

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Баженова Мария Дмитриевна



**Коллоидно-химические основы золь-гель синтеза мембранных
катализаторов с различной архитектурой на основе Mo₂C**

1.4.10 – Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., доцент Гаврилова Н.Н.

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Современное состояние способов синтеза карбидов Mo_2C и катализаторов на их основе	9
1.2 Перспективные носители карбида молибдена в условиях высокотемпературных превращений углеводородов.....	12
1.3 Классификация мембранных реакторов	14
1.4 Разновидности массопереноса через мембранный катализатор в мембранном реакторе-контакторе	15
1.5 Особенности золь-гель метода для получения нанесенных функциональных слоев на подложках	18
1.5.1 Режим пленочного покрытия.....	19
1.5.1.1 Влияние шероховатости поверхности подложки	23
1.5.1.2 Влияние пористости подложки	26
1.5.2 Режим капиллярной фильтрации.....	27
1.6 Свойства молибденовых синей, как дисперсных систем.....	29
1.6.1 Особенности формирования дисперсной фазы молибденовых синей	30
1.6.2 Физико-химические свойства дисперсий молибденовых синей	35
1.6.3 Взаимодействие нанокластеров молибденовых синей с молекулами растворителя и полимерами.....	37
1.7 Методы синтеза золей бемита AlOOH	39
1.8 Золь-гель метод получения материалов из Al_2O_3 с развитой мезопористой структурой.....	42
Выводы из литературного обзора.....	44
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	46
2.1 Объекты исследования	46
2.2 Методики проведения экспериментов.....	46
2.2.1 Синтез золей молибденовых синей.....	46
2.2.2 Синтез золя бемита из алкоксида алюминия.....	46
2.2.3 Синтез золя бемита из нитрата алюминия.....	47
2.2.4 Определение концентрации дисперсной фазы золей молибденовых синей и золей бемита	47
2.2.5 Определение pH	47

2.2.6	Спектрофотомерический анализ	48
2.2.7	Определение размеров и формы частиц золей с помощью просвечивающей электронной микроскопии.....	48
2.2.8	Определение гидродинамических радиусов частиц золей методом фотон корреляционной спектроскопии	48
2.2.9	Определение электрокинетического потенциала	48
2.2.10	Определение реологических свойств.....	49
2.2.11	Определение поверхностного натяжения.....	49
2.2.12	Определение плотности золей	50
2.2.13	Проведение рентгенофазового анализа.	50
2.2.14	Термический анализ образцов	50
2.2.15	Определение удельной поверхности.....	50
2.2.16	Определение шероховатости подложки	51
2.2.17	Нанесение золей на исходную подложку	52
2.2.18	Термообработка слоев из бемита AlOOH и $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$	52
2.2.19	Синтез карбида молибдена из молибденовых синей.....	52
2.2.20	Определение прироста массы нанесенного слоя	53
2.2.21	Определение морфологии и толщины слоя.....	53
2.2.22	Исследование каталитической активности образцов	54
2.2.23	Хроматографический анализ газов.....	56
2.2.24	Математическая модель для описания кинетики УКМ и определения констант промежуточных стадий	57
ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ СОЗДАНИЯ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНЫХ АРХИТЕКТУР И ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ.....		59
3.1	Обоснование создания мембранных катализаторов различных архитектур	59
3.2	Обоснование выбора золей-прекурсоров для формирования мезопористого подслоя на поверхности, представленной макропорами	61
ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЗОЛЬ- ГЕЛЬ МЕТОДОМ.....		67
4.1	Основные коллоидно-химические свойства золей бемита	67
4.2	Основные коллоидно-химические свойства золей молибденовых синей.....	72
ГЛАВА 5. НАНЕСЕНИЕ ЗОЛЕЙ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ И БЕМИТА НА ПОРИСТУЮ ПОДЛОЖКУ ИЗ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$		81
5.1	Нанесение молибденовых синей	81

5.2 Особенности нанесения зольей бемита на микрофильтрационную мембрану	88
5.2.1 Расчет толщины слоя, полученного нанесением золя Б2 погружением.....	90
5.2.2 Расчет толщины слоя, полученного нанесением золя Б1 погружением.....	96
5.2.3 Получение многослойных покрытий на основе золя Б2	99
5.3 Нанесение зольей $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ на мезопористый слой Al_2O_3	102
ГЛАВА 6. ВЫБОР УСЛОВИЙ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ СЛОЕВ	106
6.1 Выбор режима термообработки слоя бемита на микрофильтрационной мембране из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	106
6.2 Выбор способа получения Mo_2C из молибденовых синей	109
6.2.1 Получение карбида молибдена с применением температурно-программируемого карбидирования	109
6.2.2 Получение карбида молибдена из ксерогелей молибденовых синей с использованием ТПК	112
6.2.3 Получение карбида молибдена термическим разложением ксерогелей молибденовых синей в инертной среде	115
6.2.4 Влияние условий термообработки на пористые характеристики слоя Mo_2C на поверхности исходной подложки	119
ГЛАВА 7. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ	122
7.1 Мембранные катализаторы состава $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	122
7.2 Мембранные катализаторы состава $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	127
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	134

Введение

Актуальность работы. Анализ современного рынка отечественных промышленных катализаторов показывает масштабный спад в областях их разработки, обновления ассортимента и модернизации производства. В результате доля импорта катализаторов нефтегазовой переработки составляет 60% (Grace, UOP, Axens, BASF и др.). Это не соответствует национальным интересам и экономической безопасности России. Поэтому разработка новых эффективных катализаторов, в том числе в области переработки легких углеводородов является актуальной задачей.

Высокотемпературные реакции превращений легких углеводородов сопровождаются значительным диффузионным торможением, в результате чего поверхность катализатора, как правило дорогостоящего, используется не более чем на 7 %. Поэтому большой интерес представляет проведение химических превращений в мембранных каталитических реакторах (МКР) с использованием мембранных катализаторов (МК). Где МК представляет собой композиционную мембрану с бимодальной пористой структурой, состоящую из инертного носителя, обладающего крупными транспортными порами и распределенного по нему каталитически активного вещества с развитой мезо/микропористой структурой. За счет различий в пористой структуре носителя и катализатора возможно возникновение различных механизмов массопереноса. В таком случае может осуществляться интенсификация протекания процесса как за счет эффективного состава катализатора, так и за счет влияния на массоперенос в его пористой структуре. Например, интенсивность протекания углекислотной конверсии метана (УКМ), которая рассматривается как перспективный способ получения синтез-газа с определенным соотношением H_2/CO , в МКР по сравнению с традиционным реактором с неподвижным слоем катализатора возрастает более чем в 30 раз при использовании МК определенной пористой структуры. Причина данного феномена связана с интенсификацией массопереноса в пористой структуре МК благодаря возникновению явления теплового скольжения. Известно, что тепловое скольжение может наблюдаться в определенных условиях (давление, температура, состав реакционной смеси) лишь в порах определенного диапазона размеров. Таким образом, синтез МК с различной структурой и архитектурой является важной задачей для дальнейшего развития и внедрения МК для проведения различных высокотемпературных реакций.

Золь-гель метод – гибкий, масштабируемый способ получения покрытий, пленок, селективных слоев и катализаторов. Один из вариантов которого базируется на использовании золей – устойчивых дисперсий наночастиц. Карбид молибдена рассматривается как перспективная альтернатива дорогостоящим металлам платиновой группы. Среди его преимуществ отмечается каталитическая активность на уровне благородных металлов,

устойчивость к спеканию, закоксовыванию и действию многих каталитических ядов. Его перспективным золев-прекурсором являются молибденовые сини (МС), где частицы представлены высокодисперсными практически монодисперсными полиоксомолибдатными кластерами размером не более 5 нм. В качестве мезопористых материалов-носителей успешно используются оксиды Al_2O_3 и твердые растворы $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. Таким образом, разработка синтеза МК различных архитектур на основе Mo_2C с использованием золь-гель метода является перспективной.

Цель работы. Разработка коллоидно-химических основ золь-гель синтеза мембранных катализаторов различной архитектуры на основе Mo_2C .

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) определить некоторые коллоидно-химические свойства зольей AlOOH и МС, знание которых необходимо для разработки основ получения МК с заданной архитектурой (размер, форма, ζ -потенциал частиц; зависимость данных характеристик от значения рН дисперсионной среды, реологические свойства);

2) разработать способ получения бездефектного подслоя мезопористого носителя с требуемым фазовым составом на внешней поверхности пористой подложки с использованием зольей бемита и $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, не содержащих дополнительные добавки;

3) синтезировать МК с массивным слоем Mo_2C на внешней поверхности пористой подложки ($\text{Mo}_2\text{C}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), МК с равномерным распределением Mo_2C по исходной подложке ($\text{Mo}_2\text{C}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также МК с Mo_2C , с распределением Mo_2C по слою мезопористого носителя из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$);

4) синтезировать МК с мезопористым $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, равномерно распределенным по исходной подложке ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и по подслою $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$);

5) установить влияние условий термообработки ксерогелей МС на фазовый состав, морфологию и пористые характеристики образующихся карбидов молибдена;

6) определить каталитическую активность МК с разной архитектурой в реакции УКМ и установить взаимосвязь характеристик пористой структуры МК с их каталитической активностью.

На защиту выносятся данные о коллоидно-химических и реологических свойствах зольей бемита и молибденовых синей, условия получения мезопористого подслоя на пористой подложке из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на основе зольей бемита толщиной от 1,0 до 3,0 мкм и преобладающим размером пор 22 нм, условия получения карбида молибдена из ксерогелей молибденовых синей тремя разными способами, результаты кинетических экспериментов в реакции УКМ на мембранных

катализаторах различного состава и архитектуры в мембранном реакторе в режиме контактора с диффузионным массопереносом.

Научная новизна

- впервые проведено сопоставление условий термического разложения ксерогелей молибденовых синей в различных средах с пористыми характеристиками и фазовым составом образующихся карбидов молибдена;
- впервые разработан способ получения массивного слоя катализатора Mo_2C на пористой подложке из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с использованием химической модификации исходной подложки раствором ПЭГ;
- впервые установлено влияние соотношения $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$ при синтезе золя бемита на характеристики слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного нанесением данного золя (толщину и морфологию);
- впервые проведены кинетические исследования протекания реакции УКМ с использованием МК состава $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, определены константы скорости на мембранных катализаторах с различной архитектурой.

Теоретическая и практическая значимость. Предложен метод расчета толщины слоев, полученных нанесением золь бемита с различными концентрационно-вязкостными характеристиками с учетом капиллярной фильтрации и пленочного покрытия, протекающих совместно при однократном нанесении погружением/извлечением пористых цилиндрических подложек. Данный метод позволяет вычислять требуемые параметры нанесения (скорость погружения/извлечения, время выдержки) золя бемита для получения слоя заданной толщины. Разработаны 3 способа получения карбидов молибдена, поддающиеся масштабированию и основанные на термическом разложении ксерогелей Mo_2C , которые позволяют получать карбиды с различным фазовым составом: $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\eta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{C}$, разными характеристиками пористой структуры ($S_{\text{уд}}$ - от 1,5 до 175,0 $\text{м}^2/\text{г}$ и объемом мезопор до 0,03 $\text{см}^3/\text{г}$). Получены образцы МК на основе Mo_2C , позволяющие увеличить удельную каталитическую активность катализатора в 115 раз по сравнению с порошкообразным Mo_2C .

Личный вклад соискателя состоял в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментов, обработке и анализе полученных данных. А также в написании статей, тезисов докладов и участии в конференциях.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.10 – Коллоидная химия по следующим пунктам: п. 2. Адгезия, смачивание и растекание. Теории, методы исследования, практическое использование, п. 6. Диспергирование и конденсация как методы получения дисперсных систем (золи, суспензии, порошки, пористые тела, эмульсии, пены, пленки), п. 8. Теории и модели строения двойных электрических слоев (ДЭС), определение параметров ДЭС, п. 9. Электрокинетические явления в дисперсных системах

и их применение. Проблемы расчета электрокинетического потенциала, п. 16. Теория структурообразования в дисперсных системах, управление контактными взаимодействиями в синтезе композиционных материалов, методы исследования структурированных систем (определение реологических свойств), п. 20 Роль коллоидно-химических свойств дисперсных систем в практике их применения, п. 21. Поверхностные силы в явлениях переноса. Мембранные методы разделения.

Апробация работы. Результаты работы апробированы на следующих конференциях: «Мембраны» Международная научная конференция (Минск 2025, Владимир 2013), Conference of the European Colloid and Interface Society «ECIS» (Афины, 2021), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), Всероссийская конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плес, 2016), Международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель-2014» (Суздаль, 2014), Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы» (2013), IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics IC-CCPCM (Москва, 2013) Всероссийская молодежная конференции «Успехи химической физики» (Минск, 2012), Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2012» (Тула, 2012), Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-МКХТ» (Москва 2011, 2012).

Публикации. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертации опубликованы в 2 статьях в журналах, индексируемых Scopus, 3 статьях Crossref, Белом списке и в 16 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста и включает в себя введение, 7 глав, заключение, список литературы из 208 источников. Работа содержит 25 таблиц и 104 рисунка.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Современное состояние способов синтеза карбидов Mo_2C и катализаторов на их основе

Карбиды переходных металлов рассматриваются, как перспективные катализаторы многих реакций [1]. Данные соединения способны заменить катализаторы на основе благородных металлов благодаря схожему электронному строению [2–4]. Кроме того, они стабильны в области высоких температур и устойчивы к воздействию каталитических ядов [5–8] и зауглероживанию [1, 9]. Однако, карбиды молибдена практически не встречаются в виде природных минералов, поэтому разработаны различные методы их синтеза. Каталитическая способность карбидов во многом зависит от метода их получения, поскольку на стадии получения формируется пористая структура и химический состав [1, 10].

Одним из наиболее распространенных методов получения карбидов молибдена является метод *температурно-программируемого карбидирования (ТПК)*. Данный метод представляет собой высокотемпературную обработку различных молибден содержащих прекурсоров (оксиды, нитриды, молибдаты, хлорсодержащие соединения или алкоксиды) в потоке газа, содержащего углеродный компонент в присутствии или отсутствии водорода. Также известен подход к получению карбидов совмещением *осаждения из газовой фазы (CVD)* с последующим ТПК, который заключается в диссоциации и/или химической реакции газообразных реагентов под воздействием различных активирующих факторов (тепло, свет, плазма и др.), в результате чего образуется стабильный твердый продукт. Конденсация может происходить как в объеме газовой фазы, так и на нагретой поверхности, в результате чего образуются порошок или плёнка, соответственно [11]. Из соединений молибдена для CVD наиболее перспективными являются $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и MoCl_5 [11–13]. Данные соединения осаждались на керамическую подложку в результате чего образовывался слой оксида металла и подвергались ТПК в потоке CH_4/H_2 при 550–710°C, при этом удельная поверхность полученных слоев составляла 5,3–8,2 м²/г [14]. Авторам работы [15] удалось синтезировать Mo_2C и WC, удельная поверхность которых составила 36 м²/г и 6,7 м²/г соответственно. Карбиды, полученные аналогичным образом, применяли в таких процессах как окисление водорода, окисление монооксида углерода и окислительная конденсация метана.

Карбиды молибдена также могут быть получены методом ТПК нитридов молибдена при температуре 850°C. Удельная поверхность в данном случае составила 95 м²/г. Данные карбиды показали хорошие результаты в реакции гидрирования монооксида углерода [16, 17].

В работе [18] были получены смешанные карбиды (Mo,W)C. Для этого молибдат и вольфрамат растворяли в воде при определенном соотношении, после сушки полученного

раствора, порошки карбидировали в потоке газов $[\text{CH}_4]:[\text{H}_2]$ при температуре 973°C . Удельная поверхность порошков MoWC составила $135 \text{ м}^2/\text{г}$.

Среди недостатков метода ТПК стоит отметить относительно невысокую удельную поверхность образующихся карбидов, необходимость использования горючих газов при высоких температурах. Кроме того, в продукте ТПК может содержаться свободный углерод. Особенно нежелательно образование полимеризованного углерода на поверхности карбида, что является причиной блокировки каталитически-активных центров [1, 2, 19].

