ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

Васильев Андрей Александрович

Формирование наночастиц твердого раствора Fe-Co

с регулируемой дисперсностью на углеродном носителе

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: д.т.н. Дзидзигури Э.Л.

Москва – 2021

содержание

ВВЕДЕНИЕ4
1 Аналитический обзор литературы10
1.1 Особенности наноразмерных частиц (НРЧ)10
1.2 Свойства твердого раствора железо-кобальт12
1.3 Свойства оксидов железа и кобальта16
1.4 Наноразмерные катализаторы в синтезе Фишера-Тропша18
1.5 Углеродные материалы в качестве носителей катализаторов
1.6 Методы получения металл-углеродных нанокомпозитов
1.7 Полимерные прекурсоры углеродной матрицы
1.8 Выводы по литературному обзору33
2 Материалы и методы исследования
2.1 Исходные материалы и условия получения
2.2 Методы исследования металл-углеродных нанокомпозитов
2.2.1 Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии
2.2.2 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии
2.2.3 Метод атомно-абсорбционной спектроскопии
2.2.4 Метод рентгеновской дифракции40
2.2.5 Методы электронной микроскопии47
2.2.6 Средний диаметр частиц
2.2.7 Построение гистограмм
2.2.8 Нормальное и логарифмически-нормальное распределение
2.2.9 Метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота
2.2.10 Термогравиметрический и дифференциальный сканирующий
калориметрический анализы56
2.2.11 Метод мессбауэровской спектроскопии57
2.2.12 Исследование каталитической активности в реакции Фишера-Тропша58
2.3 Краткие выводы по второй главе
3 Фазовый и элементный состав синтезированных металл- углеродных нанокомпозитов.60
3.1 Исследование элементного состава металл-углеродных нанокомпозитов60
3.2 Исследование фазового состава полученных материалов65
3.3 Среднее расстояние между молекулами солей металлов в исходном
полимере79
3.4 Состав твердого раствора Fe-Co82

3.5 Выводы по третьей главе83
4 Морфология и размерные характеристики исследуемых материалов
4.1 Морфология металл-углеродных нанокомпозитов в зависимости от условий
синтеза
4.2 Определение уровня микроискажений в наночастицах Fe–Co
4.3 Функции распределения частиц и ОКР по размерам
4.4 Анализ размерных характеристик наночастиц Fe–Co
4.5 Выводы по четвертой главе94
5 Восстановление оксидов металлов в углеродной матрице с формирование твердого
раствора Fe–Co95
5.1 Исследование фазового состава нанокомпозитов с повышенным
содержанием металлов95
5.2 Состав наночастиц твердого раствора оксидов (Fe,Co)O и Co _x Fe _(2-x) O ₄ 97
5.3 Термогравиметрическое исследование восстановления оксидов железа и
кобальта водородом100
5.4 Модель формирования твердого раствора Fe–Co103
5.5 Выводы по пятой главе105
6 Каталитические свойства нанокомпозитов ИК-XT/Fe-Co106
6.1 Исследование каталитической активности в реакции Фишера-Тропша106
6.2 Размерная зависимость каталитической активности наночастиц Fe–Co в
реакции Фишера-Тропша110
6.3 Выводы по шестой главе112
ВЫВОДЫ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
ПРИЛОЖЕНИЕ А
ПРИЛОЖЕНИЕ Б

введение

В современной фундаментальной науке разработка основ синтеза новых перспективных материалов с заданными физико-химическими свойствами остается ключевой задачей большинства ученых мира. Особое внимание в последние десятилетия уделяют методам получения и исследованию наноразмерных материалов, одними из которых являются так называемые металл-углеродные наносистемы. Свойства последних определяются не только размерами и составом металлических наночастиц, но и природой углеродной матрицы. В связи с этим данные материалы способны проявлять уникальные физико-химические свойства и как следствие обладают широким потенциальным спектром их практического применения [1 – 3].

основе Металл-углеродные наноразмерные системы карбонизованных на полимеров занимают особое место в классе материалов, представляющие собой наночастицы металлов на углеродном носителе. Это обусловлено тем, что в структурах термически обработанных полимеров происходит образование протяженных участков связей. Это способствуют улучшению сопряженных термостойкости, электропроводности, сорбционной активности, фоточувствительности, также а каталитических свойств наносистемы в целом.

Металлы железо и кобальт обладают большим практическим интересом благодаря их особым функциональным свойствам. Так, например, в связи с тем, что данные металлы проявляют каталитические свойства в широком спектре химических реакций, а также обладают магнитными свойствами, большое количество работ посвящено получению и исследованию металл-углеродных нанокомпозитов на основе наночастиц Fe и Co с целью разработки новых катализаторов, газовых сенсоров, магнитных носителей лекарственных веществ с возможностью магнитно-управляемой доставки в органы мишени, а также разработки новых магнитных материалов на их основе [4–9]. Использование биметаллических наночастиц Fe–Co способствует существенному улучшению как их каталитических свойств, где в ряде работ наблюдался синергетический эффект [10–13], так и их магнитных характеристик [2].

В области гетерогенного катализа дисперсность и равномерное распределение каталитически активных центров являются ключевыми факторами для достижения высокой каталитической активности. Для решения этой задачи применяются носители катализаторов различной природы (оксидные, полимерные, углеродные). К преимуществам углеродных носителей относится химическая стойкость к кислотным и основным средам, термическая стабильность, низкая стоимость, возможность химической

модификации, широкий диапазон достигаемой удельной площади поверхности, а также разнообразие исходных материалов, из которых можно получить углеродный носитель. Более того, наночастицы металла, диспергированные в углеродной матрице, представляют большой интерес и теоретическом аспекте в качестве демонстрации влияния размерного фактора на свойства материала, а в данном случае на каталитическую активность [14]. Таким образом, сочетание таких металлов как железо и кобальт, наночастицы твёрдого раствора которых распределены в углеродной матрице, может стать перспективной каталитической системой для использования в реакциях нефтехимического синтеза.

Одним из эффективных способов получения металл-углеродных нанокомпозитов с точки зрения экономичности и простоты аппаратурного оформления является метод одновременного синтеза наночастиц восстановленного металла и формирования углеродного носителя путем термического разложения полимеров, включающие в себя соли металлов, под действием инфракрасного излучения. В качестве прекурсоров углеродного носителя был выбран природный полимер хитозан (XT), занимающий второе место в мире по распространенности после целлюлозы.

Регулирование введения количества солей металлов в полимер, а также их соотношение позволяет контролировать фазовый состав и дисперсность формирующихся наночастиц твердого раствора и, как следствие, их свойства. В связи с этим была сформулирована основная цель работы.

Цель и задачи работы

Целью работы являлось установление оптимальных условий синтеза и изучение особенностей формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co, равномерно распределенных в углеродной матрице на основе карбонизованного хитозана, для применения в качестве катализатора процесса Фишера-Тропша.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

 получение серий образцов на основе хитозана и солей металлов железа и кобальта с разной температурой синтеза, химическим составом и концентрацией металлических компонентов;

 исследование элементного и фазового состава полученных металл-углеродных нанокомпозитов в зависимости от условий синтеза;

 исследование морфологии, структурных и размерных характеристик биметаллических наночастиц Fe–Co, диспергированных в углеродной матрице карбонизованного хитозана;

- исследование каталитических свойств в реакции Фишера-Тропша;

 построение размерной зависимости каталитической активности биметаллических наночастиц Fe–Co.

Научная новизна

1 Впервые в качестве исходного материала для получения углеродного носителя металлических наночастиц в одностадийном синтезе металл-углеродных наноматериалов использован природный полисахарид хитозан. Установлено, что данный полимер обладает восстановительными для металлических наночастиц свойствами и может использоваться в качестве прекурсора углеродного носителя при получении композиционных наноматериалов.

2 Предложена модель формирования твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице в зависимости от температуры синтеза, количественного содержания и соотношения металлов Fe и Co в системе.

3 Впервые построена размерная зависимость каталитической активности наночастиц твердого раствора Fe–Co в реакции Фишера-Тропша. Установлен оптимальный размер биметаллических наночастиц Fe–Co, необходимый для эффективного получения синтетических жидких углеводородов в реакции Фишера-Тропша.

Практическая значимость

1 Показано, что путем введения определенного количества солей металлов и их мольного соотношения в прекурсор воспроизводимо синтезируются металл-углеродные нанокомпозиты с заданными составом и размерами наночастиц Fe–Co в диапазоне от 5 до 55 нм.

2 Определен оптимальный размер наночастиц твердого раствора Fe–Co, равны 9 нм, при котором достигается максимальная каталитическая активность в реакции синтеза углеводородов из CO и H₂, а производительность катализатора в 4 раза выше по сравнению с промышленными.

3 Разработана компьютерная программа «DEAM», предназначенная для определения размерных характеристик материалов по загружаемым микрофотографиям. Приложение оснащено возможностью автоматического построения гистограмм

распределения частиц по размерам и аппроксимации полученных данных аналитической зависимостью.

Работа выполнялась в соответствии с техническими планами НИОКР университета по проекту РФФИ № 19-33-90062 «Особенности формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co в синтезе металл-углеродных наноматериалов на основе карбонизованного хитозана для применения их в качестве эффективного катализатора процесса Фишера-Тропша», а также гранта научной школы Президента РФ НШ 2513.2020.8.

Основные положения, выносимые на защиту

1 Условия синтеза металл-углеродных нанокомпозитов на основе ИКпиролизованного хитозана и биметаллических наночастиц Fe–Co.

2 Закономерности влияния условий синтеза: температуры, соотношения Fe и Co в системе, концентрации исходных солей металлов в прекурсоре – на структурные характеристики и дисперсность биметаллических наночастиц Fe–Co.

3 Модель формирования твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице, полученной в условиях ИК-пиролиза хитозана.

4 Размерная зависимость каталитической активности биметаллических наночастиц Fe–Co в реакции Фишера-Тропша.

Личный вклад автора

Автор лично синтезировал все металл-углеродные нанокомпозиты, проанализировал литературные данные по теме исследования, проводил рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы, обработку, обобщение и анализ полученных экспериментальных данных, подготовку статей, принимал участие в международных и всероссийских конференциях.

Апробация работы

Результаты исследований и основные положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: Юбилейная научная конференция ИНХС РАН (1 – 7 марта 2019, ИНХС РАН, г. Москва); XV Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы.

Микитаевские чтения» (3 – 7 июля 2019, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик); Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (30 октября – 1 ноября 2019, Президиум РАН, г. Москва); Ш Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (13 – 15 ноября 2019, ТГТУ, г. Тамбов); ХХХІ Симпозиум «Современная химическая физика» (16 – 25 сентября 2019, пансионат «Маяк», г. Туапсе); Всероссийская научная конференция с международным участием «Ш Байкальский материаловедческий форум» (9 – 15 июля 2018, г. Улан-Удэ – с. Горячинск); Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (27 – 30 ноября 2018, Президиум РАН, г. Москва); XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (17 – 20 октября 2017, ИМЕТ РАН, г. Москва); Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (21 – 24 ноября 2017, Президиум РАН, г. Москва).

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 3 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень журналов рекомендованных ВАК, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 9 тезисов докладов в сборниках научных трудов конференций, 2 учебных пособия, а также зарегистрировано авторское свидетельство № 2019660702 на программу ЭВМ «Компьютерное приложение «DEAM» для определения размерных характеристик материалов и анализа данных».

Достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных в диссертационной работе экспериментальных данных и выводов основывается на физическом обосновании проведённых экспериментов, использовании современного высокоточного оборудования и аттестованных методик исследования, воспроизводимости экспериментальных данных, сопоставлением результатов исследования с результатами, полученными другими авторами в данной области исследования, и использовании классических методов математического и статистического анализа экспериментальных данных.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит введение, 6 глав, выводы, список литературы, два приложения. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц, 65 рисунков, 36 формул. Список литературы включает 163 наименования.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Особенности наноразмерных частиц (НРЧ)

Хорошо известно, что свойства металлических наночастиц кардинально отличаются от свойств соответствующих им крупнокристаллических материалов. Основным параметром, который будет определять свойства материала является размер наночастиц. За счет того, что с уменьшением размеров частиц их поверхность увеличивается, наноматериалы проявляют более высокую способность вещества вступать в химические реакции [15]. Помимо этого, при уменьшении размера кристалла ниже определенного критического размера наблюдаются изменения и других свойства, таких как теплоемкость, температура плавления, электропроводность, появляются новые магнитные, оптические и электронные свойства [16].

Любой наноразмерный объект характеризуется определенными геометрическими параметрами и химическим составом.

К геометрическим параметрам относятся [17]:

- средний размер частиц и распределение частиц по размерам;
- средний размер кристаллитов и распределение кристаллитов по размерам;
- степень агломерации частиц;
- удельная площадь поверхности;

- морфология частиц.

Химический состав наноразмерного объекта представляет собой данные о качественном и количественном содержании элементов, а также информацию о химическом состоянии поверхности и присутствия адсорбированных атомов или молекул, функциональных групп. В настоящее время для улучшения физико-химических свойств наночастиц широко применяется метод функционализации, заключающийся в присоединении к поверхности наноразмерных частиц различных функциональных групп. В материаловедении данный метод используется в первую очередь для стабилизации коллоидных растворов частиц [17].

Среди особенностей, присущих металлическим наночастицам, выделяют уменьшение или увеличение параметров кристаллической решетки (или межатомных расстояний) [15]. В большинстве экспериментах уменьшение периода решетки наблюдается все же чаще. Причинам таких изменений уделяют большое внимание в настоящее время, однако до сих пор не существует единой подтвержденной теории. На этот счет выделяют ряд гипотез. Одной из наиболее распространенных точек зрения

является уменьшение периода решетки за счет сжатия внутренних слоев вещества вследствие влияния избыточного лапласовского давления:

$$\frac{\Delta a}{a} \approx \frac{\chi \cdot \sigma}{3r} \tag{1}$$

где r – радиус частицы, нм;

χ – коэффициент объемной сжимаемости, Па⁻¹;

 σ – поверхностное натяжение, Н/м;

а – период кристаллической решетки, нм;

∆а – изменение периода решетки, нм.

Вторая теория объясняет уменьшение межатомных расстояний в наноразмерных частицах за счет изменениея симметрии кристаллической решетки [15]. Хорошо известно, что в кристаллической решетке атомы образуют координационный полиэдр, где не все расстояния между атомами одинаковы. При уменьшении размеров частиц происходит деформация координационного полиэдра, сопровождающаяся небольшими перемещениями атомов. В результате такой деформации расположение атомов становится более равномерным и образуют новый координационный полиэдр. Так, например, в ГЦК-структуре атомы образуют координационный полиэдр – кубооктаэдр, который в процессе деформации при уменьшении размеров частиц изменяется на икосаэдр. Такое превращение характеризуется увеличением плотности упаковки, что более выгодно для наноматериалов.

Другой причиной сокращения межатомных расстояний может являться поверхностная релаксация [15]. Данное явление объясняется тем, что в приповерхностном столе атом имеет меньшее число соседей, чем в объеме. Это может приводить к изменению распределения сил между слоями атомов, что в результате приведет к уменьшению межатомного расстояния в приповерхностной области. Согласно авторам работы [18] межатомное расстояние в наночастицах не является постоянной величиной, а представляет собой функциональную зависимость от ее радиуса.

Другой особенностью наноразмерного состояния металлов является расширение температурной области существования метастабильных состояний. При уменьшении размера твердого тела доля поверхностной составляющей свободной энергии увеличивается, что объясняет стабилизацию неравноверсного состояния и, как следствие, наблюдается сдвиг границ температурных интервалов существаования устойчивого состояния фаз [15]. Так, например, в наноразмерном кобальте при комнатной температуре

была обнаружена кубическая фаза β -Со, в то время как в крупнокристаллическом состоянии она существует только в интервале температур 673 – 1768 К [19]. Аналогичное наблюдалось с нанопорошком железом размером от 20 до 40 нм, который содержал 70 % ГЦК фазы (γ -Fe), остальное – α -Fe [15], в то время как в массивном состоянии переход α -Fe в γ -Fe происходит при 911 °C.

Помимо этого, наноматериалы обладают высокой реакционной способность в химических реакциях, которая отражается в изменении скорости, температуры, теплового эффекта реакции, степени превращения, повышенной пирофорности и улучшении каталитических свойств [15].

Таким образом, особенности наноразмерного состояния металлических фаз приводит как к изменению структурных характеристик, так и к появлению специфических свойств.

1.2 Свойства твердого раствора железо-кобальт

Диаграмма равновесия биметаллической системы Fe–Co исследовалась многократно и считается хорошо изученной в связи с большой технической важностью и широким спектром применения данных металлов. Система характеризуется неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. На рисунке 1 изображена фазовая диаграмма равновесия системы Fe–Co [20]. В области содержания кобальта от 0 до 70 массовых долей, % реализуется фаза твердого раствора на основе объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки α-Fe. Параметр решетки в данной области изменяется в пределах от 0,28664 нм для чистого железа до 0,28426 нм для твердого раствора, содержащего 0,7011 атомных долей, % кобальта [21], причем линейная зависимость изменения периода решетки от содержания растворенного компонента наблюдается только в области составов от 35 до 90 %. При понижении температуры ниже 733 °С в сплаве с содержанием кобальта 48 атомных долей, % наблюдается его упорядочение по типу CsCl. Область состава 70 – 90 атомных долей, % кобальта является слабоизученной и ее границы вызывают некоторые сомнения.

В более богатой кобальтом области реализуются две «кобальтовые» фазы, основная доля которого приходится на твердый раствор железа в высокотемпературной кобальтовой фазе на основе гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке. Присутствие данной фазы в небольшом количестве наблюдается уже при 75 – 80 атомных долей, % кобальта. По мере дальнейшего увеличения содержания кобальта в системе ГЦК фаза твердого раствора будет меняться на термодинамически устойчивую для массивного

кобальта при комнатной температуре гексагональную фазу металла [20]. Параметр решетки твердого раствора на основе ГЦК-решетки изменяется по линейному закону от 0,35438 нм для чистого кобальта до 0,3564 нм для сплава, содержащего 0,2 атомных долей, % железа [22].



Рисунок 1 – Фазовая диаграмма равновесия Fe–Co

Наносистема Fe–Co обладает уникальными магнитными характеристиками. Так, авторы работ [23 – 25] указывают на достижение высоких значений намагниченности насыщения и низкой коэрцитивной силы, что открывает возможности для создания новых материалов в качестве сердечников трансформаторов, электрических генераторов, систем записи и хранения информации, а также для гипертермии. На рисунке 2 показаны значения намагниченности насыщения, коэрцитивной силы, остаточной намагниченности при 5 К в наноразмерной системе Fe–Co разного состава [2].

Большое количество работ посвящено исследованию наночастиц твердого раствора Fe–Co в качестве поглотителей электромагнитного излучения [26, 27]. Наночастицы Fe– Co в углеродной матрице также продемонстрировали способность поглощать электромагнитное излучение [28]. А авторы работы [3] обнаружили, что графитовая оболочка существенно улучшает способность наночастиц Fe–Co поглощать микроволновое излучение.



Рисунок 2 – Значения намагниченности насыщения (σ), коэрцитивной силы (Hc), остаточной намагниченности (Mr) при 5 К в наноразмерной системе Fe–Co разного состава

Железо и кобальт являются коммерчески доступными и широко используемыми переходными металлами в катализе, которые применяются как в виде моно-, так и в виде биметаллической системы [1, 10, 11, 29]. В частности, большое внимание уделяют катализаторам на основе металлов Fe и Co в синтезе Фишера-Тропша. Данная реакция представляет собой перспективный способ каталитического синтеза углеводородов от метана до длинных углеводородных цепей, включая бензин и дизельное топливо из синтез-газа (смесь CO и H₂), являющийся продуктом переработки альтернативного сырья (природного и попутного нефтяного газа, угля, торфа, различных видов биомассы и т.п.) в компоненты моторных топлив [13, 30].

На сегодняшний момент влияние условий синтеза биметаллических наночастиц Fe–Co на их размеры, состав и свойства изучены недостаточно, а механизм формирования наночастиц твердого раствора подробно рассмотрен только для систем, полученных методом химического осаждения из газовой фазы, в силу легкости понимания процесса осаждения металлов с точки зрения последовательности простых атомарных процессов [31 – 33].

В работе [34] авторам удалось установить параметры, вариация которых позволяет контролировать размер наночастиц Fe–Co, формирующихся полиольным синтезом. Идея заключается в том, что образование наночастиц металла состоит из стадий

зародышеобразования И последующего роста, которые скорости зависят OT восстановления. В свою очередь, скорость восстановления в полиольном процессе зависит от восстановительного потенциала полиола, концентрации ионов металла в растворе, концентрации гидроксил-ионов и температуры восстановления. В случае преобладания стадии зародышеобразования металлические наночастицы получаются мелкими и, напротив, если преобладает процесс роста, частицы получаются крупными. В данной работе авторы изменяли концентрацию ионов металла при фиксированной концентрации гидкроксильных ионов, а затем, наоборот, изменяли концентрацию гидроксил-ионов при фиксированном содержании металла. Результаты продемонстрировали, что с увеличением концентрации ионов металла наблюдался рост размеров наночастиц Fe-Co. В случае изменения концентрации гидроксил-ионов было обнаружено, что существует некая наблюдалось критическая концентрация, ниже которой уменьшение скорости восстановления и не происходило формирование твердого раствора, а размеры частиц характеризовались широким распределением по размеру. Выше данной критической концентрации начинал формироваться твердый раствор, а с последующим увеличением концентрации гидроксил-ионов наблюдалось уменьшение размеров частиц. Однако, когда концентрация гидкросил-ионов становилась очень высокой, начинали преобладать процессы коалесценции, и размеры частиц снова начинали расти. Таким образом, с помощью данной методики авторам удалось контролировать размер частиц Fe-Co в диапазоне 35 – 200 нм.

В [35] работе был предложен способ выделения отдельных рентгенодифракционных рефлексов из сложного профиля, с помощью которого были проанализированы рентгенограммы нанопорошков системы Fe-Co. Порошки получались путем смешения раствора солей железа и кобальта со щелочью NaOH и последующим добавлением гидразингидрата. Затем полученный осадок промывался и высушивался. Анализируя дифрактограммы образцов с разным заданным составом Fe–Co, было обнаружено формирование двух фаз твердого раствора Fe–Co (ОЦК-1, ОЦК-2) в образцах с содержанием кобальта от 20 до 60 % и трех фаз твердого раствора Fe-Co (ОЦК-1, ОЦК-2, ГЦК) в образцах с содержанием кобальта от 70 % до 80 %, вследствие чего была предложена следующая теория формирования твердых растворов. На начальном этапе восстановления всегда формируется богатое кобальтом ядро, вероятно, с ГЦК структурой даже при его содержании меньшем, чем 60 %. Затем происходит насыщение ГЦК фазы железом вследствие его растворения с последующим полиморфным превращением ГЦК фазы в ОЦК-2. Данное превращение неполное в диапазоне 60 – 70 % кобальта вследствие относительно малого содержания железа. В случае содержания кобальта в системе в

количестве 80 % первичная фаза не претерпевает превращения и так и остается в ГЦК решетке.

Таким образом, биметаллическая система Fe–Co представляет большой интерес с точки зрения формирования наночастиц твердого раствора заданного состава для создания новых материалов для различных областей техники, медицины, и в первую очередь для разработки новых высокоэффективных катализаторов.

1.3 Свойства оксидов железа и кобальта

Существует четыре фазы оксида железа, которые изменяются в зависимости от содержания кислорода и их стабильного температурного диапазона: магнетит Fe₃O₄, гематит α-Fe₂O₃, маггемит γ-Fe₂O₃ и вюстит Fe_{1-x}O.

Наиболее распространенным является магнетит с кристаллической структурой шпинели [36]. Состав шпинельной фазы обычно записывается как AB₂O₄, где позиция A окружена четырьмя ионами кислорода в тетраэдрическом расположении, а позиция B находится в окружении шести ионов кислорода по вершинам октаэдра. Таким образом, структура шпинели состоит из тетраэдров и октаэдров, где каждый ион кислорода принадлежит одновременно одному тетраэдру и трем октаэдрам. Все тетраэдры в шпинельной структуре обособлены друг от друга. Железо занимает как A, так и B позиции, образуя Fe²⁺Fe³⁺₂O²⁻ со смешанной валентностью ионов железа Fe²⁺ и Fe³⁺. Несмотря на правильную стехиометрию, более точным способом записи состава является Fe³⁺(Fe³⁺Fe²⁺)O²⁻₄, поскольку магнетит представляет собой обратную шпинель, где катионы Fe²⁺ и Fe³⁺ делят между собой позицию B [37]. Магнетит является ферримагнетиком с противоположно направленными моментами на каждом катионе железа, но эти моменты не равны.

Магтемит имеет ту же кристаллическую структуру, что и магнетит, но в нем отсутствуют двухвалентные катионы Fe^{2+} . Поэтому, для того чтобы сбалансировать анионы кислорода состав маггемита выглядит $\Box_{1/3}Fe_{8/3}O_4$, где \Box соответствует вакансии железа. Именно поэтому маггемит обозначают как γ -Fe₂O₃. Трехвалентные катионы железа занимают как A, так и B позиции и формируют обратную структуру шпинели Fe³⁺ $Fe^{3+}(\Box_{1/3}Fe^{3+}_{5/3})O_4^{2-}$. Маггемит также ферримагнитен и часто применяется в виде магнитного оксида, используемого в магнитных записывающих лентах.

Гематит имеет только катионы трехвалентного железа и принимает гексагональную кристаллическую решетку корунда. Моменты катионов Fe³⁺ лежат

параллельно в плоскости (001), но антипараллельны в чередующихся плоскостях (001). Поэтому гематит антиферромагнитен [38].

Вюстит представляет собой нестехиометрическое соединение с недостатком атомов железа, антиферромагнитен, характеризуется небольшой дефектностью ГЦК решетки поваренной соли. Устойчивым оксид железа становится лишь при повышении температуры [38].

Кобальт образует три оксида: CoO, Co₂O₃ и Co₃O₄. CoO принимает кристаллическую решетку NaCl и является антиферромагнитным ниже 19 °C, хотя эта фаза и нестабильна при комнатной температуре [39]. Co₂O₃ принимает гексагональную кристаллическую решетку и интенсивно не изучался. Обычно он получался синтетическим способом под высокими давлениями. Ионы кобальта предпочитают двухвалентное состояние, поэтому отдают предпочтение двум другим оксидам [40]. Co₃O₄ представляет собой нормальную шпинель, которая является парамагнитной при комнатной температуре, с антиферромагнитным переходом при температуре 40 К.

Основные свойства оксидов железа и кобальта представлены в таблице 1.

Показатель	Fe ₃ O ₄	γ-Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	FeO	Co ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	CoO
Цвет	Черный	Темно- бурый	От красновато- бурого до железо- чёрного	Черный	Черный	Серо- черны й	Темно- зелены й
Сингония	Куби- ческая	Куби- ческая	Тригональ- ная	Куби- ческая	Гексаго- нальная	Куби- ческая	Куби- ческая
Параметр ячейки <i>а</i> , нм	0,8440	0,8352	0,5427	0,4290	0,4640	0,8124	0,4261
С, НМ	_	—	_	_	0,5670	_	—
α	_	_	55,27	—	—	_	_
Z	_	_	—	—	2	_	_
Пространст- венная группа	Fd3m	P4 ₂ 32	R3c	Fm3m	_	Fd3m	Fm3m
Температу- ра плавления (разложе- ния), °С	1951	_	1565	1377	(300)	(900)	1933
Плотность, г/см ³	4,9-5,2	4,7-4,9	4,9-5,3	5,75	5,18	6,07	6,44

Таблица 1 – Свойства оксидов железа и кобальта

Железо и кобальт настолько похожи, что их часто трудно отличить друг от друга, поскольку они формируют много общих оксидов, как по составу кислорода, так и по

структуре. Вполне возможно, что кобальт может войти в структуру любого из вышеупомянутых оксидов. Например, в работе [37] методом гидротермального синтеза получались образцы Fe_{3-x}Co_xO₄, где содержание кобальта *x* варьировалось от 0 до 1. Методом Мессбауэровской спектроскопии было показано, что с увеличением содержания кобальта заполнение октаэдрических позиций линейно уменьшалось, что связано с замещением железа Fe²⁺ кобальтом Co²⁺. В то же самое время наблюдалось увеличение заполнения тетраэдрических позиций, соответственно. О замещение атомов железа кобальтом также свидетельствовало и линейное изменение параметра решетки шпинельной фазы. Аналогичные результаты были получены и при исследовании систем Mn_3O_4 -Co₃O₄ и Co₃O₄ (41, 42].

