

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ ім. В.П. КУХАРЯ

Мельничук Олександр Володимирович

УДК 542.06; 542.973; 544.023.522

**ВИСОКОПОРИСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНІ ВУГЛЕЦЕВІ
МАТЕРІАЛИ ЯК ЕЛЕМЕНТИ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ**

02.00.13 – Нафтохімія та вуглехімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано у відділі каталітичного синтезу Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України

Науковий керівник кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Головко Леонід Володимирович,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
ім. В.П. Кухаря НАН України,
завідувач лабораторії сорбентів та носіїв

доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Патриляк Любов Казимирівна,
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії
ім. В.П. Кухаря НАН України,
завідувач відділу каталітичного синтезу

Офіційні опоненти доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Воронін Євгеній Пилипович,
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
завідувач лабораторії модифікування поверхні
оксидів

кандидат хімічних наук, доцент
Іваненко Ірина Миколаївна, Національний
технічний університет України «Київський
політехнічний інститут» ім. І.І. Сікорського,
доцент кафедри технології неорганічних речовин,
водоочищення та загальної хімічної технології

Захист відбудеться "31" жовтня 2019 р. о 10 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.220.01 в Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, 02094, Київ-94, вул. Мурманська, 1.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України.
Автореферат розісланий "30" вересня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.О.Євдокименко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. В останні десятиліття інтенсивно розробляються та досліджуються наноструктуровані вуглецеві матеріали (НВМ), а деякі з них вже впроваджено у виробництво. Висока хімічна інертність та стійкість до набухання вуглецевих матеріалів вигідно відрізняє їх від носіїв каталізаторів на мінеральній та полімерній основі і обумовлює широкі можливості їх практичного використання. Новітні технологічні підходи одержання наноструктурованих вуглецевих матеріалів відкривають ще ширші можливості в галузі створення високоефективних матеріалів для потреб сучасної промисловості.

Нанорозмірні та наноструктуровані вуглецеві матеріали широко застосовують у різноманітних новітніх напрямках сучасних техніки і технології. Зокрема, їх використовують як носії каталітично активних металів, компоненти електродів паливних комірок, біполярних пластин і газодифузійних шарів, мембран, а також як нелінійнооптичні й термочутливі матеріали, нанорозмірні плівки і покриття, нетоксичні інгібітори корозії, елементи електрохімічних суперконденсаторів, адсорбенти для зберігання водню, метану та CO₂, тощо.

Серед нових форм вуглецевих носіїв, здатних забезпечити високу дисперсність і велику поверхню каталітично активних металів, викликають інтерес вуглецеві матеріали, що отримані темплатним методом. Спосіб темплатної карбонізації дозволяє одержувати вуглецеві матеріали з контрольованою структурою та відносно вузьким розподілом пор за розмірами. Завдяки цьому темплатна карбонізація привертає увагу саме як метод синтезу просторово впорядкованих вуглецевих структур.

Нові галузі застосування вуглецевих матеріалів потребують розширення асортименту та надання їм високоспецифічних властивостей. Саме тому одержання наноструктурованих вуглецевих матеріалів з наперед заданою структурою та властивостями є актуальною задачею.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Робота є фрагментом наукових досліджень пов'язаних з планами науково-дослідних робіт ІБОНХ ім. В.П. Кухаря НАН України: тема 2.1.10.35 «Розробка методів формування нанопоруватих вуглецевих матеріалів з заданою структурою поруватого простору» (№ держреєстрації 0107U002549), ЦНП 9.2-07 «Нові нановуглецеві матеріали для альтернативних джерел енергії, процесів переробки альтернативної сировини та вирішення екологічних проблем» (№ держреєстрації 0107U002551), тема «Розробка нових наноструктурованих вуглецевих матеріалів для електродів та мембран паливних елементів та накопичувачів водню» (№ держреєстрації 0107U008591).

Мета й задачі дослідження. Метою дисертаційного дослідження було створення нових наноструктурованих вуглецевих матеріалів із заданою пористою структурою методом темплатного синтезу для можливості використання їх в якості ефективних носіїв каталізаторів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

– проаналізувати наукові першоджерела з питань синтезу та використання каталізаторів на основі пористих вуглецевих матеріалів;

- розробити методику синтезу нових темплатованих вуглецевих матеріалів;
- дослідити особливості процесу темплатного синтезу НВМ для спрямованого формування їх пористої структури;
- вивчити склад поверхневих груп нових вуглецевих матеріалів та порівняти їх з вуглецевими матеріалами іншої природи;
- визначити вплив параметрів структури НВМ на каталітичну активність нанесених каталізаторів на їх основі.

Об'єкт дослідження – наноструктуровані вуглецеві матеріали.

Предмет дослідження – формування заданої структури пористого простору темплатованих вуглецевих матеріалів в якості елементів каталітичних систем.

Методи дослідження – темплатний синтез, структурно-адсорбційний аналіз на основі низькотемпературної адсорбції азоту, ширококутова та малокутова рентгенівська дифрактометрія, дериватографія, метод Цветановича, масспектрометрія, скануюча електронна мікроскопія, титрування за методом Боема, каталітичний метод з газохроматографічним аналізом реагентів та продуктів реакції.

Наукова новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі запропановано вдосконалену методику отримання наноструктурованих вуглецевих матеріалів інноваційним методом темплатного синтезу.

Вперше шляхом послідовного додаткового донасичення фурфуріловим спиртом силікатно-вуглецевого композиту після його попередньої карбонізації отримано новий нанопористий вуглецевий матеріал з ущільненим каркасом, що характеризується практично повною відсутністю мікропор. Встановлено технологічно прийнятні умови його одержання.

На основі вуглецевих матеріалів одержано каталітичні системи з нанесеними каталітично активними металами. Вперше виявлено, що при вмісті нікелю 2.5 % мас. радикальним чином змінюється характер просторового розташування нанокластерів нікелю на поверхні пор вуглецевого носія і первинними елементами структури стають масово-фрактальні (дендритоподібні) агрегати. Сформовані у вигляді дендритоподібних утворень нанокластери нікелю показали максимальну каталітичну активність в тестових реакціях відновлення гідратованих протонів та гідрокрекінгу ізопропілбензену.

Вперше синтезований нанопористий вуглецевий матеріал з нанесеним каталітично активним нікелем був протестований в реакції гідрокрекінгу ізопропілбензену у потоці протонів, що дозволило значно знизити температуру та тиск проведення реакції.

Вперше розроблено оригінальну методику діагностики структури пористого простору НВМ адсорбційним методом у поєднанні з методом малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання.

Практичне значення одержаних результатів. Отримано мезопористий вуглецевий матеріал, який характеризується питомою поверхнею 1120 м²/г і унікальним значенням граничної адсорбційної місткості за парами бензену 2,12 см³/г. Використання протонпровідних мембран з НВМ в реакції гідрокрекінгу ізопропілбензену дозволило знизити температуру та тиск проведення реакції до 290 °С та 4 МПа, відповідно. Встановлено, що в реакції взаємодії водню з

надлишком кисню, яка імітує процес катодної камери паливного елементу, каталізатор з ущільненим вуглецевим матеріалом виявляє активність вже у діапазоні температур 130–170 °С і вдвічі вищу при 190–290 °С порівняно з аналогічним каталізатором, але на вихідному НВМ.

Отримано патент України на винахід на спосіб одержання наноструктурованого вуглецевого матеріалу.

Особистий внесок здобувача. Усі експериментальні дослідження та обробку експериментальних даних виконано здобувачем. Здобувачем змонтовано лабораторну установку для отримання НВМ методом темплатного синтеза та установку приготування каталізаторів. Постановка досліджень, обговорення їх результатів, формування структури дисертації, формулювання висновків виконано разом з науковим керівником роботи с.н.с., к.х.н., Л.В. Головком та науковим консультантом – с.н.с., д.х.н. Л.К. Патриляк. Спільно з н.с., к.х.н Т.В. Лисухо проведено диференціацію функціональних груп на поверхні НВМ. Спільно з с.н.с., к.ф.н. Ю.П. Гомзою та н.с., к.ф.-м.н. С.Д. Несіним проведено рентгено-структурні дослідження вуглецевих матеріалів методом розсіювання рентгенівських променів (Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України). Каталітичну активність нанесених каталізаторів визначено разом з с.н.с., к.х.н. Т.В. Ткаченко та с.н.с., к.х.н. Д.С. Каменських.

Апробація результатів дисертації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено на дванадцяти міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, семінарах та сесіях, а саме: Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика і технологія модифікування поверхні» (Київ, 2009), Міжнародній конференції «Прикладная физическая химия и нанохимия» (Судак, 2009), Міжнародній конференції «Modern problems of surface chemistry and physics» (Київ, 2010), Українсько-німецькій конференції з фізики та хімії наноструктур та нанотехнологій (Берегове, 2010), VI Українсько-польській конференції «Polymers of Special Applications» (Дніпропетровськ, 2010), II Міжнародній науковій конференції «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина» (Київ, 2010), XX Українському семінарі «Мембранні та сорбційні процеси і технології» (Київ, 2009), науково-звітній сесії ЦКП «Фундаментальні проблеми водневої енергетики» (Київ, 2010), V Всеукраїнській конференції «Хімічні проблеми сьогодення» (Донецьк, 2011), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Актуальні проблеми хімії та фізики поверхні» (Київ, 2011), Міжнародній науковій конференції «Мембранні та сорбційні процеси і технології» (Київ, 2011), Міжнародній конференції «Clusters and nanostructured materials (CNM-3)» (Ужгород, 2012).

