

УДК 544.473+546.73+546.72+546.264-31

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1\(58\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2023.1(58).7)

Ольга ПРИГУНОВА, асп.

ORCID ID: 0000-0002-3418-6072

e-mail: olia.prygunova@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ТЕРМОГРАВІМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ МЕТАЛОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ, НАНЕСЕНИХ НА ВИСОКОДИСПЕРСНІ ІНЕРТНІ НОСІЇ, У СИНТЕЗІ КАТАЛІЗАТОРІВ МЕТАНУВАННЯ CO₂

Вступ. Вуглекислий газ залишається основним компонентом парникових газів, наявних в атмосфері. Реакція метанування CO₂ має низку переваг над іншими методами утилізації вуглекислого газу, оскільки отриманий CH₄ можна безпосередньо транспортувати існуючими газопроводами, а також використовувати як паливо або сировину для виробництва різних хімікатів. Нанокласти (НК) на основі кремнезему або оксиду алюмінію з біметалевими наночастинками (НЧ) NiFe або CoFe є активними каталізаторами метанування CO₂. Проте існує проблема щодо одержання наночастинок із високою стабільністю та вузьким розподілом розмірів, для подолання якої пропонується нанесення оксидів перехідних металів на поверхню носія, зокрема високодисперсних носіїв. Метою пропонованої роботи був аналіз впливу носіїв, таких як алюмокремнезем і алюмотитанокремнезем, на термічні перетворення прищеплених металооксидних (Ni-Fe та Co-Fe) композитів при синтезі каталізаторів гідрогенування CO₂ до метану.

Методи. Дослідження процесу відновлення металооксидних композитів до їхнього металічного стану проводили методом термогравіметричного аналізу (ТГА), суть якого полягає у визначенні температурної залежності втрати маси, яка відбувається внаслідок процесу відновлення. Такий аналіз дозволяє встановити оптимальні умови синтезу металічних каталізаторів на етапі переходу від оксидних прекурсорів до каталітично активної металічної фази.

Результати. Методом термогравіметричного аналізу було досліджено процес відновлення нанесених на змішані пірогенні оксиди-носії NiFe і CoFe каталізаторів до їхнього металічного стану, і встановлено, що формування нанесених металооксидних композитів шляхом відновлення металооксидних прекурсорів визначається природою металів і залежить від використаного носія. Визначено, що процес відновлення NiFe-оксидного прекурсору починається за температури 200–250 °C і характеризується значеннями енергії активації близько 76–86 кДж/моль. Енергії активації відновлення CoFe-оксидного прекурсору є вищими і становлять 91–95 кДж/моль, що зумовлює зростання температур відновлення на 50–100 °C.

Висновки. Використання алюмокремнезему марки SA96 як носія спричинює зниження енергії активації і температур відновлення порівняно з носієм марки AST1 (алюмотитанокремнезем), що пояснюється меншою питомою поверхнею SA96 і більшою доступністю оксидного прекурсору для відновлення.

Ключові слова: нанесені каталізатори, метанування CO₂, термогравіметричний аналіз, пірогенні носії, металооксидні прекурсори.

Вступ

Нанотехнології та наноматеріали – тематика, якій дослідники наразі приділяють багато уваги, оскільки унікальні хімічні й фізичні властивості наноматеріалів відіграють важливу роль у багатьох наукових і промислових галузях (Havancsák, 2003; Mohseni et al., 2015; Tamirat, 2017). Наночастинки, нановолокна, нанотрубки, наносенсори, нанокерамічні інструменти, нанокаталізатори тощо використовують для виробництва, розроблення і вдосконалення промислових процесів (Subhan, Choudhury, Neogi, 2021). Наночастинки оксидів перехідних металів становлять особливий інтерес у медицині (Yang H. et al., 2010), енергетиці (Qu, Yang S., Feng, 2011), екології (Mallampati, Valiyaveetil, 2013) і каталізі (Liu, Cundari, Wilson, 2012). Зокрема, біметалічні наночастинки Co-Fe та Ni-Fe ефективно застосовують у таких каталітичних реакціях, як синтез Фішера – Тропша (O'Shea et al. 2003), розкладання метанолу (Manova et al., 2006), синтез нанотрубок (Nagaraju et al., 2002) тощо. Особливу увагу слід приділити каталітичній реакції метанування CO₂, яка має подвійне призначення: утилізація парникового газу CO₂ і синтез метану (Olivier, Peters, 2020). Перехідні метали Ni, Fe і Co зазвичай використовують як активні компоненти каталізаторів через їхню високу активність і низьку вартість (Ischenko et al., 2021; Zhudenko et al., 2018; Zhou et al., 2020). Контроль над фізико-хімічними параметрами наночастинки оксидів металів для багатьох застосувань досягається шляхом контролю та модифікації традиційних синтетичних процедур, таких як зміна температури, співвідношення реагентів тощо. Однак залишається проблемою отримати наночастинки з високою стабільністю і вузьким розподілом розмірів. Щоб подолати ці обмеження,

придатною та економічно ефективною стратегією є прищеплення оксидів перехідних металів на поверхні носіїв, зокрема високодисперсних.