Также, в ряде работ [42, 43] было отмечено, что в силу схожести кристаллических решеток монооксидов FeO, CoO и NiO, данные биметаллические системы также образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. Более того, авторами работы [43] было показано формирование частиц сплава Fe–Co путем восстановления водородом твердого раствора оксидов FeO–CoO.

1.4 Наноразмерные катализаторы в синтезе Фишера-Тропша

Синтез Фишера-Тропша представляет собой гетерогенный каталитический процесс, преобразующий синтез-газ в более чистые (без содержания серы) моторные топлива и другие ценные химические продукты. Побочными реакциями синтеза углеводородов из смеси СО и H₂ являются:

а) гидрирование оксида углерода до метана

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$$
 (2)

б) реакция Белла-Будуара

$$2CO = CO_2 + C \tag{3}$$

в) реакция водяного газа

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$
 (4)

Большинство металлов VIII группы периодической таблицы Менделеева проявляют высокую каталитическую активность в синтезе углеводородов из монооксида углерода и водорода. Несмотря на высокую каталитическую активность, никель обладает высокой гидрирующей способностью, в результате чего он селективно синтезирует метан при высоких температурах и образует летучий карбонил Ni(CO)₄, вызывая дезактивацию и непрерывное вымывание катализатора из реактора [44]. Таким образом, никель не используется в качестве коммерческого катализатора. Рутений демонстрирует экстремальную каталитическую активность в реакции Фишера-Тропша уже при относительно низкой температуре (100 °C) и синтезирует высокомолекулярные углеводороды с высокой селективностью при высоком давлении (100 – 200 МПа) [45, 46]. Однако его применение в промышленных масштабах ограничено высокой стоимостью и дефицитом.

В связи с вышеуказанными особенностями в качестве коммерческих катализаторов, как правило, применяют либо железо, либо кобальт в силу их низкой стоимости по сравнению с благородными металлами. Использование этих металлов в качестве индивидуальных монометаллических катализаторов приводит к синтезу различных продуктов. В присутствии катализаторов на основе Fe образуются легкие углеводороды и небольшое количество метана по сравнению с катализаторами на основе кобальта. С другой стороны, катализаторы на основе Co демонстрируют более высокую каталитическую активность и образование средних дистиллятов и восков, но они в 200 раз дороже железных катализаторов. Однако, получение бикомпонентной системы Fe–Co способствует улучшению каталитических свойств. Так, например, в ряде работ [10 – 13] при использование катализаторов на основе биметаллических наночастиц Fe–Co наблюдался синергетический эффект.

Широко известно, что эффективность катализатора, приготовленного с размерами частиц в диапазоне 1 – 100 нм, многократно возрастает [16, 47, 48]. В работе [49] авторы обобщили последние достижения в области размерной зависимости каталитической активности и селективности монометаллических частиц Fe, Co и Ru. В целом показано, что максимальная селективность по отношению к жидким углеводородам C₅₊ обнаружена для наночастиц Co размером 7 – 8 нм [50], а наночастицы Co размером менее 6 нм характеризовались более низкой активностью гидрирования CO и более высокой селективностью по CH₄ [51, 52]. Для рутениевых катализаторов наибольшая каталитическая активность и селективность по отношению к длинноцепочечным углеводородам наблюдались при различных средних размерах частиц (2, 7 и 10 нм) [53 – 55]. Предполагается, что полученные несопоставимые результаты объясняются

использованием различных носителей катализатора. Авторы работы [56, 57] показали, что катализаторы на основе Fe с размером частиц менее 7 – 9 нм демонстрируют в основном синтез короткоцепочечных углеводородов включая CH₄. Сама каталитическая активность возрастала с увеличением размеров частиц Fe от 2 до 6 нм, а затем не изменялась в катализаторах при увеличении среднего размера частиц до 12 нм. В то же время селективность олефинов зависела от размерного фактора при использования железаных катализаторов [57].

Наночастицы, состоящие из двух различных металлов, обычно демонстрируют новые каталитические, электронные и оптические свойства по сравнению с монометаллическими наночастицами [58 – 60]. В ряде работы [12, 13, 61] было показано, что применение биметаллических катализаторов Fe–Co приводит к повышению каталитической активности и селективности продуктов в синтезе Фишера-Тропша. При использовании биметаллических наночастиц рост селективности по отношению к низшим углеводородам в реакции Фишера-Тропша обуславливается способностью одного из компонента подавлять рост цепи и обеспечивать десорбцию низкомолекулярных продуктов. Общая гидрирующая способность биметаллического катализатора будет определяться более активным компонентом, например в Co–Fe – кобальтом, в Ni–Fe – никелем; в Fe–Mn – железом. В то время как селективность будет определяться вторым, менее активным металлом. Таким образом, наиболее активный металл участвует в адсорбции водорода, а менее активный принимает участие в активации CO [47].

На рисунке 3 представлены возможные типы строения биметаллических наночастиц, которые могут представлять собой неупорядоченный или упорядоченный твердый раствор двух металлов, иметь строение по типу «ядро-оболочка», в том числе многослойные, а также строение по типу «Янус», состоящий из двух наночастиц разных металлов, сплавленных вместе [16, 62].

В связи с тем, что металлические наночастицы склонны к агрегации, то со временем они будут образовывать крупные агрегаты, что приведет к уменьшению удельной площади поверхности и как следствие понижению реакционной способности. Поэтому для их стабилизации наночастицы металлов зачастую наносят на различные органические и неорганические носители.



Рисунок 3 – Строение биметаллических наночастиц: наносплав с хаотичным (а) и упорядоченным чередованием атомов (б), частицы типа «Янус» (в) и (г), смесь наночастиц (д), «ядро-оболочка» (е), многослойные наночастицы «ядро-оболочка» (ж), множественные включения малого размера в частицу второго сорта атомов (з)

1.5 Углеродные материалы в качестве носителей катализаторов

Несмотря на то, что реакция Фишера-Тропша изучается уже давно, разработка новых подходов и процедур синтеза новых материалов и изучение новых закономерностей влияния свойств материалов на каталитическую эффективность позволяют достичь желаемых значений основных показателей получения ценных углеводородов. Активность и селективность катализатора зависят не только от физикохимических свойств наночастиц металлов и их размеров, но и от их равномерного распределения и природы носителя. Носители катализаторов могут быть как оксидные, так и углеродные. Ряд авторов отмечали, что углерод является наиболее привлекательным с точки зрения использования его в роли носителя катализаторов Фишера-Тропша. Это связано с более высокой каталитической активностью по сравнению с оксидными носителями металлов [63], меньшим взаимодействием углерода с активной фазой металла [64], термостабильностью, низкой стоимостью, химической стойкостью к кислотным и основным средам, легкой доступностью, хорошими характеристиками рециркуляции, поверхности разнообразием широким диапазоном удельной И углеродистых предшественников. Также было показано, что кобальт, диспергированный на углеродном носителе, демонстрирует более высокую активность и селективность по отношению к углеводородам С₅₊ с одновременным снижением селективности по отношению к образованию CH₄ и CO₂ по сравнению с катализатором на основе Со без носителя [65]. Более того, наночастицы металла, диспергированные в углеродной матрице, представляют

большой интерес и в теоретическом аспекте в качестве демонстрации влияния размерного фактора на свойства материала, а в данном случае на каталитическую активность.

Необходимо отметить, что углерод может выступать не только в роли носителя, но и фактически способствовать каталитической активности и в некоторой степени вступать в реакцию с другими компонентами катализатора в процессе химической реакции [66, 67]. В результате образования связей между носителем и атомом катализатора, может происходить перестраивания электронной структуры последнего, что приводит к изменению каталитической активности [68].

Для получения катализаторов на основе углеродного носителя использовались следующие углеродные материалы:

- графит;

- сажа;

– активированный углерод;

- пиро- и стеклоуглерод;

- углерод полимерного происхождения;

– углеродные нановолокна и нанотрубки.

Наибольшее предпочтение В качестве углеродного носителя отдается активированному углероду с высокой площадью поверхности и саже. Углеродные материалы и в особенности активированный углерод характеризуются более высокой удельной поверхностью (500 – 2000 м²/г) по сравнению с другими носителями катализаторов, такими как оксиды алюминия и кремния. Высокая удельная площадь поверхности углеродного материала позволяет добиться равномерного распределения каталитически активных центров катализатора, что будет препятствовать спеканию активной фазы металла и его дезактивации. Такой носитель облегчает протекание газов через реактор и диффузию реагентов через поры в активную фазу, улучшая теплоотвод, что особенно важно при экзотермических реакциях, каковой является синтез Фишера-Тропша. Однако, если углеродный носитель будет пронизан большим количеством узких микропор, то в случае большого размера молекул химического реагента, такие поры могут препятствовать их проникновению к активным центрам катализатора. В этом случае большая удельная площадь поверхности углеродного носителя нежелательна. Особенно это критично в таких реакциях, как переработка нефтяного сырья и жидкофазные реакции [69].

В качестве носителей катализаторов активно используют углеродные нановолокна и углеродные нанотрубки. Углеродные нановолокна получаются путем осаждения в различных газовых атмосферах (CH₄, CO, C₂H₄) углерода на металлических поверхностях [70]. При определенных условиях синтеза (температура, газовая атмосфера и используемый металл) волокна получаются либо параллельного типа, либо типа «рыбья кость». Виды структур углеродных нановолокон представлены на рисунке 4 [71].



Рисунок 4 – Строение углеродных нановолокон

Таким образом, углеродные нановолокна имеют внутреннюю полость с перегородками и представляют собой вложенные друг в друга искаженные конусы с графеновыми стенками. Углеродные нановолокна характеризуются высокой удельной площадью поверхности, которая достигает порядка 1000 м²/г. Согласно распределению микропор по размерам, рассчитанное по данным адсорбции-десорбции азота при температуре –196 °C, объем микропор с размером менее 1,0 нм составляет 0,297 см³/г, т.е. на их долю приходится более 50 % от суммарного объема пор исследованного углеродного волокна [71].

Углеродные нанотрубки представляют собой полые вытянутые цилиндрические структуры с диаметром порядка нескольких нанометров и длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров, состоящие из свернутых в трубку гексагональных графеновых плоскостей [71]. В объем внутренней полости, диаметр которых варьируется от 0,4 до нескольких нанометров, могут проникать другие вещества. Индивидуальные углеродные нанотрубки склонны к агрегированию с образованием различных типов сростков, в которых имеются щели. Углеродным нанотрубкам также характерна электропроводность, большая удельная площадь поверхности и высокая химическая активность. В связи с этим углеродные нанотрубки являются привлекательными при использовании их в качестве носителей катализаторов [72].

Однако, синтез углеродных нанотрубок является сложно контролируемым процессом, который, как правило, сопровождается образованием других аллотропических форм углерода. Большинство известных способов синтеза нанотрубок не обходится без присутствия катализатора, от которого затем необходимо отмывать полученный продукт [72].

Таким образом, активированный углерод представляется наиболее привлекательным углеродным материалов для его использования в качестве носителя наночастиц катализатора в виду его высокой удельной поверхности и относительной простотой метода синтеза.

1.6 Методы получения металл-углеродных нанокомпозитов

Особенности свойств металлических наночастиц, иммобилизованных в углеродной матрице, в первую очередь определяются методами их получения, подходы к которым достаточно разнообразны.

В работах [7, 73] металл-углеродные наноразмерные системы получались методом газофазного синтеза, который заключается в том, что сильно перегретая индукционными токами капля жидкого металла, находящаяся во взвешенном состоянии, обдувается потоком инертного газа аргона, содержащего углеводород. Металлические кластеры, испаряющиеся с поверхности жидкого металла, служат центрами зарождения и роста углеродной фазы в результате пиролиза углеводорода. Нанокомпозиты на основе частиц Fe и Ni, капсулированных в углерод (Fe-C, Ni-C), характеризовались средним размером ядра в диапазоне от 5 до 20 нм и толщиной углеродной оболочки около 2 нм. При этом в образце Fe-C формировались следующие фазы: Fe₃C, α -Fe и γ -Fe. В композите Ni-C помимо чистого никеля формировался пересыщенный твердый раствор Ni–C. Также отмечается, что в композитах присутствовали частично покрытые углеродом металлические наночастицы, которые легко окислялись на воздухе. В работе [73] отмечается проявление каталитической активности композитов Ni-C в гидрировании фенилацетилена.

Коллектив авторов работы [74] наносили наночастицы Pd на гранулированный углеродный носитель Сибунит с удельной поверхностью 410 м²/г методом лазерного энергодиспергирования, основанный на абляции металлической мишени под воздействием мощного импульсно-периодического лазера в условиях образования и отрыва с поверхности мишени капель расплавленного металла. Данный подход характеризуется жесткими режимами облучения, достигающиеся при высокой

температуре лазерного факела. В работе отмечается, что частицы при контакте с атмосферой претерпевали незначительное окисление.

В работах [75, 76] описывается радиационный метод получения металлических наночастиц на углеродном носителе. В данном методе взвесь готового углеродного носителя в воде добавлялась к раствору, состоящему из соли металла, деионизованной воды и пропанола. Полученная смесь барботировалась азотом, после чего облучалась источником Со–60. После данного воздействия полученная масса отфильтровывалась и промывалась. В синтезированных материалах средние размеры частиц составляли 2 – 3 нм, и наблюдалось их равномерное распределение в углеродной матрице. Исследование каталитических свойств продемонстрировало, что образцы, синтезированные при гамма воздействии в присутствии гидрофосфата натрия, обладали близкой скоростью окисления метанола к наблюдаемой для промышленного аналога.

Наибольшее количество работ посвящено получению металл-углеродных нанокомпозитов методами осаждения металлов на готовый углеродный носитель [77 – 79] или пропиткой последнего солями металлов с последующим восстановлением и высокотемпературным отжигом в течение 2 – 4 часов [77, 80 – 85]. Размеры металлических частиц в композитах, синтезированные перечисленными методами, разнились от 10 до 30 нм в зависимости от получаемого металла, при этом они равномерно распределялись в углеродной матрице.

В качестве источника углеродного носителя могут выступать различные полимерные материалы. Так, в работе [4] фенолформальдегидная смола смешивалась с солями металлов в шаровой мельнице, а затем полученная смесь карбонизовалась при 800 °C в течение 2 часов. Восстановление металлических наночастиц происходило за счет углерода, образующегося в ходе деструкции полимера в процессе отжига. В результате формировался материал со структурой «ядро-оболочка», где ядром является наночастица восстановленного металла размером от 10 до 25 нм с углеродной оболочкой.

В другой работе [86] получался совместный раствор соли никеля, щелочи и фенольной смолы, который после сушки подвергался отжигу при температуре 600 °С в течение 4 часов. После этого, полученный образец промывался дистиллированной водой. Таким образом, был получен пористый углеродный носитель с ферромагнитными свойствами.

Одним из эффективных способов получения металл-углеродных нанокомпозитов с точки зрения экономичности и простоты аппаратурного оформления является метод одновременного синтеза наночастиц восстановленного металла и формирования

углеродного носителя путем термического разложения полимеров, включающие в себя соли металлов, под действием инфракрасного излучения [87 – 90].

Преимущества данного метода заключаются в следующем:

 в качестве прекурсора углеродной матрицы используются доступные, промышленно выпускаемые полимеры: полиакрилонитрил, поливиниловый спирт, поливинилхлорид, поливинилацетат;

 – за счет образования совместного раствора полимера и солей металлов конечный материал характеризуется равномерным распределением металлических наночастиц в углеродной матрице;

 образование наночастиц твердого раствора происходит в процессе синтеза нанокомпозита, а не вводятся извне;

– восстановление солей металлов происходит в инертной атмосфере под действием газообразных продуктов деструкции полимера, в состав которых входят H₂, NH₃, CO и др.

 относительно простая конструкция лабораторной печи, отсутствие дорогостоящей техники высокого вакуума;

 – короткий промежуток времени синтеза материала (10 – 15 минут) по сравнению с обычным конвективным нагревом.

В ряде работ [87 – 89] отражены результаты исследования металл-углеродных нанокомпозитов на основе наночастиц различных металлов (железа, кобальта, платины, гадолиния), синтезированные путем ИК-пиролиза. Установлено, что при введении в прекурсор двух различных солей металлов в структуре нанокомпозитов формировались наночастицы твердого раствора. Так, в работе [91] результаты рентгенофазового анализа подтвердили формирование интерметаллидов CuZn₅ и CuZn₂. Причем формирование монометаллических наночастиц меди и цинка не налюдалось. Аналогично в работе [92] в процессе синтеза катализатора реакции конверсии циклогексана было показано одновременное формирование твердого раствора Pt–Ru и интерметаллида состава Pt₁₃Ru₂₇. Формирование наночастиц твердого раствора Fe–Co, Fe–Pd, Fe–Ni и Co–Ru при использовании солей двух металлов также было зафиксировано в металл-углеродных нанокомпозитах на основе карбонизованных полиакрилонитрила и поливинилового спирта под действием ИК-нагрева [93 – 98].

Значительное сокращение времени синтеза металл-углеродных нанокомпозитов непосредственно связан с использованием ИК-излучения. Ускоряющий эффект ИКнагрева объясняется увеличением реакционной способности колебательно-возбужденных молекул вследствие резонансного влияния поглощаемых ИК-фотонов на взаимодействие атомов в органических молекулах. В данных материалах энергия химической связи

совпадает или кратна мощности излучения инфракрасного диапазона. Поэтому ИКизлучение, вызывая повышение уровня собственных колебаний определенных групп атомов в молекуле полимера, способствует ускорению процесса его деструкции. В результате, время, необходимое для карбонизации полимера, сокращается с 2 – 3 часов, в случае конвективного нагрева, до 2 минут [90].

Необходимо также добавить, что синтетические полимеры обладают хорошей стойкостью к воздействию окружающей среды и довольно долгое время находятся в естественных условиях, загрязняя окружающее пространство. В связи с этим, метод ИКпиролиза прекурсора на основе совместного раствора полимера и солей металлов можно рассматривать в как способ их утилизации и получения ценного продукта в виде металлуглеродных нанокомпозитов или просто углеродного материала [90].

1.7 Полимерные прекурсоры углеродной матрицы

В качестве исходных материалов для получения металл-углеродных нанокомпозитов используются полимеры, которые при относительно невысоких температурах (400 – 500 °C) образуют углеродные структуры, представляющие собой продукты термического разложения. Особое внимание привлекают полимеры, способные формировать в своей структуре под действием температурной обработки систему сопряженных связей, которые обеспечивают материал дополнительными химическими (каталитические) и физическими (высокая электропроводность, полупроводниковые свойства, термическая стабильность) свойствами. Комплекс химических и физических свойств полисопряженных систем обусловлен их специфической электронной структурой и прежде всего делокализацией π-электронов по блокам и цепи сопряжения, облегчающие перенос заряда [99].

Формирование длинных цепей сопряжения в наблюдается в таких полимерах как например, полиакрилонитрил (ПАН), поливиниловый спирт (ПВС), полианилин, полиацетилен, полипиррол, полифенилен, полистирол и др. [88]. Наиболее хорошо изученными и промышленно доступными являются ПАН и ПВС.

На рисунке 5 представлена структурная формула ПАН, которая представляет собой линейную углеводородную цепь с наличием боковых нитрильных групп, благодаря которым происходит межмолекулярная сшивка и взаимодействие с соединениями металлов [88, 90]. Процессы химических превращений, протекающие в полиакрилонитре в процессе термической обработке, считаются хорошо изученными.



Рисунок 5 – Структурная формула ПАН

Полная схема термической дестркуции ПАН представлена на рисунке 6. Согласно



Рисунок 6 – Схема термического разложения ПАН

авторам работ [88, 90] при относительно низких температурах нагревания (150 – 200 °C) в полимере из-за отрыва водородного атома третичного углерода и его миграции к

нитрильной группе соседней молекулы протекают реакции образования метилениминной группировки –С=NH. Это приводит к протеканию внутримолекулярных реакций циклизации нитрильных групп, приводящих к разрыву тройных связей –С≡N– с последующим образованием системы сопряженных связей –С=N– (рисунок 6, стадия I).

При длительной изотермической обработки при температуре 200 °С начинается отщепление водорода основной цепи с образованием системы сопряженных связей –C=C– (рисунок 6, стадия II). Дальнейший нагрев приводит к циклизации полимерной цепи за счет отщепления молекулярного и атомарного водорода (рисунок 6, стадия III). Образовавшаяся система полисопряженных связей –C=C– и –C=N– способствуют улучшению термической устойчивости карбонизованной формы полимера. В связи с этим ПАН в процессе пиролиза характеризуется невысокими потерями массы [88, 90].

Поливиниловый спирт в процессе пиролиза теряет на 20 % больше своей массы по сравнению с ПАН. Однако, ПВС по сравнению с ПАН хорошо растворим в воде, что отбрасывает необходимость в полярных растворителях. ПВС также, как и ПАН при сравнительно низких температурах формирует углеродные структуры, образующиеся в результате дегидратации и дегидрирования макромолекул в процессе нагреве [17].

На рисунке 7 представлены химические превращения, происходящие в ПВС в ходе



Рисунок 7 – Схема термического разложения ПВС

нагрева. В области температур 230 – 300 °С происходит частичная дегидратация полимера с образованием полиеновых структур –СН=СН–СН=СН–С–. Затем в диапазоне 300 –

400 °С происходит полное отщепление ОН-групп и начинается первичная циклизация с формированием ароматических структур. Углеводородные цепи, неспособные принимать участие в дальнейших реакциях циклизации, претерпевают обрыв связей. Этап, протекающий выше 400 °С, сопровождается отщеплением водорода с формированием системы полисопряженных связей –С=С– и дальнейшей циклизацией.

В настоящее время установлено существование корреляции между электрофизическими и каталитическими свойствами неорганических полупроводников. Такие типичные полупроводники, как Cu₂O, ZnO, V₂O₅ и др., являются катализаторами оксилительно-восстановительных и радикальных реакций. Поэтому, вполне естественно, что среди органических полупроводников, которыми часто являются полимеры с системами сопряжения, могут быть найдены катализаторы химических реакций.

В 1959 году впервые была установлена каталитическая активность полимеров с системой сопряженных двойных связей. Было обнаружено, что полиаминохиноны и термически обработанный полиакрилонитрил проявляют значительную каталитическую активность в реакции разложения перекиси водорода. Позднее было показано, что полимеры с системой сопряженных связей проявляют каталитическую активность в ряде паро- и газофазных окислительно-восстановительных реакций, а также в ряде реакций разложения [99].

Свойства полисопряженных соединений обусловлены делокализацией πэлектронов по цепи сопряжения, что в свою очередь определяется степенью перекрывания орбиталей π-электронов. Это перекрывание максимально при компланарном расположении двойных связей, участвующих в сопряжении, и ухудшается при наличии любых факторов, нарушающих компланарность участков сопряжения. Таким образом, свойства полимеров с сопряженными связями, в том числе и каталитические, определяются эффективностью сопряжения, которая показывает, какому количеству идеально сопряженных связей эквивалентен определенный участок сопряжения. Другими словами, каталитическая активность полисопряженных систем должна изменяться подобно трансформированию других свойств полимеров, например парамагнитных и электрических, и эти преобразования будут определяться эффективностью сопряжения полиеновой цепи [99].

Среди широкого спектра синтетических полимеров особое внимание в качестве прекурсора углеродной матрицы привлекает полисахарид хитозан, структурная формула которого представлена на рисунке 8. Хитозан является частично дезацетилированным производным природного полимера хитина. По распространенности в природе полисахарид хитин занимает второе место в мире и является возобновляемым сырьевым

ресурсом [100 – 107], что отражается на его коммерческой доступности. Благодаря своим сильным донорным свойствам как амино-, так и гидроксильных групп аминополимер хитозан является прекрасным комплексообразователем. А благодаря хорошим стабилизирующим и восстановительным для металлических наночастиц свойствам хитозан вполне может использоваться в качестве прекурсора углеродного носителя при получении композиционных наноматериалов [103, 108 – 111].



Рисунок 8 – Структурная формула хитозана

В работах [112 – 114] авторами были подробно изучены химические превращения, происходящие в процессе нагрева хитозана, а также предложена схема термической деструкции полимера под действием ИК-излучения. Схема термической деструкции представлена на рисунке 9.

Согласно вышеуказанной работе, на начальном этапе термической деструкции в области температур 200 – 250 °C происходит разрыв гликозидных связей, а также расщепление гексагонального кольца через разрыв связей С₁-О. Процесс внутри- и межмолекулярного дегидрирования способствует формированию протяженных участков сопряженных связей C=C-C=N. При повышении температуры до 300 °C наблюдается резкое изменение хитозановой структуры, которое сопровождается образованием газообразных соединений в большом количестве. Далее схема делится на 3 основных направления: образование низших углеводородов (путь 1), образование пиразиновых соединений (путь 2) и образование карбоциклических структур (путь 3).

Состав продуктов пиролиза полисахаридов достаточно сложен. Например, пиролиз целлюлозы приводит к образованию более 100 соединений. Наряду с углеродным остатком, пиролиз полисахаридов характеризуется образованием воды и оксидов углерода в большом количестве [115]. Согласно указанной работе было предположено, что связи C_2 - C_3 в структуре хитозана также подвергаются разрыву при температуре 300 °C. В результате хитозан фрагментируется на аминоацетальдегид и другие низкие углеводороды (путь 1 на рисунке 9).



Рисунок 9 – Схема термической деструкции хитозана

С другой стороны, например, в работе [116] было отмечено, что основными летучими соединениями пиролиза хитозана являются пиразины, пиридины, пирролы и фураны. Пиразиновые соединения были доминирующими продуктами среди летучих химических веществ пиролиза хитозана, которые образуются путем бимолекулярного нуклеофильного присоединения (путь 2 на рисунке 9). Предполагается, что формирование углеродного остатка происходит за счет дегидратации, декарбоксилирования, ароматизации и внутримолекулярной конденсации с образованием карбоциклических структур (путь 3 на рисунке 9) [115, 117]. Результаты ИК-, КР и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что пиролиз хитозана в диапазоне температур

600 – 800 °С приводит к формированию графитоподобной структуры. Остальные вышеупомянутые продукты пиролиза либо улетучиваются, либо их количество очень мало.

1.8 Выводы по литературному обзору

Анализ литературных данных показал, что биметаллические наночастицы Fe–Co, нанесенные на различные углеродные носители, в том числе защищенные графитовой оболочкой, обладают широким спектром применения. Особенно большое внимание уделяется применению биметаллических наночастиц Fe–Co в области катализа в реакции Фишера-Тропша. Каталитическая активность является дисперсно-зависимым свойством катализатора, что делает размер изучаемых металлических наночастиц чрезвычайно важной характеристикой, требующей контроля.

Исследованию характеристик металл-углеродных нанокомпозитов на основе наночастиц твердого раствора Fe–Co посвящено большое количество работ. Однако подробное описание размерной зависимости каталитической активности биметаллических наночастиц Fe–Co в реакции Фишера-Тропша, а также механизм формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице в литературе отсутствует.

В качестве способа синтеза металл-углеродных нанокомпозитов был выбран метод термического разложения прекурсора на основе совместного раствора полимера и солей металлов под действием ИК-излучения. Данный выбор обусловлен простотой аппаратурного оформления, одностадийностью процесса, а также отсутствием необходимости в восстановителях.

Введение разного количества солей металлов в прекурсор позволяет регулировать размер наночастиц, формирующихся в углеродной матрице, а значит, исследуемый материал может быть прекрасной моделью влияния размерных эффектов на свойства материала, в частности на каталитическую активность.

В связи с этим целью данной работы являлось установление оптимальных условий синтеза и изучение особенностей формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co, диспергированных в углеродной матрице на основе карбонизованного хитозана, для применения в качестве катализатора процесса Фишера-Тропша.

2 Материалы и методы исследования

2.1 Исходные материалы и условия получения

Исследуемые в работе металл-углеродные нанокомпозиты были синтезированы путем ИК-пиролиза металлоорганических прекурсоров. Прекурсоры представляли собой твердый остаток, получаемый после сушки совместного раствора полимера и солей металлов. В качестве исходных материалов использовались: промышленный хитозан (500 кДа) производства ЗАО «Биопрогресс» (Россия), полученный путем щелочного дезацетилирования природного сырья – крабового хитина (степень дезацетилирования ~ 83 %); гидронитраты железа и кобальта (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O и Co(NO₃)₂ · 6H₂O), бидистиллированная вода и «ледяная» уксусная кислота. Данным методом получены серии образцов, представленные в таблице 2. Содержание металлов в таблице 2 указано из расчета от исходной массы полимера.

