

УДК 544.47+544.146.5

**С. В. Гайдай<sup>1,\*</sup>, В. С. Гринько<sup>1</sup>, М. Г. Жлуденко<sup>1</sup>,  
А. Г. Дяченко<sup>1</sup>, В. М. Ткач<sup>2</sup>, О. В. Іщенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Київський національний ун-т ім. Тараса Шевченка,  
м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля  
НАН України, м. Київ, Україна

\*gaidaisv@mail.ru

### **Активність нанесених на вуглецеве волокно Fe–Co-каталізаторів у реакції метанування CO<sub>2</sub>**

*Досліджено каталітичну активність нанесених на вуглецеве волокно Fe–Co-каталізаторів в реакції метанування CO<sub>2</sub>. Показано, що каталізатори, отримані нанесенням активної маси на попередньо окиснене або відновлене очищене вуглецеве волокно, проявляють меншу каталітичну активність. Методом скануючої електронної мікроскопії доведено, що збільшення оксигенвмісних функціональних груп на поверхні носія негативно впливає на каталітичну активність зразків в реакції метанування, а також ускладнює процеси приєднання нітратів металів до поверхні носія і відновлення активної маси під час синтезу каталізаторів. Найвищу каталітичну активність в реакції метанування CO<sub>2</sub> показав зразок Fe:Co = 86:14, нанесений на немодифіковане очищене вуглецеве волокно (T<sub>65</sub> = 390 °C із S<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 88 %).*

**Ключові слова:** метанування CO<sub>2</sub>, нанесені Fe–Co-каталізатори, вуглецеве волокно.

На сьогодні людство живе в еру екологічної катастрофи. Основною причиною катастрофічних змін у складі атмосфери, спричинених ефектом глобального потепління [1–3], є діяльність людини, а саме використання органічного палива для добування енергії, зростання кількості заводів та автомобілів у містах і невикористання ефективних методів очищення викидів у повітря. Продуктом спалювання викопного палива є вуглекислий газ CO<sub>2</sub>, що має парникові властивості, тобто сприяє утриманню тепла на поверхні Землі і вносить основний вклад у глобальне потепління. Одним з найпоширеніших методів зниження рівня CO<sub>2</sub> є його перетворення на менш шкідливі сполуки. Найкращою для цього є реакція метанування CO<sub>2</sub>, але вона не є самочинною, оскільки має складний механізм [4, 5] і вимагає присутності каталізатора. Серед перехідних металів, активних у реакції метанування CO<sub>2</sub>, відмічають Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn, нанесені на носії різної природи [6, 7]. Каталізатори на основі Ni є найбільш вивченими через їх високу активність і низьку ціну, але спікання за умов реакції зменшує їх промислову життєздатність [8].

Інтерес до вивчення вуглецевих волокон обумовлений тим, що вони мають унікальний комплекс властивостей: високий модуль пружності, специфічні тепло-, електрофізичні і сорбційні властивості. Вуглецеві волокна мають

розмір в діаметрі 5–10 мкм і складаються в основному з атомів карбону [9, 10]. Атоми карбону, з'єднуючись один з одним, розташовуються вздовж осі волокна, що дає значне співвідношення міцності волокна до його обсягу і робить волокно дуже міцним для свого розміру. Кілька тисяч вуглецевих волокон пов'язаних між собою, формують джгут, який може бути використаний сам по собі або при сплетенні в тканину.

Властивості вуглецевих волокон такі як, висока жорсткість та міцність на розтягнення, мала вага, хімічна стійкість та стійкість до дії температури, а також низький коефіцієнт теплового розширення роблять їх дуже популярними в аерокосмічній промисловості, цивільному будівництві, військовому спорядженні і мотоспорті. Проте, вони є відносно дорогими в порівнянні з аналогічними волокнами, такими як скловолокно або пластмасове волокно.

Метою даної роботи було дослідження каталітичної активності Fe–Co-активної маси в реакції метанування CO<sub>2</sub>, оскільки обидва метали дають високий рівень конверсії CO<sub>2</sub> та високу селективність продуктів за CH<sub>4</sub>. Задля підвищення каталітичної активності метали наносили на вуглецеве волокно різної морфології.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Використане у роботі як носій вуглецеве волокно піддавали різним методам обробки.

### Очищення

Для видалення з поверхні домішок вуглецеве волокно витримували в атмосфері аргону при температурі 400 °С впродовж 4 год.