Повідомлялося, що наночастинки оксидів Co-Fe та Ni-Fe були закріплені на різних носіях, включаючи кремнезем (O'Shea et al., 2006), оксид алюмінію (Dyachenko et al., 2022a), цирконій (Bi, Dalai, 2003) і титан (Duvenhage, Coville, 2005). Раніше синтезовані наночастинки оксиду нікелю та кобальту, нанесені на пірогенний кремнезем, зарекомендували себе як перспективні каталізатори для метанування CO₂ (Dyachenko et al., 2022b). Оксид алюмінію (γ-Al₂O₃) має більше кислотних центрів Льюїса порівняно із кремнеземом (Zhou et al., 2020) і широко використовується як носій каталізаторів. Наночастинки TiO₂ широко застосовують як носії каталізаторів не тільки для наночастинки благородних металів, але й для інших оксидів металів, у тому числі для перехідних металів (Portillo-Vélez, Zanella, 2020). Однак чисті оксиди завжди мають деякі недоліки як вихідні матеріали для подальшого синтезу каталізаторів. Крім того, немає достовірних відомостей про каталізатори на основі перехідних металів (Ni, Co, Fe), нанесених на високодисперсні змішані наанооксиди, такі як SiO₂/Al₂O₃ і SiO₂/Al₂O₃/TiO₂, з детальними дослідженнями складу їхньої поверхні. Наявність носія забезпечує нові можливості для отримання необхідних каталітичних характеристик шляхом модифікування активних центрів унаслідок взаємодії оксидів перехідних металів із носієм.

Ця робота була виконана з метою аналізу впливу носіїв, таких як алюмокремнезем та алюмотитанокремнезем, на термічні перетворення прищеплених металооксидних (Ni-Fe та Co-Fe) композитів при синтезі каталізаторів гідрогенування CO₂ до метану.

© Пригунова Ольга, 2023

Методи

Для синтезу оксидних нанокмполімерів із закріпленими на поверхні носіїв оксидними парами Ni-Fe, Co-Fe використовували синтетичні пірогенні оксиди-носії, а саме алюмокремнезем ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) марки SA96 ($S_{\text{ВЕТ}} = 65 \text{ м}^2/\text{г}$) та алюмотитанокремнезем ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$) марки AST1 ($S_{\text{ВЕТ}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$) (Калуський дослідно-експериментальний завод ІХП НАН України, м. Калуш, Україна).

Нанесення активних металів на поверхню носіїв проводили методом сольвато-стимульованого модифікування (Goncharuk O. et al., 2019) поверхні носіїв водними розчинами солей, катіони яких містять задані для синтезу метали, а саме $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{CHO}_2)_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. Для закріплення на поверхні носія функціональних груп, що містять задані елементи (Ni-Fe та Co-Fe), готують розчини відповідних солей із розрахунку 10,1 г солі, що містить катіони Ni^{2+} або Co^{2+} , і 1,6 г солі Fe^{3+} . Для подальшого процесу функціоналізації поверхні носіїв заданими групами використовували керамічний кульовий млин (об'єм барабана $\approx 0,8 \text{ дм}^3$, розмір куль 2–3 см, кількість обертів 60 хв^{-1}), куди поміщали 20 г носія і додавали приготований розчин відповідних солей. Застосування механічного кульового млина дозволяє провести просочення носія розчинами солей без кількісної втрати функціональних груп, що рівномірно закріплюються на його поверхні завдяки однонапітному обертанню барабана й механічному перемішуванню суспензії за допомогою керамічних куль усередині. Співвідношення твердої (носій) і рідкої (розчини солей) фракцій визначається за вологоємністю носія у такий спосіб, щоб уникнути значного надлишку рідини. Таким чином, гомогенізацію суміші, що містить 11 мас. % активних металів, проводили протягом 1,5 год із подальшим висушуванням на повітрі впродовж доби. Висушений порошок прожарювали в муфельній печі в атмосфері повітря при 600°C протягом

1 год для деструкції прищеплених аніонних груп і формування металоксидних композитів (прекурсорів каталізаторів), локалізованих на поверхні носіїв.