Одним из промышленных методов получения карбида молибдена является *метод карбидирования с использованием твердого вещества в качестве источника углерода*, он также называется методом карботермического восстановления. Например, в качестве источника углерода использовались углеродные нанотрубки [20], биоуголь [21], соя [22], иногда проводят термообработку в емкости из углерода, однако температура проведения таких процессов значительно выше и составляет $1200\text{-}1800^\circ\text{C}$. Отмечается, что добавка Со позволяет значительно увеличить растворимость углерода в системах Mo-C [23, 24]. Авторам работы [25] удалось получить карбид молибдена при температурах $1050\text{-}1200^\circ\text{C}$ с размерами частиц порядка $230\text{-}250 \text{ нм}$. Среди недостатков метода следует отметить присутствие в составе продукта полимеризованного углерода и высокие температуры, требуемые для осуществления фазового превращения.

Высокая температура синтеза характерна также для *метода самораспространяющегося синтеза* и *метода дугового разряда*. К недостаткам этих методов также стоит отнести низкую чистоту и невысокую удельную поверхность получаемых карбидов [26]. Надо отметить, что метод дугового разряда используется в промышленности. Размер частиц составляет от $0,8$ до 60 мкм . В работе [27] был получен карбид молибдена с частицами размером порядка 100 нм , распределенный в углеродной матрице.

Еще одним из методов получения карбидов тугоплавких металлов является *электрохимический метод*, когда проводится электролиз расплавленных солей при температурах $700\text{-}850^\circ\text{C}$. Этот метод позволяет получать покрытия из карбида молибдена на изделиях сложной формы, однако требует сложного аппаратного оформления и часто приводит к получению карбидов сложного фазового состава, содержащих углерод или металлический молибден.

Также может проводиться *механохимический синтез* карбидов в шаровой мельнице, когда во время измельчения порошков металлов или их оксидов совместно с графитом происходит индукция химической реакции. Во избежание окисления процесс проводится в атмосфере инертного газа. Однако, длительное интенсивное воздействие шаров на смесь прекурсоров может приводить к загрязнению продукта [28].

Для получения карбидов перспективен *метод прекурсора* или *метод структуроуправляемого синтеза*. Этот метод основан на использовании гибридного прекурсора, содержащего в составе соединения как металл, так и углерод. Смешение реагентов на молекулярном уровне позволяет проводить реакции максимально быстро и снижать температуру проведения процесса, а также приводит к образованию однородного материала с высокой удельной поверхностью [29]. Изменение состава прекурсора позволяет влиять на фазовый состав и размер частиц образующегося карбида.

Карбиды молибдена и вольфрама могут быть получены сушкой и термообработкой растворов сахарозы и соединений данных металлов в воде или этиленгликоле [30]. Температура проведения процесса термообработки и получения карбида составляла порядка 1000°C. Удельная поверхность полученных материалов – 50-200 м²/г. Похожий метод приводится в патенте [31], однако вместо сахарозы используют мочевины, а MoCl₅ берут в соотношении к этанолу (растворитель) 1:(1-3), заявленная температура получения карбида молибдена состава α-Mo₂C составляет 550-600°C с выдержкой 2,5-3 ч. Размер частиц карбида молибдена соответствует 5-10 нм. Аналогичным способом получали карбиды и нитриды в работе [32], соотношение мочевины CO(NH₂)₂ к Mo равнялось (5-7):1. Размер частиц карбида молибдена составлял 20-21 нм.

В работах [33, 34] карбид молибдена Mo₂C был получен термообработкой ксерогелей молибденовых синей в среде азота. Так как при синтезе молибденовых синей используется большое количество органического восстановителя, он выступает в роли источника углерода. Отмечается, что варьированием условий синтеза молибденовых синей возможно получение различных карбидов молибдена с удельной поверхностью от 7,1 до 203,0 м²/г. С использованием дисперсий молибденовых синей возможно получение как порошков, так и нанесенных катализаторов.

Таким образом, существуют различные способы получения карбидов молибдена, они отличаются природой используемых прекурсоров, источниками углерода (твердое вещество, жидкость или газ), температурой проведения процесса и аппаратным оформлением. Что в свою очередь отражается на свойствах получаемых материалов (удельная поверхность, пористость, фазовый состав). Следует отметить, что активность углерода, находящегося в органической молекуле, термодинамически более благоприятна для синтеза [35]. Поэтому проведение синтеза с использованием органических веществ, позволяет проводить процесс при более низких температурах (600-1000°C). Также при формировании фаз карбидов предпочтительнее гомогенное распределение реагирующих компонентов.

Важнейшей характеристикой катализатора является удельная поверхность. В ряде случаев достичь высокой удельной поверхности удастся использованием высокодисперсного прекурсора и/или нанесением каталитически активного вещества на высокопористый носитель. Часто

подложка выполняет не только функцию носителя катализатора, но также обладает вспомогательными свойствами промотора. Поэтому важно рассмотреть возможности использования различных носителей для карбида молибдена.

1.2 Перспективные носители карбида молибдена в условиях высокотемпературных превращений углеводородов

Для того, чтобы катализатор был стабилен в условиях протекания реакции необходимо, чтобы он выдерживал температуры как минимум на 50-100°C больше температуры реакции. Под стабильностью подразумевается неизменность фазового состава, пористой структуры, а также механической прочности. Поэтому и сам катализатор, и материал подложки, на которую наносятся каталитически активные фазы, должен обладать всеми этими свойствами.

Известно, что в условиях протекания парового или углекислотного риформинга метана Mo_2C может окисляться до MoO_2 , который каталитически не активен в указанных реакциях. Поэтому было рассмотрено влияние некоторых носителей на стабильность Mo_2C в присутствии окислителя. В работе [36] был рассмотрен механизм окисления Mo_2C в условиях риформинга метана. Отмечается, что на окисление влияет «коэффициент стабильности», который представляет собой отношение парциальных давлений компонентов реакционной смеси $(\text{H}_2 + \text{CO})/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$, когда этот коэффициент был больше 0,8 образования MoO_2 не наблюдалось. Предположительно, окисление происходит в результате разложения Mo_2C по механизму:



Но может происходить и восстановление MoO_2 до Mo_2C в результате возникновения вблизи поверхности катализатора повышенной концентрации CH_4 , образующегося по реакции (1):



Отмечается, что увеличение парциального давления H_2 в составе реакционной смеси предотвращает разложение карбида из-за снижения скорости риформинга CH_4 и увеличения концентрации CH_4 вблизи поверхности катализатора. CO оказывает меньшее влияние на кинетику окисления Mo диоксидом углерода, и реакция окисления молибдена молекулой CO_2 протекает достаточно быстро. Поэтому были использованы различные носители, обладающие основной природой, а также различные промотирующие добавки способные повлиять на фазовую стабильность Mo_2C .

Авторами работы [37] был испытан катализатор Mo_2C нанесенный на MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 . Отмечается, что MgO и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают невысокой удельной поверхностью и

оказались неэффективными в данной реакции. Лучшим носителем с точки зрения устойчивости к спеканию оказался γ - Al_2O_3 , он превзошел ZrO_2 . Удельная поверхность катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma$ - Al_2O_3 после протекания реакции снизилась со $197 \text{ м}^2/\text{г}$ до $99 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ - со $101 \text{ м}^2/\text{г}$ до $21 \text{ м}^2/\text{г}$. В литературе также отмечается, что для ZrO_2 характерен тетрагонально-моноклинный переход при охлаждении от 1000 до 800°C , что сопровождается значительной усадкой и растрескиванием [38]. В процессе реакции происходила дезактивация катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma$ - Al_2O_3 из-за окисления Mo_2C до каталитически неактивного MoO_2 , поэтому γ - Al_2O_3 модифицировали добавлением различных промоторов - солей K, Zr, Ce. Оказалось, что пропитка солями K и Zr практически не оказывает влияния на дезактивацию катализатора. В то время как модификация соединениями церия способна устранить эффект дезактивации Mo_2C окислением [39]. Сделано предположение, что Mo_2C не окисляется из-за того, что молекулы окислителя CO_2 активируются и диссоциируют на границе Mo_2C - CeO_2 . Но только в том случае, если пропитка и прокалка носителя соединениями церия проводилась до нанесения катализатора. Предполагается, что это может быть связано с размерами частиц оксида церия на носителе, которые влияют на его способность контролировать окислительно-восстановительные процессы. Поэтому размер частиц оксида церия не должен превышать 10 нм . Следует отметить, что в реакции конверсии метана твердые растворы $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ рассматривались в качестве носителя разных каталитических фаз [40, 41]. В работе [42] было показано, что окислительно-восстановительный цикл $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ может предотвратить отложение кокса на катализаторах. Указывается также, что мольное отношение $[\text{Ce}]:[\text{Zr}]$ влияет на основность поверхности и подвижность кислорода [43].

В работе [44] было отмечено увеличение каталитической активности катализаторов состава $\text{Co}_{0,4}\text{Mo}_1\text{C}_x$ и $\text{Ni}_{0,2}\text{Mo}_1\text{C}_x$ по сравнению с исходным Mo_2C . Однако, при повышении мольного соотношения $[\text{Co}]:[\text{Mo}]$ выше $0,4$ и $[\text{Ni}]:[\text{Mo}]$ выше $0,3$ происходило снижение каталитической активности, что авторы объясняли отделением Ni и Co от фазы смешанного карбида и присутствием их в составе катализатора в виде металлических частиц.

В работе [45] наносили Ni- Mo_2C катализатор на подложки из SiO_2 , Al_2O_3 и SiC. Отмечается, что катализаторы на подложках из SiO_2 , Al_2O_3 подвергались окислению и закоксовыванию. Катализаторы, нанесенные на SiC были стабильны в условиях реакции достаточно долгое время и демонстрировали незначительное образование углеродных нитей.

Носители для каталитической фазы бывают различной формы и размера, которые определяются особенностями аппаратного оформления. Например, в виде гранул круглой, цилиндрической или кольцеобразной формы, которые могут использоваться в реакторах со стационарным или псевдоожиженным слоем катализатора. Или в форме пластин, тарелок или трубок, иногда выполняющих функцию перегородок и разделяющих объем реактора на две

части. Такой элемент является мембранным катализатором и применяется для проведения химических процессов в мембранных реакторах, которые рассматриваются далее.

1.3 Классификация мембранных реакторов

Проточные реакторы различают по структуре катализатора и его расположению в реакторе [46]. Традиционным реактором считается реактор с катализатором в раздробленном или порошкообразном состоянии, расположенный в реакторе неподвижно, либо в псевдоожиженном состоянии. Мембранный реактор – реактор, в котором протекает химическая реакция и осуществляется мембранный процесс. Его разновидностью является совмещение насыпного катализатора и селективной мембраны. Но гораздо перспективнее объединение функций катализатора и мембраны в одном изделии, поскольку в таком случае может наблюдаться эффект сопряжения диффузии, сорбции и химических превращений [47]. В работах посвященных сравнению традиционных и мембранных реакторов [48–51] рассматриваются преимущества мембранных реакторов. Они обусловлены возможностью реализации различных механизмов взаимодействия между реагентами, катализатором и его структурой, что приводит к интенсификации протекания целевой реакции. В связи с этим мембранные реакторы различают по режиму организации движения потоков реагентов и продуктов реакции: экстрактор, контактор или дистрибьютор, как показано на рисунке 1.1 [46, 52].

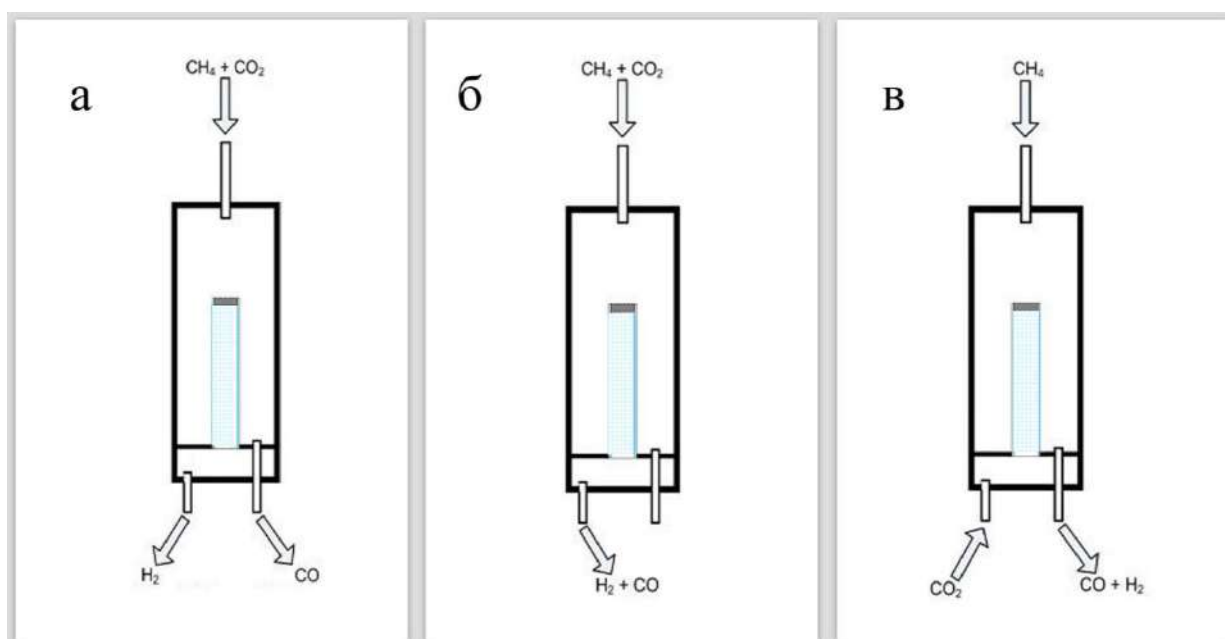


Рисунок 1.1 – Виды мембранных реаторов и организация подачи реагентов на примере реакции УКМ (мембранный катализатор выделен голубым цветом): а – экстрактор, б – дистрибьютор, в – контактор [53]

Принцип действия мембранного реактора – экстрактора, основан на удалении из зоны реакции одного из образующихся продуктов через каталитическую мембрану в результате чего в

равновесных реакциях увеличивается выход продуктов из-за смещения равновесия по принципу Ле Шателье (Рисунок. 1.1.а). Данный вид мембранного реактора достаточно часто рассматривается в литературе, поскольку давно используется для проведения различных реакций [54, 55]. Часто МР типа экстрактор используется для равновесных реакций с получением водорода [56, 57]. Однако в данном случае требуются селективные мембраны, для которых характерна низкая проницаемость. В таком случае производительность мембран невысока и ее приходится компенсировать большими размерами реакторов.

Режим дистрибьютора (Рисунок. 1.1.б) обычно применяется в случае конкурирующих параллельных реакций, таких как парциальное окисление и оксидегидрогенизация углеводородов или окислительная конденсация метана [58–60]. В МР типа дистрибьютор исходные вещества подаются в зону реакции отдельно, что позволяет избегать нецелевого взаимодействия, как между исходными реагентами, так и между реагентами и продуктами реакции [61]. Ярким примером, позволяющим оценить вклад мембранного реактора в режиме дистрибьютора, является процесс окислительной конверсии метана ($\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$). Данный процесс обладает такими недостатками как высокая стоимость кислорода и взрывоопасность. Применение в данном процессе плотной кислородпроводящей мембраны позволяет транспортировать кислород в зону реакции в виде ионов, экстрагируя его из воздуха, а также контролировать его концентрацию в реакционной зоне. Разработка мембран различной химической природы для проведения данного процесса является перспективной [62].

Режим контактора (Рисунок. 1.1.в) зависит от движущей силы массопереноса. Различают принудительное пропускание реагентов сквозь пористую структуру мембранного катализатора путем нагнетания избыточного давления и самопроизвольную диффузию реагентов в пористой структуре. В последнем случае эффективность работы катализатора будет зависеть от движущей силы процесса массопереноса.