Публікації. За матеріалами роботи опубліковано 22 праці, з них 8 статей у наукових фахових виданнях, 1 розділ монографії, 1 патент України на винахід і 12 тез доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, загальних висновків та списку використаних джерел, до складу якого входить 147 найменувань. Обсяг основного тексту дисертації складає 168 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 10 таблицями та 55 рисунками.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі подано огляд літератури з питань синтезу та використання катализаторів на основі пористих вуглецевих матеріалів.

Зроблено акцент на властивостях НВМ, що вигідно відрізняють їх від носіїв катализаторів на мінеральній та полімерній основі і обумовлюють широкі можливості їх практичного використання. Це, зокрема, висока хімічна інертність та стійкість до набухання вуглецевих матеріалів в агресивному середовищі.

Проведено критичний аналіз сучасних методів одержання вуглецевих матеріалів. Найбільш ефективні серед існуючих методів: хімічне осадження з газової фази (CVD), золь-гель технологія та темплатний синтез.

Сформульовано мету та задачі дослідження.

У другому розділі наведено вихідні реагенти і матеріали та описано методики дослідження та синтезу НВМ.

У третьому розділі досліджено адсорбційні, структурні та фізико-хімічні характеристики одержаних наноструктурованих вуглецевих матеріалів.

Одержання наноструктурованого високопористого вуглецевого матеріалу проводили методом темплатного синтезу. Вихідним матеріалом для отримання такого матеріалу був силікагель “Silica gel 60” SG-60 (Sigma-Aldrich). Його дисперсний склад знаходився в межах 230-400 mesh ASTM (0,04-0,063 мм). Силікагель попередньо прожарювали на повітрі протягом 4-5 годин при 600 °С. Його насипна маса складала 0,51 г/см³. Питома поверхня, визначена методом низькотемпературної десорбції аргону становила 360 м²/г.

Наважку силікагелю насичували фурфуроловим спиртом під вакуумом при 25 °С впродовж 6-8 год. Насичений силікагель відмивали мезитиленом від залишків фурфуролового спирту на фільтрі Шота і сушили на повітрі 10-12 год.

Потім одержаний зразок сушили 6 год. у вакуумі при 80 °С для забезпечення полімеризації фурфуролового спирту в порах силікагелю. Після чого підіймали температуру до 150 °С і прогрівали зразок 8 год. для максимального зшивання полімеру.

Наступною стадією процесу синтезу була карбонізація при 750 °С в атмосфері аргону впродовж 3 год. Карбонізований зразок обробляли фтористоводневою кислотою на струшувальному апараті для видалення силіката з подальшою відмивкою дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод. Відмитий зразок сушили на повітрі до повного видалення вологи.

З метою покращення функціональних властивостей носія розроблено методику ущільнення структури НВМ шляхом додаткового донасичення фурфуроловим спиртом проміжного матеріалу (силікатно-вуглецевого композиту) після його карбонізації з подальшою полімеризацією, карбонізацією та відмивкою водою. Отримано зразки НВМ2 та НВМ3 після першого та другого ущільнення, відповідно.

Фізико-хімічні характеристики отриманих матеріалів наведено у табл. 1.

Фізико-хімічні властивості силікатно-вуглецевих композитів (К) та пористих вуглецевих матеріалів (НВМ):

Зразок	Питома поверхня $S_{\text{ВЕТ}}$ $\text{м}^2/\text{г}$	Загальний об'єм пор V_o $\text{см}^3/\text{г}$	Об'єм мікропор V_{micro} $\text{см}^3/\text{г}$	Насипна густина $\gamma_{\text{нас}}$ $\text{г}/\text{см}^3$
SG-60	360	0,69	0,01	0,51
К	310	0,53	0,03	0,57
К 2	250	0,42	0,01	0,63
К 3	210	0,35	0	0,70
НВМ	1120	1,78	0,07	0,19
НВМ 2	870	1,45	0	0,20
НВМ 3	850	1,30	0	0,22

де К, К 2, К 3 - силікатно-вуглецеві композити, а НВМ, НВМ 2, НВМ 3 – вихідний та ущільнені наноструктуровані вуглецеві матеріали, відповідно.

Відповідно до табл. 1, питома поверхня вуглецевих реплік (НВМ) збільшується більш ніж у два рази порівняно із шаблоном (силікагель SG-60). При донасиченні карбонізації вуглецево-силікатних композитів фурфуріловим спиртом зменшується загальний об'єм пор та питома поверхня і карбонізації, і готових НВМ. При ущільненні карбонізації зменшується і вміст мікропор. Після другого донасичення в репліці НВМ 3 істотно зменшується кількість мікропор, що дуже важливо для носіїв каталізаторів, які в подальшому модифікують каталітично активними сполуками.

У табл. 2 порівняно деякі фізико-хімічні характеристики синтезованих матеріалів та вуглецевих матеріалів іншої природи.

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики досліджуваних вуглецевих матеріалів

Зразок	Насипна густина, $\text{г}/\text{см}^3$	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Гранична адсорбційна ємність (бензен), $\text{см}^3/\text{г}$
НВМ	0,19	1120	2,12
НВМ 3	0,22	850	1,30
СКН	0,45	1060	0,75
АУА	0,54	1000	0,38
С00	0,18	520	–

де НВМ та НВМ 3 – нанопористі вуглецеві матеріали, відповідно вихідний та ущільнений; СКН – активне вугілля, що отримане з синтетичних вінілпіридинових смол АУА – активований антрацит; С00 – колоїдний графіт.

Згідно табл. 2 видно, що гранична адсорбційна місткість нанопористої вуглецевої репліки щодо парів бензену має аномально високе значення – 2.12 $\text{см}^3/\text{г}$

(для класичних високопористих вуглецевих матеріалів вона складає приблизно 1 см³/г), що свідчить про унікальність даного вуглецевого матеріалу.

Для визначення впливу природи вуглецевих матеріалів на структуру окисного шару вихідні зразки досліджуваних вуглецевих матеріалів (НВМ_{вих}, НВМ 3_{вих}, АУА_{вих}, СКН_{вих}, С00_{вих}) окиснювали нітратною кислотою (НВМ_{ННО3}, НВМ 3_{ННО3}, АУА_{ННО3}, СКН_{ННО3}, С00_{ННО3}) та хемосорбували кисень з повітря при 200 °С (НВМ₂₀₀, НВМ 3₂₀₀, АУА₂₀₀, СКН₂₀₀, С00₂₀₀) після попереднього видалення з поверхні вихідних зразків окисного шару шляхом прогріву у вакуумі за температури 900 °С.

Визначення кількості груп кислої та основної природи на поверхні досліджуваних матеріалів за методикою Боєма показало, що, незважаючи на різну природу вуглецевих матеріалів та характер їх пористого простору, формування окисних шарів на поверхні відбувається подібним шляхом. У табл. 3 наведено вміст функціональних груп різної природи на поверхні досліджуваних вуглецевих матеріалів, а також диференціацію груп кислотного характеру згідно з класичними уявленнями Боєма.

Таблиця 3

Вміст функціональних груп різної природи на поверхні вуглецевих матеріалів

Зразок	Основні групи, мг-екв/г	Кислі групи, мг-екв/г	Кислі групи		
			фенольні групи, мг-екв/г	усього карбоксильних груп, мг-екв/г	з них сильних карбоксильних груп, мг-екв/г
НВМ _{ННО3}	0,31	3,03	1,24 (40,9 %)	1,79 (59,1 %)	0,71 (39,7 %)
НВМ _{вих}	0,54	0,47	0,28 (59,6 %)	0,19 (40,4 %)	0,00 (0 %)
НВМ ₂₀₀	0,92	0,12	0,10 (83,0 %)	0,02 (17,0 %)	0,00 (0 %)
НВМ3 _{ННО3}	0,53	2,03	0,65 (32,3 %)	1,38 (67,7 %)	0,52 (37,7 %)
НВМ3 _{вих}	0,73	0,41	0,24 (57,7 %)	0,17 (42,3 %)	0,01 (5,88 %)
НВМ3 ₂₀₀	0,80	0,19	0,15 (79,0 %)	0,04 (21,0 %)	0,00 (0 %)
СКН _{ННО3}	0,53	1,97	0,54 (27,4 %)	1,43 (72,6 %)	0,86 (60,1 %)
СКН _{вих}	0,57	0,46	0,21 (45,7 %)	0,25 (54,3 %)	0,10 (40,0 %)
СКН ₂₀₀	0,77	0,11	0,07 (63,6 %)	0,04 (37,4 %)	0,00 (0 %)
АУА _{ННО3}	0,65	1,67	0,64 (38,3 %)	1,03 (61,7 %)	0,67 (65,0 %)
АУА _{вих}	0,32	0,56	0,34 (60,7 %)	0,22 (39,3 %)	0,18 (81,8 %)
АУА ₂₀₀	0,63	0,12	0,10 (83,3 %)	0,02 (16,7 %)	0,00 (0 %)
С00 _{ННО3}	0,27	1,05	0,29 (27,9 %)	0,76 (72,1 %)	0,17 (22,4 %)
С00 _{вих}	0,64	0,54	0,17 (31,3 %)	0,37 (68,7 %)	0,07 (18,9 %)
С00 ₂₀₀	0,72	0,12	0,09 (75,0 %)	0,03 (25,0 %)	0,00 (0 %)

Згідно табл. 3, найбільша кількість функціональних груп кислої та основної природи характерна для окиснених нітратною кислотою зразків усіх матеріалів. Щільність і поруватість вуглецевих матеріалів, безумовно, впливають на процес їх окиснення і, відповідно, чисельність функціональних груп. Але при цьому, навіть на поверхні окиснених за жорстких умов нітратною кислотою зразках, залишається

певна кількість груп основного характеру. З одного боку, це підтверджує амфотерний характер вуглецевої поверхні, з іншого – це також може свідчити про принципові обмеження методу Боема. Чітко розрізнити кількість заміщених функціональних груп і вміст фізично адсорбованих на поверхні та в мікропорах реагентів неможливо. Тому в даному випадку на основі методики Боема можна розглядати тільки загальні закономірності процесів формування оксидних шарів на вуглецевій поверхні. Слід також зазначити, що поверхня вихідних зразків ($\text{НВМ}_{\text{ВИХ}}$, $\text{СКН}_{\text{ВИХ}}$, $\text{СОО}_{\text{ВИХ}}$) має виражений амфотерний характер. Для них вміст кислих та основних функціональних груп приблизно однаковий, на інших – він суттєво відрізняється. На поверхні зразків з хемосорбованим киснем зосереджені переважно групи основного характеру, природу яких до сих пір не з'ясовано.