Для дослідження процесу відновлення металоксидних композитів до їхнього металічного стану застосовували метод термогравіметричного аналізу (ТГА), суть якого полягає у визначенні температурної залежності втрати маси, яка відбувається внаслідок відновлення. Цей аналіз дозволяє встановити оптимальні умови синтезу металічних каталізаторів на етапі переходу від оксидних прекурсорів до каталітично активної металічної фази. Для цього досліджувані зразки нагрівали в атмосфері аргону та водню ($\text{Ar} - 50 \text{ об.}\%$, $\text{H}_2 - 50 \text{ об.}\%$, загальний потік $80 \text{ см}^3/\text{хв}$) від 30 до 530°C зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Отримані температурні залежності зміни маси дають інформацію про перебіг реакції і дозволяють визначити не тільки оптимальну температуру повного відновлення каталізатора, а також енергію активації процесу. Користуючись отриманими даними, можна надалі уникнути температурної деструкції та спікання активних центрів поверхні каталізатора.

Результати

Процес відновлення нанесених металоксидних композитів у неізотермічних умовах, досліджений методом ТГА, є складним і включає кілька ефектів (рис. 1).

Температурний інтервал, упродовж якого відбувається втрата маси зразків, можна розділити на дві ділянки: низько- ($30\text{--}200^\circ\text{C}$) і високотемпературну ($>200^\circ\text{C}$). За низьких температур основним процесом втрати маси є виділення фізсорбованої і слабкозв'язаної води. У високотемпературному інтервалі відбуваються процеси відновлення нанесених металоксидних часточок і можлива десорбція міцнозв'язаної води. Результати досліджень носіїв і нанесених металоксидних композитів узагальнено в табл. 1.

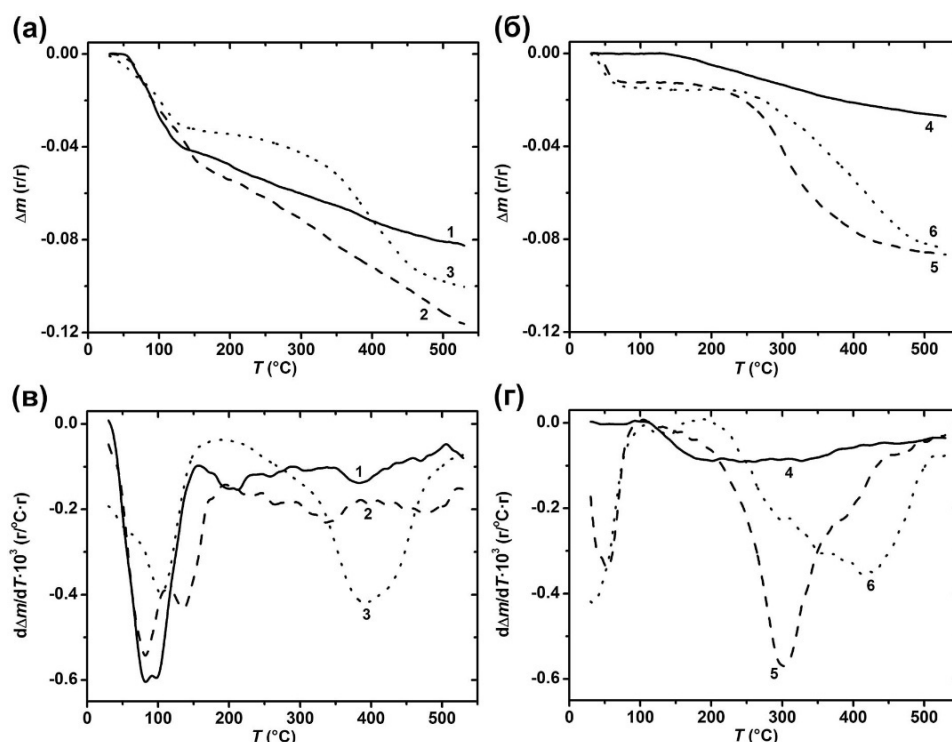


Рис. 1. Температурні залежності зміни маси носіїв і металоксидних композитів, нанесених на AST1 (а, в) і SA96 (б, г), в інтегральній (а, б) і диференціальній формі (в, г):

1 – AST1, 2 – NiFe/AST1, 3 – CoFe/AST1, 4 – SA96, 5 – NiFe/SA96, 6 – CoFe/SA96. Газова суміш $\text{Ar} : \text{H}_2 = 1 : 1$

Таблиця 1

Результати ТГА досліджень відновлення в неізотермічних умовах металоксидних наноккомпозитів на основі AST1 і SA96

Зразок	Δm , %	Δm_I , %	Δm_{II} , %
AST1	8,25	4,81	3,44
NiFe/AST1	10,25	4,76	5,49
CoFe/AST1	10,08	3,46	6,62
SA96	2,71	0,50	2,21
NiFe/SA96	8,66	1,46	7,20
CoFe/SA96	8,41	1,58	6,83

Використані носії характеризуються помітною втратою маси (Δm) в усьому температурному інтервалі. Для носія SA96 ефект Δm становить 2,71 %, з яких 0,5 % припадає на втрату фізсорбованої води, а решта 2,21 % – міцнозв'язаної. Для AST1 загальна втрата маси (8,25 %) та її розподіл по температурних ділянках ($\Delta m_I = 4,81$ %, $\Delta m_{II} = 3,44$ %) суттєво відрізняються від таких для SA96. Це пояснюється різницею текстурних характеристик вихідних носіїв (Goncharuk et al., 2022).