Conug	Соотношение Fe : Со	Содержание металла в	Температура	
Серия	(мольное)	массовых долях, %	синтеза, °С	
1	1:1	20	300 - 800	
2	9:1			
	3:1	20	500 700	
	1:3	20	500 - 700	
	1:9			
3	1:1	2, 5, 8, 12, 15	500 - 700	
4	1:1	60	200 - 500	

Таблица 2 – Серии металл-углеродных наносистем, синтезированные путем ИК-пиролиза

Технологическая схема процесса получения металл-углеродных нанокомпозитов на основе XT с помощью ИК-нагрева представлена на рисунке 10. Исходные полимер и соли металлов смешивались с растворителем отдельно в различных ёмкостях. После этого обе жидкости сливались, формируя совместный раствор. Образование общего раствора обеспечивает равномерное распределение солей металлов в растворе и в последующем приводит к равномерному распределению металлических наночастиц в углеродной матрице. После удаления растворителя в термошкафу, измельчения и температурной обработки под действием ИК-излучения получался конечный материал в виде черного порошка [118].

На протяжении всего процесса ИК-пиролиза в инертной атмосфере одновременно происходят процессы синтеза углеродной матрицы и восстановление солей металлов с

образованием наночастиц восстановленного металла. Металл восстанавливается за счет взаимодействия с различными продуктами термодеструкции полимера. При таком процессе основными компонентами-восстановителями являются H₂, NH₃, CO [88]. Процесс восстановления солей металлов протекает не на поверхности композита, а в объеме полимера, в твердой фазе (in situ).



Рисунок 10 – Технологическая схема синтеза металл-углеродных нанокомпозитов ИК-XT/Fe–Co T °C под действием ИК-нагрева

Облучение образца осуществлялось в лабораторной установке ИК-нагрева. На рисунке 11 представлена схема ИК-камеры.



Рисунок 11 – Схема ИК-камеры: 1 – кварцевая трубка; 2 – галогеновые лампы; 3 – отражающий кожух; 4 – система водяного и воздушного охлаждения; 5 – ввод инертного газа; 6 – вывод продуктов пиролиза

Реактор ИК-печи представляет коаксиальную трехслойную конструкцию. Внутри кварцевая труба-реактор, в которой можно создавать инертную атмосферу за счет герметичности. Снаружи реактора, продольно располагаются ИК-лампы (12 шт., КГ-220-2000, спектр излучения с максимумом в области 0,8 – 1,2 мкм). Третий слой – жидкостное охлаждение (водяная рубашка), которая служит утилизации неиспользованной энергии излучения ламп. Ее внутренняя поверхность отполирована, что также обеспечивает возврат части излучения ИК-ламп в процесс и снижает потери. На шины питания ИК-ламп и в зазор между лампами и кварцевым реактором подается воздушный поток с вентиляторов для удаления конденсата и выравнивания температурного поля в высокотемпературной зоне реактора. Такая схема позволяет максимально использовать потенциал ИК-нагрева и обеспечивает изоляцию электрической части печи от реакционной зоны, что дает возможность проводить термообработку в различных средах, таких как реактивные и инертные газы, а также неглубокий вакуум. Для получения нанокомпозитов в данной работе давление инертного газа в реакторе устанавливается выше атмосферного на 200 мм рт. ст. Образец, помещенный в графитовую кассету, закрепляется на кварцевых держателях (5) между лампами (2). Температура контролируется термопарой К-типа (хромель-алюмель), спай которой помещен в графитовый стержень для согласование инерционности нагрева образца и термопары. Управление программируемым терморегулятором автоматическое, согласно заданному режиму нагрева. Пример одного из температурных режимов процесса синтеза показан на рисунке 12.



Рисунок 12 – Температурный режим процесса ИК-нагрева до 700 °С
Применение ИК-нагрева нанокомпозитов обеспечивает рост для синтеза эффективности Во-первых, процесса по нескольким причинам. ИК-нагрев малоинерционен, что обеспечивает достаточно быстрое охлаждение образцов и сокращает как продолжительность процесса, так и затраты инертного газа. Во-вторых, ИК-излучение выбранного диапазона длин волн более эффективно поглощается полимерами, что также повышает эффективность процесса карбонизации полимеров. В-третьих, ИК-излучение селективно взаимодействует в различными группами полимеров, что может приводить к формированию более упорядоченной сшитой структуры промежуточных углеродных фаз при пиролизе и, в итоге, к более упорядоченной структуре углеродной матрицы [118].

2.2 Методы исследования металл-углеродных нанокомпозитов

2.2.1 Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия является одним из наиболее простых, точных и экономичных аналитических методов для определения химического состава (от натрия до урана) различных типов материалов с точностью 0,01 %. Это неразрушающий и надежный метод с достаточно простыми требованиями к пробоподготовке, который подходит для различных типов образцов, в том числе и порошкообразных.

Изучение материалов данным методом осуществлялось на настольном рентгеновском аналитическом микроскопе РАМ-30µ (ЗАО «Научные приборы», Россия), который также обладает возможностью проведения элементного картирования объекта исследования. Принцип метода основан на регистрации спектра флуоресцентного излучения атома, которое возникает путем воздействия на исследуемый образец рентгеновским излучением и испусканием атомом фотона со строго определенной энергией. Качественный состав исследуемого образца определяется по присутствию на спектре характеристической линии, которая соответствует конкретному элементу. Измерения интенсивности характеристических линий позволяет провести количественную оценку содержания определенного элемента в пробе [119, 120].

Перед началом исследования производилась съемка фонового спектра с целью исключения элементов, фиксируемых детектором от системы фокусировки прибора. В результате, при расчете состава синтезированных образцов не учитывались энергии таких фоновых элементов как Mo, Nb, Ni, Cr, Cu, Zn, и Ar. Напряжение рентгеновской трубки и сила тока устанавливалось на основании энергий возбуждения железа и кобальта и

составляло 20 кВ и 4000 мкА, соответственно. На рисунке 13 представлен экспериментальный спектр образца ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) 500 °C.



Рисунок 13 – Рентгенофлуоресцентный спектр образца ИК-XT/Fe-Co(1:1) 500 °C

2.2.2 Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Химический состав поверхности металл-углеродных нанокомпозитов, а также валентное состояние металлов осуществлялось на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI5500 Versa Probe II (Physical Electronics, США) с монохроматическим источником рентгеновского излучения Al-K α (hv = 1486,6 эВ). Глубина анализа данным методом варьируется от 0,5 до 5 нм, чувствительность метода – 0,1 – 0,3 атомных долей, %.

Для очистки поверхности порошков от адсорбированных примесей использовалась кластерная пушка GCIB 2500 Ar с дифференциальной откачкой воздуха, встроенная в камеру анализа. Травление проводилось ионами Ar⁺ с энергией 10 кэВ в течение 5 мин, размер растра – 2 х 2 мм². Скорость травления для оксида кремния в этом режиме в режиме составляла 0,25 нм/мин.

Для создания глубокого вакуума в приборе используется высокоскоростной ионный насос (давление остаточных газов в камере анализа – до 3·10⁻⁸ Па). Загрузка образца производится через специальный шлюз с предварительной откачкой воздуха, что обеспечивает минимальные колебания давления при замене исследуемых образцов материалов.

Атомные концентрации элементов определялись методом нескорректированных факторов относительной элементной чувствительности по интегральным интенсивностям следующих линий в обзорных спектрах: C1s, O1s, Fe2p или Fe3p, Co2p или Co3p.

Энергии связи фотоэлектронных линий C1s, O1s, Fe3p, Co3p определялись на основе анализа спектров высокого разрешения. Спектры снимались при следующих условиях: энергия пропускания анализатора 23,5 эВ, плотность сбора данных 0,2 эВ/шаг.

Спектральный участок, отвечающий металлам (Fe3p + Co3p) анализировался путем аппроксимации методом наименьших квадратов. Аппроксимация проводилась с использованием функции Гаусса-Лоренца, что обеспечивало погрешность определения энергий связи ± 0,2 эВ.

2.2.3 Метод атомно-абсорбционной спектроскопии

Доля металлической фазы в синтезированных металл-углеродых нанокомпозитах определялась методом атомно-абсорбционного анализа. Концентрация элементов определялась в пламенном атомно-абсорбционном спектрометре AAnalystTM 400 (Perkin-Elmer, США) с комплектом ламп на все определяемые элементы.

Принцип действия атомно-абсорбционного спектрометра AAnalystTM 400 основан на анализе изменений поглощения света, проходящего через слой атомных паров пробы. Пары пробы получают с использованием пламенного атомизатора.

Принцип анализа состоит в том, что за счет поглощения квантов света атомы исследуемого материала переходят в возбужденные состояния. Каждому химическому элементу соответствуют уникальные по которым резонансные линии, его идентифицируют. На основе анализа оптической плотности полученных спектров (А = lg(I₀/I), где I₀ и I – интенсивности излучения от источника соответственно) до и после прохождения через поглощающий слой определяют концентрацию того или иного элемента. В качестве источника света используются одноэлементные лампы с полым катодом, который содержит определяемый элемент, а ширина линий весьма мала. Пламенный атомизатор представляет собой щелевую горелку, в которую распыляется исследуемый раствор. Используются два вида пламени: ацетилен-воздух (T ~ 2300 °C) и закись азота-ацетилен (T ~ 3000 °C). Относительная погрешность количества определяемых элементов данным методом составляет 5 %.

Непосредственно перед анализом проводилась предварительная подготовка образца двумя способами – с сожжением и без сожжения углеродной матрицы. В первом случае навески испытуемых проб помещались в кварцевые стаканчики с последующей

обработкой концентрированной серной кислотой. Затем стаканчики накрывались часовыми стеклами и подсушивались на плитке до образования углистого остатка. Такая обработка позволяет предотвратить потери искомых элементов. После этого стаканчики с пробами помещались в муфельную печь, где отжигались при температуре 550 °C в течение 3-х часов. Тем самым производилось удаление углеродной матрицы до чистого металлосодержащего остатка. Далее, образовавшийся остаток обрабатывался царской водкой (смесь концентрированных кислот HNO₃ : HCl в объемном соотношении 1 : 3) до влажных солей, которые затем количественно переносились в мерные пробирки и доводились до 20 см³ дистиллированной водой. После чего, мерные пробирки размещались в спектрометре AAnalystTM 400 (Perkin-Elmer) и производилось измерение.

Во втором случае, элементный анализ этих же образцов проводился без стадии сожжения их в муфельной печи. То есть металл-углеродные нанокомпозиты сразу обрабатывались царской водкой. Это делалось с целью проведения модельного эксперимента по оценки доступности металлических наночастиц в углеродной матрице для химических реагентов в процессе катализа, который заключался в том, что вместо газа с металлическими наночастицами реагировала царская водка. Доступные наночастицы, провзаимодействовав со смесью кислот, перейдут в раствор, а частицы, закупоренные углеродом, останутся в матрице. В этом случае наблюдалось образование мутной взвеси, которая фильтровалась до получения полностью прозрачного раствора. После этого раствор также переносился в мерные пробирки и размещался в спектрометре AAnalystTM 400 (Perkin-Elmer).

2.2.4 Метод рентгеновской дифракции

Фазовый и структурный анализы проводились на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» (ЗАО «Научные приборы, Россия). Исследования проводились при комнатной температуре с использованием рентгеновской трубке с излучением Cr-Ка (длина волны 0,22909 нм) и Со-Ка (длина волны 0,17889 нм), фокусировка по Брэггу-Брентано.

Метод использовался для определения ряда параметров: фазового состава и объемной доли фаз, средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов, параметра кристаллической решетки. Также в сочетании с методикой Селиванова-Смыслова данный метод позволил рассчитать распределения по размерам ОКР металлических фаз. Для идентификации фаз использовалась база данных PDF-2 международного центра дифракционных данных (ICDD) [121]. В приборе используется

изогнутый координатно-чувствительный детектор, способный одновременно регистрировать диапазон углов 2θ равный 58° с разрешением 0,02°. Со-Кα излучение использовалось с целью фиксации на рентгенограмме большего количества пиков твердого раствора Fe–Co для прецизионного определения параметра решетки.

В качестве источника рентгеновского излучения в дифрактометре применяются острофокусные рентгеновские трубки марки БСВ-33 отечественного производства (AO3T «Светлана – Рентген», Россия). Трубки характеризуются относительно малой мощностью (от 50 до 150 Вт в зависимости от типа анода), что в сочетании с высококачественной фокусировкой позволяет снизить требования к защите оператора от рентгеновского излучения. При этом данный тип трубок обеспечивает необходимую для полноценных исследований силу рентгеновского излучения. Характерный рабочий режим данных рентгеновских трубок – 2 – 4 мА и 25 – 30 кВ.

Анализ уширения дифракционных линий позволяет определять как величину ОКР, если их размер меньше 150 – 200 нм, так и степень деформации кристаллической решетки. Для установления причины уширения требуется проанализировать рентгеновские линии одной и той же кристаллографической плоскости разного порядка отражения. Если отношением физических уширения близко отношению обратных косинусов, то уширение вызвано малым размером частиц [122]:

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2},\tag{5}$$

где β₁ и β₂ – истинное физическое уширение пиков первого и второго порядка отражения;

θ₁ и θ₂ – угол дифракции первого и второго порядка отражения, градус.

Напротив, если отношение физических уширений лежит вблизи отношения тангенсов соответствующих углов, то в системе присутствуют микроискажения [122]:

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\mathrm{tg}\theta_2}{\mathrm{tg}\theta_1}.$$
(6)

В случае, если отношения физических уширений будут находиться в интервале

$$\frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2} < \frac{\beta_2}{\beta_1} < \frac{\mathrm{tg}\theta_2}{\mathrm{tg}\theta_1},\tag{7}$$

то уширение вызвано как дисперностью материала, так и микроискажениями, вклады от которых необходимо в этом случае разделять.

Распределение ОКР по размерам строилось на основе автоматизированных расчетов по методике Селиванова-Смыслова. Методика применима к объектам с размером структурных составляющих от 5 до 150 нм, не имеющих микронапряжений. При разработке данной методики для наноразмерных систем теоретически и практически обоснованным оказался логарифмически-нормальный закон распределения кристаллитов по размерам [123]

$$f(A) = \frac{1}{A \cdot \ln(\sigma) \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left[-\frac{\ln^2(A/\mu)}{2 \cdot \ln^2(\sigma)}\right],$$
(8)

где А – текущий диаметр сферических кристаллитов, нм;

µ и σ – медиана и дисперсия распределения (размах распределения, полидисперсность, неоднородность по размерам и т.д.).

Медиана µ соответствует величине диаметра, делящего площадь под кривой f(A) пополам.

Имея значения параметров μ и σ, можно определить средний диаметр кристаллитов (среднеарифметический размер):

$$\overline{\mathbf{A}} = \mu \exp\left(\frac{1}{2}\ln^2\sigma\right),\tag{9}$$

положение максимума распределения (наивероятный размер):

$$A_0 = \mu \exp\left(-\ln^2 \sigma\right) \tag{10}$$

и величину максимума f(A):

$$f_{max} = f(A_0) = \frac{\exp(0.5\ln^2\sigma)}{\sqrt{2}\pi\mu\ln\sigma},$$
(11)

где f_{max} – максимум функции от наивероятнейшего размера.

Часто, для проведения адекватного рентгеноструктурного анализа наноразмерных материалов необходимо восстановить истинный профиль дифракционных пиков, основываясь на экспериментальные данные. Такие ситуации возникают, например, в случае многокомпонентных систем, в которых наблюдается наложение важных для анализа рефлексов. С другой стороны, для наноразмерных фаз или в случае их малого содержания возникает проблема низкой интенсивности дифракционных максимумов. С учетом шумов от прибора и образца их качество чаще всего не обеспечивает необходимой точности и не дает возможности определить интегральную ширину дифракционного пика на полувысоте с высокой точностью. В таких случаях используются различные аппроксимации сглаживающими функциями. Наибольшей популярностью пользуется функция псевдо-Фойгта, представляющая собой линейную комбинацию функций Гаусса и Коши (Лоренца) [124, 125], которая реализована в программе «OUTSET» [126]. Пример разложения представлен на рисунке 14.



Рисунок 14 – Результат аппроксимации пика отражения (110) твердого раствора Fe–Co в образце ИК-XT/Fe–Co_(1 : 1) 700 °C (20 % Ме)

Параметр решетки – важная характеристика структуры кристаллических материалов, позволяющая изучать влияние размерного фактора на свойства наноматериалов, а также исследовать растворимость компонентов друг в друге путем определения состава твердых растворов.

Расчет параметра решетки наночастиц твердого раствора Fe–Co проводился по формуле для кубической сингонии с использованием экстраполяционной функции

Тейлора-Синклера $(\phi(\theta) = 1/2(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta))$ [127] по четырем кристаллографическим плоскостям для ОЦК фазы и по пяти – для ГЦК фазы:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$
(12)

где h, k, l – индексы кристаллографических плоскостей;

d-межплоскостное расстояние, нм;

а – параметр решетки элементарной ячейки, нм.

Согласно методике, описанной в [127], истинное значение параметра решетки материала определяется экстраполяцией на нуль функции $\phi(\theta)$ (рисунок 15), что соответствует Брэгговскому углу, равному 90°. Именно при $\theta \rightarrow 90^{\circ}$, при одной и той же погрешности определения угла $\Delta\theta$, относительная погрешность определения параметра решетки стремится к нулю.



Рисунок 15 – Графики изменения параметра решетки *a* в координатах аппроксимирующей функции φ(θ) твердого раствора Fe–Co на основе: (а) ОЦК-решетки; (б) ГЦК-решетки

Изучение растворимости в наноразмерных системах возможно с помощью прецизионного измерения периодов кристаллических решеток образующихся фаз. Поэтому рентгенодифрактометрический метод является единственным способом фиксировать и изучать образование твердых растворов в столь малых объектах

На рисунке 16 представлены кривые изменения параметров решетки твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК решетки α-Fe [21] и ГЦК решетки β-Co [22] в зависимости от содержания растворенного компонента. Метод заключается в расчёте по рентгенодифракционным данным значения периода решетки предполагаемого твердого

раствора с последующим вычислением количества растворенного элемента с помощью кривых изменения параметров решетки, построенных исходя из справочных данных.



Рисунок 16 – Зависимость периода решетки Fe–Co на основе ОЦК-Fe (а) и ГЦК-Co (б) от растворенного компонента

Количественный анализ относительного содержания тех или иных фаз в материале может быть реализован на основе сравнения дифракционных рефлексов фаз друг с другом. Это так называемый метод без эталона. Основывается метод на постулате, что интенсивность максимумов на рентгенограммах пропорциональна объемному содержанию фазы. Следовательно, сопоставляя интенсивности дифракционных линий необходимых фаз (а более точно интегральные площади) можно определить концентрацию каждой отдельной фазы. Для данного метода чувствительность и точность определяется многими факторами: условия съемки, размеров кристаллов и типа кристаллической решетки, состав фаз и смесей, физико-химическая природа фаз, коэффициент поглощения рентгеновских лучей в исследуемом материале [122, 128].

Интенсивность отражений от плоскости hkl определяется выражением [122, 128]:

$$I_{hkl} = C \cdot K(\Theta) \cdot F_{hkl}^2 \cdot \frac{1}{2\mu} \cdot P_{hkl} \cdot \eta \cdot \frac{1}{V_{\pi}^2}$$
(13)

где С – множитель, зависящий от длины волны излучения;

К(θ) – угловой множитель;

 F_{hkl}^2 – структурный фактор;

Р_{hkl} – фактор повторяемости;

V_я – объем элементарной ячейки, м³;

μ – линейный коэффициент поглощения, м⁻¹;

η – объемное содержание определяемой фазы в образце.

В формуле (13) присутствует ряд коэффициентов (С, К(θ), μ , V_я, F_{hkl}^2). Эти параметры рассчитываются исходя из ряда базовых справочных величин: длины волны излучения, пространственной группы симметрии, кристаллической структуры, координат базисных атомов, атомных факторов рассеяния исследуемых фаз. Фактор повторяемости P_{hkl} учитывает число эквивалентных плоскостей, которые обеспечивают идентичную дифракционную картину.

Формула (13) может быть представлена в более простом виде, если все эти коэффициенты обозначить за множитель К, а также выделить множитель объемного содержания фазы η:

$$I_{hkl} = K\eta \tag{14}$$

В этом случае для двухфазной смеси получим следующее выражение:

$$\eta_1 + \eta_2 = 1 \tag{15}$$

При допущении, что площадь дифракционного максимума S пропорциональна интенсивности отражения от определенной плоскости, то получим следующее соотношение:

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{K_1 \eta_1}{K_2 \eta_2}$$
(16)

Как видно из соотношения (16), точность количественного анализа будет определяться точностью вычисления площадей рентгеновских пиков, что предъявляет определенные требования к ним. В частности, необходимо рассматривать наиболее интенсивные интерференционные максимумы, которые минимально накладываются друг на друга на дифрактограмме [122, 128].

2.2.5 Методы электронной микроскопии

Полученные в работе нанокомпозиты исследованы с помощью методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). Получены микрофотографии как морфологии поверхности порошков нанокомпозитов, так и особенности внутреннего состава и строения. Благодаря полученным изображениям были изучены морфология и дисперность наночастиц Fe–Co. ПЭМ высокого разрешения позволила выявить особенности как распределения размеров наночастиц, таки особенности их взаимодействия с углеродной матрицей.

С помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа JSM-6480LV (JEOL, Япония) была получена информация о поверхности металл-углеродных нанокомпозитов. В микроскопе используется вольфрамовый термоэмиссионный катод. Прибор обеспечивает широкий спектр ускоряющих напряжений в диапазоне от 200 В до 30 кВ. Присутствует возможность анализа материалов во вторичных (разрешение до 10 нм) и обратно рассеянных электронах. Также микроскоп комплектуется комбинированной системой химического микроанализа состава материалов, В которую входят энергодисперсионный и волновой дифракционный спектрометры (производство Oxford instruments, Великобритания) с возможностью локального рентгеноспектрального микроанализа (т.н. картирование) химических элементов от В до U включительно. Локальность измерения – до 3 – 5 микрон, пороги обнаружения – до 0,01 массовых долей, %.

Также для ряда образцов нанокомпозитов проводились исследования на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2100 (JEOL, Япония) (изображения образцов и электронограммы. Ускоряющее напряжение до 200 кВ, увеличение до 1500000 крат и разрешением по точкам 0,19 нм. Электронограммы получали за счет дифракции быстрых электронов по закону Вульфа-Брэгга. Т.к. по уравнению де-Бройля длина волны электрона при ускоряющем напряжении 100 кВ составляет ~ 0,0037 нм можно получать достаточно информативную дифракционную картину, по которой можно оценивать структурные особенности материалов и сопоставлять полученные данные с результатами рентгеноструктурных исследований [129].

Качественный фазовый анализ на основе данных электронограмм проводится по следующей методике. Известно, что g_{HKL} узла HKL обратной решетки в каждом зерне имеет одинаковую длину $1/d_{HKL}$ и направлен по нормали к плоскости (hkl) [129]. Таким образом, поскольку $g_{HKL} = 1/d_{HKL}$, получается (17):

$$d_{HKL} = 1/g_{HKL} = d/n = \lambda L/D = C/D$$
 (17)

где C = λ L – постоянная прибора;

D – диаметр кольца электронограммы, усл. ед.

Для определения постоянной прибора необходимо провести съемку электронограммы эталонного образца с известными с высокой точностью значениями межаплоскостных расстояний d/n. Измерив диаметры колец электронограммы, по величина С. уравнению (17) находится После этого, рассчитывается набор межплоскостных расстояний по электронограмме исследуемого материала, применяя также уравнение (17). В качестве эталонного образца использовался порошок золота (рисунок 17).



Рисунок 17 – Электронограмма эталона (золото)

На основе анализа фотографий, полученных методом ПЭМ, рассчитывались и строились гистограммы распределения частиц по размера, а также определялись средние размеры наночастиц Fe–Co. Измерения проводились с помощью специально разработанной компьютерной программы «DEAM», на которую получено авторское свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (Приложение А) [130] (рисунок 18) Погрешность измерения размеров частиц в данной программе зависит от разрешения электронных фотографий и в данной работе составила ± 0,5 нм. Приложение «DEAM» оснащено возможностью автоматического построения гистограмм распределения частиц по размерам и аппроксимации полученных данных аналитической зависимостью. Для получения объективных данных при анализе учитывалось не менее 1000 частиц с нескольких фотографий каждого образца, что является достаточным для получения хорошей статистики. Полученные гистограммы преимущественно описываются логарифмически-нормальным законом распределения.



Рисунок 18 – Интерфейс программы «DEAM» и измерение диаметров частиц Fe-Co

2.2.6 Средний диаметр частиц

Существует несколько подходов для описания гранулометрического состава порошковых материалов. Соответственно, каждому из них отвечает математическая модель, учитывающая те или иные характеристики частиц порошка: максимальный размер по одной или нескольким осям, объем, площадь поверхности и т.д. Поэтому применение того или иного метода к одному и тому же объекту может показать разные результаты. При анализе результатов ПЭМ методика расчета среднего размера частиц, основанная на отношении суммы линейных размеров всех частиц к их полному числу, несмотря на простоту математического аппарата, обеспечивает достаточно точный результат, даже если присутствуют частицы с сильно различными размерами. В данном методе используется приближение к сферическим частицам, которое не учитывает различие в линейных размерах частиц по нескольким осям [131]:

$$D_{[1,0]} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_{i} \cdot d_{i}}{\sum_{i=1}^{n} n_{i}}$$
(18)

где D_[1,0] – средний арифметический диаметр частиц, нм;

n_i – число частиц, шт;

d_i – диаметр *i*-ой частицы, нм.

При автоматической системе обработки изображения оценивается площадь каждой частицы, из которой рассчитывается средний поверхностный диаметр частиц D_{12.01}:

$$D_{[2,0]} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} n_{i} \cdot d_{i}^{2}}{\sum_{i=1}^{n} n_{i}}}$$
(19)

Такой метод вполне пригоден при сферической форме частиц, но дает ошибку при форме частиц в виде диска. Применение исследовательского оборудования с электрозонной чувствительностью, позволяющее измерять объем частиц, дает возможность измерить объем каждой частицы. Соответственно, в этом случае результатом расчета будет более точная характеристика - средний объемный диаметр D_[3,0]. По аналогии с предыдущим методом, среднее значение получается путем деления суммы значений объемов на количество частиц:

$$D_{[3,0]} = \sqrt[3]{\frac{\left|\sum_{i=1}^{n} n_{i} \cdot d_{i}^{3}\right|}{\sum_{i=1}^{n} n_{i}}}$$
(20)

Интересны методы лазерной и рентгеновской дифракции, т.к. позволяют получать в результате расчетов средневзвешенный объемный диаметр D_[4,3] или среднее значение сферы с эквивалентным объемом:

$$D_{[4,3]} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_i \cdot d_i^4}{\sum_{i=1}^{n} n_i \cdot d_i^3}$$
(21)

Таким образом, в зависимости от измеряемой характеристики частиц (входного параметра) можно использовать наиболее удобный или точный метод определения как средних размеров частиц, так и распределение их по размерам [131].

2.2.7 Построение гистограмм

Гистограмма является наглядным отображением результатов анализа распределения частиц по размерам, полученного на основе анализа дискретных измерений (микрофотографии ПЭМ, СЭМ, оптическая микроскопия и т.п.). В этом виде представления по оси абсцисс откладываются размеры частиц, а по оси ординат – относительные содержания фракций. В зависимости от дискретности определения размеров гистограммы отличаются различной точностью. Но такой метод отображения слабо пригоден для ситуаций, когда размеры частиц различаются на несколько порядков величины или сильно отличается относительное содержание частиц разного размера [132].

С ростом точности измерения размеров частиц, т.е. ростом дискретности форма гистограммы начинает приближаться к плавной кривой, что позволяет апроксимировать ее функциональной зависимостью [132]:

$$dn_i = f(d)dd \tag{22}$$

где dn_i – число частиц в интервале от d до d + dd, шт.

К недостаткам такой методики определения функции распределения по размерам следует отнести необходимость анализа размеров очень большого числа частиц.

