 1509–1516. DOI: 10.1007/s13738-016-0867-1

85. Munnik, P.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical Reviews* 2015, 115 (14), 6687–6718. DOI: 10.1021/cr500486u
86. Regalbuto, J. *Catalyst Preparation: Science and Engineering*; CRC, 2006.
87. Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing; W, S. G., Ред.; Academic Press: Boston, 1990.
88. Busca, G. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catalysis Today* **2014**, 226, 2–13. DOI: [10.1016/j.cattod.2013.08.003](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.003)
89. Gómez-Navarro, C.; Meyer, J. C.; Sundaram, R. S.; Chuvilin, A.; Kurasch, S.; Burghard, M.; Kern, K.; Kaiser, U. Atomic structure of reduced graphene oxide. *Nano Letters* 2010, 10 (4), 1144–1148. DOI: 10.1021/nl9031617
90. Nosach, V.V.; Bychko, I.B.; Strizhak, P.E. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminium Oxide in the Process of Ethane Dehydrogenation. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2025, (61), 141–147. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09860-w>
91. Nosach, V.V.; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Y. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminum and Magnesium Oxides in Acetylene Hydrogenation. *Catalysis and petrochemistry* 2025, (36), 57–66. <https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.057>
92. Nosach, V.V.; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye. Catalytic Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Supported on Alumina and Silica in Methanol Conversion. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* 2026, (1), 157–168. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2026-164-1-157-168>
93. Nosach, V.V.; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye.; Catalytic properties of carbon powder with deposited reduced graphene oxide in the ethylene hydrogenation. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2026, 92(4), 17-28. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.92.4.2026.17-28>
- Goldstein, J.; Sawyer, L. C.; Newbury, D. E.; Lyman, C. E.;

- Lifshin, E.; Michael, J. R.; Joy, D. C.; Echlin, P. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 3-тє вид.; Springer, 2003.
94. Zaidi, B.; Belghit, S.; Ullah, M. S.; Hadjoudja, B.; Guerraoui, A.; Gagui, S.; Houaidji, N.; Chouial, B.; Shekhar, C. Investigation of mgo powders synthesized by liquid-phase method. METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii 2019, 41 (8), 1121–1126. DOI: 10.15407/mfint.41.08.1121
95. Iler, R. K. The colloid chemistry of silica and silicates.; Cornell University Press: Ithaca, N.Y, 1955.
96. Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. Journal of Materials Science 2010, 46 (4), 855–874. DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0
97. Kou, Y.; Wang, Y.; Zhang, J.; Guo, K.; Zhang, X.; Yu, Z.; Song, X. Nano BaSO₄ prepared by microreactor and its effect on thermal decomposition of some energetics. FirePhysChem 2021. DOI: 10.1016/j.fpc.2021.11.004
98. Busca, G. The surface of transitional aluminas: A critical review. Catalysis Today 2014, 226, 2–13. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.08.003
99. Acik, M.; Chabal, Y. J. Nature of Graphene Edges: A Review. Japanese Journal of Applied Physics 2011, 50 (7R), 070101. DOI: 10.7567/jjap.50.070101
100. Acik, M.; Lee, G.; Mattevi, C.; Chhowalla, M.; Cho, K.; Chabal, Y. J. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. Nature Materials 2010, 9 (10), 840–845. DOI: 10.1038/nmat2858
101. Balakrishnan, G.; Velavan, R.; Mugasam Batoo, K.; Raslan, E. H. Microstructure, optical and photocatalytic properties of MgO nanoparticles. Results in Physics 2020, 16, 103013. DOI: 10.1016/j.rinp.2020.103013
102. Frost, R. L.; Mendelovici, E. Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study. Journal of Colloid and Interface Science 2006, 294 (1), 47–52. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.07.014

