

На правах рукописи

Васильев Андрей Александрович

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Fe-Co
С РЕГУЛИРУЕМОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ НА УГЛЕРОДНОМ
НОСИТЕЛЕ

Специальность 05.16.09 – Материаловедение (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

- Научный руководитель** **Дзидзигури Элла Леонтьевна**
доктор технических наук,
доцент кафедры функциональных наносистем и
высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС»
- Официальные оппоненты**
- Курзина Ирина Александровна**
доктор физико-математических наук, доцент, профессор
кафедры физической и коллоидной химии, Федеральное
государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования Национальный исследовательский
Томский государственный университет, г. Томск
- Федотов Михаил Александрович**
кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории
новых металлургических процессов, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук, г. Москва
- Ведущая организация** **АО «Раменское приборостроительное конструкторское
бюро»**, г. Раменское

Защита диссертации состоится « 23 » июня 2021 года в 12.30 на заседании диссертационного совета Д 002.092.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, г. Черноголовка (ИСМАН) по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:

http://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/vasilev.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации) просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8, ИСМАН, Диссертационный совет Д 002.092.02.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.т.н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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.

Металл-углеродные наноразмерные системы на основе карбонизованных 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 сопряженных связей. Это способствует улучшению термостойкости, электропроводности, сорбционной активности, фоточувствительности, а также 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. Использование биметаллических наночастиц Fe–Co способствует существенному улучшению как их каталитических свойств, так и их магнитных характеристик.

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. 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 аппаратного 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 (ХТ), 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, диспергированных 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 нанокompозитов 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 модельной 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 нанокompозиты с заданными составом и размерами наночастиц Fe–Co в диапазоне от 5 до 55 нм.

2 Определен оптимальный размер наночастиц твердого раствора Fe–Co, равный 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 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 нанокompозитов на основе ИК-пиролизованного хитозана и биметаллических наночастиц Fe–Co.

2 Закономерности влияния условий синтеза: температуры, соотношения Fe и Co в системе, концентрации исходных солей металлов в прекурсор – 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 ИХС РАН (1 – 7 марта 2019, ИХС 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); III Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (13 – 15 ноября 2019, ТГТУ, г. Тамбов); XXXI Симпозиум «Современная химическая физика» (16 – 25 сентября 2019, пансионат «Маяк», г. Туапсе); Всероссийская научная конференция с международным участием «III 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлены актуальность темы исследования, краткое описание основных свойств и областей применения металлов железа и кобальта, требования, предъявляемые к современным гетерогенным катализаторам, сформулированы основная цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, а также изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы, посвященный синтезу металл-углеродных нанокompозитов, а также исследованию свойств и применению биметаллической системы Fe–Co.

Обоснован выбор изучения биметаллических наночастиц Fe–Co в качестве катализаторов синтеза Фишера-Тропша, а также использование природного полимера хитозана в качестве прекурсора углеродной матрицы. Показано, что введение разного количества солей металлов в прекурсор дает возможность регулировать размер наночастиц, формирующихся в углеродной матрице, а значит позволяет изучать влияние размерных эффектов на каталитическую активность исследуемой системы.

Рассмотрены наиболее распространенные способы синтеза наноразмерных частиц, диспергированных в углеродной матрице. Показано, что одним из эффективных способов получения металл-углеродных нанокompозитов с точки зрения экономичности и простоты аппаратного оформления является метод одновременного восстановления металлических наночастиц и формирования углеродного носителя путем термического разложения полимеров, включающие в себя соли металлов, под действием инфракрасного (ИК) излучения.

По итогам аналитического обзора литературы сформулирована основная цель и задачи диссертационного исследования.

Во **второй главе** приведено описание исходных материалов, технологической схемы синтеза и методов исследования металл-углеродных нанокompозитов ИК-ХТ/Fe–Co.

Металл-углеродные нанокompозиты синтезированы путем ИК-пиролиза металлоорганических прекурсоров в Институте нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН в лаборатории «Химии полисопряженных систем». Прекурсоры представляли собой твердый остаток, образующийся 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 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), бидистиллированная вода и «ледяная» уксусная кислота. Данным методом были синтезированы серии образцов, отличающиеся друг от друга температурой синтеза, содержанием солей металлов в прекурсор, а также соотношением металлов Fe и Co в системе.

Технологическая схема процесса получения металл-углеродных нанокompозитов на основе ХТ с помощью ИК-нагрева представлена на рисунке 1. 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.

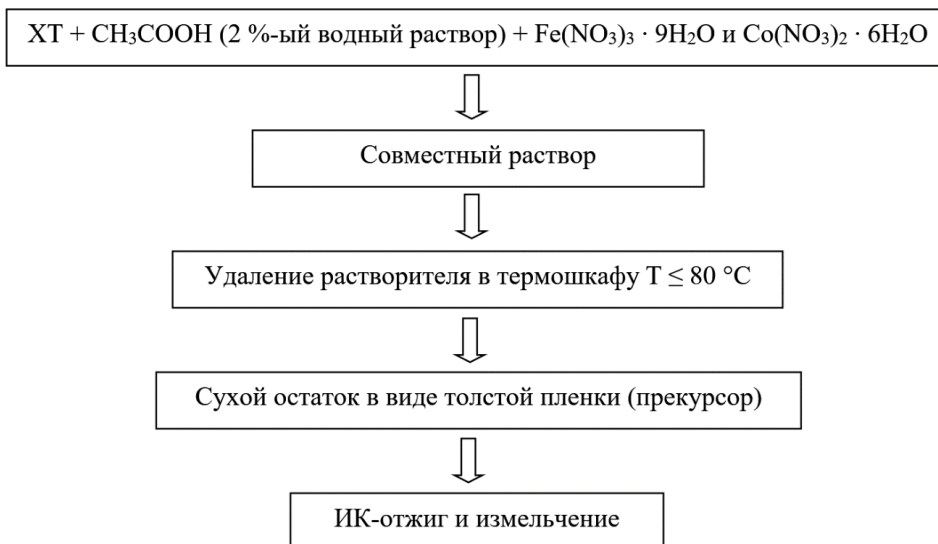


Рисунок 1 – Технологическая схема синтеза металл-углеродных наноконкомпозитов ИК-ХТ/Fe–Co T °С под действием ИК-нагрева

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 H_2 , NH_3 , CO .

Облучение образца осуществлялось в лабораторной установке ИК-нагрева, схема которой представлена на рисунке 2. 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.

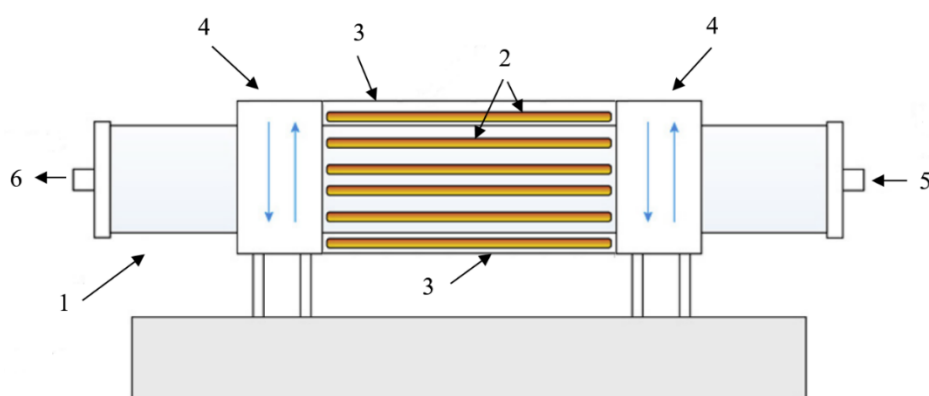


Рисунок 2 – Схема ИК-камеры: 1 – кварцевая трубка; 2 – галогеновые лампы; 3 – отражающий кожух; 4 – система водяного и воздушного охлаждения; 5 – ввод инертного газа; 6 – вывод продуктов пиролиза

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 наноконкомпозитов в данной работе давление инертного газа в реакторе

устанавливалось 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 согласования инерционности нагрева образца и термопары. Управление программируемым терморегулятором автоматическое, согласно заданному режиму нагрева. Скорость нагрева составляла 50 °С/мин с последующей выдержкой при заданной температуре в течение 2 минут.