2.2.8 Нормальное и логарифмически-нормальное распределение

Поскольку, технология синтеза и дальнейшего применения дисперсных материалов связана с необходимостью контроля гранулометрического состава, требуется иметь возможность математического описания распределения частиц по размерам, т.е. нахождение математической функции, наиболее точно описывающей состояние дисперсности материала. Для простых систем наиболее часто рассматриваемой является функция нормального распределения, поскольку она определяется всего двумя параметрами: средним значением d и стандартным отклонением о, которые вычисляются следующим образом [132]:

$$\overline{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n} n_i \cdot d_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i}$$

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i (\overline{d} - d_i)}{\sum_{i=0}^{\infty} (n_i) - 1} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(23)

Однако этот метод описания для большого числа систем некорректен и дает существенную ошибку, поскольку эта кривая асимметрична в сторону больших размеров частиц. Поэтому чаще применяют модифицированный метод, при котором в построении распределения частиц по размерам использовать логарифм размеров, а затем распределение приводится к нормальному виду. Такой подход позволяет расширить интервал в области малых размеров частиц и, в то же время, сузить интервал размеров в области крупных частиц. Если после замены размеров на логарифм нормальное распределение сохраняется, то частицы распределены по логарифмически-нормальному закону, а распределение называется логарифмически-нормальным. В этом случае средний геометрический диаметр
$$d_g$$
 и стандартное геометрическое отклонение σ_g определяются таким образом [132]:

$$\lg d_{g} = \frac{\sum n_{i} \cdot \lg d_{i}}{\sum n_{i}}$$
(25)

Логарифмически-нормальное распределение может быть записано в виде функции:

$$f(d) = \frac{1}{d \cdot \ln(\sigma_g) \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(\ln d - \ln d_g)^2}{2 \cdot \ln^2(\sigma_g)}\right]$$
(26)

где f(d) – функция распределения.

Имея σ_g и d_g, определяют остальные параметры распределения [132]. Так, средний размер частиц

$$\overline{d} = d_g \exp\left(\frac{\sigma_g^2}{2}\right)$$
(27)

мода распределения, при которой функция f(d) имеет максимум, составит

$$d_{\max} = d_g \exp\left(-\sigma_g^2\right)$$
(28)

Следует учесть, что различные виды средних величин взаимосвязаны. В результате уравнение логарифмически-нормальной функции распределения принимает вид:

$$f(d) = \frac{1}{d \cdot b \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln d - a)^2}{2b^2}\right)$$
(29)

где параметры a и b представляют собой $\ln(\sigma_g)$ и $\ln(d_g)$, соответственно.

В общем случае k-ый момент непрерывной логарифмически-нормальной функции равен [131]:

$$\mathbf{M}(\xi^{k}) = e^{\frac{1}{2}k^{2} \cdot b^{2} + k \cdot a}$$
(30)

где М(ξ) – математическое ожидание, или средний арифметический размер.

Для линейной случайной величины математическое ожидание равно:

$$D_{[1,0]} = M(\xi) = e^{\frac{1}{2}b^2 + a}$$
(31)

Соответственно, для средневзвешенного объемного диаметра справедливо:

$$D_{[4,3]} = \frac{M(\xi^4)}{M(\xi^3)} = \frac{e^{8b^2 + 4a}}{e^{\frac{9}{2}b^2 + 3a}} = e^{\frac{7}{2}b^2 + a}$$
(32)

Разность между средневзвешенным объемным и арифметическим диаметрами составляет:

$$\mathbf{D}_{[4,3]} - \mathbf{D}_{[1,0]} = \mathbf{e}^{\frac{1}{2}\mathbf{b}^{2} + \mathbf{a}} \cdot (\mathbf{e}^{3\mathbf{b}^{2}} - 1) = \mathbf{D}_{[1,0]} \cdot (\mathbf{e}^{3\mathbf{b}^{2}} - 1)$$
(33)

Таким образом, зная средний арифметический размер частицы, имеется возможность определения его средневзвешенного объемного размера.

Распределение частиц по размерам существенно влияет не только на физикохимические и механические свойства материала, но и позволяет определить механизмы формирования таких частиц. Так для частиц, сформированных при послойном росте за счет адсорбции новых атомов, будет характерно нормальное распределение. Если экспериментальная кривая описывается логарифмически-нормальным законом, то преобладает процесс коалесценции на всех стадиях роста.

2.2.9 Метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

Одна из важных характеристик дисперсных и пористых материалов – это площадь удельной поверхности. Данной характеристикой (*S*_{уд}) является площадь поверхности материала, приходящаяся на 1 г вещества [133]. Наиболее широкое распространение для определения данной величины получили сорбционные методы исследования.

Поскольку абсолютно нейтральных инертных поверхностей вещества не существует, то при помещении в замкнутое пространство материала (пористый или дисперсный) начинается адсорбция газа, находящегося в этом объеме. Соответственно, при нагреве материала происходит обратная десорбция. Количество адсорбированного и десорбированного газа подчиняется вполне четким газовым законам и может быть точно рассчитано с любой дискретностью. Это так называемые уравнения изотерм адсорбциидесорбции, которые могут быть различной конфигурации. Расчет удельной площади поверхности может давать различные результаты и указывать на различные механизмы адсорбции в зависимости от моделей их описания [133].

Для большинства материалов чаще всего характерна S-образная изотерма. Для этого типа зависимостей характерно деление на три области диапазона значений по оси абсцисс (отношение текущего давления к давлению насыщения газа-адсорбата p/p_s) (рисунок 19) [133]. Расчет удельной поверхности производится на основе данных из области I. А для определения размера пор и их распределения используется область III.

В данной работе величина удельной площади поверхности нанокомпозитов определялась путем измерения изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К. Для

получения экспериментальных данных использовалась объемная вакуумная статическая установка ASAP-2020 (Micrometrics, США).



Рисунок 19 – Зависимость количества адсорбированного газа x_m от относительного давления адсорбата p/p_s

Количество адсорбированного газа x_m определялось методом БЭТ, который основан на теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра-Эммета-Теллера. Относительная погрешность определения удельной поверхности данным методом не превышает 10 %. Уравнение полислойной адсорбции имеет вид:

$$\frac{\mathbf{p}}{\mathbf{x} \cdot (\mathbf{p}_{s} - \mathbf{p})} = \frac{1}{\mathbf{x}_{m} \cdot \mathbf{C} + \frac{(\mathbf{C} - \mathbf{l}) \cdot \mathbf{p}}{\mathbf{x}_{m} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{p}_{s}}},$$
(34)

где С – постоянная, зависящая от рода газа и качества твердой поверхности;

- р текущее давления газа-адсорбата, Па;
- p_s давление насыщения газа-адсорбата, Па;
- х количество физически адсорбированного вещества, моль/г.

Для определения количества адсорбированного газа x_m результаты по уравнению (34) представляются в спрямляющих координатах типа $p/x(p_s - p) = (f)p/p_s$ (рисунок 20), где отрезок, отсекаемой прямой на оси координат при экстраполяции к $p/p_s = 0$, равен $1/(x_mC)$, а tg $\alpha = (C - 1)/(x_mC)$. Зная параметры участка из экспериментально определенной зависимости зависимости и угол α можно получить удельную поверхность. Определение x_m требует измерений адсорбции при нескольких значениях p/p_s (5 – 6 точек) [133].



Рисунок 20 – Представление уравнение БЭТ в спрямляющих координатах

2.2.10 Термогравиметрический и дифференциальный сканирующий калориметрический анализы

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализы осуществлялись на термоанализаторе SDT Q-600 (ТА Instruments, США). Измерения проводились в диапазоне температур 25 – 500 °С в атмосфере смеси водорода и азота в соотношении 1 : 1 со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Термоанализатор SDT Q-600 предназначен для фиксирования изменения массы образца (ТГ анализ), а также регистрировать реакции, которые могут протекать как с выделением, так и с поглощением энергии (ДСК анализ). Это позволяет регистрировать превращения, которые не сопровождаются изменением массы (например, плавление и кристаллизация). На данном приборе возможно осуществлять нагрев исследуемых образцов до 1500 °C со скоростями нагрева от 0,1 до 100 °C/мин. Максимальная масса анализируемого образца составляет 200 мг. Чувствительность весов – 0,1 мкг. Чувствительность ДТА – 0,001 °C. Калориметрическая точность/воспроизводимость – ± 2 % (по металлическим стандартам). Температура в печи контролируется Pt/Pt–Rh термопарой (тип R). Прибор также оснащен возможностью автоматического переключения двух газов в процессе анализа.

Обработка ТГ-кривых позволяет определять кинетические параметры (энергия активации, порядок реакции) различных химических превращений. Как правило, чаще всего термический анализ проводится в изотермических условиях, поскольку обладает рядом преимуществ по отношению к неизотермическому. Это связано с тем, что для определение кинетических параметров достаточно исследования одного образца, уменьшаются погрешности измерения, связанные с саморазогревом материала, а также отсутствуют ошибки, связанные с заменой образца [133].

В термогравиметрическом методе анализа выделяют две группы факторов, понижающие точность и воспроизводимость экспериментальных результатов. К первой группе относятся такие факторы как скорость нагрева образца, скорость записи сигнала, газовая атмосфера в печи, форма держателя образца и чувствительность записывающего устройства. Ко второй группе факторов относят массу образца, растворимость в нем газов, размер частиц исследуемого материала, химический состав образца, теплота реакции и теплопроводность [133].

Так, например, при более низких скоростях нагрева вероятность обнаружения промежуточных соединений становится выше. Размер частиц может оказывать влияние на диффузию выделяющихся газов, что впоследствии будет сказываться на кинетику реакции. Установлено, что при меньшем размере частиц равновесие системы достигается быстрее, а значит при любой заданной температуре значение степени превращения будет выше [133].

2.2.11 Метод мессбауэровской спектроскопии

Применение методов мессбауэровской спектроскопии позволило детальнее изучить фазовый состав металл-углеродных нанокомпозитов ИК-ХТ/Fe–Co. Спектры ядерного γ-резонанса регистрировались на спектрометре MS-1104 Em ⁵⁷Fe в режиме постоянных ускорений с источником излучения ⁵⁷Co в матрице родия. Полученные мессбауэровские спектры подвергались математической обработке в компьютерной программе Univem MS, являющаяся разработкой РГУ (Ростов-на-Дону), в которой изомерный сдвиг рассчитывался относительно α-Fe.

Принцип метода заключается в следующем: в момент радиоактивного распада ядер изотопа ⁵⁷Со образуется атом изотопа ⁵⁷Fe, находящийся в возбужденном состоянии. Переход ядер ⁵⁷Fe в основное состояние сопровождается излучением γ -квантов от источника, которые направляются к исследуемому веществу. Поглотителем этого излучения в изучаемом материале могут быть только ядра ⁵⁷Fe. В процессе поглощения γ -кванта атомом ⁵⁷Fe исследуемого вещества имеет место ядерный γ -резонанс.

Данный метод позволяет определять валентные и координационные состояния ионов железа, устанавливать характер их химической связи, проводить диагностику минералов железа и фазовый анализ руд и пород на минералы железа, изучать магнитные свойства минералов (фазовые магнитные переходы, идентификация магнитного упорядочения, явления суперпарамагнетизма), исследовать особенности состава

минералов (заселенность структурных позиций резонансными элементами, наличие изоморфных замещений, возможность определения кристалллохимических формул), а также особенности структуры минералов (число структурных позиций, занимаемых резонансными элементами, их координация, характер искажения координационных полиэдров, наличие дефектов структуры, характер распределения катионов в структуре).

2.2.12 Исследование каталитической активности в реакции Фишера-Тропша

Каталитическая активность металл-углеродных нанопорошков ИК-ХТ/Fе–Со исследовалась в реакции Фишера-Тропша в реакторе со стационарным слоем катализатора, куда смесь СО и H₂ подавалось в мольном соотношении 1 : 1 под давлением 2 МПа и объемной скорости подачи 1000 ч⁻¹. Исследования проводились в непрерывном режиме в диапазоне температур от 220 до 380 °C. Каждый 12 часов осуществлялся подъем температуры на 20 °C. Отбор проб газа и жидкости на анализ проводился в конце каждого изотермического режима. Схема установки представлена на рисунке 21 [134].



1 – баллоны с газом, 2 – редуктор газового давления, 3 – запорный вентиль, 4 – вентиль тонкой регулировки, 5 – электронный датчик давления, 6 – реактор, 7 – сепаратор с водным охлаждением, 8 – запорный вентиль, 9 – регулятор давления, 10 – трехходовый кран для отбора анализируемых газов, 11 – газовый часы

Рисунок 21 – Схема каталитической установки с фиксированным слоем катализатора для проведения синтеза Фишера-Тропша

Смесь СО и H_2 из баллонов (1) в определенном соотношении поступает в трубчатый реактор (6) через редуктор высокого давления (2) и два вентиля тонкой регулировки (3, 4). Подъем температуры в реакторе создается с помощью электрической печи. С помощью электронного манометра (5) регулируется давление в системе. С целью конденсации синтезированных жидких углеводородов выходящий из зоны реакции газ направляют в приемник-конденсатор с водяным охлаждением. Оставшиеся газообразные продукты реакции и непрореагировавший газ проходят далее отбираются для хроматографического анализа с помощью трехходового крана (10). После чего весь газ сбрасывается в атмосферу через регулятор давления (9) и газовые часы (11).

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировались методом ГАХ на хроматографе «Кристаллюкс-4000». Погрешность определяемых концентраций составляет 5 %.

Активность катализатора оценивалась следующими показателями:

 конверсией СО – процентное отношение массы прореагировавшего оксида углерода к массе СО, вошедшего в реакционную зону;

 выходом продуктов – количество граммов продукта, полученного при пропускании через катализатор 1 м³ синтез-газа, приведенного к нормальным условиям;

– удельной активностью – количество молей CO, прореагировавших на 1 г Fe–Co за 1 с.;

– производительностью – количество продуктов, производимых 1 кг катализатора за 1 ч.;

 селективностью – процентное отношение углерода, израсходованного на образование продукта реакции, к общему количеству углерода, введенному в зону реакции.

2.3 Краткие выводы по второй главе

Выбранный в данной работе комплекс методик позволил детально исследовать необходимые для научной и прикладной сфер характеристики синтезированных материалов, а именно: установить влияние условий синтеза на фазообразование, морфологию, дисперсность и каталитическую активность биметаллических наночастиц твердого раствора Fe–Co.

3 Фазовый и элементный состав синтезированных металлуглеродных нанокомпозитов

3.1 Исследование элементного состава металл-углеродных нанокомпозитов

Методами рентгенофлуоресцентной, рентгенофотоэлектронной, атомноабсорбционной и энергодисперсионной спектроскопии был выполнен качественный и количественный элементный анализ, который позволил установить соответствие полученных результатов с исходно вводимыми компонентами, а также присутствие какихлибо примесей.

Результаты рентгенофлуоресцентного микроанализа всех серий металл-углеродных нанокомпозитов XT/Fe–Co представлены в таблице 3.

Серия	Содержание металла, массовых долей, %	Соотношение Fe : Co	Гемпература синтеза, °С	Содержание элемент Fe	гов в атомных долях, %
	-	0	L ·	10	
1	2	3	4	5	6
			300	49	51
			400	49	51
1	20	1 · 1	500	51	49
1	20	1.1	600	53	47
			700	53	47
			800	51	49
		9:1 3:1	500	90	10
			600	88	12
			700	88	12
	20		500	77	23
			600	77	23
2			700	75	25
2	20		500	22	78
		1:3	600	26	74
			700	23	77
			500	8	92
		1:9	600	9	91
			700	8	92
			500	47	53
3	2	1:1	600	44	56
			700	50	50

Таблица 3 – Результаты элементного рентгенофлуоресцентного анализа

Продолжение таблицы 3							
1	2	3	4	5	6		
	5	1:1	500	46	54		
			600	45	55		
			700	49	51		
	8		500	47	53		
			600	45	55		
2			700	47	53		
5			500	48	52		
	12		600	45	55		
			700	47	53		
			500	50	50		
	15		600	43	57		
			700	51	49		

Все полученные образцы близки к заданному элементному составу. Результаты элементного картирования спрессованных образцов показало, что с шагом 50 мкм распределение элементов Fe и Co равномерное, крупных неоднородных включений не обнаружено. В качестве примера на рисунке 22 представлены карты распределения элементов в образце ИК-XT/Fe–Co_(1:1) 500 °C с массовой долей металла 20 %.



Рисунок 22 – Область исследования (а) и карты распределения Fe (б) и Co (в)

В таблице 4 представлены результаты элементного анализа для очищенных поверхностей. Обзорные спектры очищенных поверхностей образцов ИК-ХТ/Fе–Со 700 °С (20 % Me) с соотношением металлов Fe : Co = 3 : 1 и 1 : 1 отображены на рисунке 23. На поверхности металл-углеродных нанокомпозитов углерод является основным элементом. Содержание азота после очистки поверхности остается в значительном количестве. Азот и кислород являются составляющими элементами используемого полимера, что доказывает неполную деструкцию хитозана до чистого углеродного материала. Присутствие небольшого количества примесей натрия, кальция и хлора может быть объяснено их присутствием в исходном хитозане, которые попали туда

Ofmanau		Содержа	ание элем	ента в ато	омных (ма	ссовых) Д	цолях, %	
Ооразец	С	0	Ν	Fe	Co	Na	Ca	Cl
1	2	3	4	5	6	7	8	9
HK-XT/Fe-Co (1 : 1) 700 °C (20 % Me)	73,0 (44,8)	9,0 (7,4)	1,7 (1,2)	7,5 (21,6)	7,3 (22,0)	0,8 (0,9)	0,6 (1,2)	0,5 (0,9)
<i>I</i> IK-XT/Fe−Co (3 : 1) 700 °C (20 % Me)	81,3 (57,5)	5,8 (5,5)	2,0 (1,7)	5,8 (19,1)	3,9 (13,6)	_	0,5 (1,2)	0,7 (1,4)

Таблица 4 – Концентрации элементов в образцах после очистки поверхности

в ходе процессов выделения хитина из панцирей крабов в результате их депротонизации с использованием соляной кислоты и деминерализации с использованием гидроксида натрия [135], а также последующим деацетилированием хитина. В работе [135] было продемонстрировано изменение минерального состава в процессе получения хитозана, где содержание кальция и натрия в полученном полимере составляло 0,630 и 0,074 массовых долей, %, соответственно.



Рисунок 23 – Обзорные спектры образцов ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) 700 °C (20 % Me) (а) и ИК-ХТ/Fe–Co_(3:1) 700 °C (20 % Me) после очистки поверхности

В таблице 5 представлены результаты атомно-абсорбционного элементного анализа с сожжением и без сожжения углеродной матрицы, а также величина удельной площади поверхности. Доступность металлических наночастиц рассчитывалась по следующему уравнению:

$$\mathcal{I} = \frac{C_{6.c.}(Me)}{C_{c}(Me)} \cdot 100$$
(35)

где Д – доступность металлических наночастиц, %;

С_{с.}(Ме) – содержание металлической фазы, рассчитанная методом сожжения углеродной матрицы, в массовых долях, %

С_{б.с.}(Ме) – содержание металлической фазы, рассчитанная без сожжения углеродной матрицы, в массовых долях, %

	Содерж	кание элемент				
	С сожжением		Без сожжения		стл	AA (b CTN
Ofmanay	углеродной матрицы		углеродно	й матрицы	acT 6	ЬН: 1ал 17
Образец	Fe	Со	Fe	Со	Достул наноч: %	Удел плоп поверх M ²
1	2	3	4	5	6	7
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 500 °C (5 % Me)	5,6	4,7	0,5	0,4	8,7	74
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 500 °C (8 % Me)	8,5	9,0	6,9	7,0	79,4	292
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 500 °C (12 % Me)	18,7	17,4	14,8	14,7	81,7	290
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 500 °C (15 % Me)	24,5	19,0	18,7	18,2	84,8	228
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 500 °C (20 % Me)	33,7	32,3	30,0	29,8	90,6	171
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 600 °C (20 % Me)	32,0	33,5	29,4	30,5	91,5	_
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 700 °C (20 % Me)	35,7	34,4	31,3	32,7	91,3	_
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 800 °C (20 % Me)	32,6	33,7	28,2	27,8	84,5	_

Таблица 5 – Результаты атомно-абсорбционного анализа

Таким образом, исходя из результатов атомно-абсорбционного анализа, массовая доля металлической составляющей в синтезированных композитах возрастает в 2 – 3 раза по сравнению с заложенным в исходном прекурсоре. Доступность металлических наночастиц по мере увеличения количества вводимых солей металлов в прекурсор

изменяется. Сначала, при увеличении количества вводимого металла от 5 до 8 %, доступность резко возрастает, что согласуется с величиной удельной площади поверхности, а затем постепенно увеличивается от 80 до 90 %. Также установлено, что повышение температуры синтеза до 700 °C не влияет на доступность наночастиц, а при 800 °C снижается, что может быть вызвано сильным зауглероживанием – образованием графитовых оболочек вокруг наночастиц металлов.

На рисунке 24 представлены карты распределения элементов образца ИК-ХТ/Fe-Co_(1 : 1) (20 %) 500 °C, полученные по результатам энергодисперсионного микроанализа [136]. Результаты ЭДС также демонстрируют равномерное распределение железа кобальта в углеродной матрице. Результаты количественного И микрорентгеноспектрального анализа первой серии образцов представлены в таблице 6. Общее содержание металлов составляет 60 массовых долей, %, что соответствует результатам, полученным в атомно-абсорбционном анализе.



Рисунок 24 – Область исследования и карты распределения элементов С, О, Fe и Co

Ofnereu	Содержание элемента в массовых долях, %						
Ооразец	С	0	Fe	Со	Ca		
ИК-XT/Fe–Co _(1 : 1) 400 °C (20 % Me)	30,5	7,8	30,6	30,7	0,4		
ИК-XT/Fe–Co _(1 : 1) 500 °C (20 % Me)	31,0	7,5	29,9	31,6	_		
ИК-XT/Fe–Co _(1 : 1) 600 °C (20 % Me)	32,2	6,7	30,6	30,2	0,3		
ИК-ХТ/Fe–Co _(1 : 1) 700 °С (20 % Ме)	34,3	6,1	29,0	30,2	0,4		

Таблица 6 – Результаты энергодисперсионного анализа

3.2 Исследование фазового состава полученных материалов

Качественный фазовый анализ первой серии образцов (рисунок 25), согласно базе данных [116] показал, что полное восстановление металлов происходит при температуре 500 °C с образованием твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК-решетки α -Fe. При температуре синтеза 300 °C на дифрактограмме наблюдается присутствие в очень малом количестве фазы твердого раствора Fe–Co. Основная доля металлосодержащей фазы при данной температуре приходится на оксиды: Fe₃O₄, FeO, CoO. Начиная с 700 °C появляется дифракционный максимум, соответствующий фазе β -Co, которая, вероятнее всего, представляет собой твердый раствор на основе ГЦК-решетки. С ростом температуры синтеза наблюдается смещение дифракционных максимумов в область малых углов, что свидетельствует об изменении состава твердого раствора [136 – 138].



Рисунок 25 – Дифрактограммы ИК-XT/Fe
–Co $_{(1\,:\,1)}$ (20 % Ме), синтезированные при 300 –
 $800\ ^{\circ}\mathrm{C}$

При температуре синтеза 600 °С на рентгенограммах появляется дифракционный максимум, соответствующий фазе графита (20 ≈ 39°), что свидетельствует о формировании графитоподобной структуры [139 – 143]. С ростом температуры синтеза относительная интенсивность пика растет, что указывает на более глубокую карбонизацию полимера и структурирование углеродной матрицы.

На рисунке 26 представлены результаты аппроксимации основной линии отражения твердого раствора Fe–Co (110) в программе «OUTSET». В образцах, полученных в диапазоне температур 600 – 800 °C, наблюдается небольшая асимметрия пиков отражения основной фазы Fe–Co (OЦK₁), что обусловлено присутствием небольшого количества фазы, обогащенной кобальтом – OЦK₂. При температуре синтеза 700 и 800 °C на дифрактограммах четко наблюдается интерференционный максимум ГЦК фазы β-Co. Однако, межплоскостное расстояние данной линии существенно больше по сравнению с чистым кобальтом (0,2061 и 0,2071 нм для образцов, полученных при 700 и 800 °C, соответственно, и 0,2040 нм для фазы β-Co согласно справочным данным [21]). Это говорит о том, что ГЦК фаза представляет собой твердый раствор Fe–Co на основе ГЦК-решетки β-Co.



Рисунок 26 – Результаты аппроксимации дифракционных максимумов образцов ИК-XT/Fe–Co_(1 : 1) (20 % Me), синтезированных при 500 °C (a), 600 °C (б), 700 °C (в) и 800 °C (г)

На рисунках 27 – 29 представлены рентгенограммы второй серии образцов. Для нанокомпозитов с соотношением металлов Fe : Co = 9 : 1 (рисунок 27 (a)) помимо твердого раствора присутствует небольшая доля фазы карбида железа Fe₃C. Данного количества кобальта в системе оказывается недостаточно для полного подавления карбидизации железа. Предполагается, что фаза Fe₃C формируется как на внешних слоях наночастиц Fe–Co, так и в виде отдельных наночастиц. Образцы с соотношением Fe : Co = 3 : 1 характеризуются только присутствием фазы Fe–Co на основе ОЦК-решетки α -Fe и полным отсутствием карбидной фазы (рисунок 27 (б)). Для определения содержания кобальта, при котором согласно дифрактограммам наблюдается полное подавление карбидизации, были дополнительно получены и исследованы нанокомпозиты с соотношением Fe : Co = 85 : 15 и Fe : Co = 80 : 20 (рисунок 27 (a и б)).







Рисунок 28 – Дифрактограммы ИК-ХТ/Fe–Co (20 % Ме), синтезированные при 600 °C (а) и 700 °C (б) с соотношение металлов Fe : Co: 90 : 10 (1), 85 : 15 (2), 80 : 20 (3) и 75 : 25 (4)

Из рисунка 28 хорошо видно, что с увеличением содержания кобальта в системе происходит уменьшение доли карбидной фазы, которая полностью исчезает при соотношении Fe : Co = 3 : 1. Карбид железа является типичным представителем так называемых фаз внедрения, соединений переходных металлов с легкими металлоидами. Fe₃C имеет сложную орторомбическую кристаллическую решетку, в которой каждый атом углерода окружен восемью атомами железа. Связь атомов в карбиде железа имеет комплексный, ковалентно-металлический, характер. Ковалентные связи образуются четырьмя валентными электронами углерода и 3d-электронами четырех ближайших атомов железа [144]. Кобальт не образует карбиды при нормальном давлении [21]. Соответственно, кобальт, замещая атомы железа, будет препятствовать образованию кристаллической решетки Fe₃C, поскольку между кобальтом и углеродом не будет формироваться ковалентная связь. Согласно данной гипотезе, для полного подавления карбидизации необходимо, чтобы среди четырех атомов железа, ближайших к углероду, один атом был замещен кобальтом, что соответствует атомному соотношению Fe : Co = 3 : 1 и подтверждается экспериментальными результатами.



Рисунок 29 – Дифрактограммы ИК-ХТ/Fe–Co (20 % Me), синтезированных при 500 °C (1), 600 °C (2) и 700 °C (3) с соотношением металлов: Fe : Co = 9 : 1 (a), Fe : Co = 3 : 1 (б), Fe : Co = 1 : 3 (в), Fe : Co = 1 : 9 (г)

В образцах с соотношением Fe : Co = 1 : 3 (рисунок 29 (a)) наблюдается формирование как твердого раствора Fe–Co с ОЦК-решеткой, так и высокотемпературной фазы кобальта (β-Co), которая, вероятнее всего представляет собой твердый раствор железа в кобальте на основе ГЦК-решетки кобальта, что будет уточнено ниже по рассчитанным данным периодов решеток. Необходимо отметить, что с ростом температуры синтеза доля ГЦК-фазы увеличивается. Данное заключение сделано по уменьшению разницы площадей интерференционных максимумов отражения двух фаз с

ростом температуры синтеза. Увеличение доли ГЦК фазы с ростом температуры синтеза, вероятно, связано с диффузонными процессами и стремлением системы к более термодинамически равновесной структуре, поскольку для наноразмерных материалов энергетически выгодней является более плотная упаковка кристаллической решетки.

При соотношении Fe : Co = 1 : 9 (рисунок 29 (б)) основной металлической фазовой составляющей является β-Co с небольшим присутствием ОЦК-фазы Fe–Co в нанокомпозитах, синтезированных в диапазоне температур 500 – 700 °C. ОЦК-фаза была обнаружена с помощью программы «OUTSET» по аппроксимации дифракционных максимумов функцией псевдо-Фойгта (рисунок 30).