1.4 Разновидности массопереноса через мембранный катализатор в мембранном реакторе-контакторе

При реализации режима контактора в мембранном реакторе мембрана действует как диффузионный барьер и не должна быть избирательно селективной относительно какого-то вещества, но должна быть каталитически активна. В большинстве случаев реагенты принудительно пропускают через каталитическую мембрану, увеличивая, таким образом, рабочую поверхность катализатора и интенсифицируя каталитический процесс. Режим контактора с принудительной циркуляцией изучен в различных реакциях [51, 57, 63, 64].

Режим контактора также интересен благодаря возможному самопроизвольному транспорту молекул сквозь пористую структуру катализатора [65]. Например, в обзоре [66]

отмечается, что реакции паровой и углекислотной конверсии метана являются структурно-чувствительными, то есть на глубину протекания реакции влияют не только тип катализатора, носитель и наличие различных промоторов, но и пористая структура самого мембранного катализатора. Пина и коллеги [67] предположили, что увеличение глубины протекания химического процесса в каталитическом мембранном реакторе может быть результатом возникновения режима Кнудсеновской диффузии. То есть массоперенос в порах происходит в условиях разрежения, когда молекулы реагентов сталкиваются преимущественно со стенками пор катализатора, а не друг с другом. Это позволяет молекулам проникать на большую глубину поровой структуры катализатора, увеличивая его эффективность. Для характеристики потока в порах принято использовать число Кнудсена (Kn) или параметр разреженности (δ) [68].

Их расчет основан на отношении длины свободного пробега молекул к диаметру поры:

$$Kn = \frac{\lambda}{d_{\Pi}} \quad (1.5)$$

где λ – длина свободного пробега молекулы, нм; d_{Π} – диаметр поры, нм.

$$\delta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{Kn} \quad (1.6)$$

Выражение для вычисления длины свободного пробега молекулы:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d_M^2 P} \quad (1.7)$$

где k – константа Больцмана, T – температура, d_M – эффективный диаметр молекулы, P – давление.

При $Kn < 1$ сквозь поры будет проходить поток, описываемый законом Фика. При $1 < Kn < 10$ наблюдается переходный режим, когда вблизи стенок поры возникают неравновесные явления – скачек температуры и скорости. При $Kn > 10$ в порах реализуется свободно-молекулярный режим. Таким образом, для создания свободно-молекулярного режима движения молекул в порах необходимо соответствие нескольких параметров: диаметр пор, диаметр молекул, температура, давление.

В работе [69] проводили углекислотную конверсию метана с использованием трубчатого мембранного катализатора на основе Mo_2C . На основании анализа размеров пор мембранного катализатора и параметров процесса был установлен свободно-молекулярный режим течения газов через него. В данной работе экспериментально подтверждается значительная интенсификация процесса в мембранном реакторе, по сравнению с традиционным, а также тот факт, что принудительная подача реагентов сквозь пористую структуру мембранного катализатора не оказывает влияния на увеличение показателей УКМ. Авторы связывают это с возникновением активированного массопереноса за счет эффекта теплового скольжения.

Это физическое явление лежит в основе принципа действия компрессора Кнудсена. Данное явление можно описать следующим образом. Если две камеры, с одинаковым давлением газа в них, соединить узким каналом, то в изотермических условиях между ними установится равновесие и потока через канал не будет. Но если одну из камер нагреть и нарушить изотермические условия в системе, то через узкий канал в сторону нагретой камеры начнет поступать поток газа из холодной камеры. Объяснить это можно следующим образом [68] (Рисунок. 1.2).

Камере 1 соответствует температура T_1 , число молекул в единице объема n_1 . Камере 2 – температура T_2 , число молекул в единице объема n_2 . В условиях равенства давлений $P_1=P_2$, тогда $n_1=n_2$ и плотность газа $\rho_1=\rho_2$. Массовые потоки на концах канала в условиях свободно-молекулярного потока газа через узкий канал можно выразить как

$$M=m \cdot n \cdot v \quad (1.8)$$

где m – масса молекулы, $v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ – средняя арифметическая скорость молекулы.

Используя уравнение Клапейрона-Менделеева, можно выразить плотность газа, как $\rho = \frac{P}{RT}$.

Тогда в условиях $\frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2} = 1$, отношение массовых потоков на концах канала будет равно $\frac{mn_1v_1}{mn_2v_2} \approx \frac{\rho_1}{\rho_2} \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = 1 \cdot \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} > 1$. Таким образом, массовый поток из холодной камеры в горячую будет больше обратного потока (из горячей камеры в холодную), этот поток будет пропорционален $\frac{P_1}{\sqrt{T_1}}$.

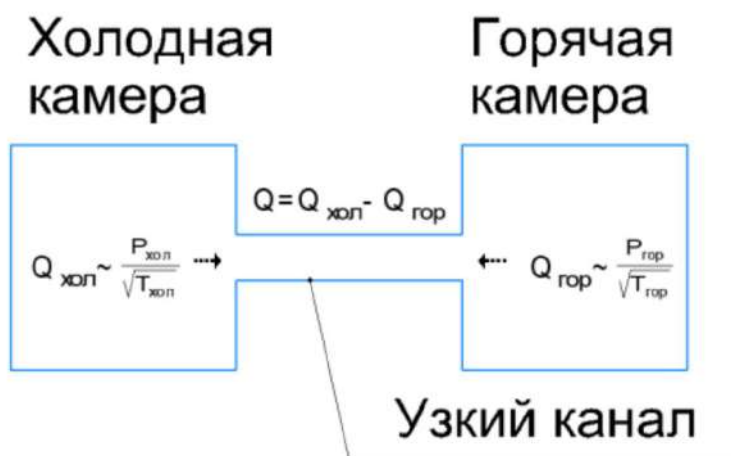


Рисунок 1.2 – Поток в камерах с разной температурой, соединенных узким каналом с переходным или свободно-молекулярным режимом в нем [69]

В ходе процесса перемещения газа из одной камеры в другую происходит нарушение условий равенства давлений в них. Увеличение разницы давлений в камерах вызывает возникновение вязкостного потока в обратном направлении (от горячего к холодному), который

движется в центре узкого канала. Это в итоге приводит к установлению циркуляции из двух сопряженных разнонаправленных потоков в одном канале.

При проведении реакций, обладающих тепловым эффектом, вероятно образование градиента температуры по сечению мембранного катализатора, то есть вглубь пор. Этот эффект был обнаружен при проведении эндотермического процесса риформинга метана и биогаза [70, 71]. Авторы [69, 72] рассмотрели интенсификацию процесса УКМ на мембранном катализаторе с точки зрения возникновения в нем теплового скольжения, в результате чего было сделано несколько выводов. Во-первых, возникновение теплового скольжения объясняет снижение температуры протекания процесса на МК по сравнению с традиционным порошкообразным катализатором, во-вторых, снижение давления в порах делает гетерогенные реакции, протекающие на поверхности катализатора, практически необратимыми, и в-третьих, данные, полученные с помощью кинетического моделирования УКМ укладываются в рамки теории возникновения теплового скольжения в порах МК.

Таким образом, пористая структура МК и явления массопереноса в ней играют важную роль в увеличении глубины протекания реакций и могут оказывать влияние на механизм реакции. Получение МК с определенной структурой является перспективной задачей, так как задавая пористую структуру для различных слоев можно менять условия массопереноса и изменять физику движения потоков газа в порах. Для создания мембранных катализаторов сложных архитектур предпочтительны гибкие методы, позволяющие получать как самостоятельные слои определенного фазового состава с требуемыми поровыми характеристиками, так и структуры с распределением одной фазы по поровому пространству другой. К ним относится, например, золь-гель метод, который может реализовывать практически весь спектр решений задач по созданию МК.

1.5 Особенности золь-гель метода для получения нанесенных функциональных слоев на подложках

Золь-гель метод создания покрытий может быть реализован двумя способами: погружение (dip-coating) и вращение (spin-coating). Метод spin-coating, или центрифугирование, используется для создания покрытий на плоской поверхности. Золь подается в центр вращающейся подложки и растекается по ней под действием центробежной силы [73, 74]. Среди преимуществ данного метода стоит отметить: простоту реализации, малый расход золя на единицу изделия, возможность получения тонких (порядка 10 нм) и толстых покрытий, варьируя только скорость вращения подложки. Однако, для получения покрытий данным методом исследователями используются в основном непористые подложки в форме пластин [75–77]. Об успешном получении покрытий этим способом с использованием подложек других форм в литературе

найти не удалось. Отмечается лишь, что для пластин круглой, прямоугольной, эллипсоидальной формы необходимо учитывать возникновение разных эффектов на краях изделия.

Другой способ, получивший название в зарубежной литературе dip-coating, основывается на получении покрытия погружением подложки в золь, а затем извлечением ее из золя с определенной скоростью. По сравнению с предыдущим способом, данный способ менее чувствителен к выбору формы подложки.

Погружением в золь могут быть получены покрытия как на непористых, так и на пористых подложках. Для непористой подложки процесс будет протекать в *режиме пленочного покрытия*, для пористой и сухой – в *режиме капиллярной фильтрации*.

1.5.1 Режим пленочного покрытия

Когда смачиваемая поверхность вертикально погружена в жидкость формируется статический мениск. При извлечении поверхности тела из жидкости формируются четыре зоны (рисунок 1.3). За формирование пленки и ее толщину отвечают процессы в зоне динамического мениска.

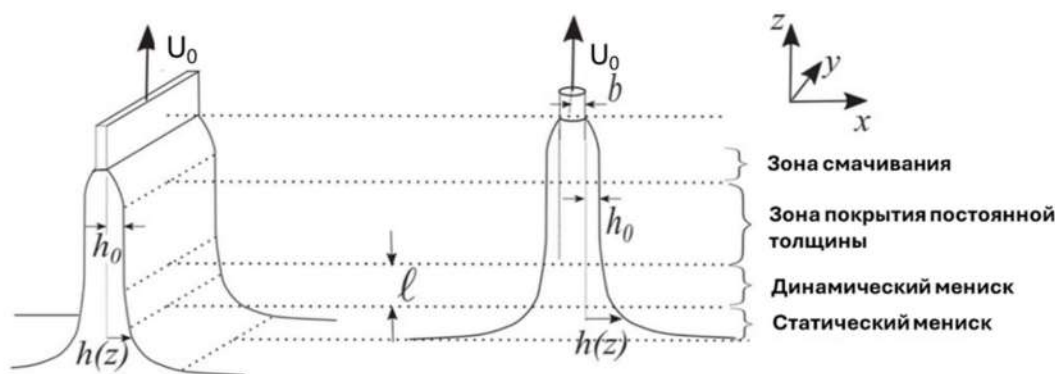


Рисунок 1.3 – Формирование покрытия в результате извлечения непористой подложки из золя, адаптировано из [78]

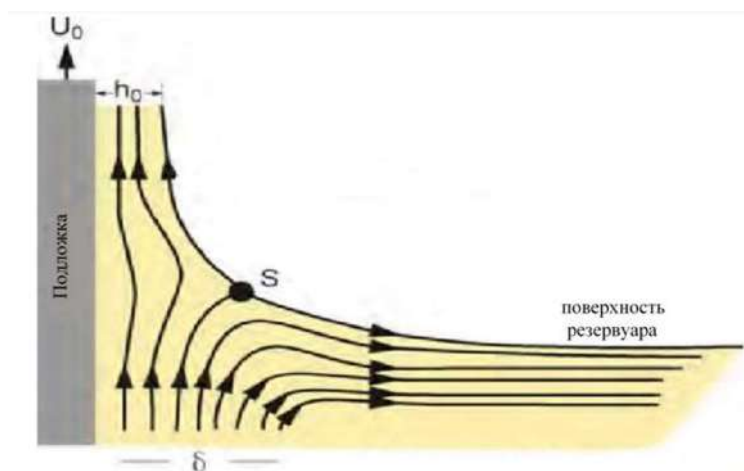


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение процесса формирования пленочного покрытия при извлечении подложки из резервуара [79]

Группа ученых из Франции под руководством Д. Гроссо предложила полуэмпирическое уравнение для расчета толщин пленок, полученных методом dip-coating, которое применимо к различным жидкостям [82, 83]:

$$h_0 = k_i \left(\frac{E}{Lu} + Du^{\frac{2}{3}} \right), \quad (1.9)$$

где k_i – константа, вводимая для учета усадки материала при испарении жидкости; D – константа, включающая физико-химические параметры наносимой жидкости из уравнения (1.3); u – скорость извлечения подложки из наносимой жидкости; E – скорость испарения; L – ширина наносимой пленки.

В данном исследовании рассматривается влияние скорости извлечения непористой подложки из жидкости на толщину образующейся пленки. Отмечается, что существует 3 режима нанесения: капиллярный режим, переходный режим и режим вязкого сопротивления (рисунок 1.6).

Режим вязкого сопротивления выполняется для более высоких скоростей извлечения. Его описывает слагаемое $k_i \cdot D \cdot u^{2/3}$ в уравнении (1.9), оно же является уравнением Дерягина-Ландау-Левича. В этом режиме часть жидкости, в которую погружена мембрана увлекается вместе с подложкой при извлечении. Адгезия и силы вязкого сопротивления оказывают влияние при установлении мениска между жидкостью и подложкой.

Капиллярный режим наблюдается при очень низких скоростях нанесения, менее 0,1 мм/с. Он обеспечивается действием капиллярных сил поднимаемой жидкости и одновременным испарением. В этом режиме возможно получение пленок максимальной толщины, при этом указывается что лучше использовать слабо летучие растворители, например, H_2O . Отмечается, что проведение процесса при более высоких температурах увеличивает толщину пленки, поскольку влияет на испарение. В уравнении (1.9) вклад капиллярного режима представлен слагаемым $k_i \frac{E}{Lu}$.

Переходный режим осуществляется, когда вклад сил вязкостного сопротивления достаточно велик. В этом режиме получают пленки наименьшей толщины.

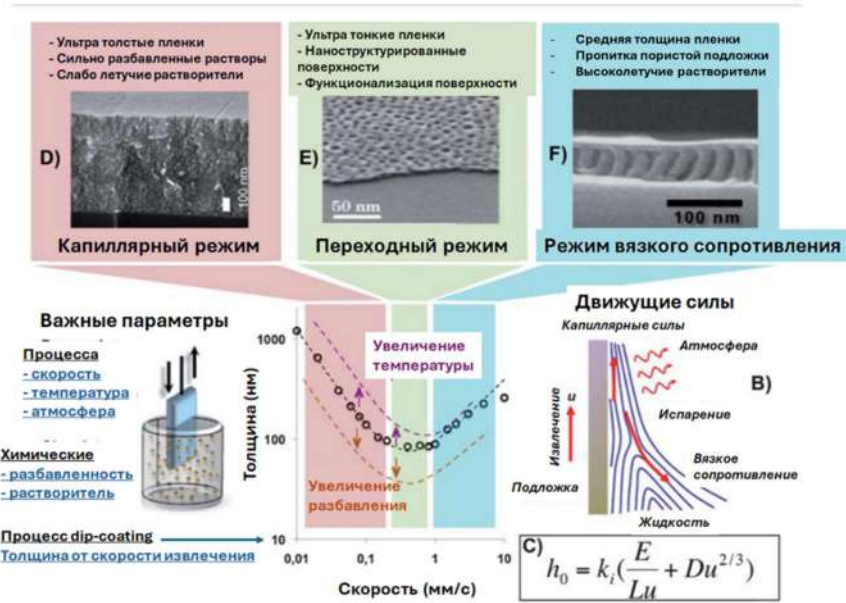


Рисунок 1.6 – Режимы нанесения жидкости на подложку при разных скоростях извлечения, адаптировано из [83]

Существует также подход к прогнозированию толщины пленки с использованием безразмерных чисел [80, 84]. Средняя толщина пленки $\bar{h}$ зависит от скорости извлечения u , динамической вязкости η , удельного веса ρg , поверхностного натяжения σ :

$$\bar{h} = f(u, \eta, \rho g, \sigma) \quad (1.10)$$

Таким образом, в процессе нанесения пленки при извлечении имеем всего 5 параметров, чтобы их выразить нужно 3 фундаментальные единицы измерения (кг, м, с). В соответствии с π -теоремой Бакингема для описания процесса могут быть использованы 2 безразмерных критерия, связывающие между собой эти параметры [84]:

$$\bar{h} \left(\frac{\eta u}{\rho g} \right)^{-1/2} = f\left(\frac{\eta u}{\sigma}\right) \quad (1.11),$$

то есть число Стокса (N_{ST}) и капиллярное число (Ca).