### Очищення та окиснення

Попередньо очищене волокно кип'ятили у 30 %-ному розчині HNO<sub>3</sub> протягом 2 год при температурі 110 °С.

### Очищення та відновлення

Після очищення зразок вуглецевої тканини витримували у воднево-гелієвій газовій суміші, що складалася з H<sub>2</sub>:He = 50:50<sup>1</sup>, за атмосферного тиску протягом 6 год при температурі 700 °С.

Нанесення активної маси на носій проводили шляхом рівномірного просочування поверхні носія розчином нітратів металів з подальшим висушуванням протягом 24 год при кімнатній температурі. Кількість активної нанесеної маси становила 30 % від маси носія. Відновлення каталізаторів проводили у воднево-гелієвому потоці (H<sub>2</sub>:He = 50:50) при температурі 300 °С впродовж 3 год.

Каталітичну активність зразків досліджували у проточному реакторі за наступних умов: склад газової суміші – CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:He = 2:55:43; загальний потік – 0,1 л/хв; наважка зразка – 1 г. Склад газової суміші встановлювали хроматографічно з використанням детектора за теплопровідністю (хроматограф Shimadzu GC-2014). Мірою каталітичної активності була температура максимального перетворення ( $x$ , %) CO<sub>2</sub> ( $T_x$ ).

Метод скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) застосовували для встановлення розмірів частинок та їх складу на поверхні нанесених каталізаторів, для цього був використаний скануючий електронний мікроскоп мод. Zeiss EVO 50, обладнаний енерго-дисперсійним аналізатором (ЕДС) серії Inca

<sup>1</sup> Тут і далі склад газової фази наведено в % (за об'ємом).

(“Oxford Instruments”) із роздільною здатністю по поверхні ЕДС-спектра 1 мкм. Найбільша глибина проникнення – 1,5 мкм. Хімічний аналіз зразків проведено методом енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) СЕМ РЕММА-102-2, кількісні розрахунки хімічного складу виконані за стандартною методикою ZAF-корекції.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для перевірки впливу способу обробки тканини на каталітичну активність нанесених зразків у реакції метанування  $\text{CO}_2$  в якості тестового складу активної фази було взято співвідношення  $\text{Fe}:\text{Co} = 86:14^2$ , що за літературними даними [11] має високу електронну провідність по *d*-підрівням, а також за даними Мессбауерівської спектроскопії таке співвідношення компонентів дає мікророзшарування на дві фази різного складу: 45 % фази  $\text{Co}:\text{Fe} = 5:95$  і 55 %  $\text{Co}:\text{Fe} = 20:80$  [12], що, на нашу думку, повинно позитивно впливати на каталітичну активність.

В табл. 1 наведено особливості обробки носія перед нанесенням активної маси, температури відновлення каталізаторів, а також дані по каталітичній активності у реакції метанування  $\text{CO}_2$  ( $T_x$ ,  $X_{\text{CO}_2}$ , %). Крім того, в табл. 1 наведено дані по селективності за кожним із продуктів ( $S_{\text{CH}_4}$ ,  $S_{\text{CO}}$ ) при температурах максимального перетворення  $\text{CO}_2$ .

**Таблиця 1. Типи отриманих каталізаторів, їх каталітична активність в реакції метанування  $\text{CO}_2$  і селективність за метаном  $S_{\text{CH}_4}$  і монооксидом карбону  $S_{\text{CO}}$**

Зразок	Тип носія	Температура відновлення активної маси, °C	$T_x$ , °C	$X_{\text{CO}_2}$ , %	$S_{\text{CH}_4}$ , %	$S_{\text{CO}}$ , %
1	–	300	450	71	8	92
2	Очищене волокно	450	450	58	85	15
3	Очищене волокно	300	390	65	88	12
4	Окиснене очищене волокно	300	450	24	29	71
5	Відновлене очищене волокно	300	400	45	66	34

Зразок 1 представляє собою масивний каталізатор  $\text{Fe}:\text{Co} = 86:14$ . Реакція метанування для цього зразка дає переважно монооксид карбону як продукт реакції, селективність  $\text{CH}_4$  при цьому не перевищує 8 %.