Элементный анализ образцов исследован с помощью рентгеновского аналитического микроскопа РАМ-30μ с возможностью элементного картирования (ЗАО «Научные приборы», Россия) с погрешностью 0,01 массовых долей, %; методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе PHI5500 Versa Probe II (Physical Electronics, США) с отклонением 0,1 – 0,3 атомных долей, %; методом атомно-абсорбционной спектроскопии на установке AAnalyst™ 400 (Perkin-Elmer, США) с относительной погрешностью количества определяемых элементов 5 массовых долей, % и рентгеноспектральным микроанализом на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6480LV (JEOL, Япония), оснащенным энергодисперсионным спектрометром (производство Oxford instruments, Великобритания) с возможностью элементного картирования и порогом обнаружения 0,01 массовых долей, %.

Фазовый и структурный анализы проводились на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» (ЗАО «Научные приборы, Россия) при комнатной температуре на Cr-Kα (длина волны 0,22909 нм) и Co-Kα (длина волны 0,17889 нм) излучениях с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Данным методом были определены фазовый состав, средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и их распределения по размерам, параметры кристаллической решетки и объемная доля фаз. С помощью программы «OUTSET» по аппроксимации профилей рентгеновских линий были подробно изучены дифракционные максимумы фазы твердого раствора Fe–Co. Для более детального изучения фазового состава исследуемых образцов применялся метод мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровские спектры были получены на спектрометре MS-1104 Em ⁵⁷Fe в режиме постоянных ускорений с источником излучения ⁵⁷Co в матрице родия.

С помощью СЭМ была изучена морфология металл-углеродных наноконструкций. Электронно-микроскопические изображения и электронограммы получались на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL 2100 (JEOL, Япония). Измерения размерных характеристик и построение гистограмм распределения частиц по размерам проводились в специально разработанной компьютерной программе «DEAM», на которую получено авторское свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Погрешность измерения размеров частиц в данной программе зависит от разрешения электронных фотографий и в данной работе составила ± 0,5 нм.

Величина удельной площади поверхности определялась путем анализа изотерм адсорбции-десорбции азота при температуре 77 К в объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 (Micrometrics, США) методом БЭТ. Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализы осуществлялись на термоанализаторе SDT Q-600 (TA 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.

Каталитические исследования металл-углеродных нанопорошков ИК-ХТ/Fe–Co в реакции Фишера-Тропша проводились в Институте нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН в лаборатории «Химии нефти и нефтехимического синтеза» в установке с фиксированным слоем катализатора в условиях непрерывной работы при 2 МПа и объемной скорости подачи синтез-газа 1000 ч⁻¹ (мольное отношение CO : H₂ = 1 : 1) в диапазоне температур от 220 до 380 °С. Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировались методом ГАХ на хроматографе «Кристаллюкс-4000». Погрешность определяемых концентраций составляет 5 %.

Выбранный 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.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты изучения фазового и элементного состава синтезированных металл-углеродных наноконпозитов.

Качественный и количественный состав всех образцов соответствовал ожидаемому. Элементный анализ показал наличие небольшого количества примесей Na, Ca и Cl, которые предположительно попали в исходный хитозан в ходе прохождения процессов выделения хитина из панцирей крабов. Фактическое содержание металлов в наноконпозитах оказалось в 2 – 3 раза больше по сравнению с заложенным в исходном прекурсоре.

Качественный фазовый анализ первой серии образцов (рисунок 3) показал, что металлы полностью восстанавливаются при температуре 500 °С с формированием твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК-решетки α -Fe. Следы присутствия твердого раствора Fe–Co наблюдались уже при температуре отжига 300 °С, где основная доля металлосодержащей фазы приходилась на оксиды: Fe₃O₄, FeO, CoO. С ростом температуры синтеза наблюдалось смещение интерференционных максимумов в область малых углов, что свидетельствует об изменении состава твердого раствора.

Начиная с температуры синтеза 600 °С, на рентгенограммах появляется пик отражения, соответствующий графиту ($2\theta \approx 39^\circ$), что свидетельствует о формировании графитоподобной структуры. С ростом температуры синтеза относительная интенсивность пика растет, что указывает на более глубокую карбонизацию полимера и структурирование углеродной матрицы.

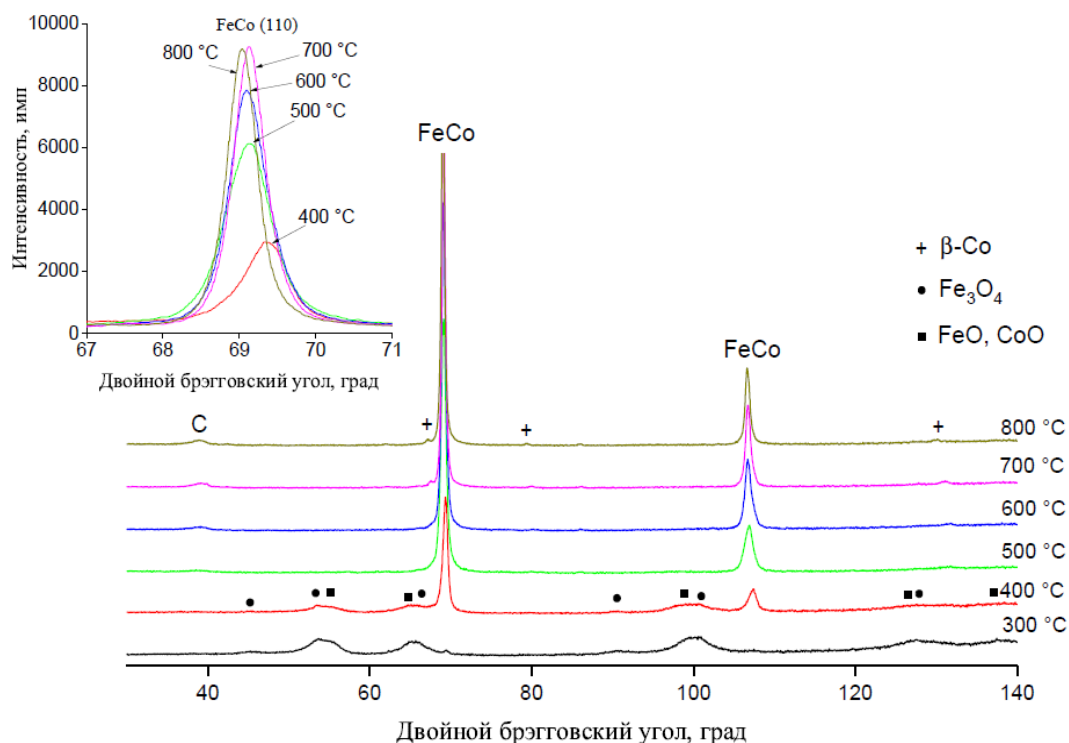


Рисунок 3 – Дифрактограммы ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) (20 % Me), синтезированные при 300 – 800 °С

На рисунке 4 представлен пример результатов аппроксимации основной линии отражения твердого раствора Fe–Co (110) в программе «OUTSET». В образцах, полученных в диапазоне температур 600 – 800 °С, наблюдается небольшая асимметрия пиков отражения основной фазы Fe–Co (ОЦК₁), что обусловлено присутствием небольшого количества фазы, обогащенной кобальтом – ОЦК₂. При температуре синтеза 700 и 800 °С 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 °С, соответственно, и 0,2040 нм для фазы β-Co согласно справочным данным). Это говорит о том, что ГЦК фаза представляет собой твердый раствор Fe–Co на основе ГЦК-решетки β-Co.