В останніх трьох колонках табл. 3 наведено також дані з диференціації груп кислотного характеру за Боемом. Виявлено, що при більшому ступені окиснення вуглецевої поверхні в усіх зразках зростає вміст карбоксильних груп по відношенню до фенольних. А сильні карбоксильні групи в значних кількостях присутні, головним чином, в сильно окиснених зразках.

На поверхні зразків окиснених на повітрі при 200 °С переважають головним чином фенольні та основні групи в усіх досліджених матеріалах.

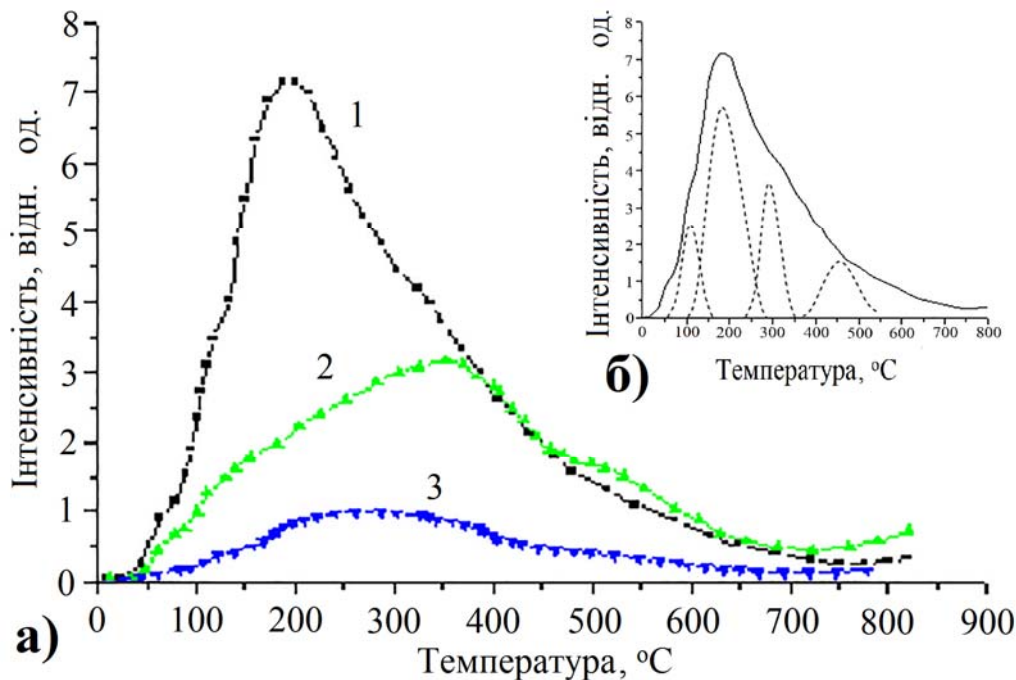


Рис. 1. а) Спектри термодесорбції CO_2 з поверхні НВМ: 1 – $\text{НВМ}_{\text{HNO}_3}$; 2 – $\text{НВМ}_{\text{ВИХ}}$; 3 – НВМ_{200} та б) Апроксимація кривої термодесорбції CO_2 з поверхні $\text{НВМ}_{\text{HNO}_3}$

Дослідження термодесорбції карбон (IV) оксиду з вуглецевої поверхні мас-спектрометричним методом показало, що, незважаючи на різну природу вуглецевих матеріалів та характер їх пористого простору, вигляд кривих десорбції подібний для всіх досліджених матеріалів з однаковим ступенем окиснення (рис. 1а). Згідно рис. 1а, при зміні ступеня окиснення вуглецевої поверхні суттєво змінюється і характер будови її окисного шару. Найбільш інтенсивні криві термодесорбції для окиснених нітратною кислотою зразків. Менш інтенсивні криві термодесорбції вихідних матеріалів, а криві

терморозкладу з поверхні зразків, що вакуумувались за температури 900 °С, були слабоінтенсивними, що добре узгоджується з даними табл. 3.

Обробка маспектрів термодесорбції за методом Цветановича (рис. 1б) показав, що в усіх кривих досліджених зразків можна виділити по чотири найбільш інтенсивні піки термодесорбції. Достатньо широкий температурний інтервал розкладу поверхневих оксидів свідчить про суттєвий вплив будови вуглецевого каркасу та структури його поверхні на термічний розклад поверхневих оксидів. Детально вплив цих факторів у даній роботі не вивчався.

Дослідження структурно-адсорбційних характеристик ущільнених НВМ виявили суттєві зміни при донасиченні карбонізаторів. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту ущільнених НВМ наведено на рис. 2, розподіл пор за розмірами, розрахований з цих ізотерм за допомогою методу ВІН представлений на рис. 3.

При ущільненні вуглецевого каркасу петля гістерезису (НВМ3) наближається до класичного вигляду, характерного для мезопористих матеріалів (рис. 2). При цьому середній розмір пор в НВМ практично не змінюється (рис. 3).

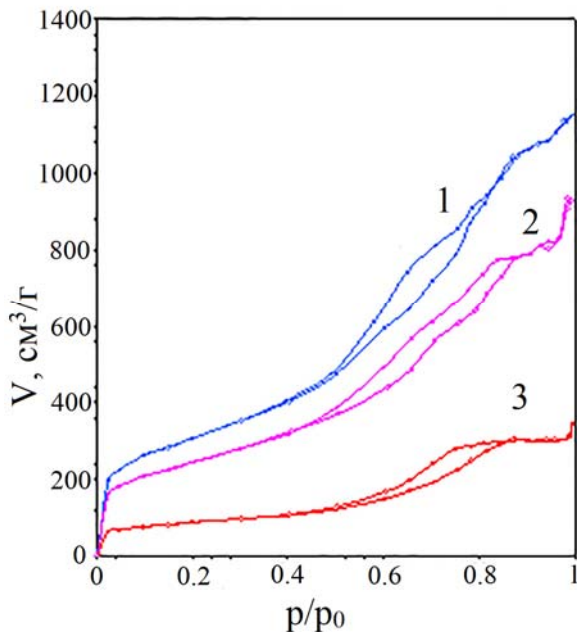


Рис. 2. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту для зразків 1– НВМ, 2 –НВМ 2, 3 – НВМ 3

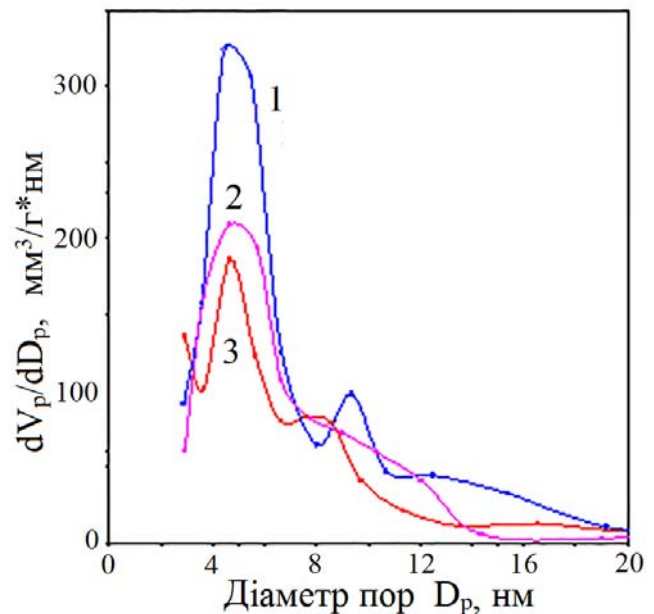


Рис. 3. Розподіл пор за розмірами для зразків 1– НВМ, 2 – НВМ 2, 3 – НВМ 3

Таким чином, ущільнення вуглецевого каркасу НВМ карбонізатором при деякому зменшенні загального об'єму пор та питомої поверхні забезпечує суттєве зменшення кількості мікропор.

Методами малокутового розсіювання (МКР) рентгенівського випромінювання вивчено особливості ближньої впорядкованості та пористості наноструктурованих вуглецевих матеріалів. Для моделювання профілів кривих МКР використовували метод глобальних уніфікованих експоненціально-ступеневих функцій, розроблений G. Beaucage.