Зразки 2 і 3 відрізняються лише температурами відновлення активної маси, однак зменшення температури відновлення активної маси до 300 °C сприяє покращенню каталітичної активності зразка в реакції метанування (зразок 3). На рис. 1, *a* наведена залежність перетворення  $\text{CO}_2$  від температури для зразка 3. Активність цього зразка збільшується зі зростанням температури і стає максимальною ( $X_{\text{CO}_2} = 65$  %) при 390 °C, при цьому селективність за метаном при цій температурі значно перевищує селективність за  $\text{CO}$  і складає 88 % (див. табл. 1).

Особливістю усіх зразків представленої серії є те, що на початку реакції вихід за  $\text{CO}$  більший, ніж вихід за  $\text{CH}_4$ . При певній температурі вихід за  $\text{CH}_4$

<sup>2</sup> Тут і далі співвідношення активної фази наведено в % (за масою).

стає переважачим. Для зразка 3 це відбувається при 300 °С, в той час, як для зразка 2 при 350 °С (рис. 1, б). Крім того, для зразка 3 після 300 °С спостерігається поступове зниження виходу за CO, тоді як для зразка 2 залежність ступеня перетворення CO від температури має вид кривої, що виходить на насичення.

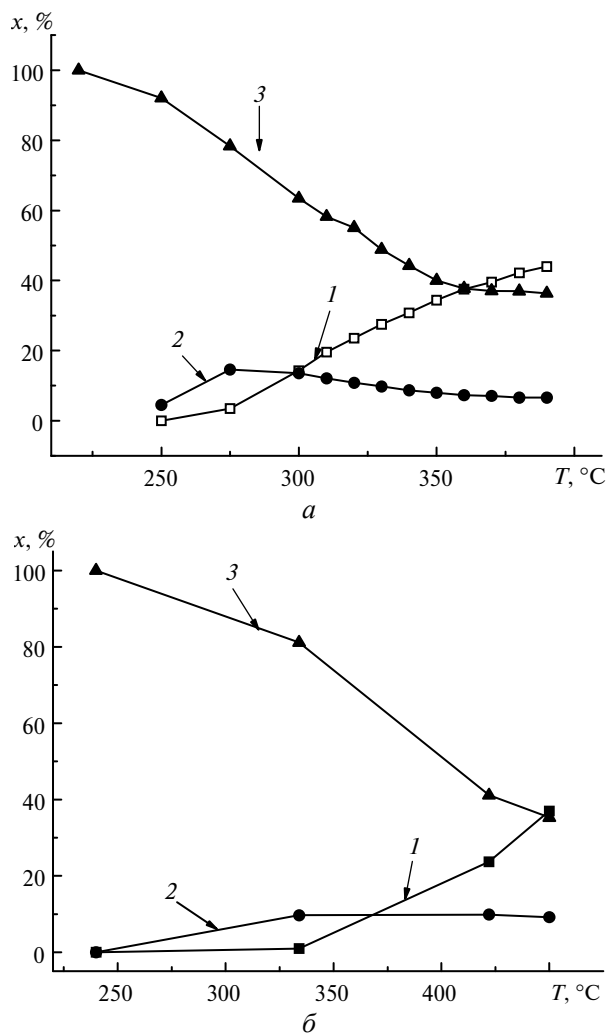


Рис. 1. Температурна залежність виходу CH<sub>4</sub> (1), CO (2) та CO<sub>2</sub> (3) для нанесеного на очищене вуглецеве волокно каталізатора Fe:Co = 86:14, відновленого за T = 300 °С (зразок 3) (а) і за T = 450 °С (зразок 2) (б).

Зразок 4, який представляє собою активну Fe–Co-масу, нанесену на попередньо очищене і окиснене вуглецеве волокно, має дещо іншу залежність виходів CH<sub>4</sub> і CO від температури (рис. 2). На всьому температурному інтервалі вихід за CO більший, ніж вихід за CH<sub>4</sub>. Можна припустити, що така поведінка каталізатора пов'язана з попереднім окисненням носія, а отже з наявністю оксигенвмісних функціональних груп (ФГ) на поверхні каталізатора і, можливо, знаходженням металів на поверхні носія у вигляді оксидів. Відомо, що оксиди Fe і Co є активними каталізаторами процесів окиснення [13], чим і пояснюється переважачий вихід CO в порівнянні із CH<sub>4</sub> для зразка 4.