Таким образом, выражение для определения средней толщины пленки будет иметь вид:

$$\bar{h} = \left(\frac{\eta u}{\rho g} \right)^{1/2} f\left(\frac{\eta u}{\sigma}\right) \quad (1.12)$$

Установление функции в данном случае возможно при глубоком анализе динамики потоков жидкости в процессе извлечения подложки. В частном случае, при $Ca \gg 1$ (что соответствует большой скорости извлечения), правая часть уравнения (1.6) будет равна константе (k), а выражение примет вид:

$$\bar{h} = k \cdot f\left(\frac{\eta u}{\sigma}\right) \quad (1.13)$$

Когда все действующие на мениск силы сбалансированы, а скорость извлечения плоской подложки из ньютоновской нелетучей жидкости постоянна уравнение (1.8) принимает вид соответствующий уравнению Дерагина-Ландау-Левича (ДЛЛ):

$$h_0 = 0,94(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}/\sigma_{\text{жг}}^{1/6}(\rho g)^{1/2} \quad (1.14)$$

Где η – динамическая вязкость жидкой фазы; U_0 – скорость извлечения подложки; $\sigma_{\text{жг}}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость/газ; ρ – плотность жидкой фазы; g – ускорение свободного падения.

Таким образом, толщина пленки ньютоновской нелетучей жидкости на гладкой подложке будет зависеть от плотности, поверхностного натяжения, вязкости жидкости и пропорциональна скорости извлечения подложки в степени 2/3.

Для неньютоновских жидкостей, у которых вязкость изменяется с увеличением напряжения сдвига, реологические свойства жидкости в большой степени влияют на толщину получаемой пленки. В настоящее время в литературе встречаются эмпирические уравнения для расчета толщины пленок определенных конкретных жидкостей, наносимых на гладкие поверхности.

1.5.1.1 Влияние шероховатости поверхности подложки

Отмечается, что свойства поверхности подложки также оказывают большое влияние на процесс нанесения [78, 85, 86]. Одним из важных параметров является шероховатость поверхности. В работе [87] авторы погружали специально изготовленные силиконовые пластины с цилиндрическими столбиками, расположенными в квадратном порядке, в силиконовое масло. Расстояние между столбиками составляло от 10 до 20 мкм, их диаметр – 3 мкм, а высота – от 1,4 до 35 мкм. Результаты приведены на Рисунках 1.7 а и 1.7 б.

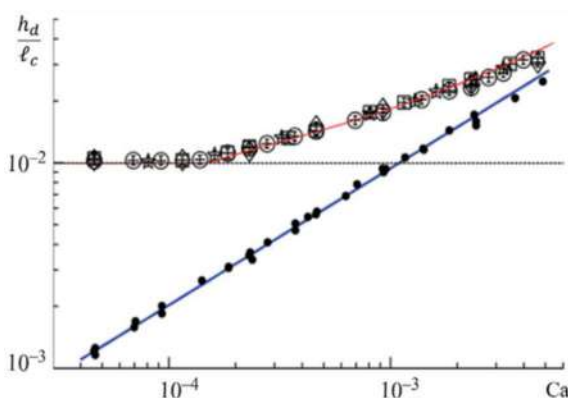


Рисунок 1.7. а – Зависимость безразмерной толщины пленки $\frac{h_d}{l_c}$ от капиллярного числа.

Черные точки относятся к нанесению на гладкую поверхность и соответствуют модели ЛЛД, пустые внутри маркеры относятся к экспериментам по нанесению на шероховатую поверхность, толщина h_d является суммой толщин захваченного и свободного слоя [87]

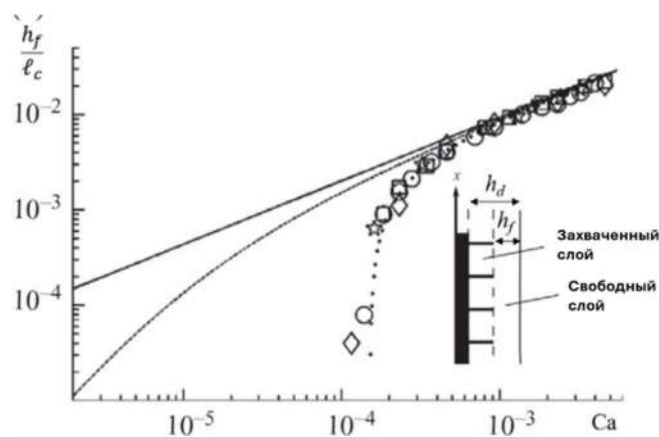


Рисунок 1.7 б – Зависимость безразмерной толщины свободной пленки $\frac{h_f}{l_c}$ от капиллярного числа. Прямая линия соответствует расчету по ЛЛД для гладкой поверхности, маркеры пустые внутри соответствуют экспериментальным данным для шероховатой поверхности, адаптировано из [87].

Авторами [86] шероховатость подложки рассматривалась как усиление возникновения завихренности, которая может быть охарактеризована длиной скольжения фаз на границе раздела, как показано на Рисунке 1.8.

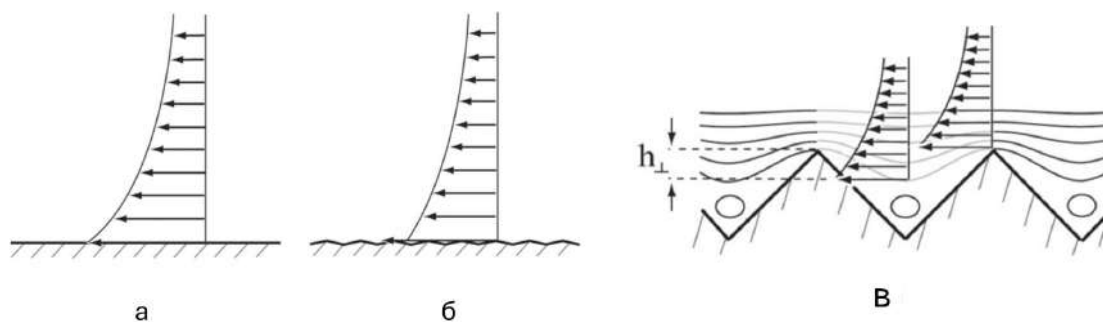


Рисунок 1.8 – Профиль скоростей скольжения на: (а) гладкой поверхности, (б) шероховатой поверхности, (в) шероховатость настолько велика, что в углублениях образуются замкнутые контуры движения жидкости [86]

Отмечается, что в случае отсутствия шероховатости подложки, т.е при малых длинах скольжения, толщина пленки соответствует уравнению ЛЛД и пропорциональна $Ca^{2/3}$. При больших длинах скольжения и, соответственно, большой шероховатости толщина пленки возрастает с увеличением размеров неровностей на поверхности подложки и не зависит от капиллярного числа. Это свойство характерно для достаточно широкого диапазона капиллярных чисел и ограничивается неким критическим значением Ca_c , ниже которого толщина пленки соответствует высоте неровностей, и выше которого к захваченному слою начинает добавляться свободный слой. Авторы работы [87] в своей работе указывают критическим значение 10^{-4} , однако более точно для других систем «наносимая жидкость-подложка» Ca_c можно найти,

построив график зависимости $Ca=f(h_d-h_p)$. Для расчета критического капиллярного числа приводится уравнение:

$$Ca_c = k \left(1 + \frac{h_p^2}{d^2}\right)^{-3/4} \left(\frac{h_p}{l_c}\right)^{3/2} \quad (1.15)$$

где k – коэффициент пропорциональности, h_p – высота неровности, d – диаметр неровности, l_c – капиллярная длина.

Интересно, что к выводу об отсутствии свободного слоя пленки на шероховатых поверхностях при $Ca < Ca_c$, приходят как авторы, использующие подложки с канавками после обработки наждачной бумагой [86], так и авторы, использующие специально изготовленные подложки с цилиндрическими столбиками в качестве неровностей [87].

В последнее время предлагается другой подход к моделированию процесса нанесения и предсказания толщины свободного слоя на шероховатой поверхности. Это так называемый метод «гомогенизации». Данный метод не предполагает деления слоев на захваченный и свободный. Для описания процесса вводится понятие «эквивалентной поверхности» (ES), которая умозрительно располагается между верхними границами шероховатости и свободным слоем, как показано на Рисунке 1.9.

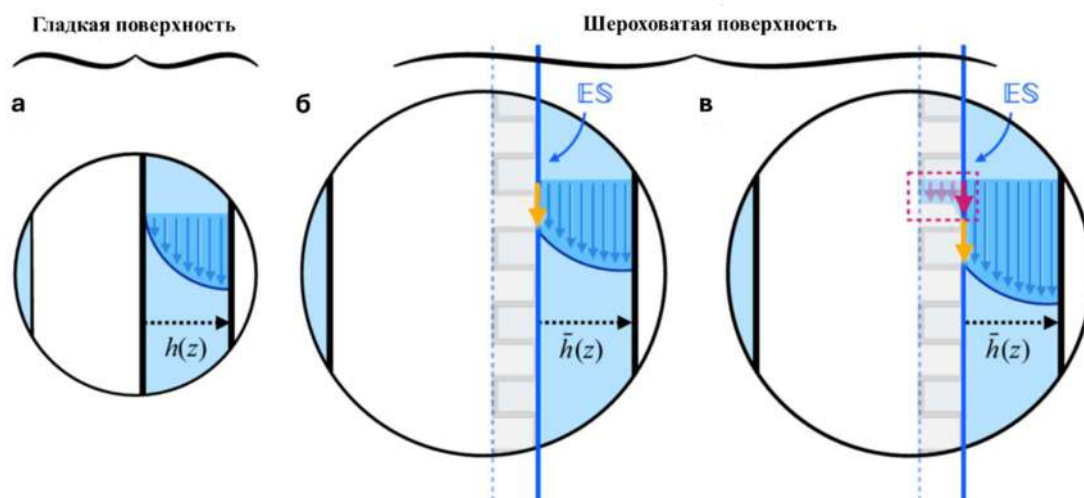


Рисунок 1.9 – Расположение «эквивалентной поверхности» при нанесении на: а – гладкую подложку, б,в – шероховатую подложку, адаптировано из [85]

Кроме того, вводятся некоторые эквивалентные параметры, рассчитываемые на основе микроразмеров шероховатостей: L – длина скольжения, K^{itf} – проницаемость поверхности. Понятие скольжения рассматривается на Рисунке 1.9, б. Стрелками представлен профиль скоростей движения стекающей пленки, на границе с «эквивалентной поверхностью» происходит проскальзывание, отмеченное желтой стрелкой. Проницаемость поверхности представляет собой стекание жидкости в области шероховатостей, это увеличивает скорость стекания на «эквивалентной поверхности» и на Рисунке 1.9,в обозначено красной стрелкой на

профиле скоростей. Иногда проницаемость поверхности может быть равна 0. Далее эти параметры используются для макроскопических расчетов толщины пленки.

Отмечается, что на проницаемость поверхности, длину скольжения, и, как следствие, толщину пленки оказывает влияние доля шероховатостей на поверхности [85]. В то время, как высота и форма шероховатостей на них почти не влияет. С увеличением проницаемости поверхности и длины скольжения увеличивается критическое значение Ca_c , при котором свободный слой на шероховатой подложке отсутствует. Это объясняется тем, что при высоких L и K^{itf} на эквивалентной поверхности снижается вязкое напряжение и жидкость хуже захватывается поверхностью. Значит для создания свободного слоя на такой поверхности следует увеличивать скорость извлечения.

1.5.1.2 Влияние пористости подложки

Процесс нанесения жидкости на пористую подложку был проанализирован авторами работы [88]. Чтобы численно охарактеризовать шероховатость и проницаемость поверхности авторами было введено понятие размерной эффективной длины проскальзывания β . Этот параметр отражал отношение между проницаемостью подложки $\sqrt{k}$ и капиллярной длиной l_c , а также учитывал микроструктуру подложки. В качестве подложки была использована микрофльтрационная мембрана из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а в качестве наносимой жидкости – силиконовое масло. Авторами было обнаружено 3 возможных режима нанесения (Рисунок 1.10).

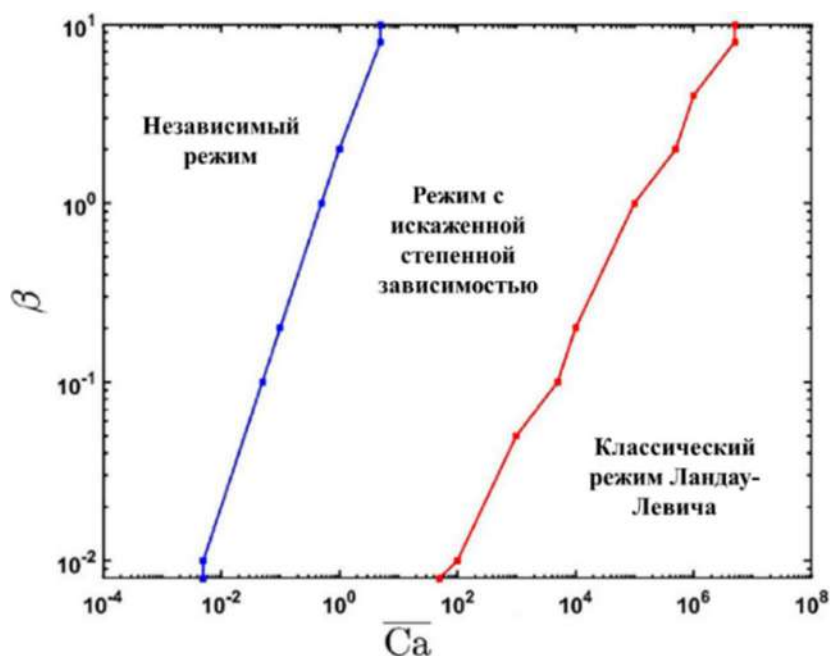


Рисунок 1.10 – Три режима нанесения жидкости на пористую подложку в зависимости от эффективной длины проскальзывания β и капиллярного числа [88]

В диапазоне низких Ca реализуется независимый режим, когда толщина пленки не зависит от капиллярного числа Ca . С увеличением Ca наблюдается переходный режим, когда толщина

пленки изменяется пропорционально $Ca^{1,3}$ - $Ca^{1,4}$. При достаточно высоких капиллярных числах $Ca > 10^4$ происходит переход к классическому режиму ЛЛД, где толщина пленки пропорциональна $Ca^{2/3}$. Отмечается, что переход к классическому режиму происходит благодаря превосходству вязких сил над силами капиллярного всасывания, в этом случае проницаемостью подложки можно пренебречь.

1.5.2 Режим капиллярной фильтрации

Выше рассматривалось нанесение гомогенных жидкостей на различные подложки. Но нанесение золь на пористые подложки может сильно отличаться, в данном случае необходимо учитывать соотношение размеров пор и размеров частиц золя. Авторами [89, 90] рассматривалось нанесение золь бемита на пористые подложки из α - Al_2O_3 методом dip-coating. Было показано, что в данном случае процесс образования слоя из частиц на поверхности может быть описан, как модель шликерного литья. То есть частицы нафильтровываются на внешнюю поверхность благодаря действию капиллярных сил в порах подложки, которые впитывают дисперсионную среду. При этом прилегающая к золю часть подложки становится «влажной», а на ее поверхности формируется гель-слой в котором также возникает перепад давлений из-за капиллярных сил, как показано на Рисунке 1.11.