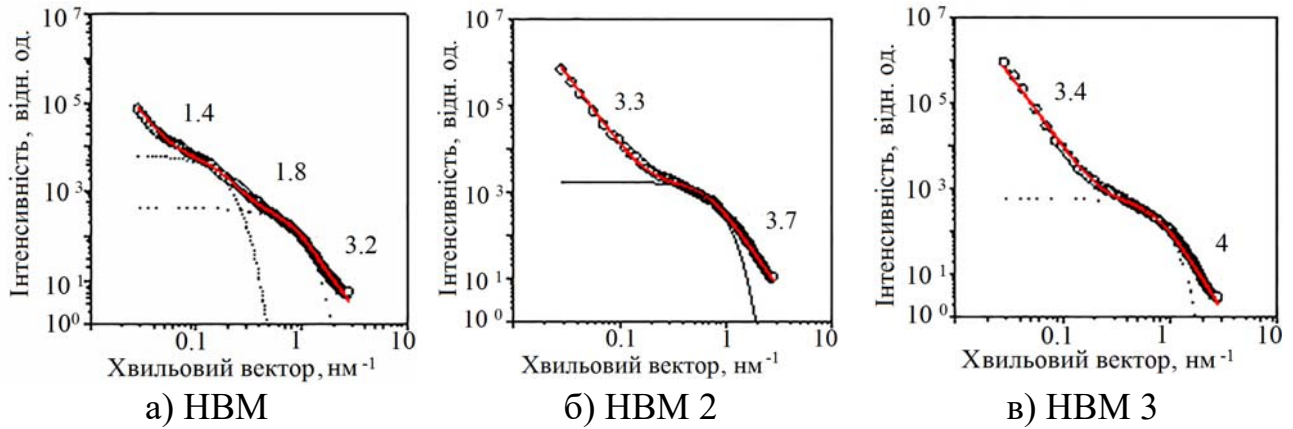


Рис. 4. Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів у подвійних логарифмічних координатах ущільнених вуглецевих реплік. Кружечки – експериментальні значення інтенсивності; відрізками прямих відзначені ділянки лінійних змін інтенсивності, що відповідають проаналізованам структурним рівням.

Таблиця 5.

Структурні параметри, отримані моделюванням уніфікованими функціями кривих малокутового рентгенівського розсіювання зразків ущільнених НВМ.

Зразок	Рівень фрактальної агрегації	Тип фрактальної агрегації *	Нахил, S	Фрактальна розмірність, D_m чи D_s	R_g , нм	$\langle D_p \rangle$ ($2.58 \cdot \langle R_g \rangle$), нм
Вихідний карбонітат						
К	1	S	4	2	5,0	12,9
	2	N	0,9	-	-	-
	3	S	4	2	> 200	> 500
К2	1	S	4	2	4,2	10,8
	2	S	3.4	2.6	> 200	> 500
К3	1	S	4	2	4,2	10,8
	2	S	3.4	2.6	> 200	> 500
Вуглецева репліка						
НВМ	1	S	3,2	2,8	2,2	5,7
	2	M	1,8	1,8	11,0	28,4
	3	S	3,2	2,8	> 200	> 500
НВМ2	1	S	3.7	2.3	2,5	6,5
	2	S	3,3	2.7	> 200	> 500
НВМ3	1	S	4	2	2,5	6,5
	2	S	3,4	2,6	> 200	> 500

Примітки. *Тип фрактала (М – масовий фрактал, S – поверхневий фрактал. N –нефрактальна агрегація);

s – нахил лінійної ділянки кривої МКР, наведеної у подвійних логарифмічних координатах; D – значення відповідної фрактальної розмірності; R_g – радіус обертання фрактального агрегата відповідного структурного рівня.

У результаті підгонки модельних кривих до експериментальних можна визначати такі структурні параметри, як тип фрактальних агрегатів (масові або

поверхневі), фрактальна розмірність, розміри агрегатів і число первинних частинок нижчого рівня у фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня.

На рис. 4 у подвійних логарифмічних координатах $\log(I) - \log(q)$ наведено криві малокутового розсіювання вихідних та ущільнених вуглецевих реплік, а в табл. 5 представлено значення структурних параметрів цих матеріалів. Дослідження ущільнених зразків НВМ методом ширококутового розсіювання рентгенівського випромінювання показали, що всі зразки НВМ, незалежно від щільності вуглецевого каркасу, характеризуються вираженою аморфною структурою. Однак, аналіз даних малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання виявив додаткові особливості структурної впорядкованості ущільненого вуглецевого каркасу.

Виходячи із кривих рис. 4 та параметрів, наведених у табл. 5, можна стверджувати про подібність структури вихідних карбонізаторів і отриманих на їх основі пористих вуглецевих матеріалів. Відмінності структури НВМ від карбонізатору К полягають у зменшенні розмірів первинних елементів структури – в даному випадку пор, які сформувались внаслідок видалення силікагелю, з 12,9 до 5,7 нм. Це зменшення, вочевидь, зумовлене усадкою матеріалу після видалення часток SiO_2 . Іншим наслідком цього є формування шорсткої внутрішньої поверхні, на що вказує значення нахилу першої лінійної ділянки кривої малокутового розсіювання НВМ (3,2 табл. 5). Нахил другої ділянки кривої малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання НВМ рівний 1,8 (рис. 4а, табл. 5) свідчить про наявність на другому структурному рівні масово-фрактальних агрегатів з діаметром 28 нм і фрактальною розмірністю 1,8. Таким чином, процес вимивання неорганічних частинок SiO_2 і подальшої сушки матеріалу призводить до помітного зменшення діаметру мезопор внаслідок деформації їх внутрішньої поверхні. Внаслідок цього із слабо агрегованих утворень, які формували силікатні частинки у вихідному силікагелі і в орґано-неорґанічних наноконпозитах на його основі, у вуглецевому матеріалі утворюються масово-фрактальні агрегати (розгалужені утворення), що складаються з мезопор.

Криві розсіювання ущільнених НВМ 2 та НВМ 3 (рис. 4б та 4в), характеризуються наявністю двох лінійних ділянок. Результатом ущільнення є суттєве згладжування внутрішньої поверхні первинних мезопор – значення розмірності поверхневих фракталів зменшується від 2,8 до 2,3 при першому донасиченні та до 2 (гладка поверхня) при наступному донасиченні.

Четвертий розділ присвячено методам одержання металовмісних каталізаторів, вивченню структури та дослідженню їх каталітичної активності.

Виготовлення каталізаторів Me/C включало дві стадії – нанесення сполук металів на вуглецевий носій та їх відновлення, що приводить до утворення на поверхні частинок металу. Нанесення сполук виконували в молекулярно-дисперсному стані методом вологого просочування. Концентрація металу вказана в масових відсотках.

Середній розмір нанокластерів нанесеного на НВМ металу було оцінено методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту шляхом аналізу кривих розподілу пор за розмірами (рис. 5). Діаметр пор зразків зменшується приблизно на 1.6 нм після нанесення на поверхню вуглецевого матеріалу кластерів нікелю,

причому, цей розмір мало залежить від концентрації нанесеного металу. Тобто, товщина нанокластерів нікелю на вуглецевій поверхні складає приблизно 0,8 нм.

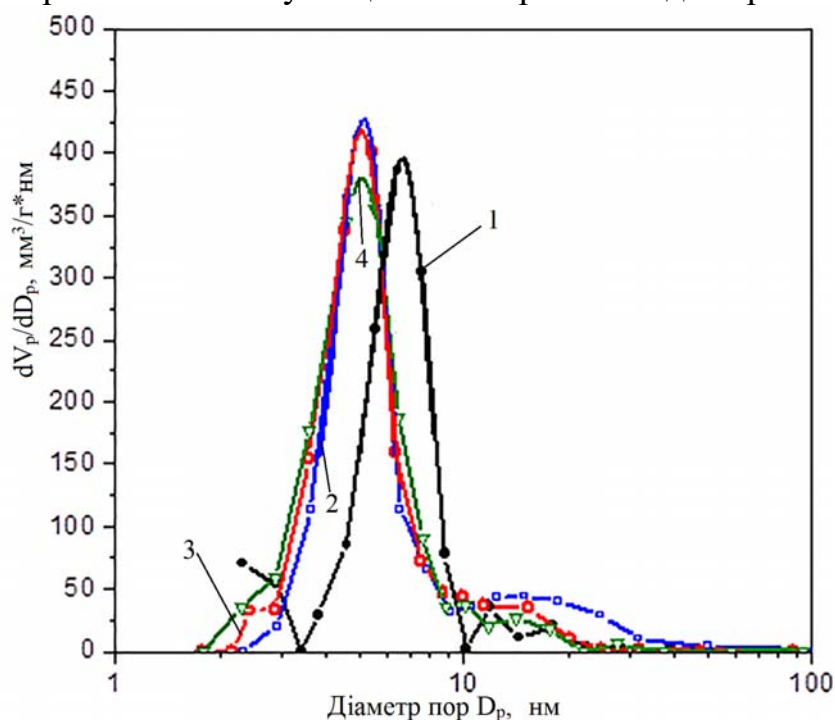


Рис. 5. Розподіл пор за розмірами для НВМ з нанесеними нанокластерами Ni: 1 – вихідний НВМ; 2 – НВМ з 1,25 % Ni; 3 – НВМ з 2,5 % ; 4 – НВМ з 5,0 % .

Досліджено також структурно-адсорбційні характеристики каталізаторів на ущільненій репліці (рис. 6, 7). Згідно рис. 7, відбувається зменшення загальної кількості пор за рахунок їх заповнення частинками металу.

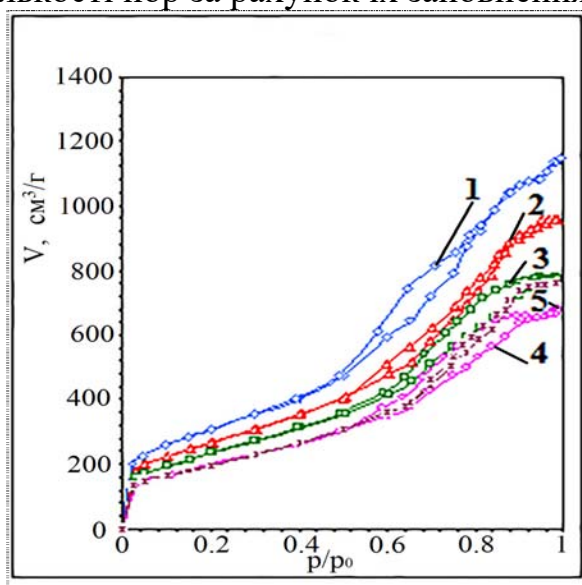


Рис. 6. Адсорбційно-десорбційні криві зразків модифікованої ущільненої репліки: 1 – НВМЗ; 2 – 1,0%Ni/НВМЗ; 3 – 1,75% Ni/НВМЗ; 4 – 2,25% Ni/НВМЗ; 5 – 4,0% Ni/НВМЗ.