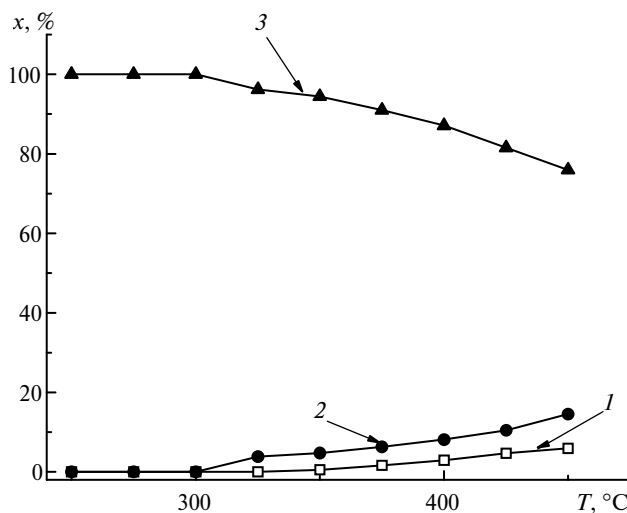


Рис. 2. Температурна залежність виходу  $\text{CH}_4$  (1),  $\text{CO}$  (2) та  $\text{CO}_2$  (3) для нанесеного на очищене і попередньо окиснене вуглецеве волокно каталізатора  $\text{Fe}:\text{Co} = 86:14$ , відновленого за  $T = 300$  °C (зразок 4).

Максимальне перетворення  $\text{CO}_2$  для зразка 4 становить лише 24 % при температурі 450 °C, що є значно меншим, ніж для зразка 3. Враховуючи низький ступінь перетворення  $\text{CO}_2$ , а також той факт, що утворення  $\text{CO}$  в ході процесу є небажаним, можна зробити висновок, що попереднє окиснення поверхні вуглецевого волокна негативно впливає на каталітичну активність зразків в реакції метанування  $\text{CO}_2$ .

Залежність конверсії  $\text{CO}_2$  від температури у ході проведення каталітичної реакції для зразка 5 представлено на рис. 3. Максимальне перетворення  $\text{CO}_2$  спостерігається за температури 400 °C. До 400 °C на цьому каталізаторі спостерігається поступове зростання виходу метану, проте подальше зростання температури призводить до зменшення виходу  $\text{CH}_4$ . При цьому максимальний вихід метану становить 25 % при 400 °C, а вихід  $\text{CO}$  при цій температурі – 13 %. Ступінь перетворення  $\text{CO}_2$  поступово збільшується з температурою, але при досягненні 400 °C залишається постійним на рівні 45 %. Температура, при якій вихід за  $\text{CH}_4$  стає більшим, ніж вихід за  $\text{CO}$ , зсунута в область вищих температур у порівнянні зі зразком 3, крім того вище 400 °C вихід за  $\text{CO}$  знову починає зростати.

Таку поведінку зразка 5 можна пояснити відновленням оксидів металів, які знаходяться на поверхні носія. Можливо, після 400 °C відбувається дезактивація каталізатора, яка може бути пояснена накопиченням на поверхні  $\text{CO}_2$ , що спричиняє взаємодію вуглецевого волокна з ним, у результаті якої утворюється  $\text{CO}$ .

Структурно-морфологічні особливості каталізаторів було досліджено методом СЕМ. На рис. 4 наведено мікрофотографії поверхні попередньо очищеного вуглецевого волокна перед нанесенням на нього активної маси. Встановлено, що дане волокно містить у своєму складі карбон, кисень та силіцій (табл. 2). Силіцій міститься у вигляді оксиду на поверхні волокон, а вміст кисеню у вигляді ФГ було перераховано. Як видно з табл. 2, середній вміст карбону становить 94 %, середній вміст кисеню у ФГ – 3 %, що дозволяє віднести даний зразок до неокиснених поверхонь.