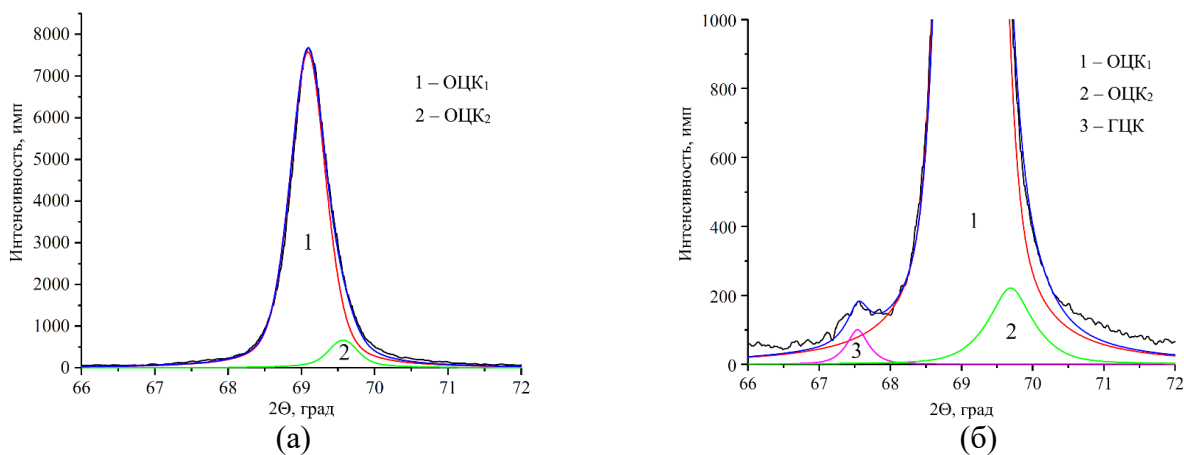


Рисунок 4 – Результаты аппроксимации дифракционных максимумов образцов ИК-ХТ/Fe–Co_(1 : 1) (20 % Me), синтезированных при 600 °С (а) и 700 °С (б)

Фазовый анализ второй серии образцов, синтезированных при 500, 600 и 700 °С с разным соотношением Fe и Co в системе, показал, что в нанокompозитах с соотношением металлов Fe : Co = 9 : 1 помимо твердого раствора присутствует небольшая доля фазы карбида железа Fe₃C. Предполагается, что фаза Fe₃C формируется как на внешних слоях наночастиц Fe–Co, так и в виде отдельных наночастиц. Показано, что карбидная фаза полностью исчезает при соотношении Fe : Co = 3 : 1. В образцах с соотношением Fe : Co = 1 : 3 помимо твердого раствора Fe–Co с ОЦК-решеткой формировалась высокотемпературная фаза кобальта (β-Co), которая, согласно результату расчета параметра решетки, представляет собой твердый раствор железа в кобальте на основе ГЦК-решетки кобальта. При соотношении Fe : Co = 1 : 9 основной металлической фазой составляющей является β-Co с небольшим присутствием ОЦК-фазы Fe–Co в нанокompозитах, синтезированных в диапазоне температур 500 – 700 °С.

В третьей серии, синтезированной при температурах 500, 600 и 700 °С и различным содержанием металла, наблюдалось формирование фазы твердого раствора Fe–Co. С увеличением содержания металла наблюдался рост интенсивности и сужение интерференционных максимумов.

В таблице 1 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 нанокompозитов.

Таблица 1 – Размерные и структурные характеристики нанокompозитов ИК-ХТ/Fe–Co

Серия	Содержание металла в массовых долях, %	Соотношение Fe : Co (мольное)	Температура синтеза, °С	Фаза	Объемная доля фазы, %	Период решетки, нм	Состав твердого раствора Fe : Co в атомных долях, %	Средний диаметр частиц, нм	Средний диаметр ОКР, нм	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	20	1 : 1	400	ОЦК ₁	10	–	–	–	–	13
				ОЦК ₂	90	0,2648	36 : 64			12
			500	ОЦК ₁	100	0,2854	48 : 52	13	14	
				600	ОЦК ₁	92	0,2856	52 : 48	21	24
			ОЦК ₂		8	–	–	23		
			700	ОЦК ₁	95	0,2857	55 : 45	39	35	
				ОЦК ₂	4	–	–		38	
				ГЦК	1	–	–		37	
800	ОЦК ₁	96	0,2858	57 : 43	55	51				

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	20	1 : 1	800	ОЦК ₂	3	–	–	55	19		
				ГЦК	1	–	–		37		
2	20	9 : 1	500	ОЦК ₁	–	0,2866	–	–	21		
			600		–	0,2866	–	30	28		
			700		–	0,2866	–	40	44		
		3 : 1	500	ОЦК ₁	90	0,2865	71 : 29	–	20		
				ОЦК ₂	10	–	–		17		
			600	ОЦК ₁	96	0,2864	70 : 30	26	24		
				ОЦК ₂	4	–	–		7		
			700	ОЦК ₁	100	0,2866	74 : 26	–	34		
			1 : 3	500	ОЦК ₁	63	0,2841	27 : 73	–	11	
		ГЦК			37	0,3558	14 : 86	6			
		600		ОЦК ₁	66	0,2839	24 : 76	15	24		
				ГЦК	34	0,3561	17 : 83		11		
		700		ОЦК ₁	52	0,2842	29 : 71	–	22		
				ГЦК	48	0,3564	20 : 80		16		
		1 : 9	500	ОЦК ₁	23	–	–	–	6		
				ГЦК	77	0,3553	9 : 91		4		
			600	ОЦК ₁	7	–	–	9	13		
				ГЦК	93	0,3552	8 : 92		9		
			700	ОЦК ₁	5	–	–	–	5		
				ГЦК	95	0,3553	9 : 91		13		
		3	2	1 : 1	600	ОЦК ₁	74	–	–	–	5
						ГЦК	26	–	–		7
					700	ОЦК ₁	72	0,2848	40 : 60	8	8
						ГЦК	28	–	–		3
5	500				ОЦК ₁	61	–	–	5	3	
					ОЦК ₂	15	–	–		5	
			ГЦК	24	–	–	3				
	600		ОЦК ₁	95	0,2853	47 : 53	–	7			
			ГЦК	5	–	–		6			
	700		ОЦК ₁	86	0,2855	50 : 50	11	6			
ОЦК ₂			5	–	–	15					
ГЦК			8	–	–	6					
8	500		ОЦК ₁	86	–	–	5	3			
			ОЦК ₂	8	–	–		6			
			ГЦК	6	–	–		5			
	600		ОЦК ₁	92	0,2854	48 : 52	–	11			
			ОЦК ₂	5	–	–		14			
			ГЦК	3	–	–		6			
700	ОЦК ₁		90	0,2853	47 : 53	18	20				
	ОЦК ₂		6	–	–		19				
	ГЦК		4	–	–		9				
12	500		ОЦК ₁	92	0,2852	45 : 55	6	6			
			ОЦК ₂	5	–	–		5			
			ГЦК	3	–	–		6			
	600	ОЦК ₁	100	0,2854	48 : 52	–	13				
	700	ОЦК ₁	90	0,2856	52 : 48	28	27				
		ОЦК ₂	7	–	–		20				

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	12	1 : 1	700	ГЦК	3	–	–	28	13
	15		500	ОЦК ₁	89	0,2852	45 : 55	10	7
				ОЦК ₂	8	–	–		5
				ГЦК	3	–	–		10
	600		ОЦК ₁	94	0,2853	47 : 53	–	13	
			ОЦК ₂	4	–	–		7	
			ГЦК	2	–	–		10	
700	ОЦК ₁	100	0,2856	52 : 48	27	29			

На участке РФЭС-спектра Fe3p + Co3p (рисунок 5) исследуемых наноконпозитов были зафиксированы пики с энергией связи 52,7 – 52,9 эВ, соответствующие металлическому железу, и энергией связи 55,3 – 55,8 эВ, что соответствует окисленному железу. После очистки поверхности доля окисленного железа уменьшалась. Согласно данному результату можно заключить, что металлические наночастицы, локализованные на поверхности углеродной матрицы, покрыты тонким оксидным слоем, образующимся в результате нахождения наноконпозитов на воздухе.

Применение метода мессбауэровской спектроскопии в целом подтвердили результаты рентгеновской дифракции. Однако, как на мессбауэровских спектрах, так и на кольцевых электронограммах (рисунок 6) большинства образцов были также зафиксированы оксидные фазы. Результаты мессбауэровской спектроскопии представлены в сводной таблице 2, где фазы Fe–Co (C1) и Fe–Co (C2) представляют собой твердые растворы с разным количеством атомов Co в ближайшем окружении.