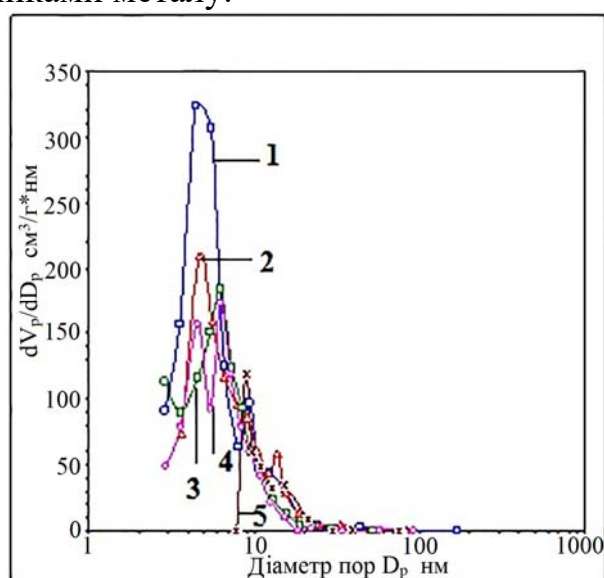


Рис. 7. Розподіл пор за розмірами зразків модифікованої ущільненої репліки: 1 – НВМЗ; 2 – 1,0% Ni/НВМЗ; 3 – 1,75%Ni/НВМЗ; 4 – 2,25% Ni/НВМЗ; 5 – 4,0% Ni/ НВМЗ.

Оскільки каталізатори, одержані за вищезгаданими методиками, після відновлення залишаються пористими, то на структуру зразків впливають і розміри частинок металу.

Більш інформативними по структурі НВМ з нанесеними нанокластерами Ni є дані розсіювання рентгенівського випромінювання (табл. 6 та рис. 8).

Таблиця 6.

Параметри поруватої структури вуглецевого нанопористого матеріалу з різною кількістю нанесеного Ni, отримані з кривих малокутового розсіювання (I) та з даних порометрії (II)

Зразок	(I)						(II)	
	Рівень фрактальної агрегації	Тип фрактальної агрегації	S	D ³	R _g , ⁴ нм	d _s , ⁵ нм	D _p нм	S _{ВЕТ} м ² /г
НВМ	1	S	3,2	2,8	2,2	5,7	6,7	1120
	2	M	1,8	1,8	11,0	28,4		
	3	S	3,2	2,8	> 200	> 520		
НВМ+1.25 % Ni	1	S	3,4	2,6	2,3	5,9	5,1	990
	2	M	2,7	2,7	> 200	> 520		
НВМ+2.5 % Ni	1	M	2,1	2,1	5,0	12,9	5,1	1060
	2	S	3,5	2,5	> 200	> 520		
НВМ+5.0 % Ni	1	M	2,7	2,7	2,7	7,0	4,8	900
	2	S	3,2	2,8	> 200	> 520		

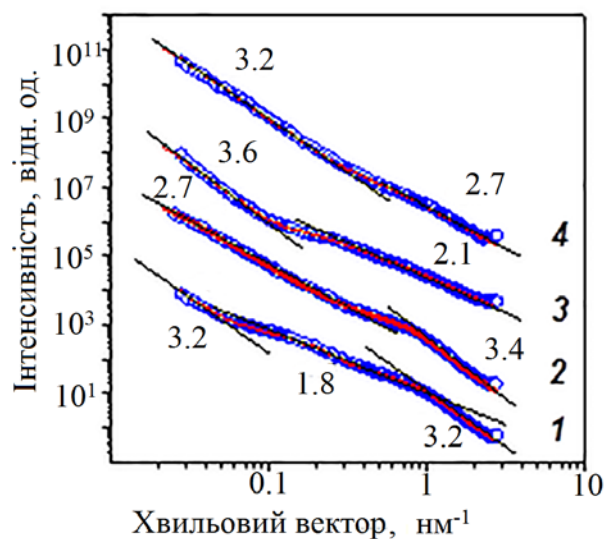


Рис. 8. Нормалізовані до абсолютних значень криві розсіювання в координатах $\log(I) - \log(q)$: 1 – вихідний НВМ; 2 – НВМ з 1.25% Ni; 3 – НВМ з 2.5% Ni; 4 – НВМ з 5.0% Ni.

Згідно рис. 8, на кривій розсіювання вихідної вуглецевої репліки (крива 1) спостерігаються три прямолінійні ділянки, які відповідають трьом рівням фрактальної агрегації матеріалу. Перша ділянка свідчить про наявність у матеріалі первинних пор діаметром близько 6 нм з шорсткою внутрішньою поверхнею. Друга ділянка свідчить про наявність масово-фрактальних агрегатів із розмірами близько 30 нм (табл. 6). Встановлено наявність агрегатів третього рівня не вдалося визначити, бо вони виходять за межі області вимірювання (більш 520 нм).

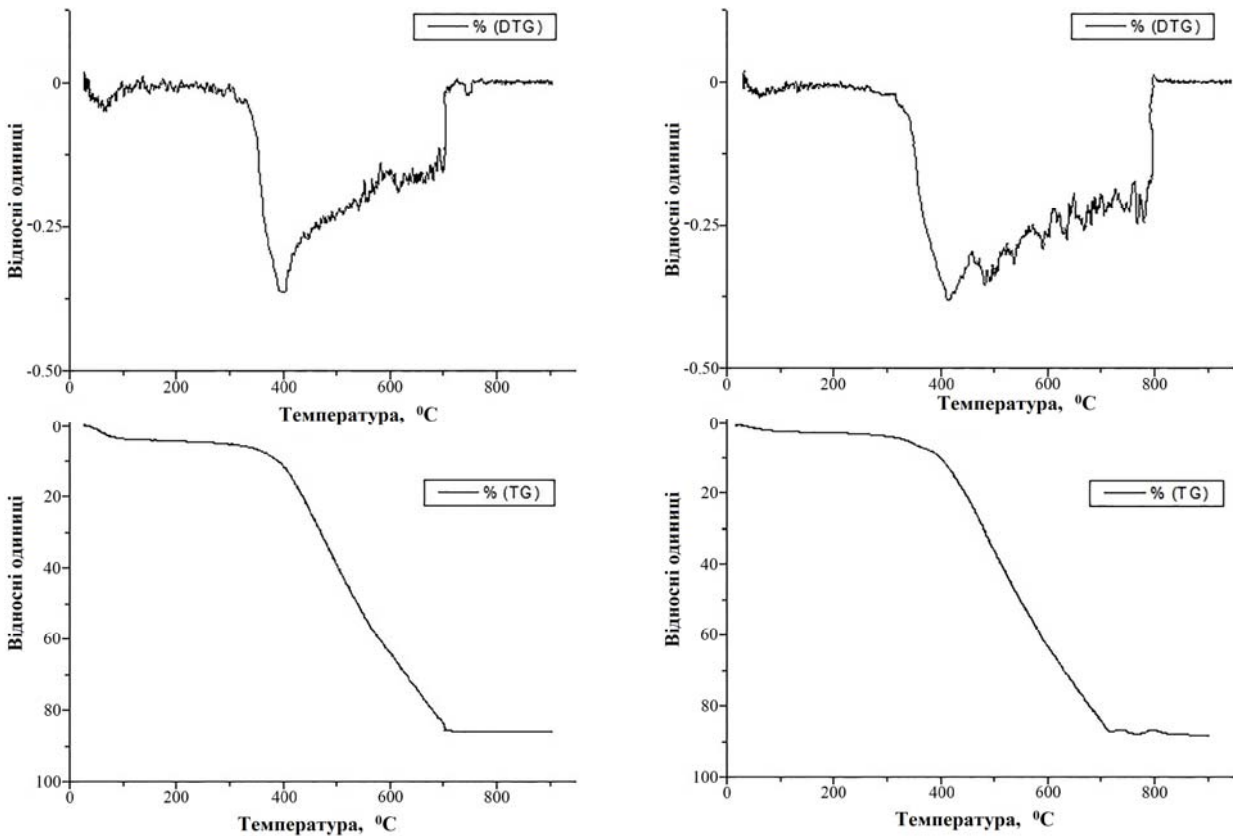
Введення в НВМ невеликої кількості Ni (1,25 %) призводить до значної зміни відміченого вище характеру просторової агрегації. Крива розсіювання (крива 2, рис. 8) має дві прямолінійні ділянки, але їх нахил подібний нахилу у вихідній репліці. Фрактальні утворення першого рівня практично зберігають свої розміри, але розміри сформованих ними масово-фрактальних агрегатів другого рівня значно зростають і виходять за межі області вимірювання до значень більше 500 нм.

При аналізі даних особливостей треба враховувати той факт, що інтенсивність поглинання рентгенівського випромінювання речовиною приблизно пропорційна квадрату його електронної густини, а характеристики останньої для Ni та C різняться більше ніж на порядок. Тому, розсіювання, яке ми спостерігаємо для зразків з нанесеними металами, практично повністю відповідає розсіюванню нікелевої фази досліджуваного матеріалу.