Більш розвинена питома поверхня носія AST1 сприяє вищій адсорбції води, а широкий розподіл пор за розмірами пояснює вагомому частку міцнозв'язаної води (у випадку пірогенних високодисперсних непористих носіїв, до яких належать AST1 та SA96, під терміном "пори" слід розуміти порожнечі, утворені агрегатами первинних сферичних часточок носіїв. Перебіг інших хімічних перетворень на поверхні носіїв, які би призводили до втрати маси, малоймовірний, до того ж носії не змінюють колір при термічному обробленні у водневому середовищі, а отже, відповідний ефект втрати маси не пов'язаний з їхнім фазовим відновленням. Для зразків NiFe/AST1 і CoFe/AST1 ефект Δm_I дещо зменшується порівняно з вихідним носієм AST1, що можливо внаслідок блокування частини пор носія нанесеними металоксидними наночастинками, які водночас можуть виступати додатковими центрами адсорбції води. Отже, ефект втрати маси Δm_I для зразків NiFe/AST1 і CoFe/AST1 слід розглядати як

суму ефектів виділення води, адсорбованої на поверхні як носія, так і металоксидного прекурсору.

Як видно з рис. 1, температури максимального виділення фізсорбованої води є дещо вищими у випадку нанесених металоксидних композитів порівняно з вихідним носієм AST1, що вказує на утворення міцніше зв'язаних форм води на поверхні оксидів. Для зразків NiFe/SA96 і CoFe/SA96, порівняно з носієм SA96, характерно утворення форм води, адсорбованої на їхній поверхні у невеликій кількості (1,5 %). Для нанесених металоксидних композитів Δm_{II} становить 6,83–7,20 %, що свідчить про відновлення нанесених оксидів металів.

Проведений первинний аналіз ТГ і ДТГ кривих досліджуваних зразків вказує на суттєвий внесок у загальний ефект втрати маси термодесорбційних процесів за участю носіїв і необхідність детальнішого аналізу відновлення нанесених металоксидних частинок.

Оскільки відновлення нанесених металоксидних композитів не відбувається до 200 °С, то надалі доцільно аналізували різницю між втратою маси металоксидного композиту й відповідного носія в температурному інтервалі 200–530 °С. При цьому ефект втрати маси носія перераховували з урахуванням маси носія (m_n) у нанесеному металоксидному композиті (табл. 2). Одержані ТГ і ДТГ криві, які відповідають втраті маси внаслідок видалення кисню при відновленні металоксидних прекурсорів (Δm_O), наведено на рис. 2.

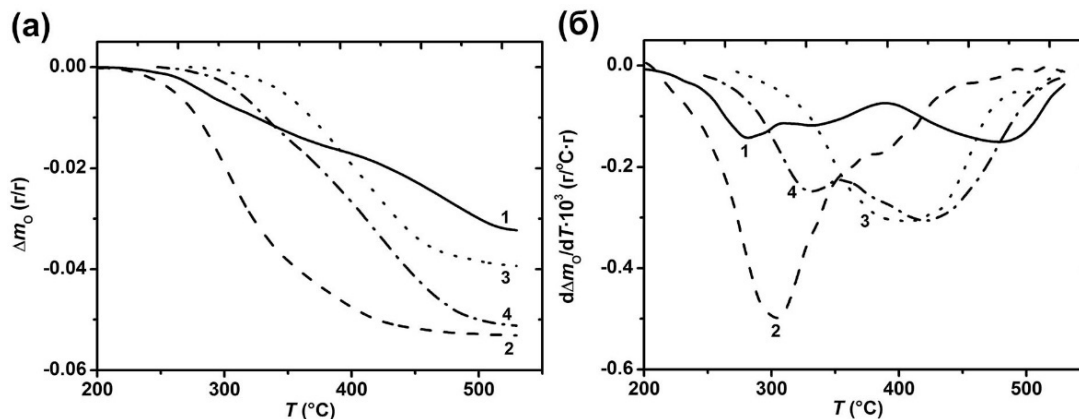


Рис. 2. Температурні залежності зміни маси в результаті відновлення нанесених металоксидних прекурсорів в інтегральній (а) і диференціальній формі (б):

1 – NiFe/AST1, 2 – CoFe/AST1, 3 – NiFe/SA96, 4 – CoFe/SA96. Газова суміш Ar : H₂ = 1 : 1

Дискусія і висновки

Як видно з наведених даних, відновлення металоксидних прекурсорів залежить як від природи носія, так і від природи металів, їхньої термічної стійкості та здатності до відновлення. Відновлення NiFe-оксидного прекурсору починається за нижчих температур, ніж CoFe-оксидного. У випадку відновлення металоксидних прекурсорів, нанесених

на AST1, втрата маси Δm_O становить 3,2–3,9 %. Для прекурсорів, нанесених на SA96, відповідний ефект є більшим і перевищує 5 % (табл. 2).