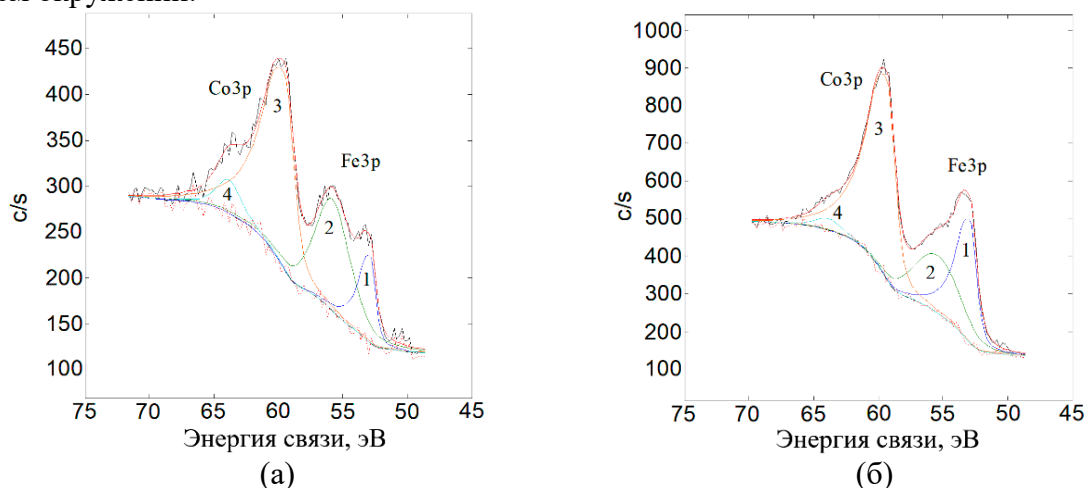


Рисунок 5 – Спектральный участок Fe3p + Co3p образца ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) 700 °С (20 % Me) до (а) и после очистки поверхности (б)

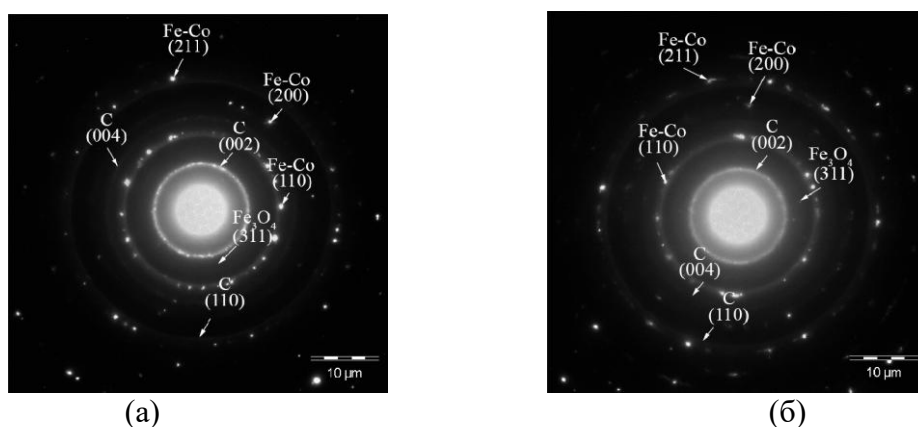


Рисунок 6 – Электронограммы образцов ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) (20 % Me), синтезированные при 700 (а) и 800 °С (б)

Таблица 2 – Результаты фазового анализа, полученные методами рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и электронографии

Образец	Метод исследования	Фазы
ИК-ХТ/Fe–Co _(1:1) 500 °С (5 % Me)	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), Fe–Co (ОЦК ₂), Fe–Co (ГЦК), C _{аморф}
	Электронография	Fe–Co (ОЦК), C _{аморф}
ИК-ХТ/Fe–Co _(1:1) 500 °С (15 % Me)	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), Fe–Co (ОЦК ₂), Fe–Co (ГЦК)
	Электронография	Fe–Co (ОЦК), Fe ₃ O ₄ , C _{аморф}
ИК-ХТ/Fe–Co _(1:1) 500 °С (20 % Me)	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), C _{аморф}
	Электронография	Fe–Co (ОЦК), Fe ₃ O ₄ , C _{аморф}
ИК-ХТ/Fe–Co _(3:1) 600 °С (20 % Me)	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), Fe–Co (ОЦК ₂), C _{г.п.}
	Мессбауэровская спектроскопия	Fe–Co (C1), Fe–Co (C2), Fe ₃ C, с/п Fe ₂ O ₃
	Электронография	Fe–Co (ОЦК), Fe ₃ O ₄ , C _{аморф}
ИК-ХТ/Fe–Co _(1:1) 600 °С (20 % Me)	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), Fe–Co (ОЦК ₂), C _{г.п.}
	Мессбауэровская спектроскопия	Fe–Co, Fe–C, Fe ₃ C, с/п Fe ₂ O ₃
ИК-ХТ/Fe–Co _(1:3) 600 °С (20 % Me)	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), Fe–Co (ГЦК), C _{г.п.}
	Мессбауэровская спектроскопия	Fe–Co (C1), Fe–Co (C2), с/п Fe ₂ O ₃
	Электронография	Fe–Co (ОЦК), Fe–Co (ГЦК), C _{аморф}
ИК-ХТ/Fe–Co _(1:1) 700 °С (20 % Me)	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), Fe–Co (ОЦК ₂), Fe–Co (ГЦК), С (графит)
	Электронография	Fe–Co (ОЦК), Fe ₃ O ₄ , C _{г.п.}
ИК-ХТ/Fe–Co _(1:1) 800 °С (20 % Me)	Рентгенофазовый анализ	Fe–Co (ОЦК ₁), Fe–Co (ОЦК ₂), Fe–Co (ГЦК)
	Электронография	Fe–Co (ОЦК), Fe ₃ O ₄ , C _{г.п.}

Примечание: C_{аморф} – аморфный углерод
C_{г.п.} – графитоподобный углерод
с/п Fe₂O₃ – суперпарамагнитная фаза

По экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний был рассчитан параметр решетки твердого раствора Fe–Co с использованием экстраполяционной функции Тейлора-Синклера. Результаты представлены в таблице 1. По изменению значения периода решетки твердого раствора Fe–Co на основе ОЦК решетки α -Fe и ГЦК β -Co был оценен состав наночастиц Fe–Co, формирующийся в образцах ИК-ХТ/Fe–Co. Результаты представлены только для фаз, интенсивность пиков которых была достаточна для расчета межплоскостных расстояний более трех плоскостей отражений с высокой точностью.

В первой серии образцов ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) (20 % Me), синтезированных при различных температурах, наночастицы с близким к заданному составу формируются при температуре синтеза 500 и 600 °С. 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, синтезированных при 500, 600 и 700 °С с разным соотношением Fe и Co в системе, получился близким к заданному при всех соотношениях металлов. Состав образцов с соотношением Fe : Co = 3 : 1, полученные при 500 и 600 °С, немного отличен от заданного, что может быть объяснено присутствием фазы ОЦК₂, обогащенной кобальтом.

Состав твердого раствора третьей серии образцов, синтезированных при температурах 500, 600 и 700 °С и различным содержанием металла, 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.

В четвертой главе представлены экспериментальные результаты исследования морфологии синтезированных металл-углеродных наноконпозитов, результаты расчетов размерных характеристик наночастиц Fe–Co и построения распределений частиц и кристаллитов по размерам.

На рисунке 7 представлены СЭМ-микрофотографии наноконпозитов. 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 и солей металлов в процессе ИК-нагрева.