Рисунок 30 – Результаты аппроксимации дифракционных максимумов образцов ИК-XT/Fe–Co_(1:9) (20 % Me), синтезированных при 500 °C (а), 600 °C (б) и 700 °C (в)

На рисунке 31 представлены рентгенограммы металл-углеродных нанокомпозитов 3-й серии образцов, синтезированных при температурах 500, 600 и 700 °C и различным содержанием металла. Во всех образцах происходит формирование фаза твердого раствора Fe–Co. С увеличением содержания металла наблюдается рост интенсивности и сужение интерференционных максимумов.

Отдельно были выделены образцы с содержанием металла 2 %, где наблюдается формирование двух металлических фаз как при 600, так и 700 °C. На рисунке 31 (г) представлены фрагменты рентгенограмм двух систем ИК-ХТ/Fe–Co, где отображены штрих-диаграммы фаз γ -Fe, β -Co и твердого раствора Fe–Co. На рисунке хорошо видно, что штрих-диаграмма фазы Fe–Co (3) совпадает с максимальным по интенсивности пиком отражения. Однако, менее интенсивный максимум в образце, полученном при 600 °C, находится между штрих-диаграммами двух фаз: γ -Fe и β -Co, которые имеют одинаковую кристаллическую решетку. В связи с этим, вполне можно предположить, что данный

интерференционный максимум представляет собой твердый раствор Fe–Co с ГЦК кристаллической решеткой.



Рисунок 31 – Дифрактограммы ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1), синтезированные при 500 °C (а), 600 °C (б) и 700 °C (в), с содержанием металлов: 2 % (1), 5 % (2), 8 % (3), 12 % (4), 15 % (5) и 20 % (6). (г) Фрагмент рентгенограмм образцов с содержанием металла 2 %: 1 – фаза γ-Fe; 2 – фаза β-Co; 3 – фаза твердого раствора FeCo

Таким образом, поскольку кобальт восстанавливается раньше железа, можно предположить, что все начинается с образования частиц, обогащенных кобальтом. Вначале формируется ГЦК фаза с содержанием кобальта приблизительно 75 – 100 %. Затем, по мере восстановления железа и растворения в ГЦК решетке кобальта, образовывается твердый раствор на основе ОЦК решетки (ОЦК₂), где содержание кобальта по сравнению с железом пока больше. По мере полного восстановления железа и взаимодействия большого количества частиц друг с другом формируются частицы

твердого раствора с содержанием металлов, близкие к составу всей системы Fe : Co = 50 : 50. Таким образом, неоднородность состава может быть связано с тем, что частицам разного состава сложно «встретиться» друг с другом и образовать частицы одного состава.

В таблице 7 представлены результаты разложения основного пика отражения (110) фазы Fe–Co, проведенные в программе «OUTSET», с указанием объемной доли каждой из фаз. Объемная доля фаз определялась в результате количественного анализа всех серий синтезированных нанокомпозитов.

Серия	Содержание металла в массовых долях, %	Соотношение Fe : Co (мольное)	Температура синтеза, °С	Фаза	Объемная доля фазы, %
1	2	3	4	5	6
			500	ОЦК1	100
			(00	ОЦК1	92
			000	ОЦК2	8
				ОЦК1	95
1	20	1:1	700	ОЦК2	4
				ГЦК	1
				ОЦК1	96
			800	ОЦК2	3
				ГЦК	1
			500	ОЦК1	90
			500	ОЦК2	10
	20	3:1	600	ОЦК1	96
				ОЦК2	4
			700	ОЦК1	100
			500	ОЦК1	63
				ГЦК	37
			600	ОЦК1	66
2				ГЦК	34
			700	ОЦК1	52
			700	ГЦК	48
			500	ОЦК1	23
				ГЦК	77
		$1 \cdot 0$	600	ОЦК1	7
		1.9		ГЦК	93
			700	ОЦК1	5
			700	ГЦК	95
		1:1	600	ОЦК1	74
3	2			ГЦК	26
5	2		700	ОЦК1	72
			/00	ГЦК	28

Таблица 7 – Результаты разложения плоскости отражения (110) фазы Fe-Co

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6
				ОЦК1	61
			500	ОЦК2	15
				ГЦК	24
			600	ОЦК1	95
	5			ГЦК	5
				ОЦК1	86
			700	ОЦК2	5
				ГЦК	8
				ОЦК1	86
			500	ОЦК2	8
				ГЦК	6
				ОЦК1	92
	8	1:1	600	ОЦК2	5
				ГЦК	3
			700	ОЦК1	90
3				ОЦК2	6
				ГЦК	4
			500	ОЦК1	92
	12			ОЦК2	5
				ГЦК	3
			600	ОЦК1	100
			700	ОЦК1	90
				ОЦК2	7
				ГЦК	3
				ОЦК1	89
			500	ОЦК2	8
				ГЦК	3
	15			ОЦК1	94
			600	ОЦК2	4
				ГЦК	2
			700	ОЦК1	100

На рисунках 32 и 33 представлены участки спектра Fe3p + Co3p до и после очистки поверхности образцов ИК-XT/Fe–Co 700 °C (20 % Me) с соотношением металлов Fe : Co = 1 : 1 и 3 : 1. Энергия связи пика 1 (52,6 – 52,8 эВ) относится к нульвалентному железу, а пик 2 (55,2 – 55,7 эВ) относится к окисленному железу (оксиды и гидроксиды). На рисунках 32 и 33 хорошо видно, что после очистки поверхности доля первого пика увеличивается, а доля пика от окисленного железа, соответственно уменьшается. Данный результат дает право заключить, что металлические наночастицы, локализованные на поверхности углеродной матрицы, покрыты тонким оксидным слоем, образующимся в результате нахождении нанокомпозитов на воздухе.

Реальное соотношение металлов Fe/Co в образцах определялось по результатам аппроксимации спектральных участков Fe3p + Co3p. Параметры аппроксимации
спектрального участка Fe3p + Co3p представлены в таблице 8. Содержания Fe и Co определяется отношением сумм интенсивностей пиков 1 и 2 и пиков 3 и 4, умноженное на отношение факторов относительной элементной чувствительности Co3p и Fe3p, которое равно 1,34. Таким образом, результат отношения Fe/Co составляет 1,08 и 2,7 для образцов ИК-XT/Fe–Co_(1 : 1) 700 °C (20 % Me) и ИК-XT/Fe–Co_(3 : 1) 700 °C (20 % Me), соответственно, что соответствует заданному составу.



Рисунок 32 – Спектральный участок Fe3p + Co3p образца ИК-XT/Fe–Co_(1:1) 700 °C (20 % Ме) до (а) и после очистки поверхности (б)



Рисунок 33 – Спектральный участок Fe3p + Co3p образца ИК-XT/Fe–Co_(3:1) 700 °C (20 % Ме) до (а) и после очистки поверхности (б)

		Энергия связи и	Fe3p+Co3p					
Образец	Состояние	относительная	Fe	3р	Co3p			
Образец	поверхности	интенсивность пика	1	2	3	4		
Me)	Исхолное	Е _{св} , эВ	52,9	55,8	59,5	63,8		
e-Cc 0 %		%	12	31	50	7		
XT/Fo °C (2	После	Е _{св} , эВ	52,9	55,4	59,3	63,8		
ИК Очистки	поверхности	%	24	21	53	3		
0(3 : 1) Me)	Исхолное	$E_{cb}, \Im B$	52,6	55,8	59,6	63,9		
°-Cc 0 %		%	26	37	32	5		
XT/Fe °C (20	После	Е _{св} , эВ	52,7	55,3	59,3	64,3		
ИК- 700	очистки поверхности	%	40	27	31	2		

Таблица 8 – Параметры аппроксимации спектрального участка Fe3p + Co3p

Доказательством присутствия карбидной фазы FeC_x может быть только пик углерода в спектре C1s в области 283 эВ. Спектры C1s представлены на рисунках 34 и 35. Форма спектров для образцов ИК-XT/Fe–Co_(1 : 1) 700 °C (20 % Me) и ИК-XT/Fe–Co_(3 : 1) 700 °C (20 % Me) похожи, как и изменения в результате очистки поверхности. Асимметричные пики и π -сателлиты, расположенные на расстоянии 6 эВ от основного



Рисунок 34 – Спектральный участок C1s образца ИК-XT/Fe–Co_(1:1) 700 °C (20 % Ме) до (а) и после очистки поверхности (б)



Рисунок 35 – Спектральный участок C1s образца ИК-XT/Fe–Co_(3:1) 700 °C (20 % Ме) до (а) и после очистки поверхности (б)

пика характерны для sp² углерода, что соответствует графиту. После очистки спектры сужаются и π -сателлиты проявляются более четко. Это результат удаления адсорбированных форм углеводородов кластерным пучком. Однако очистка не выявила дополнительных пиков от карбидов, правый фронт спектров не расширился. Таким образом, по результатам РФЭС формирование карбидных фаз железа в образцах с соотношением металлов Fe : Co = 3 : 1 и Fe : Co = 1 : 1 не было подтверждено.

Применение метода мессбауэровской спектроскопии позволило глубже взглянуть на формирование фазового состава исследуемых материалов. На рисунке 36 представлены мессбауэровские спектры трех образцов, синтезированные при 600 °C с разным соотношением металлов, а в таблице 9 их параметры: изомерный сдвиг δ, квадрупольное расщепление Δ, магнитные поля на ядрах H, ширина резонансных линий Г, площадь компонентов S.

На мессбауэровском спектре нанокомпозита с соотношением Fe : Co = 3 : 1 зафиксированы три секстета и один дублет. Значения магнитного поля на ядрах для секстетов C1 и C2 составляют 372 и 359 кЭ, соответственно, что характерно для сплава Fe–Co с разным количество атомов Co в ближайшем окружении [145 – 147]. Значение магнитного поля для секстета C3, согласно работе [148], соответствует фазе карбида железа, который также наблюдается в образце с равным соотношением Fe и Co.



Рисунок 36 – Мессбауэровские спектры образцов ИК-ХТ/Fe–Co 600 °C (20 % Me) с соотношением металлов: (a) Fe : Co = 3 : 1; (б) Fe : Co = 1 : 1; (в) Fe : Co = 1 : 3

Образец	Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ, мм/с	Квадрупольное расщепление Δ, мм/с	Магнитные поля Н _{эфф} , кЭ	Площади компонент S, %	Ширина линии Г, мм/с	Интерпретация
::1) [e)	C1-(Fe)	0,04	-0,02	372	43,8	0,35	Fe–Co
≻−Co ₍₃ 0 % N	C2-(Fe)	0,03	0,02	359	49,1	0,40	Fe–Co
XT/Fe °C (20	C3-(Fe)	0,09	-0,11	209	4,2	0,30	Fe ₃ C
ИК- 600	Д-(Fe ³⁺)	0,43	0,88	0	2,9	0,40	c/п Fe ₂ O ₃
1:1) Me)	C1-(Fe)	0,01	0,02	339	42,5	0,35	Fe–Co
e-Co(20 % N	C2-(Fe)	0,03	-0,03	252	47,4	0,53	Fe–C
-XT/F •C (2	C3-(Fe)	0,02	-0,06	200	3,8	0,28	Fe ₃ C
ИК 600	Д-(Fe ³⁺)	0,37	0,77	0	6,3	0,48	c/п Fe ₂ O ₃
0(1:3) Me)	C1-(Fe)	0,02	-0,01	339	52,6	0,33	Fe–Co
TT/Fe–C C (20 %	C2-(Fe)	0,20	0,02	327	42,5	0,31	Fe–Co
ИК-Х 600 °	Д-(Fe ³⁺)	0,32	0,93	0	4,9	0,58	c/п Fe ₂ O ₃

Таблица 9 – Параметры мессбауэровских спектров

Помимо карбида железа нанокомпозит с равным соотношением металлов характеризуется присутствием твердого раствора Fe–Co (C1) с чуть меньшим значением магнитного поля на ядрах. Для чистого α -Fe значение магнитного поля составляет 330 кЭ, а при растворении кобальта оно начинает увеличиваться, достигает максимального значения приблизительно при составе Fe : Co = 3 : 1, а затем начинает падать [147]. В данном образце также была обнаружена фаза со значением магнитного поля 252 кЭ и более широкие линии по сравнению с остальными фазами. Данные параметры соответствуют фазе α -Fe, которая содержит небольшое количество атомов углерода в своей решетке. Вполне вероятно, что это может быть твердый раствор Fe–Co с растворенным в решетке углеродом.

В мессбауэровском спектре образца с соотношением Fe : Co = 1 : 3 присутствуют два секстета, соответствующие твердому раствору Fe–Co. Один может соответствовать

твердому раствору на основе ОЦК решетки, другой – на основе ГЦК решетке. Фаза карбида не обнаружена.

На спектрах всех трех образцах были зафиксированы дублеты Д-(Fe³⁺), у которых значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига указывают на суперпарамагнитную фазу гематита.

По электронограммам, полученным в результате дифракции электронов на просвечивающем электронном микроскопе, примеры которых представлены на рисунке 37, был проведен качественный фазовый анализ. Полученные результаты в целом рентгеновской дифракции. подтверждают результаты Однако, на кольцевых электронограммах большинства образцов были также зафиксированы слабоинтенсивные рефлексы от фазы магнетита. Результаты фазового анализа представлены в сводной таблице 10.



Рисунок 37 – Электронограммы образцов ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) (20 % Ме), синтезированные при 700 (а) и 800 °C (б)

Таблица	10 –	Результаты	фазового	анализа,	полученны	е методами	рентгеновской
дифракци	ии, месс	сбауэровской	спектроск	опии и эле	ктронографі	ии	

Образец	Метод исследования	Фазы	
1	2	3	
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 500 °С (5 % Me)	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК₁), Fe–Co (ОЦК₂), Fe–Co (ГЦК), С _{аморф}	
500 C (5 % We)	Электронография	Fe–Со (ОЦК), С _{аморф}	
ИК-ХТ/Fe-Co(1:1)	Рентгенофазовый анализ	Fe-Co (ОЦК1), Fe-Co (ОЦК2), Fe-Co (ГЦК)	
300 C (13 % Me)	Электронография	Fe-Co (ОЦК), Fe ₃ O ₄ , C _{аморф}	

Продолжение таблицы 10

1	2	3		
ИК-XT/Fe-Co _(1:1)	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), С _{аморф}		
500 °C (20 % Me)	Электронография	Fe-Co (ОЦК), Fe ₃ O ₄ , С _{аморф}		
	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), Fe–Co (ОЦК ₂), С _{г.п.}		
ИК-ХТ/Fe-Co _(3:1)	Мессбауэровская	Fe–Co (C1). Fe–Co (C2). Fe ₃ C. с/п Fe ₂ O ₃		
600 °C (20 % Me)	спектроскопия			
	Электронография	Fe–Co (ОЦК), Fe ₃ O ₄ , C _{аморф}		
WK YT/Fa Course	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), Fe–Co (ОЦК ₂), С _{г.п}		
$600 \circ C (20 \% \text{ Me})$	Мессбауэровская	$Fe_{-}Co_{-}Fe_{-}C_{-}Fe_{2}C_{-}c/\pi$		
000 0 (20 /0 100)	спектроскопия			
	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), Fe–Co (ГЦК), С _{г.п.}		
ИК-XT/Fe-Co _(1:3)	Мессбауэровская	F_{e} Co (C1) F_{e} Co (C2) c/π $F_{e2}O_2$		
600 °C (20 % Me)	спектроскопия	1e-co (c1), 1e-co (c2), c/ii 1e ₂ o ₃		
	Электронография	Fe-Co (ОЦК), Fe-Co (ГЦК), С _{аморф}		
WV VT/Ea Course	Pourrou o deponenti auguno	Fe-Co (ОЦК ₁), Fe-Co (ОЦК ₂),		
11 - 17 = 0.01 = 1	Генттенофазовый анализ	Fe-Co (ГЦК), С (графит)		
700 C (20 % Me)	Электронография	Fe–Co (ОЦК), Fe ₃ O ₄ , C _{г.п.}		
	Pourrouchopopui v euguno	Fe-Co (ОЦК ₁), Fe-Co (ОЦК ₂),		
MR-A1/Fe-CO(1:1)	генттенофазовый анализ	Fe-Со (ГЦК)		
800 C (20 % Me)	Электронография	Fe–Co (ОЦК), Fe ₃ O ₄ , C _{г.п.}		

Примечание: Саморф – аморфный углерод

Сг.п. – графитоподобный углерод

с/п Fe₂O₃ – суперпарамагнитная фаза

3.3 Среднее расстояние между молекулами солей металлов в исходном полимере

Ранее было предположено, что на формирование твердого раствора Fe–Co однородного состава может влиять расстояние между частицами, которое зависит от исходной концентрации солей металлов в полимере. В связи с этим проведен расчет среднего расстояния между молекулами солей металлов, которое устанавливается в высушенном прекурсоре. Ниже представлен пример расчета при содержании металлов 20 массовых долей, % от массы полимера.

На 1 г XT приходится 0,505 г Co(NO₃)₂·6H₂O и 0,7025 г Fe(NO₃)₃·9H₂O. Объемы солей и XT согласно формуле V = m/р составляют:

 $V(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,505/1,88 = 0,2686 \text{ cm}^3$ $V(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) = 0,7025/1,81 = 0,388 \text{ cm}^3$ $V(\text{XT}) = 1/1,25 = 0,8 \text{ cm}^3$ $V_{\text{ofin}} = 1,4566 \text{ cm}^3$

$$n(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) = 0,505/291 = 1,74 \cdot 10^{-3}$$
 моль
 $n(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 0,7025/404 = 1,74 \cdot 10^{-3}$ моль

Количество молей солей одинаково, а значит и количество молекул у них одинаково.

$$N = n \cdot N_A = 1,74 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 1,05 \cdot 10^{21}$$
 молекул

Объем, приходящийся на одну молекулу, также для обоих солей в отдельности равен:

$$V_{\text{общ}}/N = 1,4566/(1,05\cdot10^{21}) = 1,387\cdot10^{-21} \text{ см}^3/\text{мол}$$

Считая, что распределение молекул в полимере равномерное, среднее расстояние между молекулами равно:

$$d = \sqrt[3]{1,387 \cdot 10^{-21}} = 1,12 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$$
, t.e. 1,12 HM

На рисунке 38 представлена предполагаемая двумерная модель распределения молекул:



Рисунок 38 – Двумерная модель распределения молекул солей металлов

Выделенная область является объемом, приходящимся на одну молекулу соли. В таблице 11 представлены результаты расчета объема, приходящегося на одну молекулу соли при различном их содержании в прекурсоре, а на рисунке 39 отображен график

изменения среднего расстояния между молекулами солей металлов с ростом их содержания в полимере.

Исходя из графика видно, что среднее расстояние между молекулами солей металлов, растворенных в полимере, изменяется по степенному закону. При наименьшем содержании металлов это значение существенно увеличивается по сравнению с остальными образцами. Аналогичная зависимость должна наблюдаться и при кристаллизации частиц размером выше критического, где среднее расстояние уже между образовавшимися частицами будет также уменьшаться с ростом содержания растворенных солей металлов в полимере. Таким образом, можно заключить, что малое содержание растворенных солей металлов в полимере снижает вероятность встречи частиц разного состава и последующее их взаимодействие друг с другом. В результате вероятность образование твердого раствора однородного состава также снижается, и в образцах с содержанием металлов 2 % наблюдается формирование двух твердых растворов – один обогащен железом с ОЦК решеткой, другой обогащен кобальтом с ГЦК решеткой.

Содержание металлов в прекурсоре в	Объем, приходящийся на одну молекулу
массовых долях, %	соли, см ³ /мол
2	$1,02 \cdot 10^{-20}$
5	$4,45 \cdot 10^{-21}$
8	$3,02 \cdot 10^{-21}$
12	$2,23 \cdot 10^{-21}$
15	$1,91 \cdot 10^{-21}$
20	$1,39 \cdot 10^{-21}$

Таблица 11 – Результаты расчета объема, приходящегося на одну молекулу соли



Рисунок 39 – Среднее расстояние между молекулами солей металлов в зависимости от их содержания в прекурсоре

3.4 Состав твердого раствора Fe-Co

По экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний был рассчитан параметр решетки твердого раствора Fe–Co с использованием экстраполяционной функции Тейлора-Синклера [127]. Результаты представлены в таблице 12, а также отражены в работе [136]. По изменению значения периода решетки твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК решетки α-Fe [21] и ГЦК β-Co [22] был оценен состав наночастиц Fe–Co, формирующийся в образцах ИК-XT/Fe–Co. Результаты представлены только для фаз, интенсивность пиков которых была достаточна для расчета межплоскостных расстояний более трех плоскостей отражений с высокой точностью.

r			1	1		
Серия	Содержание металла, массовых долей, %	Соотношение Fe : Co	Температура синтеза, °С	Фаза	Период решетки, нм	Состав твердого раствора Fe : Со в атомных долях, %
1	2	3	4	5	6	7
			400		0,2648	36:64
			500		0,2854	48:52
1	20	1:1	600	ОЦК1	0,2856	52:48
			700		0,2857	55:45
			800		0,2858	57:43
			500		0,2866	_
		9:1 3:1	600	ОЦК1	0,2866	_
			700		0,2866	_
			500	ОЦК1	0,2865	71:29
			600		0,2864	70:30
			700		0,2866	74:26
			500	ОЦК1	0,2841	27:73
2	20			ГЦК	0,3558	14:86
		1 · 2		ОЦК1	0,2839	24 : 76
		1.5	000	ГЦК	0,3561	17:83
			700	ОЦК1	0,2842	29:71
			700	ГЦК	0,3564	20:80
			500		0,3553	9:91
		1:9	600	ГЦК	0,3552	8:92
		700		0,3553	9:91	
	2		700		0,2848	40:60
	5		600		0,2853	47 : 53
3	5	1 · 1	700	OIK	0,2855	50:50
5	Q	1.1	600		0,2854	48:52
	0		700		0,2853	47:53
	12		500		0,2852	45 : 55

Таблица 12 – Структурные характеристики металл-углеродных наносистем ИК-XT/Fe–Co

Продолжение таблицы 12

1	2	3	4	5	6	7
	12		600		0,2854	48 : 52
12		700		0,2856	52:48	
3	3	1:1	500	ОЦК1	0,2852	45 : 55
	15		600		0,2853	47 : 53
			700		0,2856	52:48

В первой серии образцов наночастицы с близким к заданному составу формируются при температуре синтеза 500 и 600 °С. При 400 °С в образце присутствует оксид железа, поэтому состав твердого раствора отличен от эквиатомного. В порошках, полученных при 700 и 800 °С, согласно рентгенофазовому анализу, присутствует небольшая доля фаз ГЦК и ОЦК₂, обогащенные кобальтом. В связи с этим, здесь также не происходит формирования твердого раствора с равным соотношением металлов.

Состав твердого раствора второй серии образцов получился близким к заданному при всех соотношениях металлов, кроме соотношения Fe : Co = 9 : 1. Параметр решетки твердого раствора данного состава составил 0,2866 нм, а согласно кривой на рисунке 16 (а) период решетки в диапазоне содержания кобальта от 0 до 26 атомных долей, % сначала увеличивается до 0,2867 нм, а затем снова уменьшается. Учитывая, что погрешность определения периода решетки составляет 0,0001 нм, то в данном случае точно определить состав твердого раствора невозможно. Можно лишь предполагать, что он близок к заданному. Состав образцов с соотношением Fe : Co = 3 : 1, полученные при 500 и 600 °C, немного отличен от заданного, что может быть объяснено присутствием фазы ОЦК₂, обогащенной кобальтом.

Состав твердого раствора третьей серии образцов, получился близким к заданному при всех концентрациях металлической фазы, за исключением образца с содержанием металла 2 %, где на долю ГЦК фазы приходится 28 объемных долей, %. В связи с этим состав твердого раствора на основе ОЦК решетки отличается от заданного.

3.5 Выводы по третьей главе

Осуществлена характеризация металл-углеродных нанокомпозитов, полученных путем ИК-пиролиза прекурсора на основе хитозана и солей металлов. Качественный и количественный состав всех образцов соответствует ожидаемому. Элементный анализ показал наличие небольшого количества примесей Na, Ca и Cl, которые попали в исходный хитозан в ходе прохождения процессов выделения хитина из панцирей крабов. Фактическое содержание металлов в нанокомпозитах в 2 – 3 раза больше по сравнению с

заложенным в исходном прекурсоре. По данным рентгенофазового анализа и с помощью программы по аппроксимации дифракционных максимумов «OUTSET» установлено, что во всех образцах в основном формируются наночастицы твердого раствора Fe–Co с близким к заданному составу. Исключение составляют образцы с содержанием металла 2 %, синтезированные в диапазоне 500 – 700 °C, и образец с содержанием металла 5 %, полученный при 500 °C. Формирование твердого раствора отличного от заданного состава в данных образцах объясняется низкой вероятностью встречи частиц разного состава и образования в результате взаимодействия частиц однородного состава.

4 Морфология и размерные характеристики исследуемых материалов

4.1 Морфология металл-углеродных нанокомпозитов в зависимости от условий синтеза

На рисунках 40 и 41 представлены микрофотографии нанокомпозитов, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Порошок представляет собой углеродные гранулы смешанной морфологии, внутри которых формируется достаточно развитая система пор. Губчатая структура особенно хорошо видна на изломах гранул порошка. Образование каверн и пор вероятнее всего происходит за счет выделения газообразных продуктов пиролиза хитозана в процессе ИК-нагрева.





Рисунок 40 – СЭМ-микрофотографии ИК-ХТ/Fe–Co_(1 : 1) (20 % Me), полученные при 600 °C (a), (b), (г) и 700 °C (б)



Рисунок 41 – СЭМ-микрофотографии ИК-ХТ/Fe–Со_(1 : 1) (20 % Ме), полученные при 700 °С

На рисунке 42 представлены микрофотографии, полученные на просвечивающем электронном микроскопе, металл-углеродных нанокомпозитов ИК-ХТ/Fe–Co первой серии. На фотографиях зафиксированы темные включения – металлические наночастицы, которые образуются в результате ИК-пиролиза прекурсора на основе ХТ и солей металлов. Форма частиц близка к сферической или эллипсоидальной, что в последнем случае, вероятно, вызвано их агломерацией. С ростом температуры синтеза наблюдается увеличение размеров частиц [136].

При изменении соотношения Fe и Co в системе морфология углеродной матрицы существенно не изменяется, а наблюдается небольшое уменьшение размеров частиц при снижении отношения доли железа к кобальту в системе (Fe/Co). На рисунке 43 представлены ПЭМ-микрофотографии образцов с максимальным и минимальным отношением доли железа к кобальту в образце, синтезированные при 600 °C.

На рисунке 44 представлены ПЭМ-изображения металл-углеродных нанокомпозитов с разным содержанием металлов в прекурсоре. Хорошо видно, что с увеличением содержания металлов происходит сокращение расстояния между наночастицами и увеличение их размеров.

86



(a)







200 nm

(г) Рисунок 42 – ПЭМ-микрофотографии ИК-ХТ/Fe–Co_(1 : 1) (20 % Ме) (серия 1), синтезированные при 500 °С (а), 600 °С (б), 700 °С (в) и 800 °С (г)





Рисунок 43 – ПЭМ-микрофотографии ИК-ХТ/Fe–Co (20 % Me) 600 °C (серия 2) с соотношением Fe : Со равным 9 : 1 (а) и 1 : 9 (б)



Рисунок 44– ПЭМ-микрофотографии ИК-ХТ/Fe–Со_(1:1) 500 °С (серия 3) с содержание металлов 5 % (а), 8 % (б), 12 % (в) и 15 % (г)

4.2 Определение уровня микроискажений в наночастицах Fe-Co

Условием, необходимым для расчета размеров областей когерентного рассеяния и получения объективного результата, является установление влияния дисперсности частиц как причины, вызывающей уширение рентгеновских линий. В таблице 13 представлены результаты расчета отношений истинных физических уширений плоскостей второго $\beta_{(220)}$ и $\beta_{(222)}$ и первого $\beta_{(110)}$ и $\beta_{(111)}$ порядков отражения для ОЦК и ГЦК фаз, соответственно, а также отношение косинусов и тангенсов соответствующих брегговских углов. В связи с тем, что на пиках второго порядка отражения появляется дополнительная асимметрия, вызванная $K_{\alpha 1}$ – $K_{\alpha 2}$ дублетностью, возникает сложность в разделении данного рефлекса на несколько фаз. Поэтому расчету физического уширения подлежали только те образцы, пики отражения которых аппроксимировались одним максимумом.