Енергію активації процесу відновлення металоксидних прекурсорів визначали з температурних залежностей швидкості відновлення в арреніусівських координатах. Відновлення всіх металоксидних прекурсорів на початковій ділянці задовільно описується рівнянням Арреніуса,

про що свідчать лінійні залежності (рис. 3). Після досягнення ступеня відновлення 10–20 % процес перестає описуватися рівнянням Арреніуса, що пов'язано із суттєвими змінами в будові нанесеного прекурсору внаслідок утворення металічної фази. Отже, енергії активації (E) були визначені для температурного інтервалу, який не перевищує 80 °C, значення E характеризують початок процесу відновлення до ступеня відновлення 10–20 %.

Одержані енергії активації значною мірою залежать від природи металооксидного прекурсору: для NiFe-оксидного прекурсору значення енергії активації відновлення є нижчими на 10–15 кДж/моль порівняно із CoFe-оксидним прекурсором (табл. 2). Різниця в енергіях активації пояснює початок відновлення NiFe-оксидних прекурсорів за нижчих температур. Однак завершення процесів відновлення обох металооксидних прекурсорів спостерігається в одному температурному інтервалі 480–520 °C.

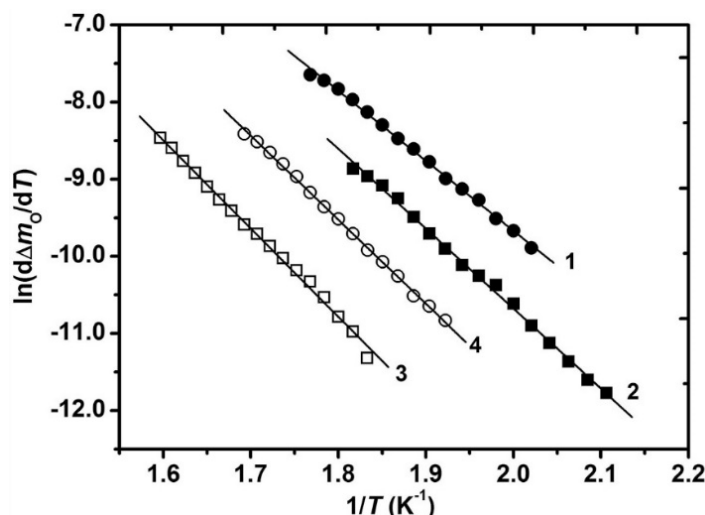


Рис. 3. Температурні залежності швидкості відновлення металооксидних прекурсорів у арреніусівських координатах:

1 – NiFe/AST1, 2 – CoFe/AST1, 3 – NiFe/SA96, 4 – CoFe/SA96

Таблиця 2

Результати ТГА досліджень відновлення нанесених металооксидних прекурсорів у неізотермічних умовах

Зразок	$\Delta m_{\text{н}}, \text{r/g}$	$\Delta m_{\text{о}}, \text{r/g}$	$E, \text{кДж/моль}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
NiFe/AST1	0,863	0,032	86±1	205–275
CoFe/AST1	0,857	0,039	95±1	270–350
NiFe/SA96	0,863	0,053	76±2	220–290
CoFe/SA96	0,857	0,051	91±1	245–315

На енергію активації процесу відновлення металооксидних прекурсорів помітний вплив має природа носія. Використання носія SA96 зумовлює зниження енергії активації відновлення на 4–10 кДж/моль залежно від прекурсору, на відміну від носія AST1.

Отже, формування нанесених NiFe і CoFe каталізаторів шляхом відновлення металооксидних прекурсорів визначається природою металів і залежить від використаного носія. Процес відновлення NiFe-оксидного прекурсору починається при 200–250 °C і характеризується значеннями енергії активації близько 76–86 кДж/моль. Енергії активації відновлення CoFe-оксидного прекурсору є вищими і становлять 91–95 кДж/моль, що спричинює зростання температур відновлення на 50–100 °C. Використання носія SA96 зумовлює зниження енергії активації і температур відновлення порівняно з AST1, що пояснюється меншою поверхнею SA96 і більшою доступністю оксидного прекурсору для відновлення.