103. Hanaor, D. A. H.; Sorrell, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science* 2010, 46 (4), 855–874. DOI: 10.1007/s10853-010-5113-0
104. Tai, H.; Underwood, A. L. Infrared Spectrophotometry of Sulfate Ion. *Analytical Chemistry* 1957, 29 (10), 1430–1433. DOI: 10.1021/ac60130a008
105. Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology* 2013, 8 (4), 235–246. DOI: 10.1038/nnano.2013.46
106. Eckmann, A.; Felten, A.; Mishchenko, A.; Britnell, L.; Krupke, R.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Letters* 2012, 12 (8), 3925–3930. DOI: 10.1021/nl300901a
107. Cançado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Letters* 2011, 11 (8), 3190–3196. DOI: 10.1021/nl201432g
108. Sacco, A.; Mandrile, L.; Tay, L.-L.; Itoh, N.; Raj, A.; Moure, A.; del Campo, A.; Fernandez, J. F.; Paton, K.; Wood, S.; Kwon, H.; Adel, T.; Hight Walker, A.; Martins Ferreira, E. H.; Theissmann, R.; Koch, T.; Giovannozzi, A. M.; Portesi, C.; Rossi, A. M. Quantification of titanium dioxide (TiO₂) anatase and rutile polymorphs in binary mixtures by Raman spectroscopy: an interlaboratory comparison. *Metrologia* 2023. DOI: 10.1088/1681-7575/acf76d
109. Hine, F.; Sugimori, T.; Yoshizawa, S.; Okada, S. Studies on Magnesium Hydroxide by X-ray Diffraction. *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan* 1959, 62 (7), 955–961. DOI: 10.1246/nikkashi1898.62.7_955
110. Frost, R. L.; Klopprogge, J. T. Raman spectroscopy of the acetates of sodium, potassium and magnesium at liquid nitrogen temperature. *Journal of Molecular Structure* 2000, 526 (1-3), 131–141. DOI: 10.1016/s0022-2860(00)00460-9

111. Nachrichten von der Georg-Augusts-Universität und der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen; Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-Physikalische Klasse, Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Philologisch-Historische Klasse, Ред.; Deiterichschen Univ.-Buchdruckerei: Göttingen, 1846.
112. Jenkins, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry; Wiley & Sons, Incorporated, John, 2012.
113. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society 1938, 60 (2), 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023
114. Thommes, M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Chemistry International 2016, 38 (1), 25. DOI: 10.1515/ci-2016-0119
115. Lowell, S.; Shields, J. E. Gas adsorption. Powder Surface Area and Porosity; Springer Netherlands: Dordrecht, 1991; c 7–10. DOI: 10.1007/978-94-015-7955-1_2
116. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; Salzberg, H. W. Adsorption Surface Area and Porosity. Journal of The Electrochemical Society 1967, 114 (11), 279C. DOI: 10.1149/1.2426447
117. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; Salzberg, H. W. Adsorption Surface Area and Porosity. Journal of The Electrochemical Society 1967, 114 (11), 279C. DOI: 10.1149/1.2426447
118. Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H. B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. Nature 2007, 448 (7152), 457–460. DOI: 10.1038/nature06016
119. Sokolov, D. A.; Morozov, Y. V.; McDonald, M. P.; Vietmeyer, F.; Hodak, J. H.; Kuno, M. Direct Observation of Single Layer Graphene Oxide Reduction

- through Spatially Resolved, Single Sheet Absorption/Emission Microscopy. *Nano Letters* 2014, 14 (6), 3172–3179. DOI: 10.1021/nl500485n
120. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* 1958, 80 (6), 1339. DOI: 10.1021/ja01539a017
 121. Li, D.; Kaner, R. B. MATERIALS SCIENCE: Graphene-Based Materials. *Science* 2008, 320 (5880), 1170–1171. DOI: 10.1126/science.1158180
 122. Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*; Dover Publications, Incorporated, 2013.
 123. Lotya, M.; Rakovich, A.; Donegan, J. F.; Coleman, J. N. Measuring the lateral size of liquid-exfoliated nanosheets with dynamic light scattering. *Nanotechnology* 2013, 24 (26), 265703. DOI: 10.1088/0957-4484/24/26/265703
 124. Kalishyn, Y. Y.; Ordynskiy, V. V.; Bychko, I. B.; Kaidanovych, Z. V.; Trypolskyi, A. I.; Strizhak, P. E. Size Effect in Ethylene Hydrogenation over Palladium Catalysts Supported on γ -Al₂O₃. *Theoretical and Experimental Chemistry* 2017, 52 (6), 364–368. DOI: 10.1007/s11237-017-9491-0
 125. Binder, A.; Seipenbusch, M.; Muhler, M.; Kasper, G. Kinetics and particle size effects in ethene hydrogenation over supported palladium catalysts at atmospheric pressure. *Journal of Catalysis* 2009, 268 (1), 150–155. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.09.013
 126. Rioux, R. M.; Song, H.; Hoefelmeyer, J. D.; Yang, P.; Somorjai, G. A. High-Surface-Area Catalyst Design: Synthesis, Characterization, and Reaction Studies of Platinum Nanoparticles in Mesoporous SBA-15 Silica†. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109 (6), 2192–2202. DOI: 10.1021/jp048867x
 127. Heel, A.; Kasper, G. Production and Characterization of Pd/SiO₂Catalyst Nanoparticles from a Continuous MOCVS/MOCVD Aerosol Process at Atmospheric Pressure. *Aerosol Science and Technology* 2005, 39 (11), 1027–1037. DOI: 10.1080/02786820500380248

