

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНОКОМПОЗИТІВ З НАНЕСЕНИМ ГРАФЕНОМ НА ОКСИДИ АЛЮМІНІЮ ТА МАГНІЮ В РЕАКЦІЇ ГІДРОГЕНІЗАЦІЇ ЕТЕНУ

Носач В.В.¹, Бичко І.Б.²

¹ Національний університет «Києво-Могилянська академія»
04655, Київ, вул. Григорія Сковороди, 2; vkd@ukma.edu.ua

² Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, 03028, Київ, пр. Науки,
31. admini@inphyschem-nas.kiev.ua

Вуглецеві наноматеріали проявляють каталітичну активність у реакціях гідрогенізації молекулярним воднем, що було показано на прикладі гідрогенізації вуглеводнів. Встановлено, що необхідною умовою для проявлення каталітичної активності є високий ступінь кристалічності та низький вміст кисню у структурі вуглецевого наноматеріалу. Враховуючи такі характеристики та зважаючи на високий ступінь кристалічності та розвинену поверхню відновлений оксид графену (ВОГ) викликає інтерес як каталізатор реакцій гідрогенізації. У той же час, вплив на каталітичну активність ВОГ таких факторів як розмір графенової площини, кількість шарів, дефектність, а також вплив носія для нанесеного ВОГ залишається невстановленим. Таким чином, дана робота присвячена встановленню каталітичних властивостей нанесеного ВОГ на оксид алюмінію та оксид магнію у реакції гідрогенізації етену.

Серію зразків наноккомпозитів з нанесеним відновленим оксидом графену на оксиди алюмінію та магнію було приготовано методом просочення з концентраціями: 0,025 мг/г, 0,1 мг/г, 0,25 мг/г, 0,5 мг/г та 1 мг/г. Оксид графену (ОГ) було одержано експлуатації оксиду графіту за допомогою ультразвукової обробки, який одержали окисненням графіту, синтезованого за допомогою методу Хаммерса з використанням суміші сульфатної та фосфатної кислот [1].

Отримані зразки було досліджено методами Раманівської-спектроскопії, рентгенофазового аналізу (РФА), сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та адсорбції-десорбції азоту. Каталітичну активність зразків було встановлено в реакції гідрогенізації етену у проточному трубчатому реакторі з хроматографічним контролем продуктів реакції. Процес гідрогенізації етену досліджували в температурному діапазоні 50-400 °С, склад реакційної суміші був наступний: 90% H₂ та 10% C₂H₄.

Аналіз отриманих зразків методом СЕМ показав, що нанесений оксид графена не покриває повністю всю площу носія, а нашаровується у вигляді листів, розміри яких знаходяться у межах 0,5-2 мкм.

Аналіз Раманівських спектрів досліджуваних зразків показав, спектри містять D і G лінії у діапазоні 1200-1700 см⁻¹. Відношення інтенсивності ліній D та G (I_D/I_G), для зразків з нанесеним оксидом графену становить 0.84 та не змінюється у процесі відновлення воднем. Отже, дефектність нанесеного відновленого оксиду графену аналогічна дефектності початкового оксиду графену.

Результати аналізу ізотерм адсорбції та десорбції демонструють що текстурні характеристики оксиду алюмінію, а також ОГ та ВОГ нанесені на оксид алюмінію, є аналогічними. Це свідчить про те що нанесені ВОГ знаходиться на зовнішній поверхні та не блокує пори. Встановлено, що питома поверхня зразка з нанесеним на MgO ОГ є суттєво меншою, у порівнянні з початковим MgO та ВОГ, який був нанесений на MgO.

Співставлення отриманих даних з результатами аналізу методом РФА та Раманівської спектроскопії показують, що нанесення ОГ на MgO частково супроводжується утворенням

$\text{Mg}(\text{OH})_2$. У подальшому, відновлення ОГ до ВОГ призводить до розкладу $\text{Mg}(\text{OH})_2$ з частковим руйнуванням структури нанесеного графену.

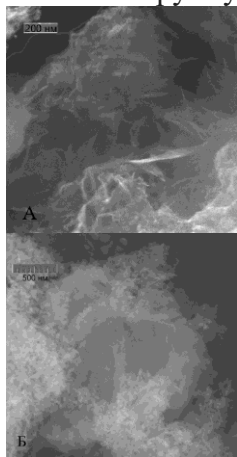


Рис.1 СЕМ
зображення
А)ВОГ/ Al_2O_3 1 мг/г;
Б)ВОГ/ MgO 1 мг/г.

Аналіз результатів тестування каталітичної активності зразків з нанесеним ВОГ показав, що найбільшою активністю характеризуються зразки з концентрацією ВОГ 0.025 мг/г, а найменшою з концентрацією ВОГ 0.25 мг/г. Активність зразків з нанесеним ВОГ на MgO приблизно на 2 порядки нижча за активність зразків з нанесеним ВОГ на Al_2O_3 .

Найбільша швидкість утворення етану була зафіксована за температури 300 °С для зразку з нанесеним ВОГ на Al_2O_3 з концентрацією 0,025 мг/г, а саме $5,05 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ с $^{-1}$ $\cdot$ г $^{-1}$, що в перерахунку на нанесений ВОГ становить 2,02 моль $\cdot$ с $^{-1}$ $\cdot$ г $^{-1}$.

Виходячи з отриманих результатів можна зробити наступні висновки. Зразки з нанесеним ВОГ на оксид алюмінію характеризуються суттєво більшою каталітичною активністю ніж зразки, які були нанесені на оксид магнію. Така відмінність у каталітичній активності обумовлена головним чином частковим перетворенням MgO у $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при нанесенні ОГ та хімічній взаємодії $\text{Mg}(\text{OH})_2$ з ОГ, що приводить до часткового руйнування структури нанесеного графену.

[1] Marcano, D. Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, **2010**, 4806–4814.