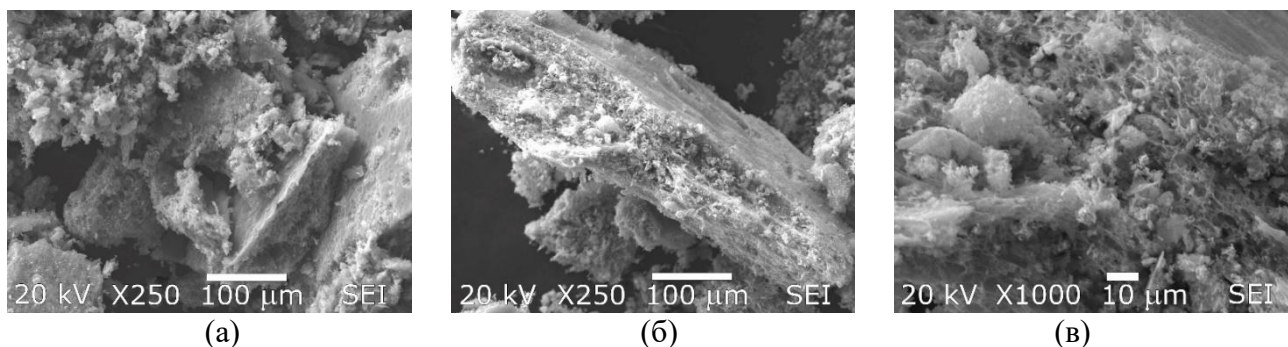


Рисунок 7 – СЭМ-микрофотографии ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) (20 % Me), полученные при 600 °С (а), (б) и 700 °С (в)

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что в результате ИК-пиролиза прекурсора на основе ХТ и солей металлов формируются металлические наночастицы, распределенные в углеродной матрице. На рисунке 8 представлены ПЭМ-изображения металл-углеродных наноконпозитов с разным содержанием металлов в прекурсоре. На фотографиях отчетливо видны темные включения – металлические наночастицы, имеющие сферическую или эллипсоидальную формы, что в последнем случае, вероятно, вызвано их агломерацией. Хорошо видно, что с увеличением содержания металлов происходит сокращение расстояния между наночастицами и увеличение их размеров.

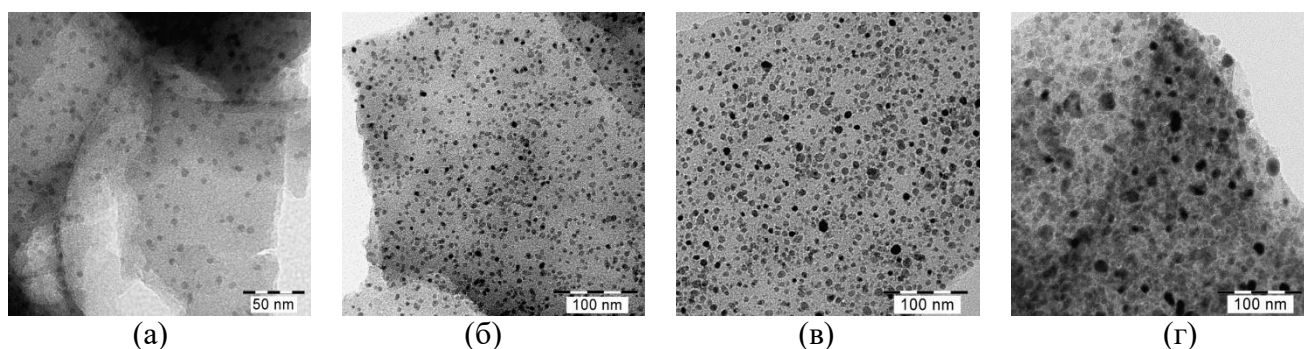
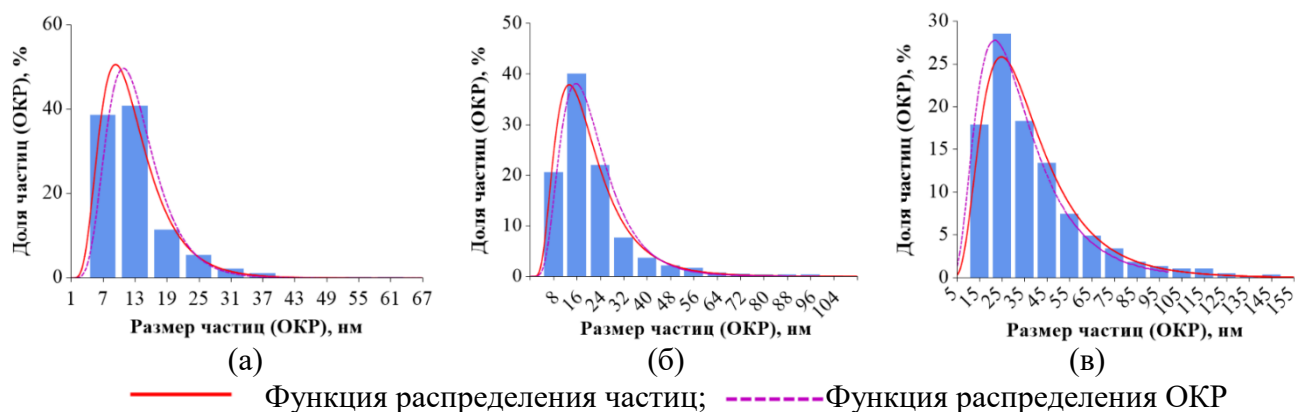


Рисунок 8 – ПЭМ-микрофотографии ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) 500 °С (серия 3) с содержанием металлов 5 % (а), 8 % (б), 12 % (в) и 15 % (г)

Результаты расчета отношений истинных физических уширений плоскостей первого и второго порядков отражений показало, что уширение рентгеновских линий исследуемых материалов вызвано исключительно дисперсностью частиц, поскольку отношения истинных физических уширений меньше или лежат вблизи отношений обратных косинусов соответствующих брегговских углов.

По результатам расчета диаметров частиц по ПЭМ-микрофотографиям были построены гистограммы распределения частиц по размерам (рисунок 9). 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 прекурсор происходит увеличение полидисперсности и рост среднего размера частиц (кристаллитов) (рисунки 9 и 10).



— Функция распределения частиц; - - - Функция распределения ОКР
 Рисунок 9 – Гистограммы распределения частиц по размерам нанокompозитов ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) (20 % Me), синтезированные при 500 °C (а), 600 °C (б) и 700 °C (в)

Сводные результаты исследования размерных характеристик наночастиц Fe–Co представлены в таблице 1. Нанокompозиты были изучены двумя независимыми методами исследования: с помощью просвечивающей электронной микроскопии были определены средние линейные диаметры частиц, а методом рентгеновской дифрактометрии – средние линейные диаметры ОКР. Анализируя данные таблицы 1, можно сделать вывод, что средние диаметры частиц приблизительно равны среднему размеру ОКР, что может свидетельствовать о том, что частицы состоят из одного кристаллита. Также из таблицы 1 видно, что с увеличением содержания кобальта в системе происходит уменьшение среднего размера кристаллита как в ОЦК, так и в ГЦК фазах. Это может быть связано с увеличением количества зародышей фазы восстанавливающегося металла при уменьшении отношения Fe/Co в прекурсор.

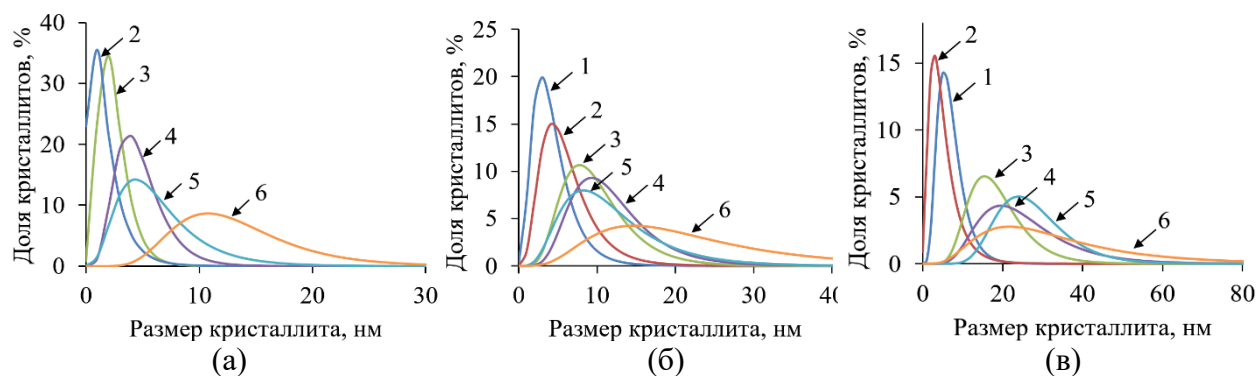


Рисунок 10 – Распределение ОКР по размерам фазы ОЦК₁ в образцах ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1), синтезированные при 500 °C (а), 600 °C (б) и 700 °C (в), с содержанием металлов: 2 % (1), 5 % (2), 8 % (3), 12 % (4), 15 % (5) и 20 % (6)

В пятой главе представлены результаты детального изучения оксидной фазы и процессов восстановления металлов в образцах с повышенным содержанием солей в прекурсор в диапазоне температур 200 – 500 °C. Предложена схема формирования твердого раствора Fe–Co в углеродной матрице.