128. Horiuti, I.; Polanyi, M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts. *Transactions of the Faraday Society* 1934, 30, 1164. DOI: 10.1039/tf9343001164
129. Primo, A.; Neatu, F.; Florea, M.; Parvulescu, V.; Garcia, H. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nature Communications* 2014, 5 (1). DOI: 10.1038/ncomms6291
130. Primo, A.; Neatu, F.; Florea, M.; Parvulescu, V.; Garcia, H. Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation. *Nature Communications* 2014, 5 (1). DOI: 10.1038/ncomms6291
131. Ahmad, H.; Fan, M.; Hui, D. Graphene oxide incorporated functional materials: A review. *Composites Part B: Engineering* 2018, 145, 270–280. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.02.006
132. Han, D.; Liu, Y.; Lv, Y.; Xiong, W.; Hao, F.; Luo, H.; Liu, P. In situ oxygen-induced zigzag graphene as metal-free catalyst for hydrogen activation in nitroarenes hydrogenation. *Carbon* 2022. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.11.071
133. Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I. Chemical Functionalization of Graphene with Defects. *Nano Letters* 2008, 8 (12), 4373–4379. DOI: 10.1021/nl802234n
134. Conner, W. C.; Falconer, J. L. Spillover in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* 1995, 95 (3), 759–788. DOI: 10.1021/cr00035a014
135. Prins, R. Hydrogen Spillover. Facts and Fiction. *Chemical Reviews* 2012, 112 (5), 2714–2738. DOI: 10.1021/cr200346z
136. Borodziński, A.; Bond, G. C. Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts. Part 1. Effect of Changes to the Catalyst During Reaction. *Catalysis Reviews* 2006, 48 (2), 91–144. DOI: 10.1080/01614940500364909

137. Studt, F.; Abild-Pedersen, F.; Bligaard, T.; Sorensen, R. Z.; Christensen, C. H.; Norskov, J. K. Identification of Non-Precious Metal Alloy Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene. *Science* 2008, 320 (5881), 1320–1322. DOI: 10.1126/science.1156660
138. Zhou, X.; Qiao, J.; Yang, L.; Zhang, J. A Review of Graphene-Based Nanostructural Materials for Both Catalyst Supports and Metal-Free Catalysts in PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reactions. *Advanced Energy Materials* 2014, 4 (8), 1301523. DOI: 10.1002/aenm.201301523
139. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials* 2010, 22 (35), 3906–3924. DOI: 10.1002/adma.201001068
140. Deng, D.; Novoselov, K. S.; Fu, Q.; Zheng, N.; Tian, Z.; Bao, X. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *Nature Nanotechnology* 2016, 11 (3), 218–230. DOI: 10.1038/nnano.2015.340
141. Abakumov, A. A.; Bychko, I. B.; Selyshchev, O. V.; Zahn, D. R. T.; Qi, X.; Tang, J.; Strizhak, P. E. Catalytic properties of reduced graphene oxide in acetylene hydrogenation. *Carbon* 2020, 157, 277–285. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.10.058
142. Niu, X.; Wang, A.; Tong, L.; Wang, L.; Kong, Y.; Su, C.; Liang, H.-W. Intermetallic PdCu₃ Supported on Nanodiamond-Graphene for Semi-hydrogenation of Phenylacetylene. *Catalysis Science & Technology* 2023. DOI: 10.1039/d3cy01293j
143. Li, H.; Wu, H.; Wang, C.; Zheng, J. Styrene–butadiene–styrene/graphene nanocomposites with improved thermal oxidation stability. *Polymer International* 2024. DOI: 10.1002/pi.6611
144. Serp, P. Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis. *Carbon Materials for Catalysis*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008; c 309–372. DOI: 10.1002/9780470403709.ch9