					1	
Образец	Фаза	β1	β_2	β_2/β_1	$\cos(\theta_1)/\cos(\theta_2)$	$tg(\theta_2)/tg(\theta_1)$
ИК-XT/Fe–Co _(1:1) (20 % Me) 500 °C	ОЦК1	0,585	1,176	2,010	1,937	3,870
ИК-XT/Fe–Co _(3 : 1) (20 % Me) 700 °C	ОЦК1	0,449	0,495	1,102	1,910	3,815
ИК-XT/Fe–Co _(1:3) (20 % Me) 500 °C	ОЦК1	0,793	1,323	1,668	1,967	3,948
ИК-XT/Fe–Co _(1:3) (20 % Me) 600 °C	ОЦК1	0,604	1,209	2,002	1,968	3,945
ИК-ХТ/Fe-Co(1:3)	ОЦК ₁	0,571	0,590	1,033	1,963	3,928
(20 % Me) 700 °C	ГЦК	0,672	1,021	1,519	1,821	3,643
ИК-XT/Fe–Co _(1:9) (20 % Me) 600 °C	ГЦК	0,822	1,360	1,655	1,837	3,679
ИК-XT/Fe–Co _(1:9) (20 % Me) 700 °C	ГЦК	0,801	0,943	1,177	1,834	3,665
ИК-XT/Fe–Co _(1:1) (12 % Me) 600 °C	ОЦК1	0,613	1,074	1,752	1,935	3,866
ИК-XT/Fe–Co _(1:1) (15 % Me) 700 °C	ОЦК1	0,581	1,174	2,021	1,932	3,863

Таблица 13 – Результаты анализа причины уширения рентгеновских линий

Примечание: индексом 1 и 2 обозначены плоскости первого и второго порядка отражения соответствующих фаз

Согласно полученным экспериментальным результатам видно, что уширения дифракционных максимумом исследуемых нанокомпозитов вызвано исключительно дисперсностью частиц, поскольку отношения истинных физических уширений меньше или лежат вблизи отношений обратных косинусов соответствующих брегговских углов. Таким образом, можно предположить, что и во всех остальных образцах, для которых проведение расчета было невозможно, вклад от микронапряжений полностью отсутствует.

4.3 Функции распределения частиц и ОКР по размерам

По результатам расчета диаметров частиц по ПЭМ-микрофотографиям были построены гистограммы распределения частиц по размерам (рисунки 45, 46). Аппроксимация дискретных значений показала, что размеры частиц подчиняются логарифмически-нормальному закону распределения. Для визуального сравнения характера распределения частиц и кристаллитов по размерам на гистограммы были наложены кривые распределения ОКР. Хорошо видно, что результаты рентгеновской дифракции подтверждают полученные графические данные. С повышением температуры синтеза и содержания металлов в прекурсоре происходит увеличение полидисперности и рост среднего размера частиц (кристаллитов) (рисунки 45 и 47).









Рисунок 47 – Распределение ОКР по размерам фазы ОЦК₁ в образцах ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1), синтезированные при 500 °C (а), 600 °C (б) и 700 °C (в), с содержанием металлов: 2 % (1), 5 % (2), 8 % (3), 12 % (4), 15 % (5) и 20 % (6)

4.4 Анализ размерных характеристик наночастиц Fe-Co

Итоговые результаты исследования размерных характеристик наночастиц Fe–Co представлены в сводной таблице 14, а также отражены в работе [136]. Нанокомпозиты были изучены двумя независимыми методами исследования: с помощью просвечивающей электронной микроскопии были определены средние линейные диаметры частиц, а методом рентгеновской дифрактометрии – средние линейные диаметры OKP. Для визуальной наглядности эволюции размеров кристаллитов были построены трехмерные столбчатые гистограммы, представленные рисунках 48 и 49. Анализируя данные таблицы 14, можно сделать вывод, что средние диаметры частиц приблизительно равны среднему размеру OKP, что может свидетельствовать о том, что частицы состоят из одного кристаллита. Также из таблицы 14 и рисунков 48 и 49 видно, что с увеличением содержания кобальта в системе происходит уменьшение среднего размера кристаллита как в OЦК, так и в ГЦК фазах. Это может быть связано с увеличением количества зародышей фазы восстанавливающегояся металла при уменьшении отношения Fe/Co в прекурсоре.

Серия	Содержание металла, массовых долей, %	Соотношение Fe : Co	Температура синтеза, °С	Фаза	Средний диаметр частиц, нм	Средний диаметр ОКР, нм
1	2	3	4	5	6	7
			500	ОЦК1	13	14
			600	ОЦК1	21	24
			000	ОЦК2	21	23
				ОЦК1		35
1	20	20 1:1	700 800	ОЦК2	39	38
				ГЦК		37
				ОЦК1	55	51
				ОЦК2		19
				ГЦК		37
			500	ОЦК1	_	21
		9:1	600	ОЦК1	30	28
			700	ОЦК1	40	44
2	2 20		500	ОЦК1		20
2 20		500	ОЦК2		17	
		3:1	600	ОЦК1	26	24
			600	ОЦК2	20	7
				ОЦК1	_	34

Таблица 14 – Размерные характеристики наночастиц Fe–Co

Продолжение таблицы 14

1	2	3	4	5	6	7
				OIIK1		11
			500	ГІК	_	6
				OIIK1		24
		1:3	600	ГЦК	15	11
						22
			700	ГИИ	—	16
2	20					10
			500		—	0
				і цк		4
		1:9	600	ОЦК1	9	15
				ТЦК		9
			700	ОЦК1	—	5
				ТЦК		13
			600	ОЦК1	_	5
	2			ГЦК		7
	_		700	ОЦК1	8	8
			/00	ГЦК	0	3
				ОЦК1		3
			500	ОЦК2	5	5
				ГЦК		3
	5		600	ОЦК1		7
	5		000	ГЦК		6
				ОЦК1		6
			700	ОЦК2	11	15
				ГЦК		6
			500	ОЦК ₁	5	3
				ОЦК2		6
				ГЦК		5
				ОЦК1	_	11
	8		600	ОЦК ₂		14
3		1 · 1		ГЦК		6
				OIIK ₁	18	20
			700	OIIK ₂		19
				ГІК		9
		-		OIIK1		6
			500	OIIK ²	6	5
			500	ГПК	0	6
	12		600			13
	12		000			27
			700	ОЦК	28	27
			700		20	13
		-				7
			500		10	5
			500		10	J 10
	15					10
	15		600			13
			000	ОЦК ₂	—	10
				і ЦК	~~	10
			700	ОЦК1	27	29



Рисунок 48 – Изменение размеров кристаллитов в зависимости от соотношения металлов и температуры синтеза при содержании металла 20 массовых долей, %: (a) ОЦК₁-FeCo; (б) ГЦК-FeCo



Рисунок 49 – Изменение размеров кристаллитов в зависимости от содержания металла и температуры синтеза при равном соотношении металлов: (a) ОЦК₁-FeCo; (б) ГЦК-FeCo

4.5 Выводы по четвертой главе

Методами электронной микроскопии исследована морфология металл-углеродных нанокомпозитов. Показано, что изучаемые материалы представляют собой композиционный материал смешанной морфологии, в котором наночастицы твердого раствора Fe–Co распределены в углеродной матрице.

Размерные характеристики металлических наночастиц изучены двумя независимыми методами исследования: просвечивающей электронной микроскопией и рентгеновской дифракцией. Размеры частиц и кристаллитов увеличиваются с ростом температуры синтеза, увеличением содержания металлов в прекурсоре и увеличением в системе доли железа по отношению к кобальту.

Распределение наночастиц в углеродной матрице описывается логарифмическинормальным законом распределения, что говорит о росте частиц за счет коалесценции. Сравнение средних размеров частиц и ОКР показало, что основная доля частиц состоит из одного кристаллита.

5 Восстановление оксидов металлов в углеродной матрице с формирование твердого раствора Fe–Co

5.1 Исследование фазового состава нанокомпозитов с повышенным содержанием металлов

Для более детального изучения оксидной фазы и процессов восстановления металлов были получены образцы с повышенным содержанием металлов в диапазоне температур 200 – 500 °C (серия 4). Рентгенограммы данной серии образцов представлены на рисунке 50 (а). По результатам качественного рентгенофазового анализа было обнаружено присутствие на начальном этапе восстановления ГЦК фазы β-Со, которая не наблюдалась в образцах с содержанием металлов 20 %. Для более детального рассмотрения на рисунке 50 (б) представлен фрагмент рентгенограммы в диапазоне брэгговских углов 67 – 71° с наложением штрих-диаграмм нескольких фаз. Для лучшего визуального сравнения, интенсивность дифрактограммы образца, полученного при 300 °C, была искусственным образом увеличена в несколько раз.

Рентгенограмма нанокомпозита, синтезированного при температуре 300 °C, характеризуется наличием рефлексов от ГЦК и ОЦК фаз. Хорошо видно, что пик ГЦК фазы смещен в сторону малых углов относительно штрих-диаграммы фазы β-Co, что означает о растворении в ней железа. Рентгеновский рефлекс от ОЦК решетки соответствует фазе Fe₃Co₇, которая также обогащена кобальтом. Нагрев до 350 °C приводит к исчезновению фазы β-Co. Это объясняется тем, что при дальнейшем



Рисунок 50 – (а) Дифрактограммы ИК-XT/Fe–Co_(1:1) (60 % Ме), синтезированные при 200 – 500 °C; (б) фрагмент рентгенограмм образцов ИК-XT/Fe–Co_(1:1) (60 % Ме), синтезированные при 300 °C (1), 350 °C (2), 400 °C (3) и 500 ° (4)

растворении железа в ГЦК решетке β-Со, происходит ее аллотропическое превращение в ОЦК решетку на основе α-Fe. По мере дальнейшего увеличения температуры синтеза наблюдается смещение пика в сторону штрих-диаграммы с равным соотношением металлов Fe и Co, т.е. происходит полное взаимное растворение компонентов с образованием фазы твердого раствора Fe–Co заданного равного состава.

На рисунке 51 представлены результаты аппроксимации рентгеновских профилей в области брэгговских углов 60 – 72°. На фрагментах рентгенограмм образцов, синтезированных при 350 и 400 °C, наблюдается появление фазы Fe–Co с эквиатомным составом. При температуре 500 °C уже преобладает фаза твердого раствора с составом, равным заданному, с небольшим присутствием фазы обогащенной кобальтом.



Рисунок 51 – Результаты аппроксимации дифракционных максимумов образцов ИК-XT/Fe–Co_(1:1) (60 % Me), синтезированных при 300 °C (a), 350 °C (б), 400 °C (в) и 500 °C (г)

5.2 Состав наночастиц твердого раствора оксидов (Fe,Co)O и CoxFe(2-x)O4

Нитраты солей металлов представляют собой семейство веществ, которые очень хорошо растворимы в воде и способны к образованию комплексных соединений и твердых растворов с достаточно равномерным распределением атомов металла. Нагревание этих прекурсоров до умеренных температур может привести к образованию однородных оксидов металлов [149]. Таким образом, согласно работам [150, 151], предполагается, что после получения совместного раствора полимера и солей металлов и удаления растворителя в прекурсоре кристаллизуются наночастицы солей металлов с частичным взаимным замещением атомов Fe и Co. На рисунке 52 представлена ПЭМ-микрофотография высушенного прекурсора образца XT/Fe–Co(1 : 1) (20 % Me) при температуре 100 °C. На фотографии уже хорошо замечены темные включения со средним размером 4 нм.



Рисунок 52 – ПЭМ-микрофотография XT/Fe–Co_(1:1) 100 °C (20 % Ме). На врезке представлена гистограмма распределения частиц по размерам

По экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний с использованием экстраполяционной функции Тейлора-Синклера [127] были рассчитаны параметры решетки шпинельной фазы и фазы монооксида, которые могут представлять собой твердый раствор оксидов железа и кобальта [42, 152, 153]. В таблице 15 представлены результаты расчетов. Параметры решетки чистых монометаллических оксидов были рассчитаны также путем измерения межплоскостных расстояний в образцах металл-углеродных нанокомпозитов ИК-ХТ/Fe и ИК-ХТ/Co, полученных тем же самым методом [139, 142, 143]. Содержание кобальта в твердых растворах оксидов

рассчитывалось, исходя из предположения, что при взаимном растворении период решетки изменяется по линейному закону [42, 154]. На рисунке 53 представлены графики изменения параметров решетки оксидов в зависимости от содержания растворенного компонента.

Температура синтеза, °С	Фаза	Период решетки, нм	Содержание кобальта С _{Со} в атомных долях, %
300	Fe ₃ O ₄	0,8410	0
150	Co ₃ O ₄	0,8124	100
400	FeO	0,4290	0
300	CoO	0,4240	100
250	$Co_xFe_{(2-x)}O_4$	0,8319	32
230	(Fe,Co)O	0,4260	60
200	$Co_xFe_{(2-x)}O_4$	0,8357	19
500	(Fe,Co)O	0,4276	28
350	$Co_xFe_{(2-x)}O_4$	0,8369	14
	(Fe,Co)O	0,4272	36

Таблица 15 – Структурные характеристики оксидных фаз





Из таблицы 15 видно, что составы твердых растворов оксидов не соответствуют заданному составу Fe : Co = 1 : 1. Однако, если умножить атомную долю каждого металла в фазе C_{Me} на объемную долю каждой из фаз η, соответственно, то отношение атомных долей Fe и Co в системе AF_{Fe}/AF_{Co} равно:

$$\frac{AF_{Fe}}{AF_{Co}} = \frac{C_{Fe}^{(Fe,Co)O} \cdot \eta_{(Fe,Co)O} + C_{Fe}^{Co_{x}Fe_{(2-x)}O_{4}} \cdot \eta_{Co_{x}Fe_{(2-x)}O_{4}}}{C_{Co}^{(Fe,Co)O} \cdot \eta_{(Fe,Co)O} + C_{Co}^{Co_{x}Fe_{(2-x)}O_{4}} \cdot \eta_{Co_{x}Fe_{(2-x)}O_{4}}}$$
(36)

Результаты расчета отношение атомных долей Fe и Co в системе представлены в таблице 16. Количественный анализ проводился методом прямого сравнения пиков отражений фаз друг с другом. Для фазы (Fe,Co)O бралась линия отражения (200), а для Co_xFe_(2-x)O₄ – (311).

Образец	Объемная доля η фазы (Fe,Co)O, %	Объемная доля фазы Co _x Fe(2-x)O4, %	Рассчитанное соотношение Fe : Со в атомных долях, %
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 250 °C (60 % Me)	62	38	1:1
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 300 °C (60 % Me)	65	35	3:1
ИК-XT/Fe-Co _(1:1) 350 °C (60 % Me)	55	45	2,8:1

Таблица 16 – Результат количественного анализа

Таким образом, по изменению параметров решетки установлено, что фазы оксидов действительно представляют собой наночастицы твердого раствора. При определении соотношения Fe и Co в образцах через составы твердых растворов и их объемный доли было показано, что только образец, полученные при температуре 250 °C, соответствует заданному составу. Это объясняется тем, что в данном образце, согласно рентгенофазовому анализу, еще не наблюдается фаза восстановленного металла. В остальных образцах, синтезированных при 300 и 350 °C, уже формируется фаза твердого раствора Fe–Co, обогащенная кобальтом.

Исходя из результатов, представленных в таблице 16, полученных для образцов с температурой синтеза 300 и 350 °C, можно предположить, что первыми восстанавливаются кобальтосодержащие частицы. То есть, вероятно всего, при разложении солей металлов образуются наночастицы твердых растворов оксидов разного состава, из которых, в процессе нагрева, первыми восстанавливаются частицы, обогащенные кобальтом.

5.3 Термогравиметрическое исследование восстановления оксидов железа и кобальта водородом

Другим подтверждением гипотезы образования твердых растворов оксидов из совместного раствора двух солей металлов является изменение температурных интервалов их восстановления. Для этого были проведены термогравиметрические исследования восстановления водородом оксидов металлов, рентгенограммы которых представлены на рисунке 54. Из рентгенограмм хорошо видно, что образец 1 представляет собой смесь оксидов железа (Fe₂O₃–Fe₃O₄), а образец 3 – оксид кобальта (Co₃O₄). Образцы 1 и 3 были получены путем термического разложения при 200 °C исходных солей Fe(NO₃)₃ · 9H₂O и Co(NO₃)₂ · 6H₂O, соответственно. Образец 2 представляет собой смесь оксидов железа и кобальта (Fe₂O₃–Co₃O₄), полученные путем нагрева до 150 °C закристаллизовавшегося совместного раствора нитратов железа и кобальта с мольным соотношением металлов 1 : 1.



Рисунок 54 – Дифрактограммы образцов до восстановления смеси Fe_2O_3 – Fe_3O_4 (1), смеси Fe_2O_3 – Co_3O_4 (2) и Co_3O_4 (3)

На рисунке 55 представлены дифрактограммы этих же образцов после восстановления в неизотермических условиях, где хорошо видно, что оксиды полностью восстановились. На врезке показано, что интерференционный максимум образца 2 смещен в сторону больших углов относительно фазы железа, что говорит о восстановлении смеси оксидов железа и кобальта с образованием твердого раствора Fe–Co



Рисунок 55 – Дифрактограммы образцов после восстановления смеси Fe_2O_3 – Fe_3O_4 (1), смеси Fe_2O_3 – Co_3O_4 (2) и Co_3O_4 (3)

На рисунке 56 представлены графики зависимости изменения массы и скорости изменения массы от температуры для полученных оксидов. Оставшаяся масса после восстановления, выраженная в процентах, хорошо соответствует теоретической остаточной массе при превращении Co₃O₄ в Co (73 %) и превращении Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в Fe (70 и 72 %, соответственно). Необходимо отметить, что для образцов 1 и 2 в диапазоне 50 - 130 °C наблюдается небольшое изменение массы, что вероятно вызвано удалением адсорбированной воды.

На дифференциальных кривых изменения массы (рисунок 56 б) хорошо видно, что процесс восстановления всех образцов делится на два этапа. Для образца 1 первый максимум в диапазоне температур 200 – 340 °C соответствует восстановлению Fe₂O₃ до Fe₃O₄. Потеря массы в указанном диапазоне составляет 4,8 %, что близко к теоретическому значению 3,5 %. Небольшое завышение значения потери массы по сравнению с теоретической связано с наложением двух этапов восстановления:

завершением превращения Fe_2O_3 в Fe_3O_4 и началом восстановления Fe_3O_4 в Fe. Второй широкий максимум в диапазоне от 340 до 500 °C относится к процессу восстановления Fe_3O_4 до Fe. В указанном диапазоне потеря массы составила около 24,2 %, что соответствует теоретическому расчету потери массы и составляет 26,6 %.



Рисунок 56 – Графики зависимости изменения массы (а) и скорости изменения массы (б) от температуры для образцов смеси Fe₂O₃–Fe₃O₄ (1), смеси Fe₂O₃–Co₃O₄ (2) и Co₃O₄ (3)

Восстановление оксида кобальта (кривая 3) начинается при температуре около 200 °С с относительно медленной скоростью и переходит во вторую стадию восстановления с увеличенной скоростью при температуре выше 270 °С. Соотнесение стехиометрического расчета с реальной потерей массы образца в диапазонах температур 200 – 270 °С и 270 – 325 °С подтверждает, что низкотемпературный процесс восстановления относится к реакции превращения Со₃О₄ в СоО, а высокотемпературный – превращение СоО в Со. В таблице 17 представлены результаты сравнения теоретических расчетов убыли массы согласно уравнениям химических реакций с прямым экспериментом. У пика, соответствующего второму этапу восстановления, наблюдается асимметричность, как будто он состоит из двух перекрывающихся максимумов. Данная картина также наблюдалась в работе [155], где авторы объяснили это тем, что природа агломерации и широкое распределение кристаллитов по размерам способно сильно изменять скорость восстановления.

Образец	Температурный диапазон, °С	Убыль массы	Убыль массы
		(стехиометрический	(прямое измерение),
		расчет), %	%
Fe ₂ O ₃ –Fe ₃ O ₄	200 - 340	3,5	4,8
	340 - 500	26,6	24,2
Co ₃ O ₄	200 - 270	7,7	6,70
	270 - 325	21,3	22,8
Fe ₂ O ₃ -Co ₃ O ₄	210 - 300	6,7	6,0
	300 - 410	27,1	29,6

Таблица 17 – Результаты расчета убыли массы

На дифференциальной кривой изменения массы образца 2, смеси $Fe_2O_3-Co_3O_4$, наблюдаются три максимума. Первый пик в диапазоне 150 – 210 °C относится к разложению остаточных солей, поскольку данный образец был получен при 150 °C. Дальнейший ход кривой по форме очень похож на процесс восстановление Co₃O₄, но со смещенными максимумами, которые находятся между максимумами соответствующих этапов восстановления для образцов 1 и 3. Поскольку на дифференциальной кривой образца 2 отсутствуют четкие пики, характерные для отдельных оксидов железа и кобальта, то можно предположить, что в данном образце происходит процесс восстановления твердого раствора оксидов железа и кобальта, который также разделяется на два этапа. Соотнесение результатов теоретических расчетов убыли массы с экспериментальными значениями, представленными в таблице 17, подтверждает, что первый этап соответствует реакции (Fe,Co)₃O₄ + H₂ = 3(Fe,Co)O + 4H₂O, а второй этап – (Fe,Co)O + H₂ = FeCo + H₂O.

5.4 Модель формирования твердого раствора Fe-Co

Проанализировав все полученные результаты исследования металл-углеродных нанокомпозитов ИК-ХТ/Fe–Co_(1 : 1), была предложена следующая схема формирования твердого раствора Fe–Co из солей металлов в углеродной матрице в процессе ИК-пиролиза. Схема представлена на рисунке 57.

При нагревании высушенного прекурсора в диапазоне температур 150 – 200 °C происходит разложение солей металлов, присутствующих в матрице полимера в виде наночастиц, с образованием оксидов шпинельной структуры разного состава – одни обогащенные железом, а другие обогащенные кобальтом. Согласно термодинамике, кобальт восстанавливается быстрее железа. Поэтому при появлении в системе молекул





H₂ и CO, выделяющиеся из полимера в процессе разложения под действием ИКизлучения, первыми начнут восстанавливаться оксиды, обогащенные кобальтом, с образованием наночастиц монооксида. Приблизительно в диапазоне температур 200 – 300 °C начинают восстанавливаться оксиды шпинельной структуры, обогащенные железом, также до образования фазы монооксида. В то же время монооксиды, обогащенные кобальтом, начинают восстанавливаться до твердого раствора на основе ГЦК-решетки (β -Fe–Co) с содержанием кобальта 75 – 100 %. При дальнейшем повышении температуры, в диапазоне 300 – 400 °C, происходит восстановление оставшихся оксидов, обогащенных железом, которые при растворении в твердом растворе β -Fe–Co будут образовывать твердый раствор с ОЦК-решеткой (α -Fe–Co) на основе α -Fe, где содержание кобальта по сравнению с железом пока больше. На данном этапе происходит полное аллотропическое превращение твердого раствора с ГЦК решеткой в ОЦК. По мере полного восстановления железа и взаимодействия большого количества частиц друг с другом будут образовываться частицы твердого раствора с содержанием металлов, близким к составу всей системы Fe : Co = 50 : 50.

5.5 Выводы по пятой главе

Исследованы образцы металл-углеродных нанокомпозитов с повышенным содержанием металлов. По данным рентгенофазового анализа и с помощью программы по аппроксимации дифракционных максимумов «OUTSET» подробно изучено изменение фазового состава образцов, синтезированных в диапазоне температур 300 – 500 °C. Обнаружено, что на начальном этапе восстановления формируется фаза твердого раствора на основе ГЦК решетки β-Со, которая затем при последующем растворении в ней железа переходит в ОЦК решетку. После полного восстановления оксидов железа наблюдалось выравнивание состава твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК решетки.

Рассчитаны параметры решетки оксидных фаз, значения которых находились между значениями соответствующим чистым оксидам железа и кобальта. Данный результат может говорить о формировании в образцах твердых растворов оксидов в процессе разложения прекурсора на основе совместного раствора двух нитратов. Данную версию подтверждают результаты термогравиметрических исследований восстановления оксидов водородом, где также наблюдалось смещение начала процессов восстановления.

По полученным результатам предложена схема формирования наночастиц твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице.

105

6 Каталитические свойства нанокомпозитов ИК-XT/Fe-Co

6.1 Исследование каталитической активности в реакции Фишера-Тропша

Для исследования каталитической активности металл-углеродных нанокомпозитов ИК-ХТ/Fe–Co в реакции Фишера-Тропша были выбраны образцы третьей серии с содержанием металлов в прекурсоре 8, 12, 15, 18 и 20 массовых долей, %, характеризующиеся хорошей доступностью наночастиц металлов к химическому реагенту, и температурой синтеза 500 °C. Как показали исследования, данной температуры достаточно для полного восстановления металлических наночастиц и образования твердого раствора Fe–Co. Кроме того, при указанной температуре образцы характеризуются более узким распределением металлических наночастиц по размерам. Образцы с разным содержанием металлов были выбраны для демонстрации влияния размерного фактора на каталитическую активность (таблица 14).

Все образцы продемонстрировали высокую каталитическую активность в синтезе углеводородов из СО и H₂. Конверсия СО, представленная на рисунке 58, везде достигала 100 %. Однако, в зависимости от среднего размера частиц, 100 %-ная конверсия достигалась при разных температурах. В образцах со средним размером частиц от 14 до 9 нм конверсия СО была близка и достигала 100 % при температурах 280 – 300 °C, тогда как катализаторы с более мелкими размерами начинали полностью работать при температуре 320 °C.



Рисунок 58 – Конверсия СО в зависимости от температуры реакции Фишера-Тропша в присутствии катализаторов с разным средним размером частиц Fe–Co

Выход жидких углеводородов C₅₊ (целевой продукт) достигал 100 – 115 г/м³ для образцов со средним размером частиц 9 – 14 нм [136] (рисунок 59 (а)). Данный показатель сравним с промышленными катализаторами, на которых выход углеводородов C₅₊ ~ 100 г/м³ [156]. Максимальный выход продуктов, которые могут быть получены из 1 м³ синтез-газа, составляет 208,5 г/м³ [157]. В присутствии катализаторов с меньшим размером частиц выход целевого продукта составляя в 2 раза меньше.

На рисунке 59 (б) хорошо видно, что максимальное значение селективности по жидким углеводородам при уменьшении среднего размерам частиц смещается в сторону низких температур и составляет 40 – 45 %. Анализ литературных данных показал, что селективность по жидким углеводородам в присутствии катализаторов на основе наночастиц Fe–Co, диспергированных на различных носителях, варьировалась от 10 до 60 % в ряду катализаторов Fe–Co/УHT [158] < Fe–Co/C [159] < Fe–Co/SiO₂ [11] < Fe–Co/УHB [160] < Fe–Co/УHC [160]. Селективность по C₅₊ промышленного катализатора на основе Со составляет 85 % при температуре реакции 230 °C [161].



Рисунок 59 – Выход (а) и селективность (б) жидких углеводородов C₅₊ в зависимости от температуры реакции в присутствии катализаторов с разным средним размером частиц Fe–Co

В таблице 18 представлен фракционный состав углеводородов, где видно, что молекулярно-массовое распределение у всех образцов смещено к бензиновой фракции углеводородов и не зависит от размеров частиц в исследованном диапазоне.

		1 1			
Средний размер частиц катализатора, нм	о частиц	Фракционный состав углеводородов, %			
	а, нм	$C_{5}-C_{10}$		$C_{11} - C_{18}$	C ₁₉₊
14		60		31	9
12		62		32	6
9		61		32	7
6		63		30	7
5		55		36	9

Таблица 18 – Фракционный состав углеводородов, полученных в присутствии катализаторов ИК-XT/Fe–Co в реакции Фишера-Тропша

Необходимо среди газообразных продуктов наблюдается отметить, что значительное образование углеводородов С2 – С4, которые также являются ценными химическим продуктами [162, 163]. Как показано на рисунке 60 (а), зависимость выхода газообразных продуктов от температуры реакции у всех образцов приблизительно одинакова. С ростом температуры наблюдается увеличение выхода углеводородов С₂ – С₄, которое достигает максимума при температуре 320 °C, а затем не изменяется, либо незначительно уменьшается. Причем максимальная величина выхода не сильно зависит от среднего размера частиц и составляет 45 – 60 г/м³. Селективность по газообразным продуктам во всем диапазоне температур приблизительно одинакова и варьируется от 10 до 20 % (рисунок 60 (б)). Исключением являются два образца со средними размерами частиц 14 и 12 нм, в присутствии которых на начальном этапе синтеза наблюдалась высокая селективность, а затем резко падала.