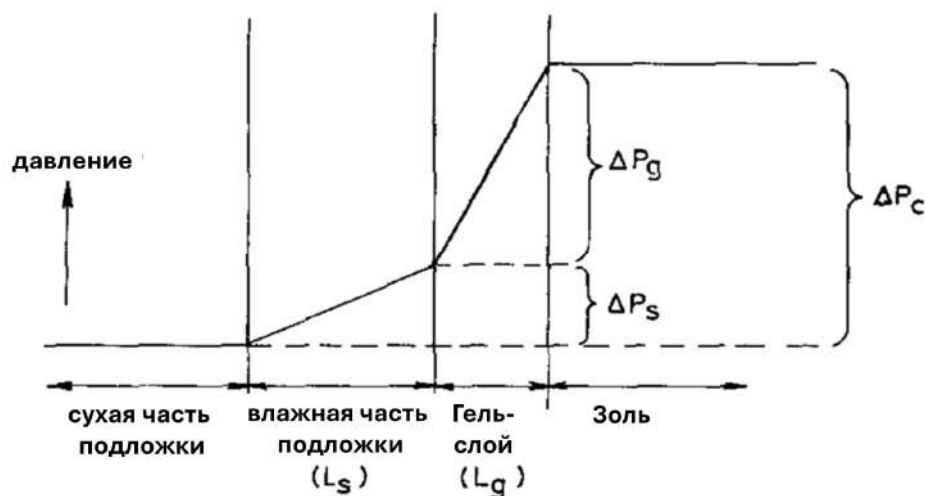


Рисунок 1.11 – Перепад давления в микрофильтрационной мембране с нафильтрованным гель-слоем, адаптировано [89]

Для вывода формулы расчета толщины влажного слоя делается ряд допущений:

1. Частицы золя не проникают внутрь подложки, задерживаясь на поверхности.
2. Гель-слой имеет гомогенную структуру, давление падает в гель-слое линейно.
3. Угол смачивания между жидкостью и твердым телом равен 0.
4. Капиллярное давление рассчитывается для цилиндрических пор одного диаметра, распределение пор по размерам не рассматривается.

При данных допущениях уравнение для расчета толщины влажного слоя принимает вид:

$$L_g^2 = 4 \left[\frac{\theta_s \sigma}{\eta \alpha R \left(\frac{1}{K_g} + \frac{\alpha}{\theta_s K_s} \right)} \tau \right] \quad (1.16)$$

где L_g – толщина влажного слоя, θ_s – пористость подложки, R – радиус пор подложки, η – вязкость жидкости, проходящей через гель-слой и подложку, σ – поверхностное натяжение жидкости, поступающей в подложку, τ – время выдержки подложки в золе.

Однако, авторами [90] при выводе выражения для расчета толщины влажного слоя было сделано допущение о том, что проницаемость подложки гораздо больше проницаемости гель-слоя, поэтому слагаемым $\frac{\alpha}{\theta_s K_s}$ в знаменателе можно пренебречь. Тогда

$$L_g = 2 \left[\frac{\theta_s \sigma K_g}{\eta \alpha R} \tau \right]^{1/2} \quad (1.17)$$

Параметр α находят по формуле:

$$\alpha = \frac{\theta_s L_s}{L_g} = \frac{\varphi_m}{\varphi_0} - 1 \quad (1.18)$$

где θ_s – пористость подложки, L_s – толщина влажной части подложки, L_g – толщина влажного слоя, φ_m – объемная доля частиц в гель-слое, φ_0 – объемная доля частиц в золе.

Падение давления в гель-слое рассчитывается по уравнению:

$$\Delta P_g = \frac{2\sigma}{R} \left\{ \frac{1}{1 + \frac{20K_g \alpha}{\theta_s^2 R^2}} \right\} \quad (1.19)$$

Где проницаемость гель-слоя K_g может быть рассчитана по уравнению Козени-Кармана:

$$K_g = \frac{\theta_g^3}{k_0 k_t S_v^2 (1 - \theta_g)^2} \quad (1.20)$$

где θ_g – пористость гель-слоя, $k_0 k_t$ – произведение констант отражающих форму пор и извилистости, стандартно это значение принято считать равным 5, S_v – поверхность подложки, отнесенная к единице объема.

Авторы отмечают, что несмотря на то, что пористость гель-слоя никаким образом не может быть точно предсказана, возможен расчет для нескольких значений θ_g с последующим наложением модели на экспериментальные данные и установлением наиболее точного значения θ_g .

Как видно из уравнения (1.21) толщина слоя в режиме капиллярной фильтрации имеет прямую зависимость от корня времени выдержки. Авторы отмечают, что прямая на графике зависимости $L_g = f(\sqrt{\tau})$, построенная по модели выходит из 0, но для экспериментальных данных прямая построенная в таких же координатах пересекает ось ординат в точке, соответствующей

толщине слоя, образующегося за счет режима пленочного покрытия, который реализуется при извлечении подложки.

Таким образом, золь-гель метод и подход к его реализации в создании функциональных слоев мембранных катализаторов методом dip-coating очень перспективен. Так как в данном случае возможно варьирование фазового состава, толщины слоя и его поровых характеристик подбором прекурсора с определенными характеристиками. Для создания слоев с помощью золь-гель метода необходимо рассмотреть перспективные жидкие дисперсии являющиеся прекурсорами для будущих пористых материалов.

Получение карбида молибдена золь-гель методом предполагает использование агрегативно-устойчивой дисперсной системы с определенной вязкостью и достаточно высокой исходной концентрацией. Наиболее перспективными соединениями молибдена, которые могут быть получены в форме агрегативно устойчивого золя, являются триоксид молибдена и молибденовые сини. Однако частицы золь триоксида молибдена достаточно крупные (1-2 мкм), а исходная концентрация не более 0,1 мас. %, что отражается на увеличении количества циклов нанесения-термообработка требуемых для получения покрытия. А молибденовые сини успешно используются для получения как высокодисперсных порошкообразных карбидов [34], так и нанесенных покрытий [33].

1.6 Свойства молибденовых синей, как дисперсных систем

Молибденовые сини представляют собой дисперсные системы, где дисперсная фаза представлена молибденооксидными кластерами, содержащими молибден в степени окисления +5 и +6. Они привлекают исследователей разных областей науки, таких как биохимия, медицина, катализ, оптика, электроника и аналитическая химия [91–96]. Молибденовые сини могут быть получены разными способами. Восстановление соединений Мо (VI) в кислых растворах приводит к практически мгновенному образованию молибденовых синей. В роли восстановителей могут выступать металлы (Al, Pb, Mo, Cu, Zn, Cd, Hg), B_2H_6 , $NaBH_4$, N_2H_4 , NH_2OH , H_2S , SO_2 , SO_3^{2-} , $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $SnCl_2$, $MoCl_5$, $MoOCl_5^{2-}$, соль Мора, муравьиная кислота, этанол, аскорбиновая кислота, винная кислота, тиомочевина, гидрохинон, D-глюкоза, сахароза, газообразный H_2 , или CO (под давлением) [97]. В природе существуют натуральные молибденовые сини, образующиеся в результате парциального окисления молибденита MoS_2 (образуется минерал изельманнит). Такие природные процессы протекают в штате Айдахо и Долине Десяти Тысяч Дымов на Аляске, известными своими источниками «голубой воды» [98].

С момента первой публикации, посвященной этим соединениям (Карл Шееле, 1783), до определения их реальной природы прошло почти двести лет. Долгое время молибденовые сини принимали за растворы соединений молибдена, что вызывало ошибочные взгляды на их

структуру. Причем, определение молекулярной массы криоскопическим методом (между 440 и 481) вызывало неверную трактовку их состава. Лишь в первой половине 20 века было установлено, что в молибденовых синях присутствуют отрицательно заряженные коллоидные частицы [99]. С появлением рентгеноструктурного анализа удалось впервые определить структуру и состав некоторых полиоксосоединений молибденовых синей (Кеггин, 1934). Во второй половине 20 века для изучения структуры и состава данных соединений стали применять ИК-спектроскопию и спектроскопию КРС, позволяющие не только идентифицировать уже охарактеризованные полиоксосоединения, но и более подробно описать их структуру. В начале 90х годов 20 века А. Мюллеру и его коллегам удалось выделить монокристаллы молибденовых синей и применить дифракцию рентгеновских лучей. Это способствовало подробному изучению структуры молибденовых синей и синтезу новых огромных кластерных анионов размером от 2 до 6 нм [100].

1.6.1 Особенности формирования дисперсной фазы молибденовых синей

Молибденовые сини представляют собой молибденооксидные кластеры, в которых степень окисления молибдена варьируется от +5 до +6 [100–102]. Если использовать классификацию, предложенную в [103], то данные структуры относятся к молекулярным лигандным кластерам на основе оксидов металлов. Таким образом, частицы зольей молибденовых синей представляют собой многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых лежит остов окруженный лигандами. В кластерах молибдена остов состоит из полиэдров типа $\{\text{MoO}_x\}$ или так называемых строительных блоков.

На основе данных спектроскопии КРС установлено, что в растворах молибдатов при $\text{pH}=1$ в отсутствие восстановителя преобладают изополимолибдаты $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ (далее $\{\text{Mo}_{36}\}$), их размер составляет 0,9 нм. Данные анионы состоят из более мелких фрагментов $\{\text{Mo}^{\text{IV}}_{17}\text{O}_{60}(\text{H}_2\text{O})_2\}^{18-}$ ($\{\text{Mo}_{17}\}$), соединенных двумя блоками $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$. В свою очередь блоки $\{\text{Mo}_{17}\}$ состоят из еще более малых фрагментов $\{\text{Mo}_8\}$ [87,93]. На Рисунке 1.12 изображены строительные блоки в виде полиэдров, присутствующие в растворах молибдатов в кислой среде [102].

При добавлении в растворы молибдатов в кислой среде восстановителя из представленных выше блоков формируются более сложные и большие кластерные анионы. При этом практически для всех видов образующихся полиоксоанионов, формула, описывающая состав выглядит одинаково: $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\text{Mo}'_5\}_n$, где $n=12, 14$ или 16 , где для сферических кластеров $n=12$, а $n=14, 16$ соответствует кластерам кольцеобразной формы.

Изображение блоков в виде полиэдров	Обозначение блоков	Состоящие из блоков кластеры	Изображение блоков в виде полиэдров	Обозначение блоков	Состоящие из блоков кластеры
	$\{\text{Mo}_{17}\}$ $=[\{\text{Mo}_8\}_2\{\text{Mo}'_{17}\}]$	$\{\text{Mo}_{36}\}, \{\text{Mo}_{57}\text{V}_6\}$		$\{\text{Mo}_2\}$	$\{\text{Mo}_{154}\}, \{\text{Mo}_{176}\}$
	$\{\text{Mo}_{17}\}$	$\{\text{Mo}_{36}\}, \{\text{Mo}_{57}\text{V}_6\}$ $\{\text{Mo}_{154}\}, \{\text{Mo}_{176}\}$		$\{\text{Mo}'_2\}$	$\{\text{Mo}_{57}\text{V}_6\}$
	$\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$	$\{\text{Mo}_{132}\}$		$\{\text{Mo}_1\}$	$\{\text{Mo}_{154}\}, \{\text{Mo}_{176}\}$
				$\{\text{Mo}'_1\}$	$\{\text{Mo}_{36}\}, \{\text{Mo}_{57}\text{V}_6\}$
				$\{\text{Mo}''_1\}$	$\{\text{Mo}_{36}\}$

Рисунок 1.12 – Строительные блоки в растворах молибдатов, адаптировано из [102]

Одним из относительно небольших кластерных анионов на основе молибдена, формирующихся в растворах молибдатов с низким pH при добавлении восстановителя, является полиоксоанион со 132 атомами молибдена (Рисунок 1.13). Для этого в растворе должны быть созданы особые условия, при которых первыми формируются пятиугольные блоки $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$, которые взаимодействуя друг с другом образуют кластер формы икосаэдра [100, 101, 104].

В зависимости от вида присутствующих ионов образуются сферические кластеры разных размеров и свойств [105].

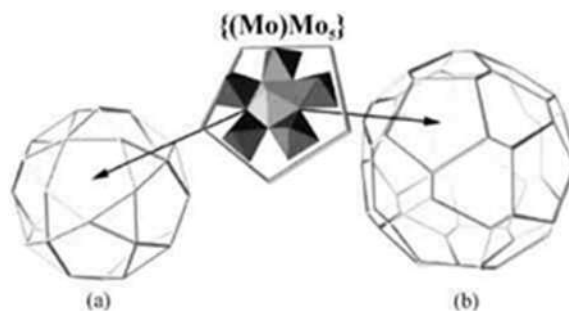
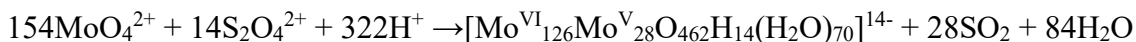


Рисунок 1.13 – Структурные фрагменты сферических кластеров сформированные путем соединения пятиугольников через моно и биядерные фрагменты: $\{\text{Fe}_{30}\}$ – икосидекаэдр с 12 пятиугольниками и 20 треугольниками (a) и $\{\text{Mo}^{\text{V}}_2\}_{30}$ – усеченный икосаэдр с 12 пятиугольниками и 20 шестиугольниками (b) [101]

Стоит отметить, что наличие катионов K^+ , Li^+ препятствует образованию сферических кластеров. Влияние катионов Na^+ не выяснено полностью.

Подобные сферические кластеры называют «кеплераты» по причине их сходства с ранней моделью Вселенной Кеплера, которая описана в его работе «Mysterium Cosmographicum».

Кеплераты являются результатом сферического расположения блоков $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$, тогда как кольцевое их расположение приводит к образованию кластеров $\{\text{Mo}_{154}\}$, $\{\text{Mo}_{176}\}$ в соотношении, зависящем от pH [106]. Формирование кластеров $\{\text{Mo}_{154}\}$ происходит в диапазоне pH от 2 до 1, а $\{\text{Mo}_{176}\}$ образуются при pH меньше 1. При использовании в качестве восстановителя дитионита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ реакция может быть записана как:



При добавлении в раствор молибдата восстановителя при низком pH и в отсутствие ионов $\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_4^{2+}$, Fe^{3+} , VO^{2+} , из фрагментов $\{(\text{Mo})\text{Mo}_5\}$ путем присоединения двух блоков MoO_6 формируется другой тип строительных блоков $\{\text{Mo}_8\}$. Кольцеобразные анионы $\{\text{Mo}_{154}\}$ образуются объединением 14 блоков $\{\text{Mo}_8\}$ связываемых 14 фрагментами $\{\text{Mo}_2\}$ и 14 фрагментами $\{\text{Mo}_1\}$. Точно также формируются кольцеобразные анионы $\{\text{Mo}_{176}\}$, однако в этом случае происходит объединение 16 блоков $\{\text{Mo}_8\}$ через 16 фрагментов $\{\text{Mo}_2\}$ и 16 фрагментов $\{\text{Mo}_1\}$. При наличии кластеров $\{\text{Mo}_{176}\}$, также образуются кластеры $\{\text{Mo}_{248}\}$ путем присоединения двух анионов $\{\text{Mo}_{124}\}$ как показано на рисунке 1.12. Причем соотношение $\{\text{Mo}_{176}\}:\{\text{Mo}_{248}\}$ соответствует 1:1 [106].

На Рисунках 1.14 и 1.15 схематически изображен процесс образования кольцеобразных кластерных анионов.