145. Kim, J. D.; Choi, M. Y.; Choi, H. C. Catalyst activity of carbon nanotube supported Pd catalysts for the hydrogenation of nitroarenes. *Materials Chemistry and Physics* 2016, 173, 404–411. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.02.030
146. Fu, H.; Zhu, D. Graphene Oxide-Facilitated Reduction of Nitrobenzene in Sulfide-Containing Aqueous Solutions. *Environmental Science & Technology* 2013, 47 (9), 4204–4210. DOI: 10.1021/es304872k
147. Coffey, R. S. Recent Advances in Homogeneous Hydrogenation of Carbon-Carbon Multiple Bonds. *Aspects of Homogeneous Catalysis*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1970; c 3–75. DOI: 10.1007/978-94-010-3341-1_1
148. Gelder, E. A.; Jackson, S. D.; Lok, C. M. The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism. *Chemical Communications* 2005, (4), 522. DOI: 10.1039/b411603h
149. Corma, A. Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds with Supported Gold Catalysts. *Science* 2006, 313 (5785), 332–334. DOI: 10.1126/science.1128383
150. Kostetsky, P.; Nolan, C. M.; Dixit, M.; Mpourmpakis, G. Understanding Alkane Dehydrogenation through Alcohol Dehydration on γ -Al₂O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, 57 (49), 16657–16663. DOI: [10.1021/acs.iecr.8b04392](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04392)
151. Abdelgaid, M.; Dean, J.; Mpourmpakis, G. Improving alkane dehydrogenation activity on γ -Al₂O₃ through Ga doping. *Catalysis Science & Technology* **2020**, 10 (21), 7194–7202. DOI: [10.1039/d0cy01474e](https://doi.org/10.1039/d0cy01474e)
152. Takanabe, K.; Shahid, S. Dehydrogenation of ethane to ethylene via radical pathways enhanced by alkali metal based catalyst in oxysteam condition. *AIChE Journal* **2016**, 63 (1), 105–110. DOI: [10.1002/aic.15447](https://doi.org/10.1002/aic.15447)
153. Shan, Y.-L.; Zhao, W.-T.; Zhao, S.-L.; Wang, X.-X.; Sun, H.-L.; Yu, W.-L.; Ding, J.-W.; Feng, X.; Chen, D. Effects of alumina phases on the structure and performance of VO_x/Al₂O₃ catalysts in non-oxidative propane