Список використаних джерел

Bi, Y., Dalai, A. K. (2003). Selective Production of C_4 Hydrocarbons from Syngas Using Fe-Co/ ZrO_2 and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(2), 230–242. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450810208>

Duvenhage, D. J., Coville, N. J. (2005). Fe:Co/ TiO_2 bimetallic catalysts for the Fischer–Tropsch reaction: Part 3: The effect of Fe:Co ratio, mixing and

loading on FT product selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 289(2), 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.008>

Dyachenko, A. G., Ischenko, O. V., Borysenko, M. V., Gaidai, S. V., Yatsymyrskyi, A. V. (2022a) Co-Fe/ Al_2O_3 nanocomposite catalysts of the process of CO_2 hydrogenation. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 58, 134–142. <https://doi.org/10.1007/s11237-022-09731-8>

Dyachenko, A. G., Ischenko, O. V., Goncharuk, O. V., Borysenko, M. V., Mischanchuk, O. V. (2022b). Preparation and characterization of Ni-Co/ SiO_2 nanocomposite catalysts for CO_2 methanation. *Applied Nanoscience*, 12, 349–359. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01650-1>

Goncharuk, O., Dyachenko, A., Skwarek, E., Ischenko, O., Andriyko, L. (2022). Structure of aluminosilicate-supported nickel and iron oxides nanocomposites in gaseous and aqueous media. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58(2), 144375. <https://doi.org/10.37190/ppmp/144375>

Goncharuk, O., Shipul, O., Dyachenko, A., Ischenko, O., Andriyko, L., Marynin, A., Pakhlov, E., Oranska, O., Borysenko, M. (2019). Silica-supported Ni and Co nanooxides: Colloidal properties and interactions with polar and nonpolar liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 397–402. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.127>

Havancsák, K. (2003). Nanotechnology at Present and its Promise for the Future. *Materials Science Forum*, 414–415, 85–94. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.414-415.85>

Ischenko, O. V., Dyachenko, A. G., Saldan, I., Lisnyak, V. V., Diyuk, V. E. (2021). Methanation of CO_2 on bulk Co-Fe catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(76):37860–37871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.034>

Liu, C., Cundari, T. R., Wilson, A. K. (2012). CO_2 Reduction on Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Cu) Surfaces: In Comparison with Homogeneous Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9), 5681–5688. <https://doi.org/10.1021/jp210480c>

Mallampati, R., Vallyaveetil, S. (2013). Biomimetic metal oxides for the extraction of nanoparticles from water. *Nanoscale*, 5(8), 3395. <https://doi.org/10.1039/C3NR34221B>