Рисунок 60 – Выход (а) и селективность (б) газообразных углеводородов C₂ – C₄ в зависимости от температуры реакции в присутствии катализаторов с разным средним размером частиц Fe–Co
Основными побочными продуктами синтеза являлись метан и углекислый газ, выход и селективность которых представлено на рисунках 61 и 62. Для всех



Рисунок 61 – Выход (а) и селективность (б) метана в зависимости от температуры реакции в присутствии катализаторов с разным средним размером частиц Fe–Co



Рисунок 62 – Выход (а) и селективность (б) CO₂ в зависимости от температуры реакции в присутствии катализаторов с разным средним размером частиц Fe–Co

катализаторов селективность по отношению к метану снижалась с повышением температуры до 300 °C, а затем снова начинала увеличиваться, в то время как выход метана постоянно увеличивался при тех же условиях (рисунок 61). Значения селективности и выхода CO₂ росли в интервале температур 260 – 300 °C, а затем практически не изменялись (рисунок 62), что с одной стороны может говорить о том, что твердый раствор Fe–Co в реакции работает аналогично железному катализатору, а с другой стороны возможно протекание реакции водяного пара (CO + $H_2O = CO_2 + H_2$).

Установлено, что уменьшение среднего размера частиц Fe–Co приводит к повышению селективности по отношению к побочным продуктам в высокотемпературной области синтеза Фишера-Тропша. Необходимо также отметить, что образование оксигенатов – низших спиртов $C_1 - C_4$ наблюдалось в незначительном количестве во всем диапазоне температур реакции.

Таким образом, максимальные значения выхода жидких углеводородов наблюдается при относительно низких температурах 280 – 300 °C. Снижение показателей их выхода и селективности при более высоких температурах, вероятно, связано с интенсивными процессами образования на частицах катализатора побочных продуктов в виде метана и углекислого газа.

6.2 Размерная зависимость каталитической активности наночастиц Fe–Co в реакции Фишера-Тропша

В связи с тем, что в исследуемых образцах массовая доля каталитически активных наночастиц Fe–Co разная, то наиболее объективным показателем каталитической активности является величина удельной активности (количество молей CO, прореагировавших на 1 г Fe–Co за 1 с). На рисунке 63 представлены графики зависимости удельной каталитической активности катализаторов от температуры реакции Фишера-Тропша. Хорошо видно, что катализаторы со средним размером частиц 9 – 14 нм



Рисунок 63 – Удельная каталитическая активности катализаторов с разным средним размером частиц Fe–Co в зависимости от температуры реакции

достигают предела своей активности уже при 280 °C, тогда как образцы с меньшим размером частиц выходят на свой максимум только при 320 °C. При дальнейшем

повышении температуры реакции до 380 °C спад каталитической активности не наблюдался.

Для лучшего визуального восприятия на рисунке 64 отображен график зависимости удельной каталитической активности наночастиц Fe–Co в зависимости от их среднего размера в диапазоне температур 320 – 380 °C, при которых конверсия CO достигает 100 %. При постепенном уменьшении размеров частиц наблюдается резкое увеличение каталитической активности, которая максимальна при среднем размере 9 нм, а затем, при дальнейшем уменьшении размеров частиц, начинает не так резко снижаться.



Рисунок 64 – Размерная зависимость каталитической активности наночастиц Fe–Co в реакции Фишера-Тропша

Поскольку выход продуктов при различных температурах синтеза отличается, то целесообразно отобразить кривую удельной активности катализатора относительно целевого продукта (жидких углеводородов C_{5+}). На рисунке 65 видно, что активность образца с размером частиц 9 нм значительно выше по сравнению с остальными катализаторами, у которых каталитическая активность приблизительно одинакова во всем диапазоне температур. Причем максимум каталитической активности образца со средним размеров частиц 9 нм приходится на температуру 280 °C, которая затем снижается, а после 320 °C практически не изменяется.

Величина удельной активности также была пересчитана в производительность катализатора, поскольку данная величина является одной из важнейших характеристик промышленных катализаторов. Как видно из рисунка 65 максимум каталитической активности соответствует величине производительности около 2000 г/(кг Ме · ч), что в

111

четыре раза выше производительности промышленных кобальтовых катализаторов, которая составляет ~ 500 г/(кг Me · ч).

Таким образом, для эффективного получения синтетических жидких углеводородов в реакции Фишера-Тропша необходимо использовать катализатор со средним размером частиц твердого раствора Fe–Co равным 9 нм (рисунок 44 г) при температуре реакции 280 °C.



Рисунок 65 – Удельная каталитическая активности катализаторов по жидким углеводородам с разным средним размером частиц Fe–Co в зависимости от температуры реакции

6.3 Выводы по шестой главе

Показано, что наночастицы твердого раствора Fe–Co, диспергированные в ИКпиролизованной матрице хитозана, проявляют высокую каталитическую активность в реакции Фишера-Тропша. Максимальный выход синтетических жидких углеводородов достигал 115 г/м³ с селективностью 45 %. Помимо жидких углеводородов в присутствии катализаторов ИК-ХТ/Fe–Co в реакции также образовывались газообразные вещества $C_2 - C_4$ в значительном количестве (60 г/м³), которые также являются ценными химическими продуктами. Основными побочными соединениями являлись метан и углекислый газ в количественном соотношении 1 : 5, что с одной стороны может говорить о том, что твердый раствор Fe–Co в реакции работает аналогично железному катализатору, а с другой стороны возможно протекание реакции водяного пара (CO + H₂O = CO₂ + H₂).

Построена кривая размерной зависимости каталитической активности наночастиц Fe–Co. Самым активным оказался катализатор со средним размером частиц Fe–Co равным 9 нм. Дальнейшее уменьшение размеров частиц приводит к постепенному снижению активности катализатора. Относительно выхода целевого продукта самым активным также оказался образец со средним размером частиц 9 нм при температуре реакции 280 °C.

выводы

1 Впервые осуществлен синтез металл-углеродных нанокомпозитов на основе природного полимера хитозана. Установлено, что контроль температурного режима процесса ИК-пиролиза прекурсора, исходного содержания солей металлов и их мольного соотношения в прекурсорах, позволяет воспроизводимо синтезировать металл-углеродные нанокомпозиты с заданными составом и размерами металлических наночастиц в диапазоне от 5 до 55 нм.

2 Установлено, что металл-углеродные наноматериалы представляют собой монокристаллические наночастицы Fe–Co сферической или эллипсоидальной формы, равномерно распределенные в ИК-пиролизованной матрице хитозана. Размеры наночастиц увеличиваются с ростом температуры синтеза от 500 до 800 °C, содержания металлов от 2 до 20 массовых долей, % в прекурсоре и доли железа по отношению к кобальту от 1/9 до 9.

3 Установлено, что твёрдый раствор в наночастицах Fe–Co формируется переменного состава, при этом более 90 % объемной доли фазы твердого раствора соответствует заданному соотношению компонентов. Показано, что при содержании 25 атомных долей, % кобальта в биметаллической системе Fe–Co наблюдается полное подавление образования карбидной фазы.

4 Предложена схема формирования твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице. Показано, что в результате разложения нитратов железа и кобальта формируются наночастицы твердых растворов оксидов переменного состава, которые при последующем восстановлении и коалесценции образуют наночастицы твердого раствора Fe–Co.

5 Разработана компьютерная программа «DEAM», предназначенная для определения размерных характеристик материалов по микрофотографиям, построения гистограмм распределения и их описания аналитической зависимостью.

6 Установлено, что наночастицы Fe–Co, диспергированные в углеродной матрице, проявляют высокую каталитическую активность в реакции Фишера-Тропша: максимальный выход жидких углеводородов составил 115 г/м³.

7 Получена размерная зависимость каталитической активности наночастиц Fe–Co; установлено, что наибольшая удельная активность катализатора достигается при размере частиц 9 нм, при котором величина производительности катализатора составляет порядка 2000 г/(кг Me · ч).

114

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куликов, М.В. Синтез Фишера-Тропша в присутствии Со-содержащих композиционных материалов на основе углерода / М.В. Куликова, Л.М. Земцов, С.А. Сагитов, М.Н. Ефимов, А.Ю. Крылова, Г.П. Карпачева, С.Н. Хаджиев // Химия твердого топлива. – 2014. – № 2. – С. 32–38. DOI: 10.7868/s0023117714020078.

2. Захаров, Ю.А. Структурные и магнитные свойства наноразмерной системы Fe-Co / Ю.А. Захаров, В.М. Пугачев, А.Н. Попова, Ростовцев Г.А., Богомяков А.С. // Вестник КемГУ. – 2013. – Т. 3. – № 3. – С. 80–81.

3. Afghahi, S. Two step synthesis, electromagnetic and microwave absorbing properties of FeCo@C core-shell nanostructure / S. Afghahi, A. Shokuhfar // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – V. 370. – P. 37–44. DOI: 10.1016/j.jmmm.2014.06.040.

4. Galaburda, M.V. Adsorption/desorption of explosives on Ni-, Co-, and NiCo-carbon composites: Application in solid phase extraction / M.V. Galaburda, V.M. Bogatyrov, W. Tomaszewski, O.I. Oranska, M.V. Borysenko, J. Skubiszewska-Zięba, V.M. Gun'ko // Colloids and Surfaces A. – 2017. – V. 529. – P. 950–958. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.06.087.

5. Xing, W. α-Fe-incorporated nanoporous carbon with magnetic properties / W. Xing, S. Zhue, X.Gao // Materials Letters. – 2009. – V. 63. – P. 1177–1179. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.02.023.

6. Liu, L. Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon / L. Liu, P. Concepcion, A. Corma // Journal of Catalysis. – 2016. – V. 340. – P. 1–9. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.04.006.

Цурин, В.А. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод / В.А. Цурин, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.А. Мысик, Н.Н. Щеголева, В.С. Гавико, В.В. Майков // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – № 2. – С. 287–300.

8. Кожитов, Л.В. Новые металлоуглеродные нанокомпозиты и углеродный нанокристаллический материал с перспективными свойствами для развития электроники / Л.В. Кожитов, В.В. Козлов, А.В. Костикова, А.В. Попкова // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2012. – № 3. – С. 59–67.

9. Кожитов, Л.В. Микроволновые свойства металлоуглеродных нанокомпозитов с ферромагнитными металлическими включениями / Л.В. Кожитов, А.П. Кузьменко, Д.Г. Муратов, В.В. Родионов, А.В. Попкова, Е.В. Якушко // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика. – 2014. – Т. 37. – № 25. – С. 151–160.

Díaz, J.A. Carbon nanofiers and nanospheres-supported bimetallic (Co and Fe) catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis / J.A. Díaz, A. Romero, A.M. García-Minguillán, A. Giroir-Fendler, J.L. Valverde // Fuel Processing Technology. – 2015. – V. 138. – P. 455–462. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.06.020.

 Sedighi, B. Preparation and characterization of Co-Fe nano catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Optimization using response surface methodology // B. Sedighi, M. Feyzi, M. Joshaghani // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2015. – V. 50. – P. 108–114. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.12.017.

12. Ali, S. Correlation between Fischer-Tropsch catalytic activity and composition of catalysts / S. Ali, N.A. Mohd Zabidi, D. Subbarao // Chemistry Central Journal. – 2011. – V. 5. – P. 1–8. DOI: 10.1186/1752-153X-5-68.

13. Khadzhiev, S.N. Fischer-Tropsch process in a three-phase system over iron-cobalt catalyst nanoparticles in situ synthesized in a hydrocarbon medium / S.N. Khadzhiev, S.A. Sagitov, A.S. Lyadov, M.V. Kulikova, A.Yu. Krylova // Petroleum Chemistry. – 2014. – V. 54. – P. 88–93. DOI: 10.1134/S096554411401006X.

14. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.

15. Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 365 с

16. Попов, Ю.В. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования и восстановления / Ю.В. Попов, В.М. Мохов, Д.Н. Небыков // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2014. – Т. 12. – № 7. – С. 5–44.

17. Тринеева В.В. Технология получения металл/углеродных нанокомпозитов и применение их для модификации полимерных материалов: дис. ... д-ра. техн. наук: 05.17.06 / Тринеева Вера Владимировна. – Ижевск, 2015. – 252 с.

18. Дзидзигури, Э.Л. Размерные зависимости физических свойств [Электронный ресурс] / Э.Л. Дзидзигури, Б.Г. Разумейко // Современные материалы теоретических и прикладных исследований 2014. Материалы интернет-конференции. – 2014. – Режим доступа: http://docplayer.ru/43579094-Sworld-march-2014.html

Морохов, И.Д. Структура и свойства малых металлических частиц /
 И.Д. Морохов, В.И. Петинов, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин // Успехи физических наук. –
 1981. – Т. 133. – № 4. – С. 653–692. DOI: 10.3367/UFNr.0133.198104c.0653.

20. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

21. Барабаш С.М. Структура и свойства металлов и сплавов / С.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. – Киев.: Науковая думка, 1986. – 598 с.

22. Ohnuma, I. Phase equilibria in the Fe–Co binary system / I. Ohnuma, H. Enoki,
O. Ikeda, R. Kainuma, H. Ohtani, B. Sundman, K. Ishida // Acta Materialia. – 2002. – V. 50. –
P. 379–393.

23. Захаров, Ю.А. Синтез и свойства металлов группы железа и их взаимных систем / Ю.А. Захаров, А.Н. Попова, В.М. Пугачев, В.Г. Додонов, Р.П. Колмыков // Перспективные материалы. – 2008. – № 6. – С. 249–254.

24. Suresh, G. A simple wet-chemical approach to synthesize shape controlled high magnetic moment Fe₇₁–Co₂₉ nanocrystals / G. Suresh, D.R. Babu // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 10145–10149. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.08.064.

25. Zehani, K. Structural, magnetic, and electronic properties of high moment FeCo nanoparticles / K. Zehani, R. Bez, A. Boutahar, E.K. Hlil, H. Lassri, J. Moscovici, N. Mliki, L. Bessais // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 591. – P. 58–64. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.208.

26. Nie, Y. The electromagnetic characteristics and design of mechanically alloyed Fe– Co particles for electromagnetic-wave absorber / Y. Nie, H.H. He, R.Z. Gong, X.C. Zhang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 310. – P. 13–16. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.07.021.

27. Yan, S.J. Synthesis, characterization and electromagnetic properties of Fe_{1-x}Co_x alloy flower-like microparticles / S.J. Yan, L. Zhen, C.Y. Xu, J.T. Jiang, W.Z. Shao, J.K. Tang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2011. – V. 323. – P. 515–520. DOI: 10.1016/j.jmmm.2010.09.056.

28. Wang, Z. A facile co-gelation route to synthesize FeCo/carbon nanocomposites and their application as magnetically separable adsorber / Z. Wang, X. Liu, M. Lv, K. Yang, J. Meng // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 585–589. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.09.101.

29. Крылова, А.Ю. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша – ядро стратегии получения синтетических жидких топлив / А.Ю. Крылова // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. – № 6. – С. 790–795.

30. Куликова, М.В. Каталитические и магнитные свойства нанокомпозитов на основе железосодержащих полимерных микросфер в синтезе Фишера-Тропша / М.В. Куликова, М.И. Иванцов, Л.М. Земцов, П.А. Чернавский, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко, С.Н. Хаджиев // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 3. – С. 213–219. DOI: 10.7868/s0028242115030053.

117

31. Plieth, W. Nucleation and Growth of Metals / W. Plieth // Electrochemistry in Materials Science. – 2008. – P. 195–229. DOI: 10.1016/B978-044452792-9.50009-9

32. Gromov, D.G. Nucleation and growth of Ag nanoparticles on amorphous carbon surface from vapor phase formed by vacuum evaporation / D.G. Gromov, L.M. Pavlova, A.I. Savitsky, A.Yu. Trifonov // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 2014. – V. 118. – P. 1297–1303. DOI: 10.1007/s00339-014-8834-0.

33. Ruffino, F. A Review on Metal Nanoparticles Nucleation and Growth on/in Graphene / F. Ruffino, F. Giannazzo // Crystals. – 2017. – V. 7. – P. 219–259. DOI: 10.3390/cryst7070219.

34. Kodama, D. Synthesis of size-controlled Fe–Co alloy nanoparticles by modified polyol process / D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji // The Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 310. – P. 2396–2398. DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.10.768.

35. Пономарчук Ю.В. Наноструктурированные взаимные системы переходных металлов: исследование фазового состава, состава фаз и структурных характеристик методами рентгенографии.: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Пономарчук Юлия Васильевна. – Кемерово, 2015. – 130 с.

36. Fleet, M.E. The structure of magnetite: two annealed natural magnetites, $Fe_{3,005}O_4$ and $Fe_{2,96}Mg_{0,04}O_4$ / M.E Fleet // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 1984. – V. 40. – No 9. – P. 1491–1493. DOI: 10.1107/S0108270184008489.

37. Sorescu, M. From Magnetite to Cobalt Ferrite / M. Sorescu, A. Grabias, D. Tarabasanu-Mihaila, L. Diamandescu // Journal of Materials Synthesis and Processing. – 2001. – V. 9. – № 3. – P. 119–123. DOI: 10.1023/A:1013241312932.

38. Standley, K.J. Oxide magnetic materials. Monographs on the physics and chemistry of materials / K.J Standley. – Oxford: Clarendon Press, 1972. – 254 p.

39. Jauch, W. Crystallographic symmetry and magnetic structure of CoO / W. Jauch, M. Reehuis, H.J. Bleif, F. Kubanek, P. Pattison // Physical Review B. – 2001. – V. 64. – (052102). DOI: 10.1103/PhysRevB.64.052102.

40. Chenavas, J. Low-spin → high-spin state transition in high pressure cobalt sesquioxide / J. Chenavas, J.C. Joubert, M. Marezio // Solid State Communications. – 1971. – V. 9. – № 13. – P. 1057–1060. DOI: 10.1016/0038-1098(71)90462-5.

41. Arras, R. First-principles electronic structure calculations for the whole spinel oxide solid solution range $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($0 \le x \le 3$) and their comparison with experimental data / R. Arras, T.L. Le, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – V. 18. – P. 26166–26176. DOI: 10.1039/C6CP05554K.

42. Kuboon, S. Study of NiO-CoO and Co₃O₄-Ni₃O₄ solid solutions in Multiphase Ni-Co-O systems / S. Kuboon, Y.H. Hu // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2011. – V. 50. – P. 2015–2020. DOI: 10.1021/ie101249r.

43. Teng, L. Reduction kinetics of FeO-CoO solid solution by hydrogen gas / L. Teng,
S. Noguchi, S. Seetharaman // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2007. – V. 38. –
P. 55–61. DOI: 10.1007/s11663-006-9006-1.

44. Enger, B.C. Nickel and Fischer-Tropsch synthesis / B.C. Enger, A. Holmen, // Catalysis Reviews – Science and Engineering. – 2012. – V. 54. – P. 437–488. DOI: 10.1080/01614940.2012.670088.

45. Yan, L. Ru catalysts supported by Si₃N₄ for Fischer-Tropsch synthesis / L. Yan, J. Liu, X. Wang, C. Ma, C. Zhang, H. Wang, Y. Wei, X. Wen, Y. Yang, Y. Li // Applied Surface Science. – 2020. – V. 526. – (146631). DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146631.

46. Van Der Laan, G.P. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review / G.P. Van Der Laan, A.A.C.M. Beenackers // Catalysis Reviews – Science and Engineering. – 1999. – V. 41. – P. 255–318. DOI: 10.1081/CR-100101170.

47. Кравцов, А.В. Теоретические основы каталитических процессов переработки нефти и газа: учебное пособие / А.В. Кравцов, Е.Н. Ивашкина, Е.М. Юрьев – Томск: ТПУ, 2010. – 144 с.

48. Serp, P. Nanomaterials in catalysis / P. Serp, K. Philippot. – Weinheim: Wiley, 2013. – 509 p.

49. Liu, J.X. Particle Size and Crystal Phase Effects in Fischer-Tropsch Catalysts / J.X. Liu, P. Wang, W. Xu, E.J.M. Hensen // Engineering. – 2017. – V.3. – P. 467–476. DOI: 10.1016/J.ENG.2017.04.012.

50. Bezemer, G.L. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts / G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. Jos van Dillen, K. P. de Jong // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – P. 3956–3964. DOI: 10.1021/ja058282w.

51. Borg, Ø. Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution / Ø. Borg, P.D.C. Dietzel, A.I. Spjelkavik, E. Z.Tveten, J.C. Walmsley, S. Diplas, S. Eri, A. Holmen, E. Rytter // Journal of Catalysis. – 2008. – V. 259. – P. 161–164. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.08.017.

52. Rane, S. Relation between hydrocarbon selectivity and cobalt particle size for alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts / S. Rane, O. Borg, E. Rytter, A. Holmen // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 437 – 438. – P. 10–17. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.06.005.

53. Kang, J. Ruthenium nanoparticles supported on carbon nanotubes as efficient catalysts for selective conversion of synthesis gas to diesel fuel / J. Kang, S. Zhang, Q. Zhang, Y. Wang // Angewandte Chemie – International Edition. – 2009. – V. 48. – P. 2565–2568. DOI: 10.1002/anie.200805715.

54. Xiao, C.X. Aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis with a ruthenium nanocluster catalyst / C.X. Xiao, Z.P. Cai, T. Wang, Y. Kou // Angewandte Chemie – International Edition. – 2008. – V. 47. – P. 746–749. DOI: 10.1002/anie.200703481.

55. Carballo, J.M.G. Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer-Tropsch Synthesis / J.M.G. Carballo, J. Yang, A. Holmen, S. García-Rodríguez, S. Rojas, M. Ojeda, J.L.G. Fierro // Journal of Catalysis. – 2011. – V. 284. – P. 102–108. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.09.008.

56. Mabaso, E.I. Fischer-Tropsch synthesis on supported iron crystallites of different size / E.I. Mabaso, E. van Steen, M. Claeys // DGMK Tagungsbericht. – 2006. – P. 93–100.

57. Liu, Y. The effect of pore size or iron particle size on the formation of light olefins in Fischer-Tropsch synthesis / Y. Liu, J.F. Chen, Y. Zhang // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – P. 29002–29007. DOI: 10.1039/c5ra02319j.

58. Qi, Z. Sub-4 nm PtZn Intermetallic Nanoparticles for Enhanced Mass and Specific Activities in Catalytic Electrooxidation Reaction / Z. Qi, C. Xiao, C. Liu, T.W. Goh, L. Zhou, R.V. Maligal-Ganesh, Y. Pei, X. Li, L.A. Curtiss, W. Huang // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – V. 139. – P. 4762–4768. DOI: 10.1021/jacs.6b12780.

59. Pei, Y. Intermetallic structures with atomic precision for selective hydrogenation of nitroarenes / Y. Pei, Z. Qi, T.W. Goh, L.L. Wang, R.V. Maligal-Ganesh, H.L. MacMurdo, S. Zhang, C. Xiao, X. Li, F. Tao, D.D. Johnson, W. Huang // Journal of Catalysis. – 2017. – V. 356. – P. 307–314. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.10.011.

60. Maligal-Ganesh, R.V. A Ship-in-a-Bottle Strategy to Synthesize Encapsulated Intermetallic Nanoparticle Catalysts: Exemplified for Furfural Hydrogenation / R.V. Maligal-Ganesh, C. Xiao, T.W. Goh, L.L. Wang, J. Gustafson, Y. Pei, Z. Qi, D.D. Johnson, S. Zhang, F. Tao, W. Huang // ACS Catalysis. – 2016. – V. 6. – P. 1754–1763. DOI: 10.1021/acscatal.5b02281.

61. De la Peña O'Shea, V.A. Surface and structural features of Co-Fe oxide nanoparticles deposited on a silica substrate / V.A. de la Peña O'Shea, M.C. Álvarez-Galván, J.M. Campos-Martin, N.N. Menéndez, J.D. Tornero, J.L.G. Fierro // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. – P. 5057–5068. DOI: 10.1002/ejic.200600778.

62. Dang-Bao, T. Bimetallic nanoparticles in alternative solvents for catalytic purposes /
T. Dang-Bao, D. Pla, I. Favier, M. Gomez // Catalysts. - 2017. - V. 7. - P. 1-33. DOI:

10.3390/catal7070207.

63. Xiong, H. Shaped Carbons As Supports for the Catalytic Conversion of Syngas to Clean Fuels / H. Xiong, L.L. Jewell, N.J. Coville // ACS Catalysis. – 2015. – V. 5. – P. 2640–2658. DOI: 10.1021/acscatal.5b00090.

64. Li, Z.R. Active carbon supported Mo-K catalysts used for alcohol synthesis / Z.R. Li,
Y.L. Fu, M. Jiang, T. Hu, T. Liu, Ya. Xie // Journal of Catalysis. – 2001. – V. 199. – P. 155–161.
DOI: 10.1006/jcat.2001.3172.

65. Iqbal, S. Fischer Tropsch synthesis using cobalt based carbon catalysts / S. Iqbal, T.E. Davies, D.J. Morgan, K. Karimc, J.S. Haywarda, J.K. Bartleya, S.H. Taylora, G.J. Hutchings // Catalysis Today. – 2016. – V. 275. – P. 35–39. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.041.

66. Rodriguez-Reinoso, F. Porosity in carbons: characterization and applications / F. Rodriguez-Reinoso. – London: Edward Arnold, 1995. – 331 p.

67. Radovic, L.R. Chemistry and physics of carbon / L.R. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso. – New York: Marcel Dekker, 1997. – 243 p.

68. Stevenson, S.A. Metal-support interactions in catalysis, sintering and redispersion / S.A. Stevenson, J.A. Dumesic, R.T.K. Baker – New York: Van Nostrand Reinhold, 1987 – 315 p.

69. Serp, P. Carbon materials for catalysis / P. Serp, J.L. Figueiredo. – Hoboken: Wiley, 2009. – 590 p.

70. Toebes, M.L. Synthesis of supported palladium catalysts / M.L. Toebes, J.A. van Dillen, K.P. de Jong // Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – V. 173. – P. 75–98. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00146-7.

71. Аль-Вадхав, Х.А. Углеродные носители и синтез палладиевых катализаторов на их основе / Х.А. Аль-Вадхав // Вестник МИТХТ. – 2012. – Т. 7. – № 1. – С. 3–19.

72. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 288 с.

73. Ерохин, А.В. Металл-углеродные нанокомпозиты на основе никеля – новые катализаторы гидрирования фенилацетилена / А.В. Ерохин, Е.С. Локтева, Е.В. Голубина, К.И. Маслаков, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, В.В. Лунин // Химическая кинетика и катализ. – 2014. – Т. 88. – № 1. – С. 16–21. DOI: 10.7868/S0044453714010099.

74. Локтева, Е.С. Высокая каталитическая активность и устойчивость наночастиц палладия, полученных методом лазерного электродиспергирования, в гидродехлорирования хлорбензола / Е.С. Локтева, Т.Н. Ростовщикова, С.А. Качевский, Е.В.Голубина, В.В. Смирнов, А.Ю. Стахеев, Н.С. Телегина, С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49. – № 5. – С. 784–792.

75. Chai, G.S. γ -Ray irradiation as highly efficient approach for synthesis of supported high Pt loading cathode catalyst for application in direct methanol fuel cell / G.S. Chai, B. Fang, J. Yu // Electrochemistry Communications. – 2008. – V. 10. – P. 1801–1804. DOI: 10.1016/j.elecom.2008.09.021.

76. Yamamoto, T.A. Methanol oxidation catalysis and substructure of PtRu/C bimetallic nanoparticles synthesized by a radiolytic process / T.A. Yamamoto, S. Kageyama, S. Seino, H. Nitanid, T. Nakagawaa, R. Horiokaa, Y. Hondaa, K. Uenoc, H. Daimon // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 296. – P. 68–75. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.01.037.

77. Koutsopoulos, S. Synthesis and characterization of iron-cobalt (FeCo) alloy nanoparticles supported on carbon / S. Koutsopoulos, R. Barfod, K.M. Eriksen, R. Fehrmann // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 725. – P. 1210–1216. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.07.105.

78. Yang, Z.F. Co-precipitation of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles onto carbon nanotubes for removal of copper ions from aqueous solution / Z.F. Yang, L.Y. Li, C. Te Hsieh, R.S. Juang // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2018. – V. 82. – P. 56–63. DOI: 10.1016/j.jtice.2017.11.009.