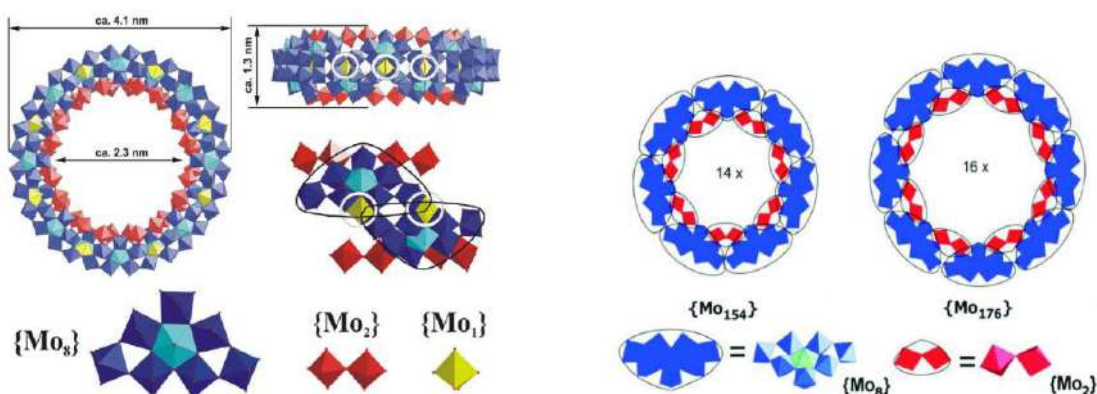


Рисунок 1.14 – (Слева) виды кольцеобразного аниона $\{\text{Mo}_{176}\}$, строительные блоки $\{\text{Mo}_8\}$, $\{\text{Mo}_2\}$, $\{\text{Mo}_1\}$ изображены снизу, участки в которых расположены блоки $\{\text{Mo}_1\}$ обведены белыми кружками, блоки $\{\text{Mo}_8\}$ обведены черной линией, (справа) Кольцеобразные кластерные анионы $\{\text{Mo}_{154}\}$ и $\{\text{Mo}_{176}\}$ [100]

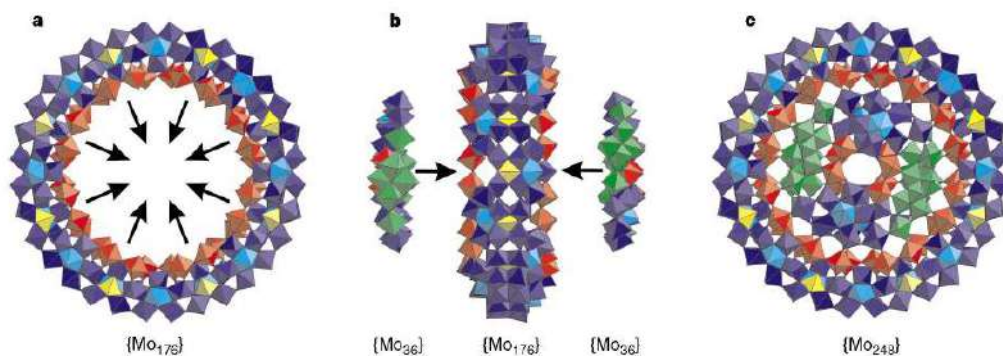


Рисунок 1.15 – Образование кластерного аниона $\{Mo_{248}\}$ [106]

Возможно получение кольцообразных кластеров $\{Mo_{154}\}$ с дефектами, которые образуются за счет отсутствия одного или нескольких строительных блоков $\{Mo_1\}$.

Самый большой полиоксоанион, полученный в последние годы и соизмеримый с размерами гемоглобина (внешний диаметр около 6 нм), состоит из 368 атомов молибдена. Важным условием получения такого кластера является наличие сульфатных лигандов в растворе, то есть использование серной кислоты для регулирования pH [107]. При использовании соляной или хлорной кислоты образуются лишь кольцообразные кластеры $\{Mo_{154}\}$ и $\{Mo_{176}\}$, размером 3,6 нм и 4,1 нм соответственно. Большой полиоксоанион $\{Mo_{368}\}$ имеет форму лимона и представляет собой гибрид между кольцообразными кластерами $\{Mo_{154}\}/\{Mo_{176}\}$ и сферическими кластерами (кеплератами) $\{Mo_{132}\}/\{Mo_{102}\}$. Он состоит из центрального фрагмента кольцообразной формы состав которого может быть выражен формулой $\{Mo_{288}O_{784}(H_2O)_{192}(SO_4)_{32}\}$ и двух блоков «крышек» по краям $\{Mo_{40}O_{124}(H_2O)_{24}(SO_4)_8\}$. Связывание фрагментов, как и в других случаях, происходит через образование ковалентных связей Mo-O. На Рисунке 1.16 представлен кластер $\{Mo_{368}\}$ с блоками в виде полиэдров, на рисунке также отмечена симметрия трех главных фрагментов, составляющий кластер. Следует отметить, что лиганды SO_4^{2-} выполняют еще одну важную функцию, они создают отрицательный заряд на поверхности [97].

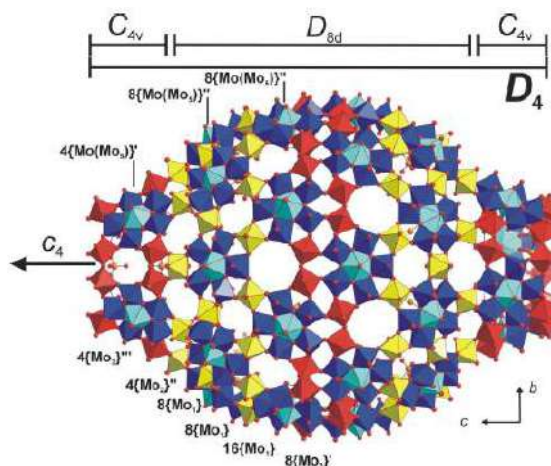


Рисунок 1.16 – Огромный кластерный анион $\{Mo_{368}\}$ [107]

Поскольку кластеры имеют полости от 2 до 4 нм, то внутри них может находиться растворитель, например, вода. Причем, молекулы воды внутри таких полых структур также формируют кластеры различной симметрии. Либо они могут образовывать супрамолекулярные системы с кластерами меньшего размера по принципу «хозяин-гость» [108–111].

Помимо этого, полиоксоанионы могут формировать полые сферические агрегаты диаметром 20-1000 нм. Важной особенностью таких агрегатов является то, что они достаточно стабильны и монодисперсны в течение долгого времени. Стабильность таких полых сфер обеспечивается балансом сил притяжения и отталкивания между кольцеобразными или сферическими полиоксоанионами. Причем если природа сил отталкивания ясна (электростатическое отталкивание одноименно заряженных частиц), то природа силы притяжения является более сложной [112, 113]. Исходя из проведенных экспериментов в работах [113, 114] был сделан вывод о природе основных сил притяжения участвующих в формировании сферических полых агрегатов. Когда два кластерных аниона подходят достаточно близко друг к другу, окружающие их противоионы (H^+ , Na^+ или NH_4^+) выстраиваются между ними так, что образуется хрупкий баланс между электростатическим отталкиванием двух соседних отрицательно заряженных кластерных анионов и притяжением к выстраивающимся между ними катионам. Такое слаженное поведение кластерных полиоксоанионов и катионов называют «самосборкой». Это подтверждается очень низкой электропроводностью дисперсных систем молибденовых синей, по сравнению с раствором электролита такой же концентрации. А также тем фактом, что сферические агрегаты не образуются при заряде кластерных анионов близком к нейтральному. На Рисунке 1.17 схематически изображен сферический полый агрегат, состоящий из кольцеобразных кластерных анионов.

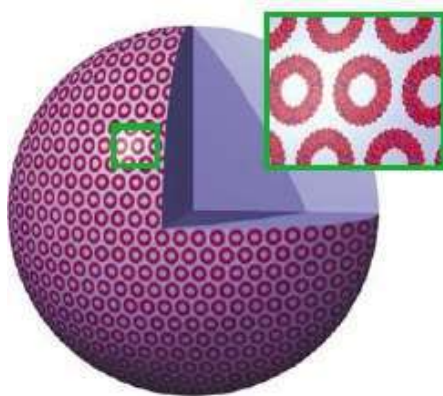


Рисунок 1.17 – Сферический полый агрегат [98]

В работе [114] было показано, что на образование агрегатов влияет количество присутствующего в среде электролита, pH и ионной силы. При достижении определенной концентрации в водной среде начинает происходить образование агрегатов, что фиксируется методом статического светорассеяния. Причем, критическая концентрация образования

агрегатов зависит от вида кластерного аниона и температуры. Для образования агрегатов из кластеров $\{\text{Mo}_{102}\}$ при 50°C их концентрация должна составлять минимум $0,0024$ мг/мл [113]. Кроме того, на образование агрегатов влияет диэлектрическая проницаемость среды, поскольку от нее зависит плотность заряда кластеров (из-за депротонирования лигандов H_2O на поверхности кластерных анионов). При заряде кластеров близком к нейтральному образование полых сфер не происходит. Влияние концентрации электролита является более сложным. При малых концентрациях размер частиц (фиксируемый методом динамического светорассеяния) практически не меняется, затем он начинает расти, и в среде происходит образование сферических агрегатов. При этом размер агрегатов растет с увеличением концентрации электролита вплоть до критического значения ионной силы, при которой происходит разрушение гидратного слоя на поверхности кластеров и осаждение их из жидкой фазы вследствие агрегации [115].

1.6.2 Физико-химические свойства дисперсий молибденовых синей

Дисперсные системы молибденовых синей получили свое название благодаря насыщенному темно-синему цвету. Изучение структуры кольцеобразных анионов показало, что они содержат 14 (в случае $\{\text{Mo}_{154}\}$) или 16 (в случае $\{\text{Mo}_{176}\}$) фрагментов $\{\text{Mo}_5\text{O}_6\}$, каждый из которых содержит два делокализованных $4d$ электрона. Электронный переход является гомоядерным межвалентным переносом заряда $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$. Этот переход соответствует полосе поглощения при $730\text{--}750$ нм [101, 116]. Интенсивность и положение максимума в спектре поглощения зависит от степени восстановленности атомов молибдена, то есть от отношения $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{IV}}$ [117]. Вторая полоса поглощения при $1050\text{--}1100$ нм соответствует делокализации электронов по срединным блокам кольцеобразного кластера и на спектрах кластеров других форм отсутствует [118]. На Рисунке 1.18 приведен типичный спектр поглощения молибденовых синей, полученных восстановлением раствора молибдата хлоридом олова SnCl_2 .

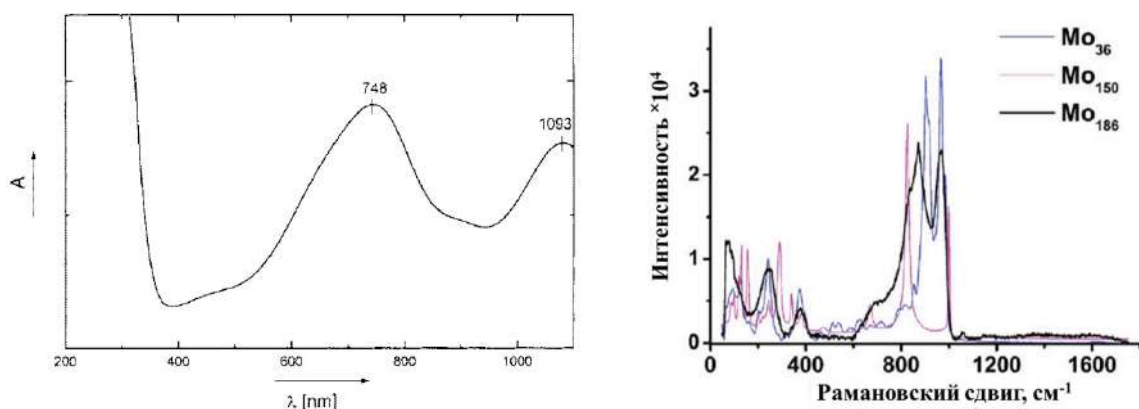


Рисунок 1.18 – Характерный спектр поглощения молибденовых синей (слева), спектр комбинационного рассеяния кластеров молибденовых синей (справа) [97]

Спектры комбинационного рассеяния (Рисунок 1.18) также практически не имеют различий для молибденовых синей, как полученных с использованием разных восстановителей, так и разными методами (в том числе и при ультрафиолетовом облучении). Кроме того, спектры для жидких и твердых проб молибденовых синей практически идентичны. Интенсивность пика при 800 см^{-1} свидетельствует о степени восстановленности атомов молибдена в кластерах [117].

Кольцеобразные анионы могут формировать цепи и слои, так как после некоторого времени начинаются процессы старения, которые основываются на замене лигандов H_2O на атомы О крайних групп $\text{Mo}=\text{O}$ (других колец) (Рисунок 1.19). Связывание может быть ускорено, если увеличить нуклеофильность групп $\text{Mo}=\text{O}$, например, введением электронно-донорных лигандов, таких как H_2PO_2^- . В этом случае может быть получен мезопористый слой [119].

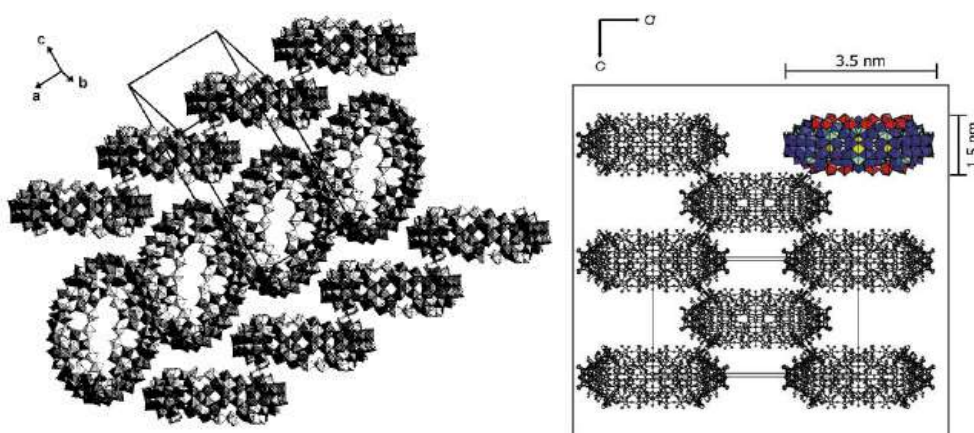


Рисунок 1.19 – Цепи (слева) и слои (справа), сформированные кольцеобразными анионами [119]

При растворении кристаллического осадка молибденовых синей в полярном растворителе снова образуется дисперсная система, в которой могут формироваться полые сферические агрегаты. Так при растворении в метаноле кристаллического осадка состава $\text{Na}_{24}[\text{Mo}_{144}\text{O}_{437}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{56}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 250$) наблюдается сначала распад кристаллического вещества на отдельные кольцеобразные кластеры, из которых затем формируются сферические полые агрегаты размером около 40 нм [91].

Следует отметить, что кроме изополианионов, содержащих фрагменты, состоящие лишь из атомов молибдена и кислорода, существует множество гетерополианионов, которые кроме атомов молибдена содержат атомы других металлов и неметаллов. Были получены кольцеобразные и сферические кластеры в состав которых входили атомы Fe, Cr, V, Ce, Pr, Ni, Cu, As, P, Si, а также некоторые другие [105, 120–123]. Как изополимолибдаты, так и гетерополимолибдаты образуют соли и кислоты. Причем последние относят к суперкислотам, из-за их огромных размеров (относительно обычных неорганических кислот) и относительно небольшого заряда [124].

Для определения структуры кластеров необходим комплексный подход, включающий элементный анализ, рентгеноструктурный анализ монокристалла (включая расчет суммы валентных связей для того, чтобы отличить крайние атомы кислорода, протонированные атомы кислорода и кислород лигандов H_2O), окислительно-восстановительное титрование (для определения формального количества центров Mo^{V}), а также термогравиметрический анализ (определение количества кристаллической воды) [125]. Последний представляет интерес также при использовании кластерных соединений в катализе, поскольку удаление кристаллической воды позволяет увеличить количество реакционных центров [126]. Литературные данные о термическом воздействии на кластерные анионы противоречивы. Авторы работ [126, 127] утверждают, что сначала происходит удаление самых слабо связанных молекул воды в диапазоне температур от 20°C до 200°C , причем максимальная скорость потери приходится на $70\text{--}80^\circ\text{C}$ и 140°C . При этом разрушения структуры кольцеобразных анионов не происходит. На данной стадии происходит удаление молекул воды, расположенных в пустотах кристаллической решетки. Следующая стадия дегидратации наблюдается в интервале от 280° до 350° , при этом удаляются молекулы воды, присутствующие в форме лигандов и OH -групп. Данный процесс сопровождается формированием новой кристаллической фазы и распадом кольцеобразных структур. При наличии лигандов ацетата или метанола наблюдается выделение CO_2 (как продукт распада) при 350°C . Интересным фактом, является то, что катионы щелочных металлов фиксируют молекулы воды, в отличие от катионов аммония, которые выделяются при нагреве в том же температурном интервале [128]. Автором работы [129] было проведено исследование термической устойчивости кластерного каркаса $\{\text{Mo}_{132}\}$ и $\{\text{Mo}_{138}\}$ на основании данных термогравиметрического анализа, масс-спектропии, ИК-спектропии, а также спектрофотометрического анализа растворенных образцов после выдержки при разных температурах. В результате данного исследования было установлено что данные соединения сохраняют свою структуру до температуры не более 110°C , что свидетельствует об их низкой температурной устойчивости.