- dehydrogenation. *Molecular Catalysis* **2021**, 504, 111466.
DOI: [10.1016/j.mcat.2021.111466](https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111466)
154. Agbaba, Ö.; Amrute, A. P.; Triller, S.; Schüth, F.; Ochoa-Hernandez, C. Methanol Dehydration to Dimethyl Ether on Ball Milling-Derived High-Surface-Area Alpha-Alumina Catalysts. *ChemCatChem* **2023**.
DOI: [10.1002/cctc.202301159](https://doi.org/10.1002/cctc.202301159)
155. Santoso, M. Y.; Asyraf, N.; Gunawan, M. L.; Rizkiana, J. Methanol dehydration into dimethyl ether (DME) simulation in fixed bed reactor. *THE 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF INDONESIAN CHEMICAL ENGINEERING 2021: Enhancing Innovations and Applications of Chemical Engineering for Accelerating Sustainable Development Goals*, Semarang, Indonesia; AIP Publishing, 2023. DOI: [10.1063/5.0116541](https://doi.org/10.1063/5.0116541)
156. Akarmazyan, S. S.; Panagiotopoulou, P.; Kambolis, A.; Papadopoulou, C.; Kondarides, D. I. Methanol dehydration to dimethylether over Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 145, 136–148.
DOI: [10.1016/j.apcatb.2012.11.043](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.043)
157. Olah, G. A.; Goeppert, A.; Prakash, G. K. S. Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, 74 (2), 487–498. DOI: [10.1021/jo801260f](https://doi.org/10.1021/jo801260f)
158. Usman, M.; Yamada, T. Methanol Reforming for Hydrogen Production: Advances in Catalysts, Nanomaterials, Reactor Design, and Fuel Cell Integration. *ACS Engineering Au* **2025**. DOI: [10.1021/acseengineeringau.5c00031](https://doi.org/10.1021/acseengineeringau.5c00031)
159. Makhmutov, D.; Fedorova, E.; Zanina, A.; Kubis, C.; Zhao, D.; Doronkin, D.; Rockstroh, N.; Bartling, S.; Armbruster, U.; Wohlrab, S.; Kondratenko, E. V. Reaction Pathways of Methanol Formation in CO₂ Hydrogenation over Pd-Based Catalysts. *ACS Catalysis* **2025**, 2328–2341.
DOI: [10.1021/acscatal.4c07462](https://doi.org/10.1021/acscatal.4c07462)

160. Eigler, S.; Hirsch, A. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53* (30), 7720–7738. DOI: [10.1002/anie.201402780](https://doi.org/10.1002/anie.201402780)
161. Bychko, I.; Abakumov, A. A.; Zhokh, O.; Trypolskyi, A.; Kremen, O.; Strizhak, P. E. Acid-Base and Redox Performance of Carbon Nanotubes in the Methanol Conversion. *Catalysis Science & Technology* **2025**. DOI: [10.1039/d4cy01109k](https://doi.org/10.1039/d4cy01109k)
162. Abakumov, A. A.; Bychko, I. B.; Nikolenko, A. S.; Strizhak, P. E. Dependence of Structure of Multilayer Graphene Oxide on Degree of Graphitization of Initial Graphite. *Theoretical and Experimental Chemistry* **2018**, *54* (3), 186–192. DOI: [10.1007/s11237-018-9560-z](https://doi.org/10.1007/s11237-018-9560-z)
163. Alka; Patel, U. K.; Agarwal, A. Carbocatalytic Activity of Graphene Oxide in Organic Transformations: A Comprehensive Review. *ChemistrySelect* **2025**, *10* (22). DOI: [10.1002/slct.202501118](https://doi.org/10.1002/slct.202501118)
164. Sabour, B.; Peyrovi, M. H.; Hamoule, T.; Rashidzadeh, M. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20* (1), 222–227. DOI: [10.1016/j.jiec.2013.03.044](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.044)
165. Chowdhury, A. G.; Arnold, U.; Garbev, K.; Bender, M.; Sauer, J. Direct dehydrogenation of methanol to formaldehyde over ZnO-SiO₂-based catalysts. *Catalysis Science & Technology* **2024**. DOI: [10.1039/d4cy00541d](https://doi.org/10.1039/d4cy00541d)

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.E. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminium Oxide in the Process of Ethane Dehydrogenation. Theoretical and Experimental Chemistry. **2025**, (61), 141–147. <https://doi.org/10.1007/s11237-025-09860-w>
2. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Y. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Deposited on Aluminum and Magnesium Oxides in Acetylene Hydrogenation. Catalysis and petrochemistry **2025**, (36), 57–66. <https://doi.org/10.15407/kataliz2025.36.057>
3. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye. Catalytic Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Supported on Alumina and Silica in Methanol Conversion. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii **2026**, (1), 157–168. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2026-164-1-157-168>
4. **Nosach, V.V.**; Bychko, I.B.; Strizhak, P.Ye.: Catalytic properties of carbon powder with deposited reduced graphene oxide in the ethylene hydrogenation. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2026, 92(4), 17-28. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.92.4.2026.17-28>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Носач В. В. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide Supported on Al₂O₃ in Ethane Dehydrogenation / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXVII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 13-14 травня 2026 р. = XXVII International Conference for Students, PhD