79. Zhang, W. Synthesis and magnetic properties of carbon nanotube-iron oxide nanoparticle composites for hyperthermia: A review / W. Zhang, X.D. Zuo, C.W. Wu // Reviews on Advanced Materials Science. – 2015. – V. 40. – P. 165–176.

80. Bader, N. Functionalized and metal-doped biomass-derived activated carbons for energy storage application / N. Bader, A. Ouederni // Journal of Energy Storage. – 2017. – V. 13. – P. 268–276. DOI: 10.1016/j.est.2017.07.013.

81. Dastgheib, S.A. Preparation of functionalized and metal-impregnated activated carbon by a single-step activation method / S.A. Dastgheib, J. Ren, M. Rostam-Abadi, R. Chang // Applied Surface Science. – 2014. – V. 290. – P. 92–101. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.11.005.

82. Wang, Z. A new kind of mesoporous Fe₇Co₃/carbon nanocomposite and its application asmagnetically separable adsorber / Z. Wang, X. Liu, M. Lv, J. Meng // Materials Letters. – 2010. – V. 64. – P. 1219–1221. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.02.055.

83. Akbayrak, S. Noble metal nanoparticles supported on activated carbon: Highly recyclable catalysts in hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane / S. Akbayrak, Z. Özçifçi, A. Tabak // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – V. 546. – P. 324–332. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.03.070.

84. Yuan, P.S. Synthesis, characterization and electrocatalytic properties of FeCo alloy nanoparticles supported on carbon nanotubes / P.S. Yuan, H.Q. Wu, H.Y. Xu, D.M. Xu, Y.J.

Cao, X.W. Wei // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – V. 105. – P. 391–394. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.05.004.

85. Kim, D.J. Confined growth of highly uniform and single bcc-phased FeCo/graphiticshell nanocrystals in SBA-15 / D.J. Kim, M. Pal, W.S. Seo // Microporous Mesoporous Materials. – 2013. – V. 180. – P. 32–39. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.06.006.

86. Wang, D.W. Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon / D.W. Wang, F. Li, G.O. Lu, H.M. Cheng // Carbon. – 2008. – V. 46. – P. 1593–1599. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.06.052.

87. Багдасарова, К.А. Фазообразование в металл-углеродных нанокомпозитах / К.А. Багдасарова, Э.Л. Дзидзигури, Г.П. Карпачева, И.В. Гроздова // Перспективные материалы. – 2011. – № 11. – С. 419–425.

88. Козлов, В.В. Особенности образования системы полисопряженных связей полиакрилонитрила в условиях вакуума при термической обработке. / В.В. Козлов, Г.П. Карпачева, В.С. Петров, Е.В. Лазовская // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2001. – Т. 43. – № 1. – С. 23–26.

89. Козлов, В.В. Перспективные свойства нанокомпозита Си/С, полученного с помощью технологии ИК-отжига. / В.В. Козлов, Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин, Г.П. Карпачева, Е.А. Скрылева // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2006. – № 4. – С. 43–46.

90. Козлов, В.В. Разработка основ технологии новых металлуглеродных нанокомпозитов и углеродного нанокристаллического материала под действием ИК нагрева полимеров: дис. ... д-ра техн. наук: 05.27.06 / Козлов Владимир Валентинович. – Москва, 2009. – 308 с.

91. Дзидзигури, Э.Л. Формирование наночастиц интерметаллидов в структуре металл/углеродного нанокомпозита C-Cu-Zn. / Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева, Е.Н. Сидорова // Российские нанотехнологии. – 2012. – № 1. – С. 60–63.

92. Ефимов, М.Н. Формирование наночастиц сплава Pt-Ru в углеродной матрице в условиях ИК-пиролиза / М.Н. Ефимов, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, К.О. Чупрунов, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 7. – С. 1327–1330.

93. Васильев, А.А. Металл-углеродный нанокомпозит Fe–Co на основе ИКпиролизованного поливинилового спирта / А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, Д.Г. Муратов, Г.П. Карпачева // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 5. – С. 892–896. DOI: 10.7868/S0044453717050302. 94. Ефимов, М.Н. Изменение состава твердого раствора Fe-Pd в одностадийном методе синтеза металл-углеродных нанокомпозитов / А.А. Васильев, М.Н. Ефимов, Д.Г. Муратов, Г.П. Карпачева, Е.Н. Сидорова, Э.Л. Дзидзигури, А.В. Ковтун // Международный научно-исследовательский журнал. – 2019. – № 10. – С. 20–126. DOI: 10.23670/IRJ.2019.88.10.023.

95. Muratov, D.G. Metal-carbon nanocomposites FeNi/C: production, phase composition, magnetic properties / D.G. Muratov, A.A. Vasilev, M.N. Efimov, G.P. Karpacheva, E.L. Dzidziguri, P.A. Charnavskiy // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – V. 10. – № 3. – P. 666–672. DOI: 10.1134/S2075113319030298.

96. Efimov, M.N. Ethanol steam reforming over Co-Ru nanoparticles supported on highly porous polymer-based carbon material / M.N. Efimov, E.Y. Mironova, A.A. Vasilev, D.G. Muratov, A.A. Averin, N.A. Zhilyaeva, E.L. Dzidziguri, A.B. Yaroslavtsev, G.P. Karpacheva // Catalysis Communications. – 2019. – V. 128. – (105717). DOI: 10.1016/j.catcom.2019.105717.

97. Vasilev, A.A. Morphology and dispersion of FeCo alloy nanoparticles dispersed in a matrix of IR pyrolized polyvinyl alcohol / Vasilev A.A., Dzidziguri E.L., D.G. Muratov, N.A. Zhilyaeva, M.N. Efimov, G.P. Karpacheva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 347. – (012011). DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012011.

98. Васильев, А.А. Морфология и дисперсность наночастиц сплава FeCo, диспергированных в матрице ИК-пиролизованного поливинилового спирта / А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, Д.Г. Муратов, Н.А. Жиляева, Г.П. Карпачева // Сборник материалов Третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы». – М.: НПП «ИСИС», 2017. – С. 551–554.

99. Берлин, А.А. Химия полисопряженных систем / А.А. Берлин, М.А. Гейдерих,
Б.Э. Давыдов, В.А. Каргин, Г.П. Карпачева, Б.А. Крендель, Г.В. Хутарева. – М.: Химия,
1972. – 272 с.

100. Саломатина, Е.В. Влияние природы полимера-стабилизатора на размерные характеристики наночастиц золота / Е.В. Саломатина, Л.А. Смирнова, А.Е. Мочалова, Т.А. Кузьмичева, Т.А. Грачева // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 2 – 1. – С. 107–112.

101. Soares, P.I. Thermal and magnetic properties of chitosan-iron oxide nanoparticles / P.I. Soares, D. Machado, C. Laia, L.C. Pereira, J.T. Coutinho, I.M. Ferreira, C.M. Novo, J.P. Borges // Carbohydrate Polymers. – 2016. – V. 149. – P. 382–390. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.123.

124

102. Wei, D. Chitosan as an active support for assembly of metal nanoparticles and application of the resultant bioconjugates in catalysis / D. Wei, Y. Ye, X. Jia, C. Yuan, W. Qian // Carbohydrate Research. – 2010. – V. 345. – P. 74–81. DOI: 10.1016/j.carres.2009.10.008.

103. Мехаев, А.В. Строение и характеристики кобальтосодержащих гибридных систем хитозана-катализатора окисления олефинов / А.В. Мехаев, А.В. Пестов, Л.С. Молочников, Е.Г. Ковалева, М.Г. Первова, Ю.Г. Ятлук, И.А. Григорьев, И.А. Кирилюк // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 7. – С. 1261–1267.

104. Hou, P. Chitosan/hydroxyapatite/Fe₃O₄ magnetic composite for metal-complex dye AY220 removal: Recyclable metal-promoted Fenton-like degradation / P. Hou, C. Shi, L. Wu, X. Hou // Microchemical Journal. – 2016. – V. 128. – P. 218–225. DOI: 10.1016/j.microc.2016.04.022.

105. Kloster, G.A. Composite films based on chitosan and nanomagnetite / G.A. Kloster, N.E. Marcovich, M.A. Mosiewicki // European Polymer Journal. – 2015. – V. 66. – P. 386–396. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.02.042.

106. Shao, L. Developing chitosan-based composite nanofibers for supporting metal catalysts / L. Shao, Y. Ren, Z. Wang, C. Qi, Y. Lin // Polymer. – 2015. – V. 75. – P. 168–177. DOI: 10.1016/j.polymer.2015.08.031.

107. Kaushik, A. Iron oxide nanoparticles-chitosan composite based glucose biosensor / A. Kaushik, R. Khan, P.R. Solanki, P. Pandey, J. Alam, S. Ahmad, B.D. Malhotraa // Biosensors and Bioelectronics. – 2008. – V. 24. – P. 676–683. DOI: 10.1016/j.bios.2008.06.032.

108. Кучина, Ю.А. Термическое разложение природных полисахаридов хитина и хитозана / Ю.А. Кучина, Н.В. Долгопятова, В.Ю. Новиков, И.Н. Коновалова, М.Ю. Принцева, В.А. Сагайдачный // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2015. – Т. 18. – № 1. – С. 94–99.

109. Кулик, Т.В. Исследование термических превращений хитозана в конденсированном состоянии и на поверхности кремнезема методом десорбционной массспектрометрии / Т.В. Кулик, Б.Б. Паляница, Т.В. Бородавка, А.М. Скляр // Массспектрометрия. – 2006. – Т. 3. – № 3. – С. 175–180.

110. Cardenas-Trivino, G. Chitosan doped with nanoparticles of copper, nickel and cobalt / G. Cardenas-Trivino, C. Elgueta, L. Vergara, J. Ojeda, A. Valenzuela, C. Cruzat // International Journal of Biological Macromolecules. – 2017. – V. 104. – P. 498–507. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.06.040.

111. Adlim, M. Synthesis of chitosan-stabilized platinum and palladium nanoparticles and their hydrogenation activity / M. Adlim, M.A. Bakar, K.Y. Liew, J. Ismail // Journal of

Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. – V. 212. – P. 141–149. DOI: 10.1016/j.molcata.2003.08.012.

112. Vasilev, A.A. Thermal behavior of chitosan as a carbon material precursor under IR radiation / A.A. Vasilev, M.N. Efimov, G.N. Bondarenko, V.V. Kozlov, E.L. Dzidziguri, G.P. Karpacheva // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – V. 693. – (012002). DOI: 10.1088/1757-899X/693/1/012002.

113. Васильев, А.А. Исследование химических превращений хитозана как прекурсора углеродного носителя под действием ИК-излучения / А.А. Васильев, М.Н. Ефимов, Г.Н. Бондаренко, Д.Г. Муратов, В.В. Козлов, Э.Л. Дзидзигури, Г.П. Карпачева // Материалы XV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». – Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2019. – С. 111–115.

114. Васильев, А.А. Исследование термических превращений хитозана как прекурсора углеродного носителя под действием ИК-излучения / А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, М.Н. Ефимов, Г.Н. Бондаренко, В.В. Козлов, Г.П. Карпачева // Материалы III Международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение». – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2019. – С. 172–173.

115. Shen, D. The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic
Biomass / D. Shen, R. Xiao, S. Gu, H. Zhang // Cellulose – Biomass Conversion. – 2013. –
V. 193. – P. 193–226. DOI: 10.5772/51883.

116. Liu, C. Value-added organonitrogen chemicals evolution from the pyrolysis of chitin and chitosan / C. Liu, H. Zhang, R. Xiao, S. Wu // Carbohydrate Polymers. – 2017. – V. 156. – P. 118–124. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.09.024.

117. Shen, Y. CO₂-looping in biomass pyrolysis or gasification / Y. Shen, D. Ma, X. Ge // Sustainable Energy & Fuels. – 2017. – V. 1. – P. 1700–1729. DOI: 10.1039/C7SE00279C.

118. Дзидзигури, Э.Л. Химические способы получения наноматериалов: учебное пособие / Э.Л. Дзидзигури, Д.И. Архипов, А.А. Васильев, Е.Н. Сидорова, А.П. Чижиков, А.Г. Юдин – М.: Издательский Дом НИТУ «МИСиС», 2020. – 126 с.

119. Комиссаренков, А.А, Рентгенофлуоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работам / А.А. Комиссаренков, С.Б. Андреев. – СПб.: ГОУВПО СПб ГТУ РП, 2008. – 36 с.

126

120. Черноруков, Н.Г. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: электронное учебно-методического пособие / Н.Г. Черноруков, О.В. Нипрук. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 57 с.

121. PDF-2 – The international centre for diffraction data [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.icdd.com/translation/pdf2.html.

122. Дзидзигури, Э.Л. Ультрадисперсные системы: методы рентгеновской дифрактометрии для исследования наноматериалов: учебное пособие / Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова. – М.: МИСиС, 2007. – 60 с.

123. Селиванов. В.Н. Рентгенографический анализ распределения сферических кристаллитов / В.Н. Селиванов, Е.Ф. Смыслов // Кристаллография. – 1993. – Т. 38. – № 3. – С. 174–180.

124. Puerta, J. Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape / J. Puerta, P. Martin // Applied Optics. – 1981. – V. 20. – № 22. – P. 3923–3928. DOI: 10.1364/AO.20.003923.

125. Dasgupta, P. On use of pseudo-Voigt profiles in diffractions line broadening analyses / P. Dasgupta // Fisika A. – 2000. – V. 9. – № 2. – P. 61–66.

126. Шелехов, Е.В. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов /
 Е.В. Шелехов, Т.А. Свиридова // Металловедение и термическая обработка металлов. –
 2000. – № 8. – С. 16–19.

127. Taylor, A. On the determination of lattice parameters by the debye-scherrer method / A. Taylor, H. Sinclair // Proceedings of the Physical Society. – 1945. – V. 57. – P. 126–135. DOI: 10.1088/0959-5309/57/2/306.

128. Васильев, А.А. Количественный фазовый анализ на дифрактометре «Дифрей 401»: научно-исследовательская работа: учебное пособие / А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова. – М.: Издательский Дом НИТУ «МИСиС», 2020. – 36 с.

129. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учебное пособие для вузов / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСиС, 2002. – 360 с.

130. А. с. 2019660702 Российская Федерация. Компьютерное приложение «DEAM» для определения размерных характеристик материалов и анализа данных: № 2019616119: заявл. 28.05.2019: опубл. 12.08.2019 / А.А. Васильев, Г.П, Карпачева, З.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова (РФ). – Бюл. № 8. – 1 с. – Текст: непосредственный.

131. Дзидзигури, Э.Л. Методология и практика определения размерных характеристик материалов: учебное пособие / Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, Д.И. Архипов. – М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2018. – 116 с.

132. Блинков, И.В. Физико-химия металлов и неметаллических материалов / И.В. Блинков. – М.: МИСиС, 1990. – 109 с.

133. Левина, В.В. Физико-химия наноструктурных материалов: лаб. практикум /
В.В. Левина, Ю.В. Конюхов, М.Р. Филонов, Д.В. Кузнецов, К.О. Чупрунов – М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. – 95 с.

134. Иванцов, М.И. Синтез Фишера-Тропша в присутствии дисперсных катализаторов на основе ИК-пиролизованных металл-полимерных систем: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13, 02.00.15 / Иванцов Михаил Иванович. – Москва, 2017. – 126 с.

135. Фатхи, А.А.Ю. Разработка технологии получения хитозана из панциря креветки Penaeus semisulcatus и изучения возможности его использования в качестве пищевых покрытий и добавок: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04 / Фатхи Аллам Айман Юнес. – Астрахань, 2018. – 183 с.

136. Vasilev, A.A. Fe–Co alloy nanoparticles supported on IR pyrolyzed chitosan as catalyst for Fischer-Tropsch synthesis / A.A. Vasilev, M.N. Efimov, G.N. Bondarenko, D.G. Muratov, E.L. Dzidziguri, M.I. Ivantsov, M.V. Rulikova, G.P. Karpacheva // Chemical Physics Letters. – 2019. – V. 730. – P. 8–13. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.05.034.

137. Васильев, А.А. Нанокомпозиты на основе ИК-пиролизованного хитозана и биметаллических наночастиц Fe-Co / А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, Г.Н. Бондаренко, М.И. Иванцов, М.Н. Ефимов, Г.П. Карпачева, М.В. Куликова // Сборник тезисов Юбилейной научной конференции ИНХС РАН. – 2019. – С. 40.

138. Васильев, А.А. Формирование биметаллических наночастиц FeCo в матрице ИК-пиролизованного хитозана / А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, Г.Н. Бондаренко, М.Н. Ефимов, Г.П. Карпачева // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Ш Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 34–35.

139. Vasil'ev, A.A. Synthesis of Iron and Cobalt Nanoparticles in an IR-Pyrolyzed Chitosan Matrix / A.A. Vasil'ev, D.G. Muratov, G.N. Bondarenko, E.L. Dzidziguri, M.N. Efimov, G.P. Karpacheva // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V. 92. – № 10. – P. 2009–2014. DOI: 10.1134/S0036024418100369.

140. Васильев, А.А. Пористые металл-углеродные нанокомпозиты на основе ИКпиролизованного хитозана и биметаллических наночастиц Fe-Co / А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, М.Н. Ефимов, Г.Н. Бондаренко, Н.А. Жиляева, Г.П. Карпачева // Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – М.: НПП «ИСИС», 2019. – С. 78–81. 141. Васильев, А.А. Синтез и исследование пористых нанокомпозитов на основе ИК-пиролизованного хитозана и биметаллических наночастиц Fe-Co / А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, М.Н. Ефимов, Н.А. Жиляева, Д.Г. Муратов, Г.П. Карпачева // Сборник тезисов XXXI Симпозиума «Современная химическая физика». – 2019. – С. 43.

142. Васильев, А.А. Металл-углеродные нанокомпозиты на основе моно- и биметаллических наночастиц Fe, Co и ИК-пиролизованного хитозана / А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, М.И. Иванцов, Г.Н. Бондаренко, М.Н. Ефимов, Г.П. Карпачева // Сборник материалов Четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – М.: НПП «ИСИС», 2018. – С. 98–103.

143. Васильев, А.А. Металл-углеродные нанокомпозиты на основе наночастиц Fe и Co и ИК-пиролизованного хитозана / А.А. Васильев // Сборник трудов XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН, 2017. – С. 505–507.

144. Бунин, К.П. Металлография / К.П. Бунин, А.А. Баранов. – М.: Металлургия, 1970. – 256 с.

145. Braga, T.P. Synthesis of air stable FeCo alloy nanocrystallite by proteic sol-gel method using a rotary oven / T.P. Braga, D.F. Dias, M.F. de Sousa, J.M. Soares, J.M. Sasaki // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 622. – P. 408–417. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.10.074.

146. Passamani, E.C. Evidence of small crystallites in milled Fe/Co alloy observed by Mossbauer spectroscopy / E.C. Passamani, C. Larica, V.P. Nascimento // Journal of Materials Science. – 2002. – V. 37. – P. 819–823. DOI: 10.1023/A:1013856318219.

147. Stanfield, R.M. Mossbauer Spectroscopy of Supported Fe–Co Alloy Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis / R.M. Stanfield, W.N. Delgass // Journal of Catalysis. – 1981. – V. 72. – P. 37–50. DOI: 0.1016/0021-9517(81)90076-2.

148. Amagasa, S. Mossbauer study of iron carbide nanoparticles produced by laser ablation in alcohols / S. Amagasa, N. Nishida, Y. Kobayashi, Y. Yamada // Hyperfine Interact. – 2016. – V. 237. – P. 110. DOI: 10.1007/s10751-016-1322-5.

149. Goundali, B.El. The ternary system H_2O -Fe(NO₃)₃-Co(NO₃)₂ isotherms 0 and 15 °C / B.El. Goundali, M. Kaddami // Fluid Phase Equilibria. – 2007. – V. 260. – P. 295–299. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.07.048.

150. Arrad, M. Solubility Modeling of the Binary Systems $Fe(NO_3)_3$ -H₂O, $Co(NO_3)_2$ -H₂O and the Ternary System $Fe(NO_3)_3$ -Co $(NO_3)_2$ -H₂O with the Extended Universal Quasichemical (UNIQUAC) Model / M. Arrad, M. Kaddami, B.E. Goundali, K. Thomsen //

Journal of Solution Chemistry. – 2016. – V. 45. – P. 534–535. DOI: 10.1007/s10953-016-0457-y.

151. Goundali, B.E. Linear behaviour in isothermal equilibria involving saturated electrolyte solutions: The H₂O-Co(NO₃)₂-Ni(NO₃)₂ ternary system at low temperature / B.E. Goundali, A. Teyssier, M. Kaddami, J.J. Counioux, C. Goutaudier // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2016. – V. 101. – P. 343–350. DOI: 10.1016/j.jct.2016.06.024.

152. Seetharaman, S. Activity measurements in CoO-FeO solid solutions // Transactions of the Indian Institute of Metals / S. Seetharaman, K.P. Abraham. – 1972. – V. 25. – № 2. – P. 16–19.

153. Schliesser, J.M. Experimental heat capacities, excess entropies, and magnetic properties of bulk and nano Fe_3O_4 - Co_3O_4 and Fe_3O_4 - Mn_3O_4 spinel solid solutions / J.M. Schliesser, B. Huang, S.K. Sahu, M. Asplund, A. Navrotsky, B.F. Woodfield // Journal of Solid State Chemistry. – 2018. – V. 259. – P. 79–90. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.01.007.

154. Kuo, Y.K. Vegard's law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zincblende $In_xGa_{1-x}N$ / Y.K. Kuo, B.T. Liou, S.H. Yen, H.Y. Chu // Optics Communications. – 2004. – V. 237. – P. 363–369. DOI: 10.1016/j.optcom.2004.04.012.

155. Tomic-Tucakovic, B. Thermogravimetric study of the kinetics of Co₃O₄ reduction by hydrogen / B. Tomic-Tucakovic, D. Majstorovic, D. Jelic, S. Mentus // Thermochimica Acta. – 2012. – V. 541. – P. 15–24. DOI: 10.1016/j.tca.2012.04.018.

156. Kulikova, M.V. Formation features of composite materials containing cobalt nanoparticles active in Fischer-Tropsch synthesis / M.V. Kulikova, M.I. Ivantsov, M.N. Efimov, L.M. Zemtsov, P.A. Chernavskii, G.P. Karpacheva, S.N. Khadzhiev // European Chemical Bulletin. – 2015. – V. 4. – P. 181–185. DOI: 10.17628/ecb.2015.4.181-185.

157. Lapidus, A.L. Fundamentals of the Fischer-Tropsch synthesis / A.L. Lapidus // Sustainable Strategies for the Upgrading of Natural Gas: Fundamentals, Challenges, and Opportunities. – 2005. – P. 173–183. DOI: 10.1007/1-4020-3310-9_9.

158. Ali, S. Synthesis and characterization of bimetallic Fe/Co nanocatalyst on CNTs for Fischer-Tropsch reaction / S. Ali, N.A. Mohd-Zabidi, D. Subbarao // Journal of Nanoparticles Research. – 2012. – V. 16. – P. 9–14. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.16.9.

159. Aluha, J. Use of plasma-synthesized nanocatalysts for CO hydrogenation in lowtemperature Fischer-Tropsch synthesis: effect of catalyst pre-treatment / J. Aluha, S. Gutierrez, F. Gitzhofer, N. Abatzoglou // Nanomaterials. – 2018. – V. 8. – P. 822. DOI: 10.3390/nano8100822.

160. Diaz, J.A. Carbon nanofibers and nanospheres-supported bimetallic (Co and Fe) catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis / J.A. Diaz, A. Romero, A.M. Garcia-Minguillan,

A. Giroir-Fendler, J.L. Valverde // Fuel Processing Technology. – 2015. – V. 138. – P. 455–462. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.06.020.

161. Savost'yanov, A.P. Unexpected increase in C_{5+} selectivity at temperature rise in high pressure Fischer-Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃/SiO₂ catalyst / A.P. Savost'yanov, R.E. Yakovenko, G.B. Narochniy, S.I. Sulima, V.G. Bakun, V.N. Soromotin, S.A. Mitchenko // Catalysis Communications. – 2017. – V. 99. – P. 25–29. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.05.021.

162. Davis, B.H. Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis / B.H. Davis // Catalysis Today. – 2002. – V. 71. – P. 249–300. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00455-2.

163. Dry, M.E. Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts / M.E. Dry // Catalysis Letters. – 1990. – V. 7. – № 1 – 4. – P. 241–252. DOI: 10.1007/BF00764506.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

АКТ об использовании результатов диссертационных исследований

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА им. А.В.Топчиева РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



Мы, нижеподписавшиеся, и.о. зав. лаб. «Химии полисопряженных систем», д.х.н., проф. Карпачева Г.П. и в.н.с. лаб. «Химии нефти и нефтехимического синтеза», к.х.н. Куликова М.В., составили настоящий акт о нижеследующем:

1. Синтезированные в рамках диссертационной работы Васильева А.А. металлуглеродные нанокомпозитные материалы, содержащие металлические наночастицы твердого раствора Fe–Co, равномерно распределенные в углеродной матрице на основе ИК-пиролизованного хитозана, были использованы в качестве гетерогенных катализаторов в процессе Фишера-Тропша в лабораторной установке со стационарным слоем катализатора в условиях непрерывной работы в диапазоне температур от 220 до 380 °C, при давлении 2 МПа, мольном соотношение CO : $H_2 = 1 : 1$ и объемной скорости подачи синтез-газа 1000 ч⁻¹. Каталитические испытания показали, что в присутствии всех синтезированных металл-углеродных катализаторов достигалась 100 %-ная конверсия CO. Максимальный выход синтетических жидких углеводородов C₅₊ составил 115 г/м³. Установлено, что наибольшая каталитическая активность наблюдалась для катализатора со средним размером частиц твердого раствора Fe–Co 9 нм, производительность которого достигала 2000 г/(кг Ме · ч).

2. Полученные в диссертационной работе Васильева А.А. результаты превышают показатели обычно используемых для данного процесса кобальтовых катализаторов. Так, по имеющимся в литературе данным [Noh Y.S., Lee K.Y., Moon D.J. Studies on the Fischer-Tropsch synthesis over RuCo/SiC-Al₂O₃ structured catalyst // Catalysis Today. – 2020. – V. 348 – P. 157-165; Rahmati M., Huang B., Mortensen M.K. et. al. Effect of different alumina supports on performance of cobalt Fischer-Tropsch catalysts // Journal of Catalysis. – 2018. – V. 359. – P. 92-100; Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochniy G.B. et. al. Unexpected increase in C_{5+} selectivity at temperature rise in high pressure Fischer-Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃/SiO₂ catalyst // Catalysis Communications. 2017. V. 99. P. 25-29.] на кобальтовых катализаторах, близким к коммерчески используемым, выход жидких углеводородов составляет около 100 г/м³, а производительность катализатора не превышает 500 г/(кг Me · ч). Помимо этого, авторы работы [Superior Fischer-Tropsch performance of uniform cobalt nanoparticles deposited into mesoporous SiC / V. Iablokov, S.A. Alekseev, S. Gryn e.a. // Journal of Catalysis. 2020. V. 383. P. 297-303.] заявили о достижении самой высокой величины удельной активности катализатора, составляющей 117 мкмоль CO/(г Me · c), в то время как в диссертационной работе Васильева А.А. удельная активность катализатора превысила данный показатель и составила 126 мкмоль CO/(г Me · c).

3. Синтезированные в рамках диссертационной работы Васильева А.А. металлуглеродные нанокомпозитные каталитические материалы, обладают преимуществами перед традиционно используемыми в процессе Фишера-Тропша катализаторами. Это одностадийный процесс синтеза металл-углеродных нанокомпозитных катализаторов, заключающийся в одновременном формировании углеродного носителя путем карбонизации хитозана и восстановлении солей Со и Fe под действием контролируемого инфракрасного нагрева, что позволяет получать наночастицы твердого раствора Fe–Co необходимого размера и состава; а также снижение стоимости катализатора за счет включения железа, который в 200 раз дешевле кобальта.

Заключение: синтезированные и исследованные в рамках диссертационной работы Васильева А.А. металл-углеродные нанокомпозиты на основе наночастиц твердого раствора Fe–Co и карбонизованного хитозана обладают потенциалом для применения в качестве катализаторов на предприятиях нефтехимического комплекса.

И.о. зав. лаб. «Химии полисопряженных систем», д.х.н., проф.

Карпачева Г.П.

в.н.с. лаб. «Химии нефти и нефтехимического синтеза», к.х.н.

Куликова М.В