1.6.3 Взаимодействие нанокластеров молибденовых синей с молекулами растворителя и полимерами

Важной особенностью молибденовых синей является их высокая растворимость в полярных растворителях, что объясняется высокой гидрофильностью их поверхности. Причиной гидрофильности является большое число лигандов H_2O , которые подвергаются депротонированию и создают на поверхности кластеров отрицательный заряд [130, 131]. Причем разное количество лигандов H_2O на поверхности разных кластеров отражается на их растворимости. Более растворимые кластеры имеют большее количество лигандов H_2O на

поверхности. Интересно, что с увеличением концентрации кластеров в водной среде скорость их деструкции снижается. Это может быть связано со склонностью данных соединений формировать полые агрегаты, о которых упоминалось выше. Предположительно, кластеры в составе агрегатов более устойчивы к деструкции [132]. Структура кластеров была определена только после того, как удалось разрушить гидратный слой на поверхности и получить монокристаллы из растворов. Кристаллические осадки могут быть получены при наличии высокой концентрации электролита, который разрушает гидратный слой кластера. На Рисунке 1.20 изображен кластер $\{Mo_{154}\}$ содержащий 70 лигандов H_2O .

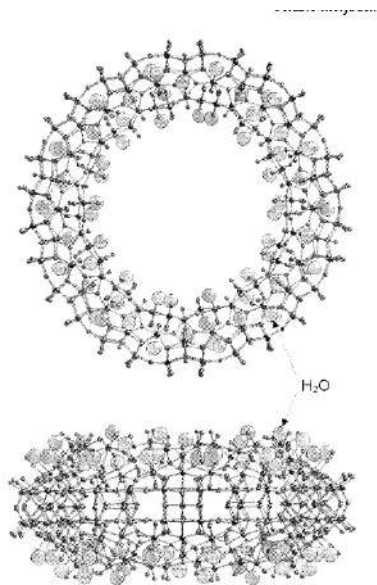


Рисунок 1.20 – Структура кластера $\{Mo_{154}\}$ с 70 лигандами H_2O [97]

Большая работа по изучению взаимодействия кластеров полиоксомолибдатов с молекулами растворителя была проделана научной группой под руководством Остроушко А.А. Авторами было установлено, что наибольшим сродством к поверхности полиоксомолибдатных кластеров обладают молекулы воды и легких спиртов, таких как метанол и этанол [133]. Сольватация спиртами, обладающими длинными углеводородными и разветвленными радикалами протекает хуже, а неполярные вещества не могут конкурировать с полярными при сорбции на поверхности кластеров. Авторам также удалось гидрофобизировать поверхность торообразных кластеров Mo_{138} , используя такое поверхностно-активное вещество, как додецилпиридиний хлорид [134].

В работах [135, 136] рассматривается взаимодействие нанокластеров кеплератного типа с полимерами. В частности, отмечается осцилирующее изменение физико-химических свойств (вязкость, оптическая плотность) по мере увеличения содержания кластеров в составе композиции с полимером. Авторы объясняют это тем, что по мере увеличения соотношения кластер/полимер, образующиеся ассоциаты проходят ряд дискретных изменений, связанных с насыщением координационных связей и соответствующих им состояниям устойчивости.

Отмечается также неравномерное расположение кластерных анионов относительно цепи в макромолекуле полимера, поскольку термодинамически для взаимодействия более выгодна позиция по соседству с уже присоединенным кластером. Это может вызывать «наведенную жесткость» у гибких макромолекул полимеров.

В работе [137] рассматривалось взаимодействие между кластерами кеплератного типа и поливинилпираллидоном, поливиниловым спиртом и полиэтиленгликолем с точки зрения энтальпии адгезии. Было установлено, что отрицательная энтальпия адгезии для кластера Mo_{132} наблюдается только по отношению к ПЭГ. Отмечается, что такое отличие во взаимодействии с полимерами может быть обусловлено отличием строения ПЭГ, поскольку он содержит эфирные связи в своей полимерной цепи.

1.7 Методы синтеза золь бемита AlOOH

Использование дисперсий на основе оксидных соединений алюминия для получения покрытий достаточно широко используется во всем мире. Благодаря высокой термической и химической стойкости покрытия на основе оксида алюминия применяют для защиты от коррозии [138, 139], разделения компонентов смесей [140, 141], в качестве антибликового и супергидрофобного покрытия на оптических элементах [142, 143] и даже рассматриваются в качестве чернил для струйной печати [144]. Наиболее распространенным прекурсором для получения таких покрытий являются золи бемита.

По своей химической природе бемит $\gamma\text{-AlOOH}$ – это одна из модификаций гидроксида алюминия, относящаяся к моногидроксидам. Его структура может быть изображена в октаэдрах Полинга (Рисунок 1.21).

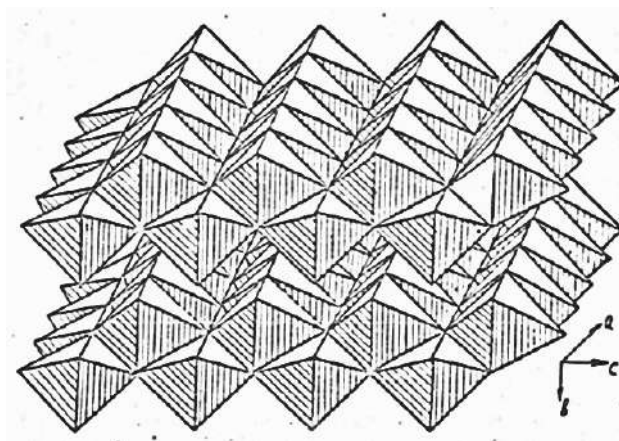


Рисунок 1.21 – Структура бемита в октаэдрах Полинга [145]

В литературе частицы бемита описываются как слоистые структуры, каждый слой состоит из элементарных ячеек, напоминающих неправильные октаэдры. В центре такого октаэдра расположен ион Al^{3+} , по вершинам в центре слоя – ионы кислорода, а сверху и снизу гидроксид ионы OH^- . Между собой слои соединены водородными связями. Существует также модификация

бемита, содержащая молекулы воды между слоями. Такую гидратированную модификацию называют псевдобемитом, также его называют гелеобразным бемитом [146, 147]. Рентгенографический анализ наиболее часто используется для его идентификации (Рисунок 1.22). Отмечается, что характерной для бемита является линия (020), она соответствует межплоскостному расстоянию 0,611 нм. Дифракционная картина псевдобемита отличается уширением пиков, а также смещением пика 020 в сторону меньших углов рассеяния из-за встраивания молекул воды в межслоевое пространство [148].

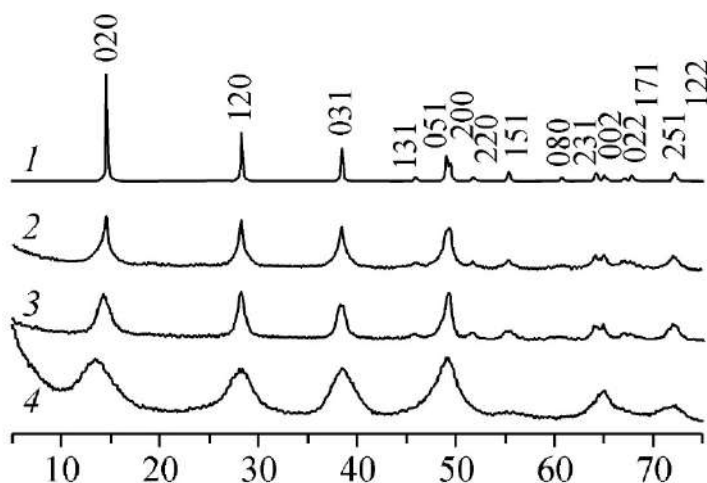


Рисунок 1.22 – Рассчитанная дифрактограмма кристаллического бемита (1) и экспериментальные дифрактограммы образцов псевдобемитов разной степени кристалличности (2, 3, 4) [148]

К наиболее распространенным способам получения золей бемита относятся гидротермальная обработка оксидов и гидроксидов алюминия [149, 150], гидролиз неорганических солей алюминия с последующей пептизацией [151], синтез по методу Йолдаса [152].

Метод гидротермальной обработки включает в себя автоклавирование разных алюмосодержащих прекурсоров в течение нескольких часов. В литературных источниках [153–157] отмечается, что в этом случае удастся получить более закристаллизованные модификации, а при определенных условиях возможно образование диаспора [158]. Изменение параметров синтеза, таких как температура, давление, pH, время обработки, прекурсор позволяет получать частицы с разной структурой, формой и размером. Однако несмотря на то, что существует много работ посвященных изучению фазовых переходов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$, в них присутствуют некоторые противоречия, которые могут объясняться влиянием разной предыстории прекурсоров. А также отмечается, что фазовые переходы могут отличаться для частиц микронного и нанометрового размера. Однако, фазовые переходы частиц нанометрового размера пока мало изучены [159].

Метод осаждения-пептизации включает осаждение гидроксида алюминия из раствора соли алюминия аммиаком, после чего промытый осадок пептизируется раствором кислоты или

соли алюминия. Существует множество отработанных методик получения бемита этим методом, которые позволяют получать высокодисперсные системы с разным распределением частиц по размерам, а также отличающиеся формой частиц [151, 160–163].

Метод получения золей бемита из алкоксидов был детально описан в 70-х годах прошлого века [164]. Синтез состоит из следующих стадий. Предварительно проводится гидролиз алкоксида в воде при молярном соотношении $[Al-O-R]:[H_2O]=1:100$. Для образования кристаллического бемита необходим нагрев до температуры $\geq 80^\circ C$. Отмечается, что гидролиз при меньших температурах приводит к образованию байерита [165], в то время, как только бемит может образовывать устойчивые дисперсные системы [164]. В процессе гидролиза образуются полимерные гидроксиды алюминия, спирты и эфиры, соответствующие составу органического заместителя алкоксида. Затем проводится пептизация кислотой, содержащей анион неспособный образовывать комплексы с Al^{3+} . К таким кислотам относятся, например, азотная или соляная. Важным параметром в ходе синтеза является отношение $[H^+]:[Al^{3+}]$. В обзоре [166] указывается, что данное отношение стоит рассматривать в привязке к концентрации частиц полученного золя. Объясняется это тем, что при добавлении кислоты к золю pH достигает значения близкого к 4 и затем практически не меняется, зато происходит растворение частиц бемита с образованием соли алюминия или его гидролизированных форм, что влияет на состав дисперсионной среды и агрегативную устойчивость золя бемита. В большом количестве работ для получения $\gamma-Al_2O_3$ в виде ксерогеля с развитой пористой поверхностью используют золи с концентрацией 3 масс.% при соотношении $[H^+]:[Al^{3+}]=0,07$. В патенте [167] сказано, что количество кислоты на стадии пептизации влияет на конечные свойства ксерогеля. В частности, при соотношении $[H^+]:[Al^{3+}]$ ниже 0,03 пептизируется не весь осадок. Оптимальным считается диапазон от 0,03 до 0,2 поскольку наблюдается полная пептизация, а оптимальное время пептизации при $95^\circ C$ – 4 дня. После сушки и прокалки авторам удастся получить прозрачный ксерогель с пористостью 63%, узким распределением пор по размерам и преобладающим размером пор от 3 до 15 нм. С увеличением соотношения $[H^+]:[Al^{3+}]$ после прокалки образуется непрозрачный оксид алюминия, а средний размер пор увеличивается. В работе [168] была определена зависимость плотности частиц золя бемита от соотношения кислота-алкоксид и выявлено, что при соотношении выше 0,09 состав частиц представлен только бемитом, в то время как при меньших соотношениях преобладает псевдобемит. А при соотношениях больше 0,1 происходит растворение частиц бемита, в качестве оптимального времени пептизации указывается 2 часа.

1.8 Золь-гель метод получения материалов из Al_2O_3 с развитой мезопористой структурой.

Как было сказано выше, большое влияние на конечные свойства Al_2O_3 оказывают условия синтеза прекурсора – золя бемита. В работе [169] было установлено влияние мольного соотношения $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$ и $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Al}]$ при использовании промышленного порошка бемита, поскольку это влияет на реологические свойства бемита и соответственно на толщину и адгезию нанесенного слоя. Соотношение $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Al}]$ варьировалось от 7 до 15, а $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$ от 0,03 до 0,07. С увеличением содержания воды увеличивалось время перехода золя в гель, отмечалось, что при соотношении $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Al}]$ равном 7 и минимальном содержании кислоты золь становился гелем и затвердевал до 48 часов перемешивания, а при соотношении – 15 вообще не происходило золь-гель перехода, а золи представляли собой ньютоновские жидкости более месяца. Увеличение $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$ оказывало влияние на заряд частиц, а также провоцировало растворение с образованием положительно заряженных комплексов алюминия, которые также участвовали в формировании заряда частиц. Отмечается, что растворяется не более 1 % частиц бемита. А увеличение $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$ ускоряет переход золя в гель. Таким образом, способ получения дисперсий бемита отражается на его коллоидно-химических свойствах, что в свою очередь сказывается на золь-гель переходе.

В абсолютном большинстве работ, связанных с золь-гель методом выбор соотношения $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$ основывается на его пористых характеристиках [89, 163, 164, 167, 169–171]. В работе [89] дается обоснование связи пористых характеристик с содержанием кислоты. При формировании слоя на пористой поверхности частицы укладываются определенным образом, образуя слоистую пористую структуру (Рисунок 1.23).

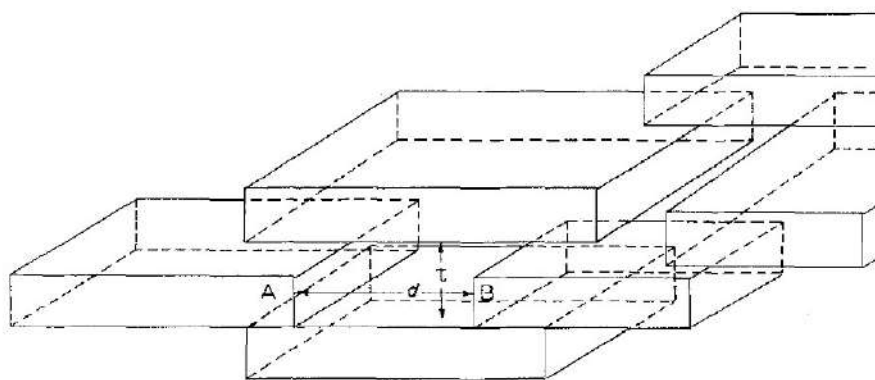
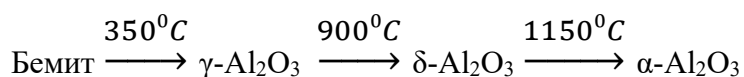


Рисунок 1.23 – Схема укладки частиц бемита в гель-слое на поверхности подложки [89]

В гель-слое между частицами есть прослойка жидкости, в процессе сушки происходит усадка из-за капиллярных сил, действующих между частицами, но отталкивание вследствие одноименного заряда частиц уравнивает капиллярные силы. Так формируется структура со щелевидными порами. А соотношение $[\text{Al}]:[\text{H}^+]$ влияет на величину заряда на поверхности

частиц. В то же время количество кислоты, как электролита, отражается на ионной силе и сжимает диффузный слой [169]. Поэтому для формирования высокоразвитой пористой структуры существует определенный оптимум. Отмечается, что наибольшей удельной поверхностью с узким распределением пор по размерам обладают образцы бемита с мольным соотношением кислота/бемит равном 0,07 [164, 167, 168].