По результатам качественного рентгенофазового анализа (рисунок 11) было обнаружено присутствие на начальном этапе восстановления ГЦК фазы β-Co, которая не наблюдалась в образцах с содержанием металлов 20 %. Рентгенограмма нанокompозита, 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 Fe_3Co_7 , которая также обогащена кобальтом. Нагрев до $350\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к исчезновению фазы $\beta\text{-Co}$. Это объясняется тем, что при дальнейшем растворении железа в ГЦК решетке $\beta\text{-Co}$, происходит ее аллотропическое превращение в ОЦК решетку на основе $\alpha\text{-Fe}$. 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.

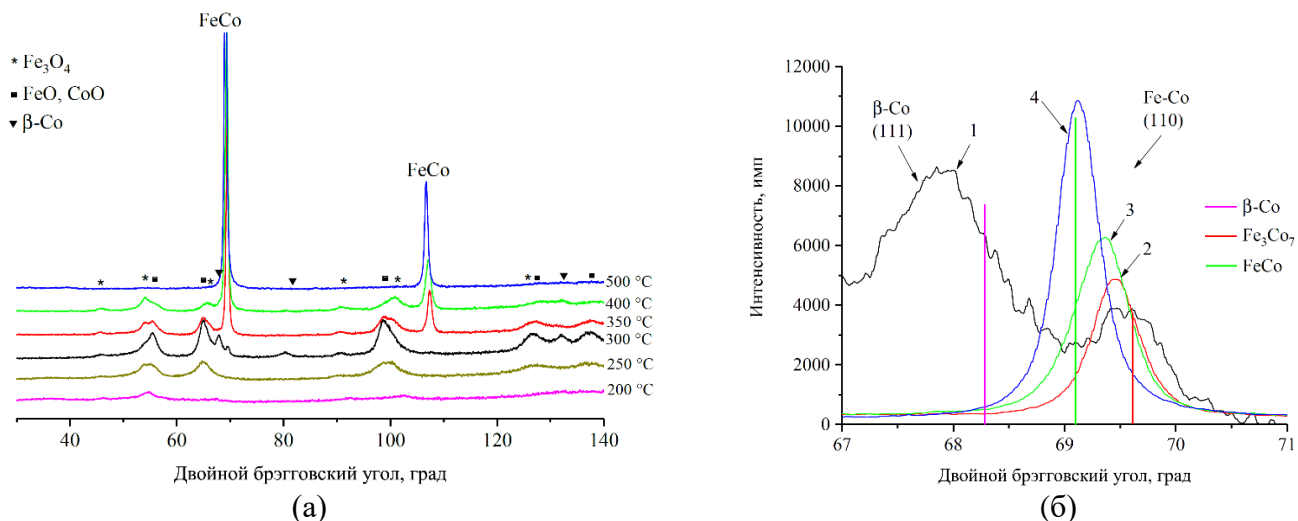


Рисунок 11 – (а) Дифрактограммы ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) (60 % Me), синтезированные при 200 – 500 °С; (б) фрагмент рентгенограмм образцов ИК-ХТ/Fe–Co_(1:1) (60 % Me), синтезированные при 300 °С (1), 350 °С (2), 400 °С (3) и 500 °С (4)

По экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний рассчитаны параметры решетки шпинельной фазы и фазы монооксида, которые могут представлять собой твердый раствор оксидов железа и кобальта. В таблице 2 представлены результаты расчетов. Параметры решетки чистых монометаллических оксидов рассчитаны также путем измерения межплоскостных расстояний в образцах металл-углеродных нанокмозитов ИК-ХТ/Fe и ИК-ХТ/Co, полученных тем же самым методом.

Таблица 2 – Структурные характеристики оксидных фаз

Температура синтеза, °С	Фаза	Период решетки, нм	Содержание кобальта S_{Co} в атомных долях, %
300	Fe_3O_4	0,8410	0
150	Co_3O_4	0,8124	100
400	FeO	0,4290	0
300	CoO	0,4240	100
250	$(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$	0,8319	32
	$(\text{Fe,Co})\text{O}$	0,4260	60
300	$(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$	0,8357	19
	$(\text{Fe,Co})\text{O}$	0,4276	28
350	$(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4$	0,8369	14
	$(\text{Fe,Co})\text{O}$	0,4272	36

Таким образом, по изменению параметров решетки установлено, что фазы оксидов представляют собой наночастицы твердого раствора.

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 до и после восстановления представлены на рисунке 12. Из рентгенограмм хорошо видно, что исходный образец 1 представлял собой смесь оксидов железа (Fe_2O_3 – Fe_3O_4), а образец 3 – оксид кобальта (Co_3O_4). Образцы 1 и 3 получены

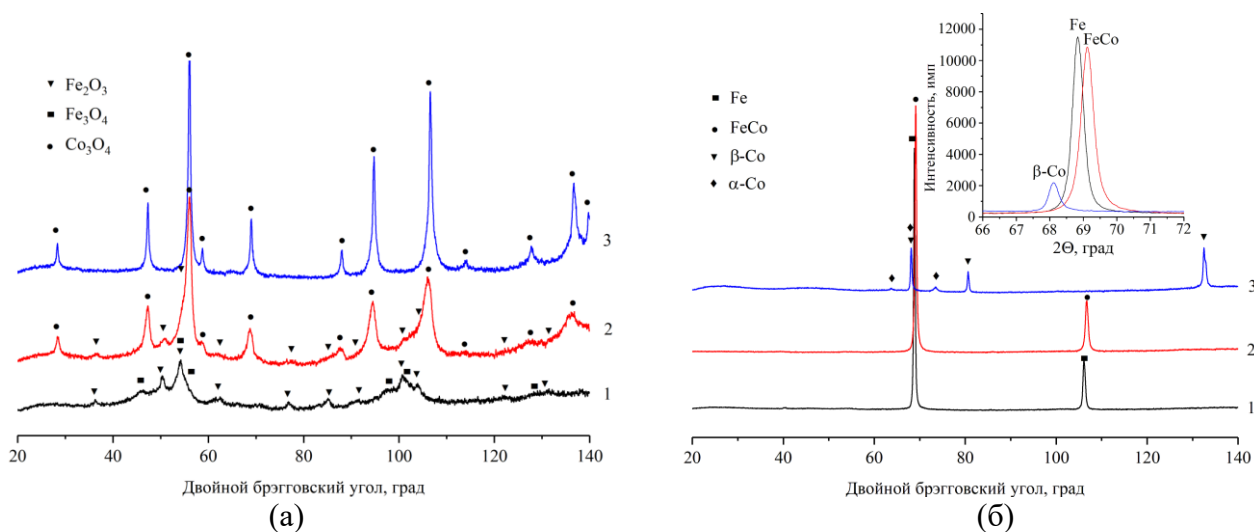


Рисунок 12 – Дифрактограммы образцов до (а) и после восстановления (б) смеси Fe_2O_3 – Fe_3O_4 (1), смеси Fe_2O_3 – Co_3O_4 (2) и Co_3O_4 (3)

путем термического разложения при 200 °С исходных солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, соответственно. Образец 2 представлял собой смесь оксидов железа и кобальта (Fe_2O_3 – Co_3O_4), полученные путем нагрева до 150 °С закristализовавшегося совместного раствора нитратов железа и кобальта с мольным соотношением металлов 1 : 1. На дифрактограммах этих же образцов после восстановления (рисунок 12 (б)) в неизотермических условиях 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.

На рисунке 13 представлены графики зависимости изменения массы и скорости изменения массы от температуры для полученных оксидов. На дифференциальных кривых изменения массы (рисунок 13 (б)) хорошо видно, что процесс восстановления образцов 1 и 3 делится на два этапа. Для образца 1 первый максимум в диапазоне температур 200 – 340 °С соответствует восстановлению Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , а второй широкий максимум в диапазоне от 340 до 500 °С относится к процессу восстановления Fe_3O_4 до Fe. Восстановление оксида кобальта (кривая 3) начинается при температуре около 200 °С с относительно медленной скоростью (превращение Co_3O_4 в CoO) и переходит во вторую стадию восстановления с увеличенной скоростью при температуре выше 270 °С (превращение CoO в Co). Полученные результаты для образцов 1 и 3 хорошо согласуются с литературными данными.