Зростання вмісту Ni до 2,5 % (крива 3, рис. 8) радикальним чином змінює характер просторового розташування часточок нікелю. Первинними елементами структури у цьому випадку є масово-фрактальні (дендритоподібні) агрегати. Їх розміри майже в три рази перевищують розміри мезопор вуглецевого матеріалу. Можна припустити, що такі агрегати починають формуватися в межах окремих пор та поширюються в ближні сусідні пори. Очевидно, що вони представляють доволі ажурні утворення оскільки в протилежному випадку їх розміри не перевищували б розміри, що обмежені внутрішнім простором окремих мезопор. Такі дендритоподібні утворення випадковим чином розподілені в просторі матеріалу та формують на більш високому масштабному рівні агрегати типу поверхневих фракталів.

При подальшому підвищенні вмісту Ni до 5% (крива 4, рис. 8) масово-фрактальні агрегати першого рівня стають більш щільними, чим у попередньому випадку. Вони формуються практично у всіх мезопорах матеріалу, тому їх розміри близькі до розмірів мезопор, а характер просторового розподілу майже ідентичний такому, як і у вихідного НВМ.

Дериватографічним методом була досліджена термічна стійкість вуглецевих матеріалів як вихідних так і модифікованих металом (Ni). Усі вуглецеві матеріали термічно стабільні на повітрі до 450 °C (рис. 9). Для зразків модифікованих металами з різною масовою часткою загальний характер кривих залишився майже не змінним, але за рахунок наявності активного металу на поверхні змінилися температурні діапазони деструкції в бік незначного зменшення - близько 50 °C. Було проведено кінетичні розрахунки швидкості процесу терморозкладу вихідних та модифікованих зразків.



НВМ з 4 % (мас.) Ni

НВМ3 з 4 % (мас.) Ni

Рис. 9. Термограми НВМ та НВМ3 модифікованих металом

Проведено дослідження каталітичної активності синтезованих матеріалів шляхом визначення швидкості взаємодії водню з надлишком кисню, що імітує реакцію катодної камери паливного елемента. Реакційна суміш містила 1 об.% H_2 , 25 об.% повітря, 74 об.% Ar. Мірою ефективності роботи каталізаторів були питома активність, яку визначали як швидкість перетворення водню в одиницю часу одиницею маси каталізатора та ступінь конверсії.

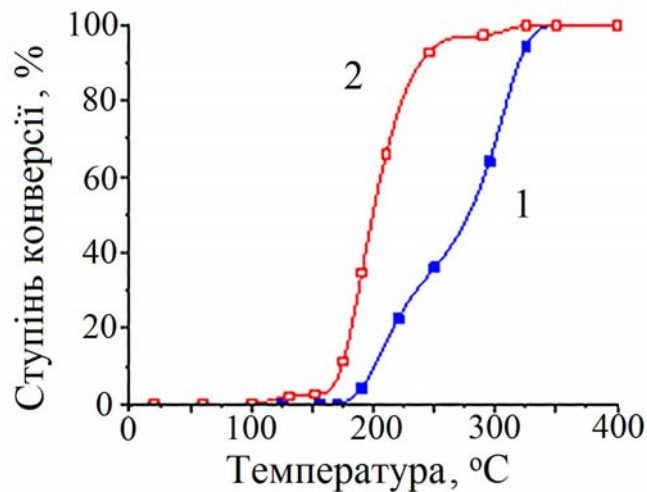


Рис. 10. Ступінь конверсії водню (X) при окисненні залежно від температури на каталізаторах НВМ (1) та НВМ3 (2) з 1 % нікелю на при $p(H_2) = 0,01$ атм.

Проведено порівняльний аналіз каталізаторів з вмістом 1 % нікелю, що були одержані на основі реплік НВМ та НВМ 3 (рис. 10). Встановлено, що каталізатор на ущільненій репліці виявляє активність вже у діапазоні температур 130–170 °С і вдвічі вищу при 190–290 °С порівняно з аналогічним каталізатором, але на вихідному НВМ. Це може бути зумовлено тим, що на неущільненій репліці каталітично активні часточки металу значною мірою зосереджуються в мікропорах, тобто є важкодоступними для реагентів, тоді як ущільнена репліка містить незначну кількість мікропор.

Також досліджено реакцію каталітичного відновлення гідратованих протонів. В ролі каталізаторів розщеплення молекулярного водню до атомарного виступають активні центри металів Ni, Pd, Pt, Co та ін. Їх активність, в основному, залежить від кількості нанесеного металу та ступеня його дисперсності. Ці ж метали та композиції на їх основі використовуються в ролі катодного матеріалу в різноманітних електрохімічних процесах (наприклад: прямому хімічному генеруванню струму), а також у паливних елементах. У цих процесах на катодах здійснюють відновлення гідратованих протонів до атомарного водню. Для реакцій такого роду характерна стадія оборотного переходу атомарного водню до молекулярного. Саме ця стадія є лімітуючою для процесу відновлення в присутності протестованих металів як каталізаторів або катодів.

Як катод було випробувано платинову чернь, нікель Ренея, вихідний і модифікований нікелем зразки НВМ.

Процес відновлення гідратованих протонів проводили при атмосферному тиску, в діапазоні температур 40–95 °С. Крізь анодну камеру плунжерним насосом з постійною швидкістю прокачували розчин електроліту при постійній напрузі на електродах $U = 12$ В. Силу протонного струму контролювали двома шляхами: за показниками амперметра та за результатами газохроматографічного аналізу водню у газовій фазі. Одночасно гравіметричним методом визначали масу води, перенесеної через мембрану в одиницю часу.

Результати випробувань різних матеріалів в ролі катодів для відновлення гідратованих протонів, отриманих у мембранному реакторі, наведено на рис. 11. У присутності всіх металовмісних катодів спостерігалось виділення водню, яке монотонно збільшувалось в інтервалі температур від 40 до 95 °С. Температурний діапазон досліджень обмежено властивостями протонопровідної мембрани: при атмосферному тиску і температурі вище 95 °С вона зневоднюється, і протонний струм стрімко знижується.

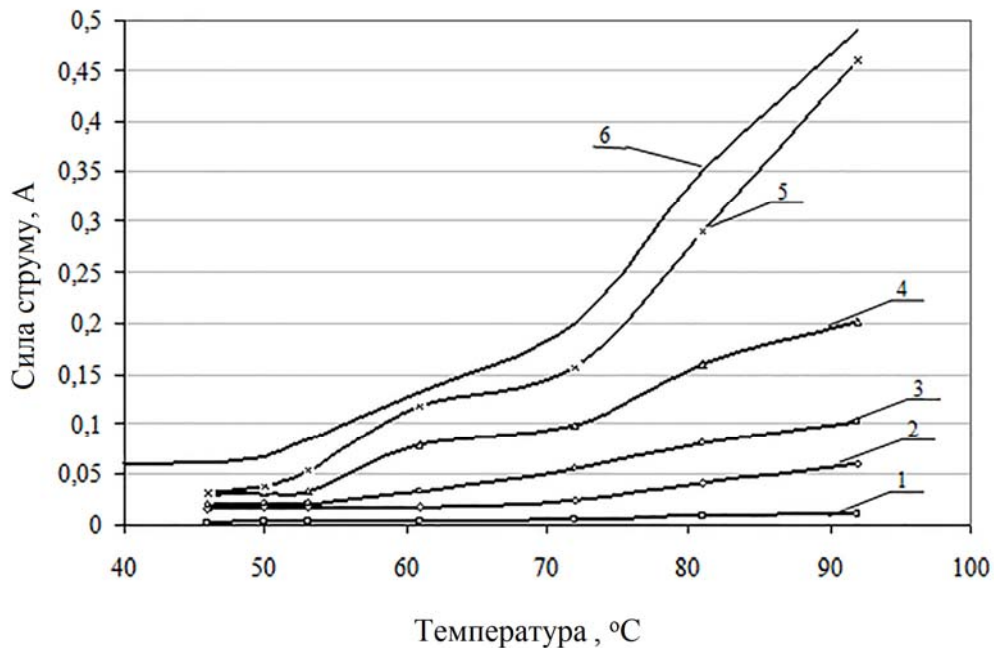


Рис. 11 Зміна сили струму від температури на різних катодах ($U = 12$ В):
 1 - вихідний зразок вуглецевої репліки; 2 – 1,25 % Ni нанесеного на НВМ; 3 – 5 % Ni- нанесеного на НВМ; 4 – 2,5 % Ni нанесеного на НВМ; 5 – нікель Ренея; 6 – Pd.

Слід відмітити, що активність вихідної репліки вдвічі перевищує активність типового діелектрика — активованого вугілля з питомою поверхнею 370 м²/г. Очевидно, таке співвідношення пов'язане, в першу чергу, з наявними на поверхні репліки кислотними групами, спорідненість до протонів у яких вища, ніж у чистого вуглецю. По-друге, більша питома поверхня репліки (1120 м²/г) та відсутність мікропор полегшує дифузію гідратованого протона до струмовідводів порівняно зі звичайним активованим вугіллям. Саме це робить дуже привабливим її використання в каталітичних системах відновлення в ролі носія, оскільки катоди для ефективного застосування в мембранних реакторах повинні характеризуватися не лише високою каталітичною активністю та електронною провідністю, але й високими значеннями газо- і водопроникності.

Виконані дослідження дозволили оцінити не лише вплив кількості нанесеного металу на процеси відновлення гідратованих протонів, але дозволили наблизитися до з'ясування питання локалізації нікелю на поверхні нановуглецевого матеріалу та його розподілу на зовнішній і внутрішній поверхнях сорбенту.

Найкращий результат показав зразок з 2.5% Ni нанесеного на НВМ, що як показано вище має шорстку поверхню та дендритоподібні кластери Ni. Відомо, що на каталітичну активність і селективність матеріалів впливають два основні фактори: зміна природи зовнішніх, тобто доступних для реакційного середовища, кристалграфічних граней частинок металу та дефектність цих частинок.