- Manova, E., Tsoncheva, T., Estournès, C., Paneva, D., Tenchev, K. (2006). Nanosized iron and iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 300(2), 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.005>
- Mohseni, E., Miyandehi, B. M., Yang, J., Yazdi, M. A. (2015). Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash. *Construction and Building Materials*, 84, 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006>
- Nagaraju, N., Fonesca, A., Konya, Z., Nagy, J. B. (2002). Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181(1-2), 57–62. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00375-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00375-2)
- O'Shea de la Peña, V. A., Álvarez-Galván, M. C., Campos-Martin, J. M., Menéndez, N. N., Tornero, J. D. (2006). Surface and Structural Features of Co-Fe Oxide Nanoparticles Deposited on a Silica Substrate. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 24, 5057–5068. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600778>
- O'Shea de la Peña, V. A., Menéndez, N. N., Tornero, J. D., Fierro, J. L. G. (2003). Unusually High Selectivity to C₂₊ Alcohols on Bimetallic CoFe Catalysts During CO Hydrogenation. *Catalysis Letters*, 88(3/4), 123–128. <https://doi.org/10.1023/A:1024097319352>
- Olivier, J. G. J., Peters, J. A. H. W. (2020). Trends in Global CO₂ and Total Greenhouse Gas Emissions; 2020 Report. *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency*, 4331, 1–85. <https://www.pbl.nl/en/publications/trends-in-global-co2-and-total-greenhouse-gas-emissions-2020-report>
- Portillo-Vélez, N. S., Zanella, R. (2020). Comparative study of transition metal (Mn, Fe or Co) catalysts supported on titania: Effect of Au nanoparticles addition towards CO oxidation and soot combustion reactions. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123848. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123848>
- Qu, Q., Yang, S., Feng, X. (2011). 2D Sandwich-like Sheets of Iron Oxide Grown on Graphene as High Energy Anode Material for Supercapacitors. *Advanced Materials*, 23(46), 5574–5580. <https://doi.org/10.1002/adma.201103042>
- Subhan, M. A., Choudhury, K. P., Neogi, N. (2021) Advances with Molecular Nanomaterials in Industrial Manufacturing Applications. *Nanomanufacturing*, 1, 75–97. <https://doi.org/10.3390/nanomanufacturing1020008>
- Tamirat, Y. (2017). The Role of Nanotechnology in Semiconductor Industry: Review Article. *Journal of Materials Science and Nanotechnology*, 5(2), 202. <https://doi.org/10.15744/2348-9812.5.202>
- Yang, H., Zhuang, Y., Hu, H., Du, X., Zhang, C. (2010). Silica-coated manganese oxide nanoparticles as a platform for targeted magnetic resonance and fluorescence imaging of cancer cells. *Advanced Functional Materials*, 20(11), 1733–1741. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200902445>
- Zhudenko, M., Dyachenko, A., Bieda, O., Gaidai, S., Filonenko, M., Ischenko, O. (2018). Structure and catalytic properties of Co-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation. *Acta Physica Polonica A*, 133, 1084–1087. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1084>
- Zhou, Y., Xu, S., Zhang, Y., Hu, X., Li, F. (2020). Synergistic effect over a remarkable durable and active polycrystalline Ru-doped Fe-Co-Ce/γ-Al₂O₃ nanocatalyst: Interfacial Lewis acid-base pair dependent reaction mechanism for landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122938. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122938>
- Goncharuk, O., Shipul, O., Dyachenko, A., Ischenko, O., Andriyko, L., Marynin, A., Pakhlov, E., Oranska, O., Borysenko, M. (2019). Silica-supported Ni and Co nanooxides: Colloidal properties and interactions with polar and nonpolar liquids. *Journal of Molecular Liquids*, 285, 397–402. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.127>
- Havancsák, K. (2003). Nanotechnology at Present and its Promise for the Future. *Materials Science Forum*, 414-415, 85–94. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.414-415.85>
- Ischenko, O. V., Dyachenko, A. G., Saldan, I., Lisnyak, V. V., Diyuk, V. E. (2021). Methanation of CO₂ on bulk Co-Fe catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(76):37860–37871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.034>
- Liu, C., Cundari, T. R., Wilson, A. K. (2012). CO₂ Reduction on Transition Metal (Fe, Co, Ni, and Cu) Surfaces: In Comparison with Homogeneous Catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(9), 5681–5688. <https://doi.org/10.1021/jp210480c>
- Mallampati, R., Vallyaveetil, S. (2013). Biomimetic metal oxides for the extraction of nanoparticles from water. *Nanoscale*, 5(8), 3395. <https://doi.org/10.1039/C3NR34221B>
- Manova, E., Tsoncheva, T., Estournès, C., Paneva, D., Tenchev, K. (2006). Nanosized iron and iron-cobalt spinel oxides as catalysts for methanol decomposition. *Applied Catalysis A: General*, 300(2), 170–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.005>
- Mohseni, E., Miyandehi, B. M., Yang, J., Yazdi, M. A. (2015). Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash. *Construction and Building Materials*, 84, 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.006>
- Nagaraju, N., Fonesca, A., Konya, Z., Nagy, J. B. (2002). Alumina and silica supported metal catalysts for the production of carbon nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181(1-2), 57–62. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00375-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00375-2)
- O'Shea de la Peña, V. A., Álvarez-Galván, M. C., Campos-Martin, J. M., Menéndez, N. N., Tornero, J. D. (2006). Surface and Structural Features of Co-Fe Oxide Nanoparticles Deposited on a Silica Substrate. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 24, 5057–5068. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600778>
- O'Shea de la Peña, V. A., Menéndez, N. N., Tornero, J. D., Fierro, J. L. G. (2003). Unusually High Selectivity to C₂₊ Alcohols on Bimetallic CoFe Catalysts During CO Hydrogenation. *Catalysis Letters*, 88(3/4), 123–128. <https://doi.org/10.1023/A:1024097319352>
- Olivier, J. G. J., Peters, J. A. H. W. (2020). Trends in Global CO₂ and Total Greenhouse Gas Emissions; 2020 Report. *PBL Netherlands Environmental Assessment Agency*, 4331, 1–85. <https://www.pbl.nl/en/publications/trends-in-global-co2-and-total-greenhouse-gas-emissions-2020-report>
- Portillo-Vélez, N. S., Zanella, R. (2020). Comparative study of transition metal (Mn, Fe or Co) catalysts supported on titania: Effect of Au nanoparticles addition towards CO oxidation and soot combustion reactions. *Chemical Engineering Journal*, 385, 123848. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123848>
- Qu, Q., Yang, S., Feng, X. (2011). 2D Sandwich-like Sheets of Iron Oxide Grown on Graphene as High Energy Anode Material for Supercapacitors. *Advanced Materials*, 23(46), 5574–5580. <https://doi.org/10.1002/adma.201103042>
- Subhan, M. A., Choudhury, K. P., Neogi, N. (2021). Advances with Molecular Nanomaterials in Industrial Manufacturing Applications. *Nanomanufacturing*, 1, 75–97. <https://doi.org/10.3390/nanomanufacturing1020008>
- Tamirat, Y. (2017). The Role of Nanotechnology in Semiconductor Industry: Review Article. *Journal of Materials Science and Nanotechnology*, 5(2), 202. <https://doi.org/10.15744/2348-9812.5.202>
- Yang, H., Zhuang, Y., Hu, H., Du, X., Zhang, C. (2010). Silica-coated manganese oxide nanoparticles as a platform for targeted magnetic resonance and fluorescence imaging of cancer cells. *Advanced Functional Materials*, 20(11), 1733–1741. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200902445>
- Zhudenko, M., Dyachenko, A., Bieda, O., Gaidai, S., Filonenko, M., Ischenko, O. (2018). Structure and catalytic properties of Co-Fe systems in the reaction of CO₂ methanation. *Acta Physica Polonica A*, 133, 1084–1087. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1084>
- Zhou, Y., Xu, S., Zhang, Y., Hu, X., Li, F. (2020). Synergistic effect over a remarkable durable and active polycrystalline Ru-doped Fe-Co-Ce/γ-Al₂O₃ nanocatalyst: Interfacial Lewis acid-base pair dependent reaction mechanism for landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122938. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122938>