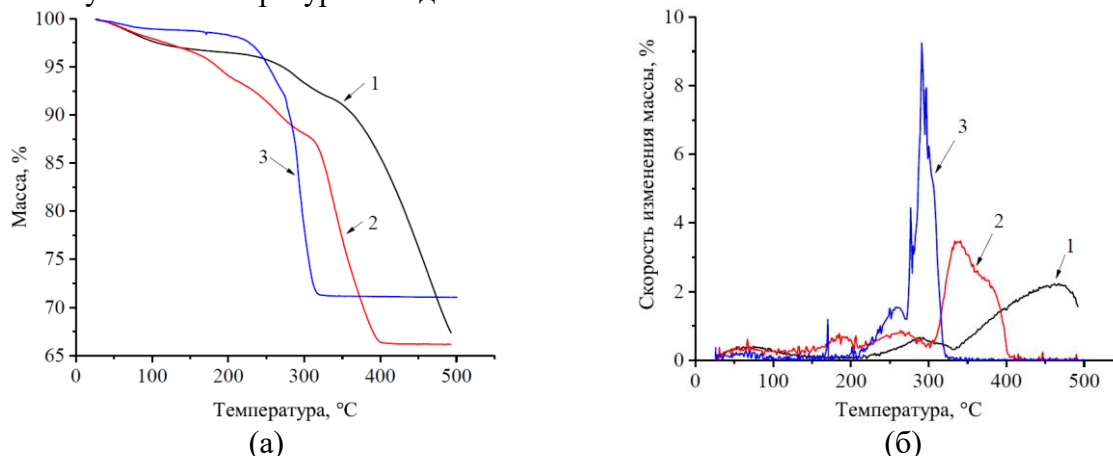


Рисунок 13 – Графики зависимости изменения массы (а) и скорости изменения массы (б) от температуры для образцов смеси Fe_2O_3 – Fe_3O_4 (1), смеси Fe_2O_3 – Co_3O_4 (2) и Co_3O_4 (3)

На дифференциальной кривой изменения массы образца 2, смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$, наблюдаются три максимума. Первый пик в диапазоне $150 - 210\text{ }^\circ\text{C}$ относится к разложению остаточных солей, поскольку данный образец был получен при $150\text{ }^\circ\text{C}$. Дальнейший ход кривой по форме очень похож на процесс восстановления Co_3O_4 , 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 было предположено, 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, подтверждает, что первый этап соответствует реакции $(\text{Fe,Co})_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3(\text{Fe,Co})\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$, а второй этап – $(\text{Fe,Co})\text{O} + \text{H}_2 = \text{FeCo} + \text{H}_2\text{O}$.

Проанализировав все полученные результаты исследования металл-углеродных наноконкомпозитов ИК-ХТ/ $\text{Fe--Co}_{(1:1)}$, предложена схема формирования твердого раствора Fe--Co из солей металлов в углеродной матрице в процессе ИК-пиролиза. Схема представлена на рисунке 14.

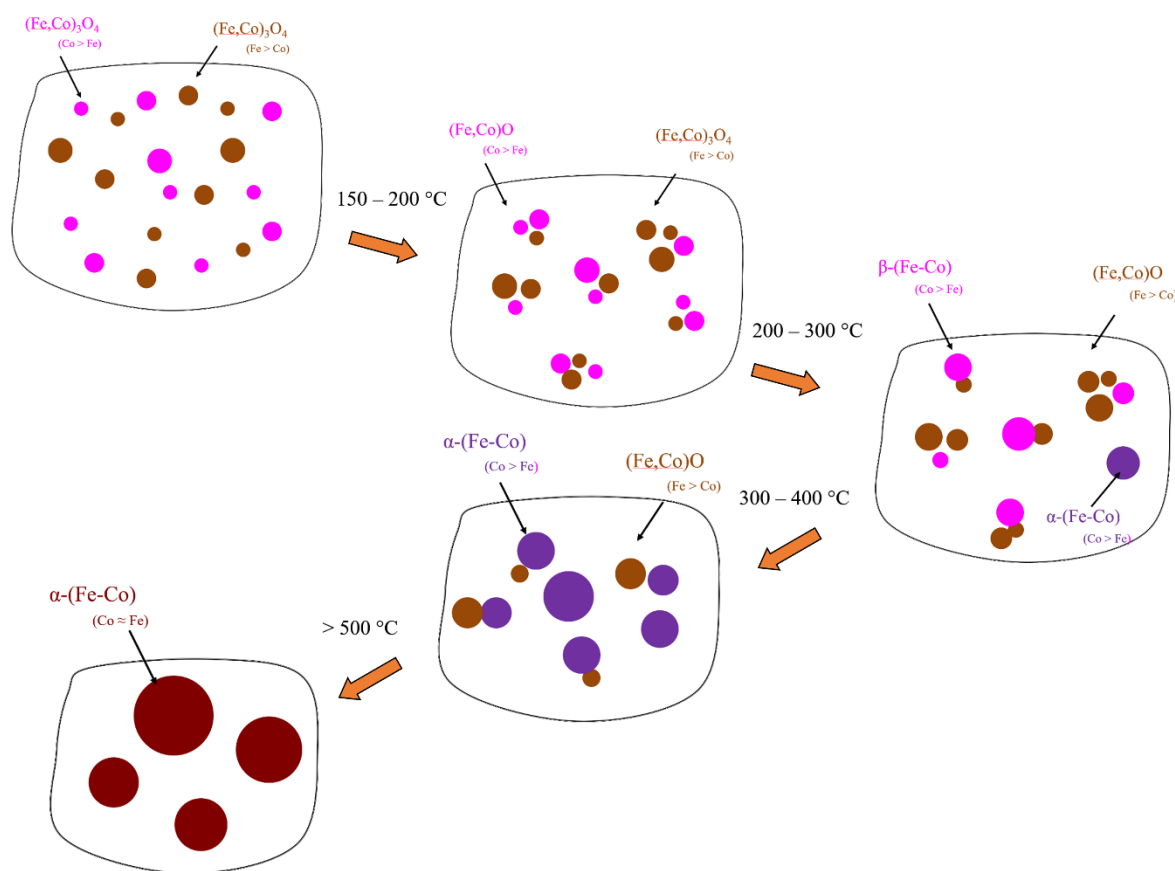


Рисунок 14 – Схема формирования твердого раствора Fe--Co в углеродной матрице

При нагревании высушенного прекурсора в диапазоне температур $150 - 200\text{ }^\circ\text{C}$ 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 H_2 и CO , выделяющиеся из полимера в процессе разложения под действием ИК-излучения, первыми начнут восстанавливаться оксиды, обогащенные кобальтом, с образованием наночастиц монооксида. Приблизительно в диапазоне температур $200 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ 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 ($\beta\text{-Fe--Co}$) с содержанием кобальта $75 - 100\text{ }%$. При дальнейшем повышении

температуры, в диапазоне 300 – 400 °С, 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.

В шестой главе представлены результаты исследования каталитической активности металл-углеродных наноконкомпозитов ИК-ХТ/Fe-Co в реакции Фишера-Тропша. Рассчитаны такие показатели, как конверсия СО, выход и селективность углеводородов, удельная активность и производительность катализатора.

Для демонстрации влияния размерного фактора на каталитическую активность в синтезе углеводородов из СО и Н₂ были выбраны образцы, синтезированные при 500 °С, с разным содержанием металлов.

Конверсия СО, представленная на рисунке 15 (а), 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 °С, тогда как катализаторы с более мелкими размерами начинали полностью работать при температуре 320 °С.

Выход жидких углеводородов C₅₊ (целевой продукт) достигал 100 – 115 г/м³ для образцов со средним размером частиц 9 – 14 нм (рисунок 15 (б)). Данный показатель сравним с промышленными катализаторами, на которых выход углеводородов C₅₊ ~ 100 г/м³. В присутствии катализаторов с меньшим размером частиц выход целевого продукта составлял в 2 раза меньше.