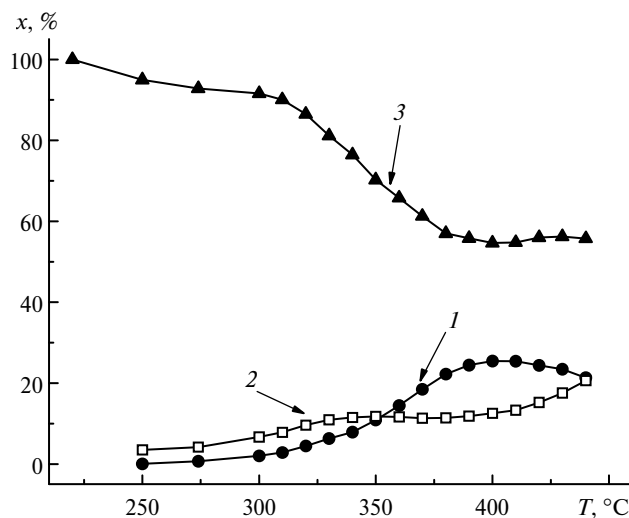


Рис. 3. Температурна залежність виходу  $\text{CH}_4$  (1),  $\text{CO}$  (2) та  $\text{CO}_2$  (3) для нанесеного на очищене і попередньо відновлене вуглецеве волокно каталізатора  $\text{Fe}:\text{Co} = 86:14$ , відновленого за  $T = 300^\circ\text{C}$  (зразок 5).

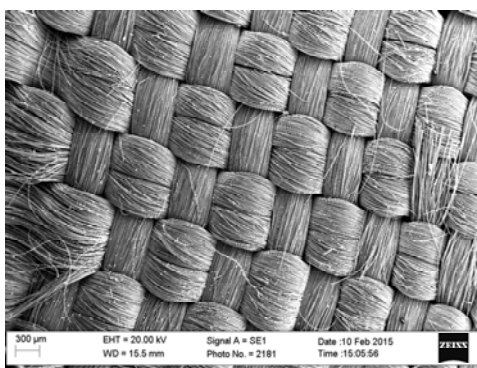


Рис. 4. Мікрофотографія очищеного вуглецевого волокна.

**Таблиця 2. ЕДС-аналіз очищеного вуглецевого волокна**

Точка	C	O	Si	O ( $\text{SiO}_2$ )	O (ФГ)
1	95,12	3,77	1,10	1,26	2,51
2	95,96	3,51	0,53	0,61	2,90
3	93,11	4,70	2,18	2,49	2,21

На рис. 5 наведено мікрофотографії зразка 3 після каталітичного процесу. Дослідження поверхні каталізатора дало змогу визначити співвідношення між металами, нанесеними на носій, яке становило в середньому  $\text{Fe}:\text{Co} = 87:13$ , що дуже близько до заданого.

Дані СЕМ свідчать, що метали знаходяться на поверхні у вигляді агрегатів різних розмірів, а не у вигляді моношару. За даними ЕДС-аналізу вміст оксигену практично не змінився порівняно з чистим носієм (див. табл. 2 і 3, зразок 3), що свідчить про відновлений стан металів на вуглецевих волокнах.

Попереднє окиснення носія перед нанесенням активної маси зменшує механічну міцність вуглецевої тканини і значно змінює поверхню каталізатора (див. табл. 3, зразок 4). Кількість частинок металів на поверхні зразка 4 суттєво менша, ніж на зразку 3, що може свідчити про зменшення здатності нітратів металів приєднуватися до поверхні носія під час синтезу нанесених зразків. Не дивлячись на це, перераховане співвідношення металів ( $Fe_{recalc}$ ,  $Co_{recalc}$ ) є близьким до заданого. Елементний аналіз ділянок волокон зразка 4 показав, що кількість окисгеновмісних ФГ збільшилась по відношенню до неокисненого носія більше, ніж у 2 рази. Це свідчить про наявність оксидів металів на поверхні, а також підтверджується даними по каталітичній активності.

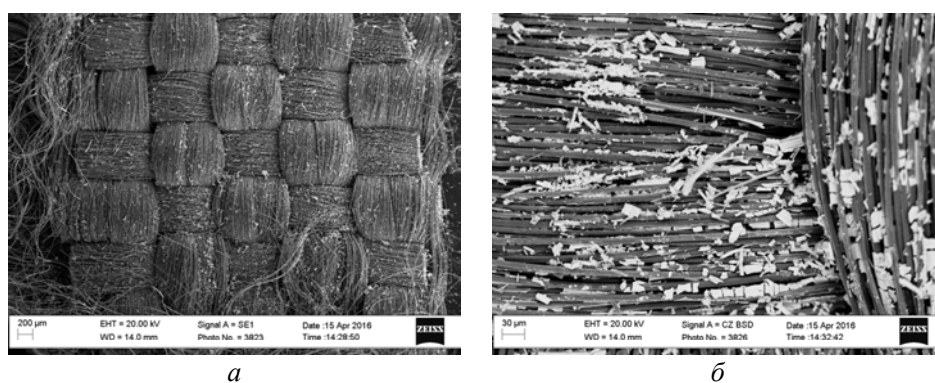


Рис. 5. Мікрофотографія очищеного вуглецевого волокна з нанесеним Fe–Co-каталізатором (зразок 3) після каталітичного процесу: загальний вигляд (а), збільшене зображення (б).