References

- Bi, Y., Dalai, A. K. (2003). Selective Production of C₄ Hydrocarbons from Syngas Using Fe-Co/ZrO₂ and SO₄²⁻/ZrO₂ Catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(2), 230–242. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450810208>
- Duvenhage, D. J., Coville, N. J. (2005). Fe:Co/TiO₂ bimetallic catalysts for the Fischer-Tropsch reaction: Part 3: The effect of Fe:Co ratio, mixing and loading on FT product selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 289(2), 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.008>
- Dyachenko, A. G., Ischenko, O. V., Borysenko, M. V., Gaidai, S. V., Yatsmyrskyi, A. V. (2022a). Co-Fe/Al₂O₃ nanocomposite catalysts of the process of CO₂ hydrogenation. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 58, 134–142. <https://doi.org/10.1007/s11237-022-09731-8>
- Dyachenko, A. G., Ischenko, O. V., Goncharuk, O. V., Borysenko, M. V., Mischanchuk, O. V. (2022b). Preparation and characterization of Ni-Co/SiO₂ nanocomposite catalysts for CO₂ methanation. *Applied Nanoscience*, 12, 349–359. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01650-1>
- Goncharuk, O., Dyachenko, A., Skwarek, E., Ischenko, O., Andriyko, L. (2022). Structure of aluminosilicate-supported nickel and iron oxides nanocomposites in gaseous and aqueous media. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58(2), 144375. <https://doi.org/10.37190/ppmp/144375>

Отримано редакцією журналу / Received: 04.06.23
Прорецензовано / Revised: 13.06.23
Схвалено до друку / Accepted: 16.06.23

Olha PRYHUNOVA, PhD Student (Chem.)
ORCID ID: 0000-0002-3418-6072
e-mail: olia.prygunova@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

THERMOGRAVIMETRIC STUDY OF PHASE TRANSFORMATIONS OF METAL OXIDE COMPOSITES BASED ON HIGHLY DISPERSIVE INERT CARRIERS IN THE SYNTHESIS OF CO₂ METHANATION CATALYSTS

Background. Previously synthesized nanoparticles of nickel and cobalt oxide based on fumed silica have proven themselves as promising catalysts for CO₂ methanation reaction. Although TiO₂ nanoparticles are widely used as a catalyst carrier for nanoparticles of both noble metals and other metal oxides, but pure oxides always have some disadvantages as starting materials for further synthesis of catalysts. In addition, there is no reliable information about catalysts based on transition metals (Ni, Co, Fe) deposited on highly dispersed mixed nanooxides with detailed studies of their surface composition. Therefore, the aim of this work was to study the influence of carriers such as alumina-silica and alumina-titanium-silica on thermal transformations of grafted metal oxide (Ni-Fe and Co-Fe) composites during the synthesis of CO₂ hydrogenation catalysts.

Methods. In this work, the process of restoring NiFe and CoFe catalysts based on mixed pyrogenic oxide carriers to their metallic state was investigated using thermogravimetric analysis (TGA).

Results. It was established that the formation of applied metal oxide composites by the reduction of metal oxide precursors is determined by the nature of the metals and depends on the used carrier. It was determined that the process of reduction of the NiFe-oxide precursor begins at a temperature of 200–250 °C and is characterized by activation energy values of about 76–86 kJ/mol. The activation energies of the reduction of the CoFe-oxide precursor are higher and amount to 91–95 kJ/mol, which leads to an increase in the reduction temperatures by 50–100 °C.

Conclusions. The use of alumino-silica brand SA96 as a carrier leads to a decrease in activation energy and reduction temperatures, compared to the carrier brand AST1 (alumino-titanium-silica), which is explained by the smaller specific surface area of SA96 and the greater availability of the oxide precursor for reduction.

Keywords: supported catalysts, CO₂ methanation, thermogravimetric analysis, pyrogenic carriers, metal oxide precursors.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.