На рисунке 15 (в) хорошо видно, что максимальное значение селективности по жидким углеводородам при уменьшении среднего размера частиц смещается в сторону низких температур и составляет 40 – 45 %. Селективность по C₅₊ промышленного катализатора на основе Со составляет 85 % при температуре реакции 230 °С.

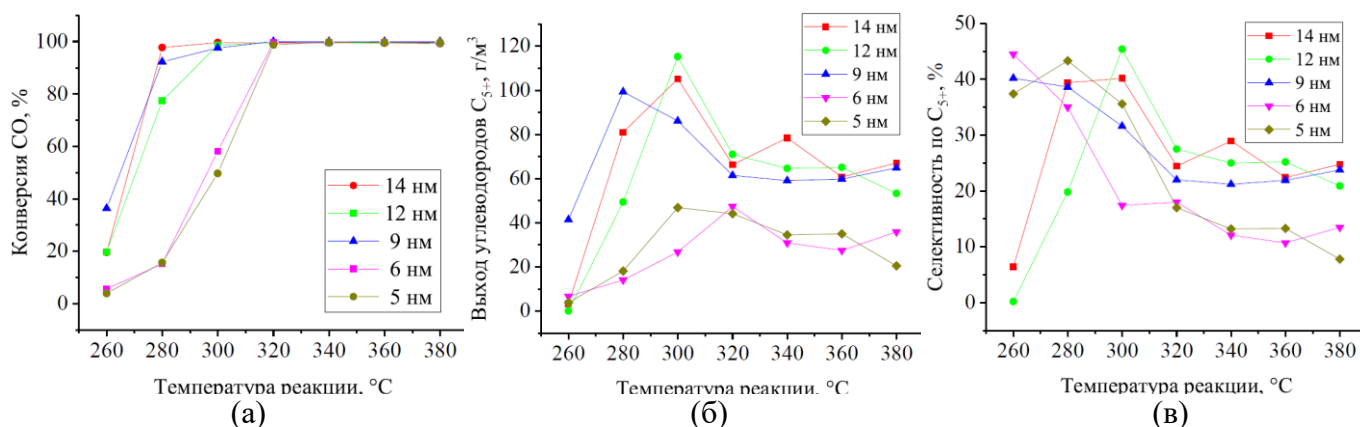


Рисунок 15 – Конверсия СО (а), выход (б) и селективность (в) жидких углеводородов C₅₊ в зависимости от температуры реакции в присутствии катализаторов с разным средним размером частиц Fe-Co

Среди газообразных продуктов наблюдалось значительное образование углеводородов C₂ – C₄, которые также являются ценными химическим продуктами. Для всех катализаторов с ростом температуры наблюдалось увеличение выхода углеводородов C₂ – C₄, которое достигало максимума при температуре 320 °С, а затем не изменялось, либо незначительно уменьшалось. Причем максимальная величина выхода не сильно зависела от среднего размера частиц и составляла 45 – 60 г/м³. Селективность по газообразным продуктам во всем диапазоне температур была приблизительно одинакова и варьировалась от 10 до 20 %.

Необходимо также отметить, что образование оксигенатов – низших спиртов $C_1 - C_4$ наблюдалось в незначительном количестве. Основными побочными продуктами 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 ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$).

Наиболее объективным показателем каталитической активности является величина удельной активности (количество молей CO, прореагировавших на 1 г Fe–Co за 1 с). На рисунке 15 (а) показано, что катализаторы со средним размером частиц 9 – 14 нм достигали предела своей активности уже при 280 °С, тогда как образцы с меньшим размером частиц выходили на свой максимум только при 320 °С. При дальнейшем повышении температуры реакции до 380 °С спад каталитической активности не наблюдался. Если рассматривать относительно среднего размера частиц (рисунок 16 (а)), то будет видно, что при постепенном уменьшении размеров частиц происходит резкое увеличение каталитической активности, которая максимальна при среднем размере 9 нм, а затем, при дальнейшем уменьшении размеров частиц, начинает не так резко снижаться.

Поскольку выход продуктов при различных температурах синтеза отличается, то кривая удельной активности катализатора была отображена относительно целевого продукта (жидких углеводородов C_{3+}). На рисунке 16 (б) 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 размером частиц 9 нм приходится на температуру 280 °С, которая затем снижается, а после 320 °С 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 16 (б) максимум каталитической активности соответствует величине производительности около 2000 г/(кг Ме · ч), что в четыре раза выше производительности промышленных кобальтовых катализаторов, которая составляет ~ 500 г/(кг Ме · 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 8 г) при температуре реакции 280 °С.

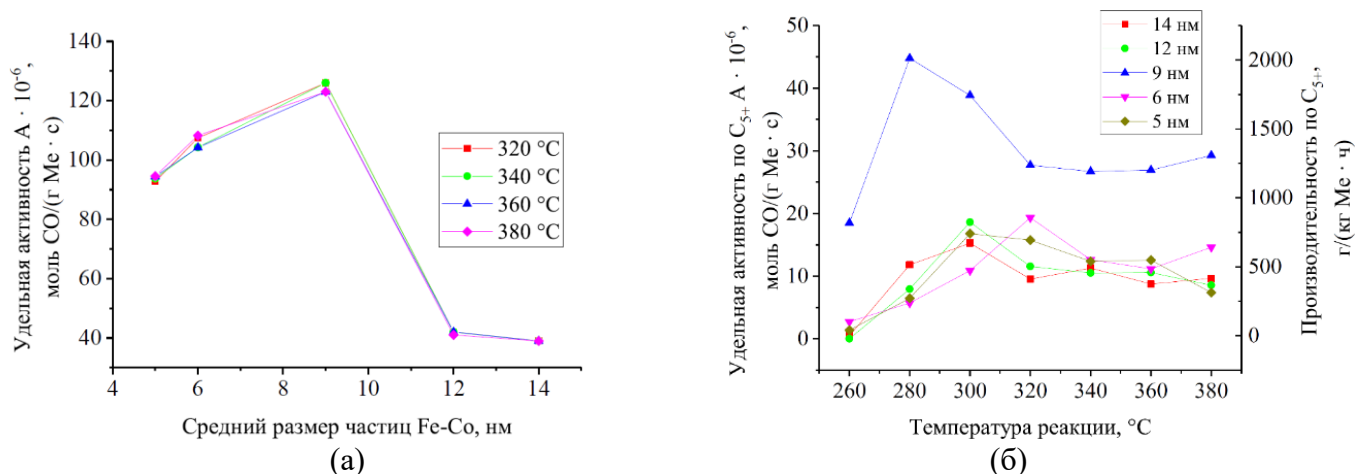


Рисунок 16 – Размерная зависимость каталитической активности наночастиц Fe–Co по отношению ко всем продуктам (а) и удельная каталитическая активность катализатора по отношению к жидким углеводородам с разным средним размером частиц Fe–Co в зависимости от температуры реакции (б)

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1 Впервые осуществлен синтез металл-углеродных нанокompозитов 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 нанокompозиты 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 °С, содержания металлов от 2 до 20 массовых долей, % в прекурсор 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).

СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. **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.

2. **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.

3. **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.

4. **Васильев, А.А.** Нанокompозиты 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.

5. **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.

6. **Васильев, А.А.** Пористые металл-углеродные нанокompозиты на основе ИК-пиролизованного хитозана и биметаллических наночастиц Fe-Co / А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, М.Н. Ефимов, Г.Н. Бондаренко, Н.А. Жилиева, Г.П. Карпачева // Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – М.: НПП «ИСИС», 2019. – С. 78–81.

7. **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.

8. **Васильев, А.А.** Синтез и исследование пористых нанокompозитов на основе ИК-пиролизованного хитозана и биметаллических наночастиц Fe-Co / А.А. Васильев, Э.Л. Дзидзигури, М.Н. Ефимов, Н.А. Жилиева, Д.Г. Муратов, Г.П. Карпачева // Сборник тезисов XXXI Симпозиума «Современная химическая физика». – 2019. – С. 43.

9. **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 «III Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – С. 34–35.

10. **Васильев, А.А.** Металл-углеродные нанокompозиты 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.

11. **Васильев, А.А.** Металл-углеродные нанокompозиты 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.

12. **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. Жилиева, Г.П. Карпачева // Сборник материалов Третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы». – М.: НПП «ИСИС», 2017. – С. 551–554.

УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ

1. 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.

2. **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.

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

1. 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.