**Таблиця 3. Середній вміст елементів на поверхні каталізаторів за даними ЕДС-аналізу після проведення каталізу**

Зразок	C	O	Si	O(SiO <sub>2</sub> )	O (ФГ)	Fe	Co	Fe <sub>recalc</sub>	Co <sub>recalc</sub>
3	41,61	5,06	0,9	1,03	4,03	45,83	6,60	87,00	13,00
4	68,00	11,00	1,47	1,68	9,32	16,70	2,83	85,51	14,49
5	39,35	8,90	0,3	0,34	8,56	43,85	7,60	85,20	14,80

За результатами СЕМ з використанням ЕДС для зразка 5 спостерігається нерівномірний розподіл агрегатів металів різного розміру по поверхні носія, крім того значна частина їх знаходиться в глибині між волокнами тканини (рис. 6).

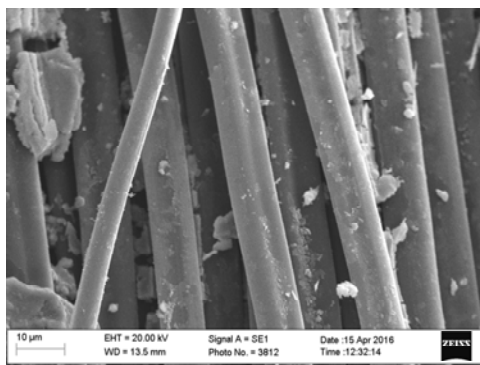


Рис. 6. Мікрофотографія зразка 5 після проведення каталізу (загальний вигляд).

Елементний аналіз поверхні (див. табл. 3, зразок 5) показав, що кількість оксигенвмісних ФГ для Fe–Co-активної маси, нанесеної на попередньо очищений і відновлений носій (зразок 5), зменшилася у порівнянні зі зразком 4. Проте кількість кисню достатня для того, щоб метали знаходились на поверхні у частково окисненому стані. Така кількість оксигенвмісних груп на поверхні носія після очищення і відновлення може бути пояснена витягуванням кисню з об'єму тканини. Кількість Fe та Co на поверхні зразка 5 близька до кількості цих металів на поверхні зразка 3 і значно більша, ніж для зразка 4, що підтверджує гіпотезу про залежність здатності нітратів металів приєднуватися до поверхні від попередньої обробки носія.

Таким чином, проведені дослідження показали, що використання вуглецевих волокон як носія для Fe–Co-каталізаторів сприяє перебігу реакції метанування  $\text{CO}_2$  з переважаючим утворенням метану по відношенню до CO в порівнянні з масивним зразком (див. табл. 1). Проте даний тип вуглецевої тканини необхідно тільки очищати для видалення з поверхні домішок, витримуючи в атмосфері аргону при температурі 400 °C впродовж 4 год. Окиснення або відновлення не покращують властивостей цього типу вуглецевої тканини, якщо її використовувати в якості носія для металевих каталізаторів. Це пов'язано з тим, що на поверхні вуглецевої тканини знаходиться велика кількість кисню, який ускладнює процес відновлення металів.

## ВИСНОВКИ

Дослідження впливу модифікації поверхні вуглецевого волокна на його властивості як носія для Fe–Co-каталізаторів у реакції метанування  $\text{CO}_2$  показало, що найкращим носієм є вуглецеве волокно, витримане в Ar за температури 400 °C. Найвищу каталітичну активність  $T_{65} = 390$  °C із  $S_{\text{CH}_4} = 88$  % показав зразок Fe:Co = 86:14, 30 % (за масою), якого було нанесено на очищене немодифіковане вуглецеве волокно.

Методом СЕМ з ЕДС-аналізатором було доведено, що окиснення вуглецевого волокна призводить до збільшення вмісту кисню в поверхневому шарі, наслідком чого є підвищення температури відновлення активної маси. Відновлення вуглецевого волокна призводить до збільшення оксигенових груп на поверхні за рахунок витягування їх з об'єму тканини, що негативно впливає на каталітичну активність.