Також було оцінено каталітичну активність нанесених нанокластерів нікелю в модельному процесі гідрокрекінгу ізопропілбензену (рис. 12). Задовільна активність промислового алюмонікельмолібденового каталізатора досягається лише за досить жорстких умов (температура 450 – 500 °C, тиск водню 10.0 – 30.0 МПа), що потребує використання коштовного та складного обладнання, значних об'ємів водню, до того

ж процес супроводжується підвищенням газоутворенням. Використання протонпровідних мембран з НВМ дозволяє знизити температуру та тиск до 290 °С та 4 МПа. Згідно рис.12 НВМ з дендритоподібною структурою нанесених нанокластерів Ni (крива 3) показує більш високу каталітичну активність порівняно з матеріалами з більшою та меншою концентраціями Ni (криві 1 та 2).

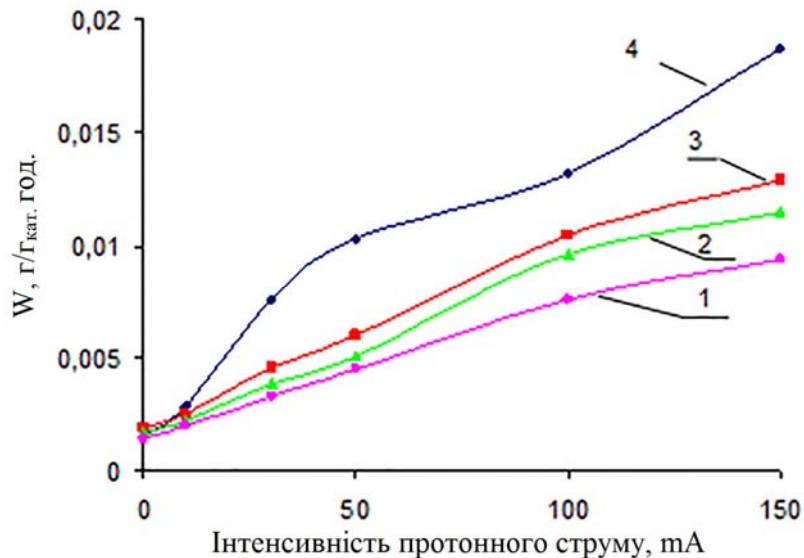


Рис. 12 Зміна швидкості утворення продуктів гідрокрекінгу ізопропілбензену (W) від сили протонного струму на різних каталізаторах: 1 – 5 % Ni на НВМ; 2 – 1,25 % Ni на НВМ; 3 – 2,5 % Ni на НВМ; 4 – промисловий алюмонікель-молібденовий каталізатор.

Склад продуктів реакції, одержаних при гідрокрекінгу ізопропілбензену у присутності потоку протонів, докорінно відрізняється від результатів у його відсутності. Зокрема, газова фаза не містить вуглеводнів C_3 , проте містить метан, а в рідкій фазі основними продуктами є метилпохідні бензену – толуен, ксилени, метилізопропілбензени, хоча в ній містяться також бензен, циклогексан і циклогексен. Механізм цих перетворень описаний раніше у роботах Каменських Д.С.

ВИСНОВКИ

1. В дисертаційній роботі вирішено наукове завдання по спрямованому формуванню пористої структури вуглецевих матеріалів з метою їх використання в якості носіїв каталізаторів.
2. Запропановано вдосконалену методику отримання наноструктурованих вуглецевих матеріалів на основі інноваційного метода темплатного синтезу. Отримано НВМ, який характеризується питомою поверхнею $1120 \text{ м}^2/\text{г}$, і унікальним значенням граничної адсорбційної місткості за парами бензену $2,12 \text{ см}^3/\text{г}$.
3. Вперше отримано мезопористий наноструктурований вуглецевий матеріал з ущільненим каркасом шляхом додаткового донасичення фурфуроловим спиртом силікатно-вуглецевого композиту після його попередньої карбонізації. Виявлено, що

при цьому зменшується загальний об'єм пор та питома поверхня і силікатно-вуглецевих композитів, і вихідних наноструктурованих вуглецевих матеріалів. При ущільненні НВМ суттєво зменшується вміст мікропор. Після повторного донасичення мікропори в матеріалі практично відсутні.

4. Вперше розроблено оригінальну методику діагностики структури пористого простору НВМ адсорбційним методом у поєднанні з методами малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання. За допомогою цієї методики досліджено особливості трансформації структури наноструктурованих вуглецевих матеріалів в ієрархічній послідовності: вихідний силікагель – силікатно-полімерний наноккомпозит – силікатно-вуглецевий наноккомпозит – мезопористий наноструктурований вуглецевий матеріал.

5. На основі отриманих носіїв синтезовано каталітичні системи з нанесеним нікелем різної концентрації. Товщина нанокластерів нікелю на них складає приблизно 0,8 нм. Вперше показано, що при вмісті приблизно 2.5 % мас. радикальним чином змінюється характер просторового розташування нанокластерів нікелю на поверхні пор вуглецевого носія. Первинними елементами структури стають масово-фрактальні (дендритоподібні) агрегати.

6. Виявлено, що сформовані у вигляді дендритоподібних утворень нанокластери нікелю виявляють максимальну каталітичну активність у реакції окиснення водню, відновленні гідратованих протонів та нафтохімічному процесі гідрокрекінга ізопропілбензену.

7. Синтезований нанопористий вуглецевий матеріал з нанесеним каталітично активним нікелем вперше був протестований в реакції гідрокрекінгу ізопропілбензену, що дозволило знизити температуру та тиск реакції до 290 °С та 4 МПа, відповідно.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Головка Л.В. Наноструктуровані вуглецеві матеріали для паливних елементів / Л.В. Головка, Т.В. Ткаченко, В.А. Поважний, О.В. Мельничук // Фундаментальні проблеми водневої енергетики – за ред. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – К.: «КІМ». – 2010. – С. 468-492.
Здобувачем створено наноструктуровані вуглецеві матеріали та визначено їх фізико-хімічні характеристики.
2. Melnichuk A.V. The thermogravimetric analysis of nanoporous carbon materials used as effective catalyst carrier / A.V. Melnichuk, G.V. Krimets, D.V. Molodyi, V.A. Povazhniy, L.V. Golovko // Каталіз та нафтохімія. – 2016. – №25. – С. 58-61.
Здобувачем створено наноструктуровані вуглецеві матеріали та визначено їх структурно-адсорбційні характеристики.
3. Донцова Т.А. Вплив методу синтезу на структурно-сорбційні характеристики станум (IV) оксиду / Т.А. Донцова, Г.В. Кринець, О.В. Мельничук // Питання хімії та хімічної технології. – 2018. – №6 (121). – С. 23-28.
Здобувачем золь-гель методом отримано наноструктуровані матеріали та визначено їх фізико-хімічні характеристики.

4. Головка Л.В. Диференціація груп кислотного характеру на поверхні вуглецевих матеріалів різної природи / Л.В. Головка, О.В. Мельничук, Д.В. Молодий, Т.В. Лисухо // Каталіз та нафтохімія. – 2012. – №20. – С. 118-124.
Здобувачем створено вуглецеві матеріали з різним складом поверхневих функціональних груп.
5. Головка Л.В. Структура темплатованих нановуглецевих матеріалів з ущільненим вуглецевим каркасом / Л.В. Головка, Ю.П. Гомза, О.В. Мельничук, С.Д. Несін, Т.В. Ткаченко, В.В. Клепко // Полімерний журнал. – 2011. – №1. Т. 33. – С. 38-44.
Здобувачем створено матеріали з ущільненим вуглецевим каркасом.
6. Golovko L.V. Catalytic activity of Ni-nanocluster dendritic aggregates inside of nanoporous carbon / L.V. Golovko, Yu.P. Gomza, V.A. Bortishevsky, V.A. Povazhny, A.V. Melnichuk, D.S. Kamenskih, T.V. Tkachenko // Carbon. – 2010. – P. 327-328.
Режим доступу: <http://toc.proceedings.com/11858webtoc.pdf>.
Здобувачем створено наноструктуровані вуглецеві матеріали з нанесеними каталітично активним нікелем та визначено їх фізико-хімічні характеристики
7. Рачій Б.І. Властивості подвійного електричного шару на межі нанопористого вуглецю та водного розчину КОН / Б.І. Рачій, В.А. Поважний, О.В. Мельничук, Л.В. Головка, І.М. Будзуляк, В.І. Мандзюк, М.В. Беркешук // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т.7. – №2. – С. 1001-1012.
Здобувачем синтезовано зразки наноструктурованих поруватих вуглецевих матеріалів та визначені їх структурні характеристики.
8. Тичинін І.В. Особливості формування поруватого простору наноструктурованих вуглецевих адсорбентів у процесі темплатного синтезу / І.В. Тичинін, В.А. Поважний, О.В. Мельничук, Л.В. Головка // Каталіз та нафтохімія. – 2009. – №17. – С. 100-104.
Здобувачем методом темплатного синтезу отримано вуглецеві матеріали різної пористої структури.
9. Мельничук О.В. Вплив структури вуглецевого носія на каталітичну активність нікелю в реакції окиснення водню / О.В. Мельничук, Т.В. Ткаченко, Л.В. Головка, Ю.П. Гомза // Наукові записки ТНПУ імені Володимира Гнатюка. Серія: хімія. – 2012. – № 19. – С. 52-57.
Здобувачем досліджено каталітичну активність синтезованих зразків каталізаторів.
10. Спосіб одержання наноструктурованого вуглецевого матеріалу: пат. на винахід 93817 Україна: МПК С 01 В 31/08. № а 201003253; заявл. 22.03.10; опубл. 10.03.11; бюл.№ 5, 2011 р.
Здобувачем напрацьовано нанопоруваті вуглецеві матеріали.
11. Поважний В.А. Синтез та властивості модифікованого наноструктурованого вуглецевого матеріалу / В.А. Поважний, Ю.П. Гомза, Л.В. Головка, В.А. Бортишевський, Д.С. Каменських, О.В. Мельничук, Т.В. Ткаченко // Всеукраїнська конференція за участю іноземних учених «Хімія, фізика і технологія модифікування поверхні». – Київ. – 2009. – С. 236.
12. Поважний В.А. Синтез та властивості каталітичної системи на основі нанопоруватого вуглецевого матеріалу / В.А. Поважний, Ю.П. Гомза,