Students and Young Scientists "Modern Chemistry Problems" : тези доповідей / [орг. ком.: Воловенко Ю. М. (голова) та ін.] ; Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ : Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2026. - С. 126-127.
<https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/39818>

2. Nosach V. V. Catalytic Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Supported on Al₂O₃ and SiO₂ in Methanol Conversion / Nosach V. V., Bychko I. B., Strizhak P. Ye. // XXIII Наукова молодіжна конференція "Проблеми та досягнення сучасної хімії", присвячена 165-річчю з дня народження М. Д. Зелінського (Одеса, 11-13 травня 2026 р.) : збірник тез доповідей / [ред. Галущенко В. С.] ; Національна академія наук України, Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богатського НАН України, Південний науковий центр НАН та МОН України [та ін.]. - Одеса : [Бондаренко М. О.], 2026. - С. 18-19.
<https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/39829>

3. Носач В. В. Вплив різного розміру фракцій оксиду алюмінію на каталітичну активність наноккомпозитів ВОГ/AL у реакції гідрування етилену / Носач В. В., Бичко І. Б. // XXVI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 14-16 травня 2025 р. : тези доповідей / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ, 2025. - С. 135. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37238>

4. Nosach V. V. Dependence of the catalytic properties of rGO-Al₂O₃ nanocomposites on the fraction size of aluminum oxide carrier / Nosach V. V., Buchko I. B. // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2025) : збірник тез доповідей VIII Міжнародної (XVIII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених, 25–27 березня 2025 року, м. Вінниця / редкол.: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.] ; Донецький національний університет імені Василя Стуса. - Вінниця, 2025. - С. 82. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/36729>

5. Nosach V. V. Catalytic activity of nanocomposites with reduced graphene oxide and different size fractions of aluminum oxide in the hydrogenation reaction of ethane / Nosach V. V., Maksyuk A. V. // XXI International Conference on Inorganic Chemistry

Ukraine (XXI ICICU) (Uzhhorod 2024, June 3-6). - Uzhhorod, 2024. - [2] p.
<https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37251>

6. Nosach V. V. Catalytic properties of deposited graphene oxide on aluminum oxide in the ethene hydrogenation reaction / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Сучасні проблеми хімії", Київ, 15-17 травня 2024 р. : тези доповідей / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. - Київ, 2024. - С. 175. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37225>

7. Nosach V. V. Determination of catalytic properties of deposited graphene oxide on magnesium oxide in ethylene hydrogenation reaction / Nosach V. V., Bychko I. B. // XXI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії, Дніпро, 20-23 травня 2024 р. / Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара. - Дніпро, 2024. - С. 85-87.
<https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37222>

8. Носач В. В. Встановлення каталітичних властивостей нанесеного відновленого оксиду графену на оксид магнію в реакції гідрогенізації етену / Носач В. В., Бичко І. Б. // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2024) : VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених (Вінниця, 19–21 березня 2024 року) : збірник тез доповідей / редкол.: О. М. Шендрик (відп. ред.) [та ін.] ; Донецький національний університет імені Василя Стуса. - Вінниця, 2024. - С. 112. <https://ekmair.ukma.edu.ua/handle/123456789/37244> «Хімічні проблеми сьогодення», 19–21 березня 2024, Вінниця, Україна.

Документ підписано у сервісі Вчасно (продовження)

Носач_дисертація.pdf

Номер документу: 1

Документ відправлено (16459396): 23:12 23.06.2026

Документ отримано (16459396): 23:12 23.06.2026

Відправник документу

Електронний підпис

23:12 23.06.2026

Ідентифікаційний код: 3588602884

НОСАЧ ВІКТОРІЯ ВІКТОРІВНА

Власник ключа: НОСАЧ ВІКТОРІЯ ВІКТОРІВНА

Час перевірки КЕП/ЕЦП: 23:12 23.06.2026

Статус перевірки сертифікату: Сертифікат діє

Серійний номер: 5E984D526F82F38F04000000E1FB2A028EE4AF07

Тип підпису: удосконалений

Тип сертифікату: кваліфікований