*Исследовано каталитическую активность нанесенных на углеродное волокно Fe–Co-катализаторов в реакции метанирования  $\text{CO}_2$ . Показано, что катализаторы, полученные нанесением активной массы на предварительно окисленное или восстановленное очищенное углеродное волокно, проявляют более низкую каталитическую активность. Методом сканирующей электронной микроскопии доказано, что увеличение кислородсодержащих функциональных групп на поверхности носителя негативно влияет на каталитическую активность образцов в реакции метанирования, а также усложняет процессы присоединения нитратов металлов к поверхности носителя и восстановления активной массы во время синтеза катализаторов. Наивысшую каталитическую активность в реакции метанирования  $\text{CO}_2$  показал образец Fe:Co = 86:14, нанесенный на немодифицированное очищенное углеродное волокно ( $T_{65} = 390$  °C,  $S_{\text{CH}_4} = 88$  %).*

**Ключевые слова:** метанирование  $\text{CO}_2$ , нанесенные катализаторы, углеродное волокно.

*The catalytic activity of the Fe–Co catalysts supported onto the carbon fiber with the different morphology was investigated in the reaction of  $\text{CO}_2$  methanation. The catalysts with the active mass supported onto the cleaned-reduced and cleaned-oxygenated carbon fibers showed low activity. It was demonstrated by the SEM method that the increasing of oxygen-*



containing functional groups on carrier surface has a negative influence on the samples' catalytic activity and complicates the processes of metal nitrites adjunction to the carrier surface and reduction of active mass during synthesis of catalysts. The sample Fe:Co = 86:14 supported onto cleaned-notmodified carbon fibers showed highest catalytic activity ( $T_{65} = 390$  °C,  $S_{CH_4} = 88$  %) in the reaction of CO<sub>2</sub> methanation.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> methanation, supported catalysts, carbon fiber.

1. *Climate Change: Vital Signs of the Planet: Global Temperature* [Electronic resource] // NASA: Climate Change and Global Warming, 2015. – Mode of access: <http://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature>.
2. *Earth's CO<sub>2</sub> Home Page* [Electronic resource], 2016. – Mode of access: <https://www.co2.earth>.
3. *Richardson J. T.* Improved Sabatier reactions for in situ resource utilization on Mars missions // ISSO UHCL/UH. – 1999–2000. – **1**. – P. 84–86.
4. *Jacquemin M., Beuls A., Ruiz P.* Catalytic production of methane from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> at low temperature: Insight on the reaction mechanism // *Catalysis Today*. – 2010. – **157**. – P. 462–466.
5. *Wang W., Wang Sh., Ma X., Gong J.* Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – **40**. – P. 3703–3727.
6. *Gamman J. J., Millar G. J., Rose G., Drennan J.* Characterisation of SiO<sub>2</sub>-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – **94**, N 5. – P. 701–710.
7. *Sivaiah M. V., Petit S., Beaufort M. F. et al.* Nickel based catalysts derived from hydrothermally synthesized 1:1 and 2:1 phyllosilicates as precursors for carbon dioxide reforming of methane // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – **140**. – P. 69–80.
8. *Duan X., Qian G., Zhou X., Sui Z., Chen D., Yuan W.* Tuning the size and shape of Fe nanoparticles on carbon nanofibers for catalytic ammonia decomposition // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2011. – **101**. – P. 189–196.
9. *High Performance Carbon Fibers.* National Historic Chemical Landmarks [Electronic resource] // American Chemical Society. – 2014. – Mode of access: <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/carbonfibers.html>
10. *Каданцева А. И., Тверской В. А.* Углеродные волокна: Учеб. пос. – М. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2008. – 55 с.
11. *Гущин В. С., Шварев К. М., Баум Б. А.* Оптические константы и электронные характеристики железокобальтовых сплавов в твердом и жидком состояниях // *Изв. АН СССР. Сер. Металлы*. – 1982. – № 6. – С. 58–62.
12. *Яцимирский В. К., Максимов Ю. В., Аренц Р. А. и др.* Активность Fe–Co катализаторов в реакции синтеза аммиака и их структурные особенности по данным ГР-спектроскопии // *Теор. и экспер. химия*. – 1985. – **21**, № 4. – С. 500–504.
13. *Яцимирский В. К., Ищенко Е. В., Болдырева Н. А. и др.* Каталитическая активность в реакции окисления СО и адсорбционные характеристики Fe–Co-оксидной системы // *Там же*. – 2001. – **37**, №5. – С. 310–313.

Надійшла 10.10.16