- Л.В. Головка, В.А. Бортишевський, Д.С. Каменських, О.В. Мельничук, Т.В. Ткаченко // Международная конференция «Прикладная физическая химия и нанохимия». – Судак. – 2009. – С. 135.
13. Melnichuk A.V. Synthesis methods' developing of new Ni/C catalysts / A.V. Melnichuk, V.A. Bortyshevskyy, L.V. Golovko, V.A. Povazhniy, I.V. Tychynin, T.V. Tkachenko // International Symposium «MODERN PROBLEMS OF SURFACE CHEMISTRY AND PHYSICS». – Київ. – 2010 – P. 397-398.
 14. Golovko L.V. Synthesis of templated carbon with strengthened frame / L.V. Golovko, A.V. Melnichuk, V.A. Povazhny, T.V. Tkachenko // The Materials of Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. – Beregove, Crimea. – 2010. – P. 24.
 15. Povazhny V.A. Impact of synthesis conditions to porous structure forming of templated carbon nanomaterials / V.A. Povazhny, A.V. Melnichuk, L.V. Golovko, I.V. Tychynin, T.V. Tkachenko // VI Ukrainian-Polish Scientific Conference «Polymers of Special Applications». – Dnipropetrovs'k. – 2010. – P. 109.
 16. Мельничук А.В. Влияние условий получения на физико-химические свойства наноструктурированного углеродного материала / А.В. Мельничук, Л.В. Головка, В.А. Поважний, Т.В. Ткаченко // II Международная научная конференция «Наноструктурные материалы Беларусь-Россия-Украина». – 2010. – Київ. – 2010. – С. 496.
 17. Головка Л.В. Формування нанокмпозитів на основі нановуглецевих матеріалів. Узагальнення одержаних результатів / Л.В. Головка, Т.В. Ткаченко, В.А. Поважний, А.В. Мельничук // Науково-звітня сесія ЦКП «Фундаментальні проблеми водневої енергетики». – Київ. – 2010. – С. 75.
 18. Мельничук А.В. Активність нікель-вуглецевого каталізатору в окисно-відновних реакціях/ А.В. Мельничук, Л.В. Головка, Т.В. Ткаченко, В.А. Бортишевський, В.А. Поважний // V Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Донецьк. – 2011. – С. 60.
 19. Мельничук О.В. Формування ущільнених структур вуглецевих нанокмпозитів/ О.В. Мельничук, Л.В. Головка, Т.В. Ткаченко, В.А. Поважний // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми хімії та фізики поверхні». – Київ. – 2011. – С. 426-427.
 20. Мельничук О.В. Спосіб удосконалення наноструктурованих вуглецевих матеріалів/ О.В. Мельничук, Л.В. Головка, Т.В. Ткаченко, В.А. Поважний // XXI Український науковий семінар «Мембранні і сорбційні процеси і технології». – Київ. – 2011. – С. 60.
 21. Golovko L.V. Influence of preparation conditions on physico-chemical properties of templated nanostructured carbon material / L.V. Golovko, A.V. Melnichuk, T.V. Tkachenko // International meeting Clusters and nanostructured materials (CNM-3). – Uzhgorod. – 2012. – P. 154.
 22. Melnichuk O.V. Carbon carriers obtained by the method of template synthesis as the basis of catalytic systems / O.V. Melnichuk // XXXIII Наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України ім. В.П. Кухаря. – Київ. – 2018. №27 – С. 75.

АНОТАЦІЯ

Мельничук О.В. Високопористі наноструктуровані вуглецеві матеріали як елементи каталітичних систем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.13 – «Нафтохімія та вуглехімія». – Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ, 2019.

Методом темплатного синтезу за вдосконаленою методикою створено мезопористий вуглецевий матеріал, який характеризується питомою поверхнею $1120^{\circ}\text{м}^2/\text{г}$, і унікальним значенням граничної адсорбційної місткості за парами бензену – $2.12^{\circ}\text{см}^3/\text{г}$. Виявлено, що шляхом додаткового донасичення та наступної карбонізації прекурсора можна отримати нанопористий вуглецевий матеріал з ущільненим каркасом, який практично не містить мікропор. Досліджено адсорбційні, структурні та фізико-хімічні характеристики одержаних матеріалів. Визначено вплив природи вуглецевих матеріалів на структуру окисного шару матеріалів з різним ступенем окиснення поверхні. Показано, що, незважаючи на різну природу вуглецевих матеріалів та характер їх пористості, формування оксидних шарів на поверхні відбувається подібним шляхом. Розроблено оригінальну методику діагностики пористої структури НВМ адсорбційним методом у поєднанні з методами малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання. За допомогою цієї методики досліджено особливості трансформації структури наноструктурованих вуглецевих матеріалів в ієрархічній послідовності: вихідний силікагель – силікатно-полімерний наноккомпозит – силікатно-вуглецевий наноккомпозит – мезопористий наноструктурований вуглецевий матеріал.

На основі отриманих носіїв синтезовано каталітичні системи з нанесеним нікелем різної концентрації. Товщина нанокластерів нікелю в отриманих зразках дорівнює приблизно 0.8°нм і практично не залежить від концентрації металу в матеріалі. Виявлено, що при вмісті 2.5 % мас. радикальним чином змінюється характер просторового розташування нанокластерів нікелю на поверхні пор вуглецевого носія і первинними елементами структури стають масово-фрактальні (дендритоподібні) агрегати. Сформовані у вигляді дендритоподібних утворень нанокластери нікелю показали максимальну каталітичну активність в тестових реакціях відновлення гідратованих протонів та нафтохімічному процесі гідрокрекінга ізопропілбензену. Використання протонпровідних мембран з НВМ в реакції гідрокрекінгу ізопропілбензену дозволило знизити температуру та тиск проведення реакції до 290°C та 4°Мпа , відповідно, а також істотно змінився склад продуктів реакції. Встановлено, що в реакції взаємодії водню з надлишком кисню, що імітує процес катодної камери паливного елемента, каталізатор на носії з ущільненим вуглецевим каркасом проявляє каталітичну активність у діапазоні температур $130\text{--}170^{\circ}\text{C}$ і вдвічі вищу при $190\text{--}290^{\circ}\text{C}$.

Ключові слова: нанопористий вуглецевий матеріал, темплатний синтез, репліка, малокутове рентгенівське розсіювання, каталіз.

ANNOTATION

Melnichuk O.V. High-pore nanostructured carbon materials as elements of catalytic systems. – Qualification scientific work as a manuscript.

Dissertation for the degree of a Candidate of Chemical Sciences (Doctor of Philosophy) in specialty 02.00.13 – «Petrochemistry and coal chemistry». – V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2019.

Mesoporous carbon material characterized by specific surface area of $1120\text{ m}^2/\text{g}$ and unique value of maximum adsorption capacity of benzene vapor - $2.12\text{ cm}^3/\text{g}$ was created by template synthesis using innovative methods. It has been revealed that with additional saturation and subsequent carbonization of the precursor, it is possible to obtain nanoporous carbon material with a compacted framework, which is largely free from micropores.

Adsorption, structural and physical-chemical characteristics of the obtained materials are investigated. The influence of the nature of carbon materials on the structure of the oxide layer of materials with different degree of surface oxidation is determined.

It is shown that despite the different nature of carbon materials and the nature of their porosity, the formation of oxide layers on the surface is similar.

The original method of diagnostics of the porous structure of NVM by the method of adsorption in combination with the methods of low-angle X-ray scattering has been developed.

With the help of this technique the peculiarities of transformation of the structure of nanostructured carbon materials into a hierarchical sequence are investigated: initial silica gel - silicate-polymer nanocomposite - silicate-carbon nanocomposite - mesoporic nanostructured carbon material.

On the basis of the obtained materials catalytic systems with various concentrations of nickel applied were synthesized. The effective thickness of nickel nanoclusters in the samples is about 0.8 nm and is virtually independent of the metal concentration in the material.

It has been established that at a nickel content of $2.5\text{ wt.}\%$ the nature of the spatial arrangement of nanoclusters on the surface of pores of the carbon carrier changes radically and the main elements of the structure are mass-fractal (dendritic) aggregates. The nanoclusters of nickel formed in the form of dendritic formations showed maximum catalytic activity in model reactions of hydrated protons recovery and isopropylbenzene hydrocracking.

The use of proton-conducting membranes in isopropylbenzene hydrocracking reaction allowed to reduce temperature and pressure to $290\text{ }^\circ\text{C}$ and 4 MPa , respectively. The composition of reaction products has changed significantly. It is established that at reaction of interaction of hydrogen with the superfluous oxygen simulating process of operation of a cathode chamber of a fuel cell, the catalyst on the carrier with the condensed carbon skeleton shows catalytic activity in a range of temperatures $130\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$ and twice above at $190\text{-}290\text{ }^\circ\text{C}$.

Keywords: nanoporous carbon material, template synthesis, template, Small-angle X-ray scattering, catalysis.