Трансформация ксерогеля бемита AlOOH в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит при температурах близких к 900°C . При термообработке происходят как фазовые переходы с образованием различных форм Al_2O_3 , так и изменение пористых характеристик материала. Отмечается [166], что изменения как фазовые, так и морфологические сильно зависят от всех предыдущих этапов получения исходного ксерогеля бемита, поэтому единой и достоверной классификации трансформации его не существует. Примерная схема, дающая общие представления дана в источнике [171]:



Более подробно описание фазовых переходов дано в форме таблицы авторами [89]. Данные получены для бемита синтезированного по методу Йолдаса с использованием азотной кислоты в качестве пептизатора.

Таблица 1.1 – Микроструктурные изменения бемита в зависимости от температуры термообработки [89]

t, °C	Фазовый состав	D_{hkl} , нм	Удельная поверхность (по БЭТ), $\text{м}^2/\text{г}$	Размер пор по модели		Пористость, %
				Цилиндрич.	Щелевые	
200	$\gamma\text{-AlOOH}$	$D_{120}=6,2$ $D_{031}=4,8$	315 ± 2	3,7	2,5	41
400	$\gamma/\delta\text{- Al}_2\text{O}_3$	$D_{400}=6,4$ $D_{440}=3,0$	301 ± 7	4,0	2,7	53
500	$\gamma/\delta\text{- Al}_2\text{O}_3$	$D_{400}=6,7$ $D_{440}=6,5$	240 ± 1	4,9	3,2	54
600	$\gamma/\delta\text{- Al}_2\text{O}_3$	$D_{400}=6,6$ $D_{440}=3,9$	209 ± 1	5,5	3,5	55
700	$\gamma/\delta\text{- Al}_2\text{O}_3$	$D_{400}=5,8$ $D_{440}=5,2$	181 ± 1	5,9	3,7	53
800	$\gamma/\delta\text{- Al}_2\text{O}_3$	$D_{400}=6,1$ $D_{440}=4,5$	154 ± 2	7,9	4,8	55
900	$\theta\text{- Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma/\delta\text{- Al}_2\text{O}_3$)	-	99 ± 2	8,9	5,4	48
1000	$\alpha\text{- Al}_2\text{O}_3$ ($\theta\text{- Al}_2\text{O}_3$?)	$D_{012}=65,2$ $D_{104}=44,6$	15 ± 3	78	39	41
300*	$\gamma\text{-AlOOH}$	$D_{120}=14,5$ $D_{031}=12,3$ $D_{080}=6,4$	131 ± 1	9,3	5,6	47
550*	$\gamma/\delta\text{- Al}_2\text{O}_3$	$D_{400}=5,7$ $D_{440}=6,2$	147 ± 4	10,2	6,1	59

Как можно заметить, с увеличением температуры термообработки происходит увеличение размеров пор и снижение удельной поверхности. Внизу таблицы при температурах 300 и 550 приведены данные для образцов бемита, полученных гидротермальным способом. Видно, что пористые характеристики этих образцов уступают поровым характеристикам образцов, полученных кипячением в течение нескольких часов в условиях окружающей среды.

Таким образом, структура и фазовый состав образующегося Al_2O_3 зависит от способов синтеза золя бемита и параметров термообработки.

Выводы из литературного обзора

1. Использование мембранных каталитических реакторов позволяет увеличивать эффективность протекания высокотемпературных реакций благодаря различным факторам (смещению химического равновесия, подавлению протекания побочных реакций, более полному использованию поверхности катализатора). Кроме того, их преимуществом является возможность создания условий для возникновения активированного массопереноса внутри пористой структуры катализатора, который позволяет увеличить глубину протекания высокотемпературных превращений углеводородов.

2. Карбид молибдена Mo_2C является перспективным катализатором для проведения УКМ благодаря каталитической активности на уровне благородных металлов, устойчивости к спеканию, закоксовыванию и каталитическим ядам, поэтому получение МК на его основе является актуальной задачей.

3. Метод погружения (dip-coating) является разновидностью реализации золь-гель метода. Варьирование параметров нанесения (скорость погружения/извлечения, время выдержки) с учетом коллоидно-химических свойств золь (размер, форма, электроповерхностные свойства частиц, реологическое поведение золь) может быть использовано для получения мембранных катализаторов с различной архитектурой. При нанесении важны также пористость и шероховатость подложки, так как они отражаются на толщине слоев наносимых золь.

4. Золи бемита и $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ перспективны для получения мезопористых материалов, устойчивы к спеканию при высоких температурах и могут использоваться как прекурсоры мезопористого подслоя на подложке. Синтезируемые оксиды обладают каталитическими центрами разной природы. $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ обладает основными центрами, способствующими адсорбции и активации молекул CO_2 , а обладающий кислотными центрами Al_2O_3 – молекул CH_4 .

5. Оксиды церия проявляют промотирующие свойства по отношению к Mo_2C и препятствуют процессу его окисления до каталитически неактивного MoO_2 .

6. Золи молибденовых синей являются перспективным прекурсором Mo_2C . Сочетание золь-гель метода и метода структурно-управляемого синтеза с использованием дисперсий

молибденовых синей перспективны для получения порошкообразных, нанесенных и мембранных катализаторов различных архитектур.

ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Объекты исследования

В качестве исходных реактивов в работе использовались следующие вещества: гептамолибдат аммония $((\text{NH})_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, х. ч.); декстроза $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, х.ч.); азотная кислота $(\text{HNO}_3$, х.ч.); соляная кислота $(\text{HCl}$, х.ч.); изопропоксид алюминия $(\text{Al}(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$, х.ч.); нитрат алюминия $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, х.ч); аммиак водный $(\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$, х.ч).

Газы: азот - N_2 (марка А, 99,99%, ГОСТ 9293-74); гелий – He (марка А, 99,99%, ТУ 0271-001-45905715-02); аргон – Ar (марка А, 99,99%, ТУ 6-21-12-94); метан - CH_4 (марка А, 99,9%, ГОСТ 5542-87); углекислота – CO_2 (высший сорт, 99,9%, ГОСТ 8050-85).

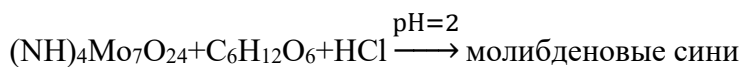
Используемые в работе золи $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ были получены способом, разработанным в работе [3]. Частицы дисперсной фазы имеют сферическую форму, преобладающий размер 2 нм. Значение рН составляло 0,8, концентрация - 15% масс.

Для получения различных типов каталитических мембран в качестве подложек использовались микрофльтрационные мембраны из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Мембрана состоит из двух слоев, внутренний – из крупных частиц, наружный – толщиной около 50-60 мкм из частиц более мелкой фракции. Для получения мембранных катализаторов использовались мембраны длиной 20 см с наружным диаметром равным 8 мм.

2.2 Методики проведения экспериментов.

2.2.1 Синтез зольей молибденовых синей

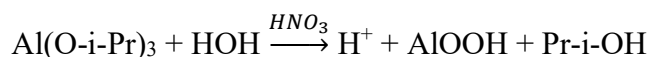
Золь молибденовой сини получали добавлением раствора глюкозы в водный раствор гептамолибдата аммония при различном соотношении $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]:[\text{Mo}]$.



Исходная концентрация ГМА в молибденовых синях составляла 0,05 М. Регулирование рН осуществляли добавлением соляной кислоты, мольное соотношение $[\text{H}^+]:[\text{Mo}]$ составляло 0,5. Способ синтеза подробно описан в работах [172,173]. Концентрация дисперсной фазы в исходной дисперсии составляла порядка 1% масс. в пересчете на MoO_3 . Далее дисперсии подвергались концентрированию методом упаривания. Максимальная концентрация составила 8% масс. в пересчете на MoO_3 .

2.2.2 Синтез золя бемита из алкоксида алюминия

Гидролиз алкоксида алюминия осуществляли при кипячении с обратным холодильником в течение часа в присутствии азотной кислоты при $[\text{H}^+]:[\text{Al}]=0,5$, согласно [174].



Затем, спустя 2 часа, добавляли азотную кислоту до $[\text{H}^+]:[\text{Al}]=0,57$ в золь и осуществляли нагрев и перемешивание происходили в течение 12 часов. В синтезе соотношение $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Al}]$ составляло 200. В результате охлаждения получают опалесцирующий золь с концентрацией 1-1,5 % масс. в пересчете на Al_2O_3 . Золи концентрировали методом упаривания до 4% масс. в пересчете на Al_2O_3 .

2.2.3 Синтез золя бемита из нитрата алюминия

Нитрат алюминия из водного раствора осаждали аммиаком при соотношении $[\text{NH}_3]:[\text{Al}]=2-2,6$, затем промывали полученный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$ дистиллированной водой при $t \geq 90^\circ\text{C}$ до $\text{pH} \approx 6$. После чего проводили пептизацию полученного осадка в дистиллированной воде азотной кислотой при $t \geq 85^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании не менее 1 часа. При этом соотношение $[\text{H}^+]:[\text{Al}] = 0,03$, а соотношение $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{Al}]=270$. Затем золь охлаждали до температуры окружающей среды. Концентрация золя составляла 1,0-1,5 % масс. в пересчете на Al_2O_3 . Золи концентрировали методом упаривания до 4% масс. в пересчете на Al_2O_3 .

2.2.4 Определение концентрации дисперсной фазы золь молибденовых синей и золь бемита

Концентрацию дисперсной фазы в золях определяли гравиметрическим методом. Для этого аликвотную долю исследуемого золя (~3 мл) помещали в фарфоровые тигли, прокалённые до постоянной массы. После выпаривания влаги при $t=90^\circ\text{C}$ на воздухе тигли прокаливали в муфельной печи. Температура обжига молибденовых синей составляла $t=600^\circ\text{C}$, а бемита – 550°C . Нагрев осуществляли на воздухе, затем проводили выдержку в течение часа. Содержание дисперсной фазы в исследуемом золе определяли по формуле:

$$\omega = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса прокалённого тигля, г; m_2 – масса прокалённого тигля с исследуемым образцом, г; m_3 – масса тигля с прокалённым осадком, г; ω – массовая концентрация дисперсной фазы в золе, в пересчете на соответствующий оксид, масс. %

2.2.5 Определение pH

Определение pH проводили на приборе pH-метр Измерительная техника pH-150МИ (Финляндия) с использованием стеклянного комбинированного электрода.

Погрешность измерения составляет $\pm 0,01$ единицы pH.

2.2.6 Спектрофотометрический анализ

Спектрофотометрический анализ проводили с помощью сканирующего спектрофотометра LEKI SS2109UV (MEDIORA OY, Финляндия) в диапазоне длин волн $300 \leq \lambda \leq 1100$ нм. Для измерения спектров поглощения света исходный золь молибденовых синей разбавляли в 125 раз. Погрешность прибора составляла $\pm 0,3$ единицы.

2.2.7 Определение размеров и формы частиц золь с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Размеры частиц гидрозолей определяли по данным анализа микрофотографий, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO 912AB Omega (ZEISS, Германия) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы готовили нанесением 1-2 мкл золя на покрытую формваром медную сетку ($d=3,05$ мм), которую затем сушили на воздухе.

2.2.8 Определение гидродинамических радиусов частиц золь методом фотон корреляционной спектроскопии

Метод фотон корреляционной спектроскопии был реализован с помощью прибора Photocor Compact-Z (ООО «ФОТОКОР», Россия). В результате обработки данных с помощью программного обеспечения Photocor® Software и DynaLS были получены коэффициент диффузии и средний гидродинамический радиус частиц, а также распределение частиц по размерам. Диапазон гидродинамического радиуса обнаруживаемых данным методом частиц от 0,5 нм до 10 мкм.

2.2.9 Определение электрокинетического потенциала

Электрофоретическая подвижность частиц определялась на приборе Photocor Compact-Z (ООО «ФОТОКОР», Россия) с использованием электрода из стеклоуглерода и при напряженности электрического поля от 3 до 10 В/см.

Уравнение, используемое для расчета электрофоретической подвижности:

$$u_{эф} = \frac{v}{E}, \quad (2.2)$$

где v – скорость движения частиц в электрическом поле, E – напряженность электрического поля.

Погрешность измерения электрофоретической подвижности составляет $\pm 1 \cdot 10^{-9}$ м²/(с·В).

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) был рассчитан по формуле Генри [175]:

$$\zeta = \frac{3\eta u_{эф}}{2\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{f_1(\kappa r)} \quad (2.3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная; η – вязкость дисперсионной среды; r – радиус частиц; κ – величина, обратная толщине диффузной части двойного электрического слоя.

Для расчёта функции $f_1(kr)$ использовалось соотношение Ошимы [176]:

$$f_1(kr) = 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{2,5}{\kappa r [1 + 2e^{-\kappa r}]} \right) \right]^{-2} \quad (2.4)$$

2.2.10 Определение реологических свойств

Реологические кривые течения и эффективной вязкости исследуемых золь бемита были получены на ротационном вискозиметре Brookfield LVDV-II+ Pro (США) с использованием шпинделей ULA для образцов с низкой вязкостью и SC4-31 для образцов с вязкостью в диапазоне 15-300000 мПа·с при температуре 20°C. Постоянство температуры поддерживалось с помощью термостата TC – 502 (Brookfield, США).

Реологические кривые концентрированных дисперсий молибденовых синей были получены на вискозиметре Advanced AR-220 rheometer (TA Instruments, США) с системой конус-плита при температуре 20°C.

2.2.11 Определение поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение золь бемита определяли на приборе KRUSS DSA 20E методом висающей капли. Метод основан на анализе формы капли жидкости, свисающей из дозирующего шприца перед ее падением. Под действием сил гравитации форма капли вытягивается и приобретает определенную кривизну поверхности. По основным радиусам кривизны контура определяется давление, действующее на каплю, и рассчитывается поверхностное натяжение по уравнению Лапласа.

$$\sigma = \frac{\Delta P}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}} \quad (2.5)$$

где, ΔP – разница давлений, между кончиком капли и другими точками ее поверхности, мН/м; r_1, r_2 – основные радиусы кривизны, м⁻¹.

Поверхностное натяжение золь бемита проводилось методом отрыва кольца. Метод основан на определении предельной массы столбика жидкости, поднимаемого кольцом, предварительно погруженным в золь [177]. Для определения массы перед отрывом столбика жидкости использовались высокоточные торсионные весы, предварительно проводилась калибровка по дистиллированной воде с известным поверхностным натяжением. Масса столбика жидкости перед отрывом пропорциональна поверхностному натяжению жидкости:

$$k = \frac{\sigma_{ст}}{F_0 + F_{изм}} \quad (2.6)$$

где F_0 – стандартное значение массы (константа прибора) для данных торсионных весов и используемого кольца, мг; $F_{\text{изм}}$ – измеренное значение массы поднятого столбика стандартной жидкости перед отрывом, мг; $\sigma_{\text{ст}}$ – табличное значение поверхностного натяжения дистиллированной воды при данной температуре, мДж/м²; k – коэффициент пропорциональности, определяемый по стандартной жидкости и используемый для вычисления поверхностного натяжения исследуемой жидкости, (мг·м²)/мДж.

Поверхностное натяжение $\sigma_{\text{исс}}$ исследуемой жидкости определяется с помощью пересчета:

$$\sigma_{\text{исс}} = k(F_0 + F_{\text{изм}}) \quad (2.7)$$

2.2.12 Определение плотности золь

Значения плотности для золь различных концентраций были получены с использованием денситометра цифрового DDM2910 (Rudolph Research Analytical, США).

2.2.13 Проведение рентгенофазового анализа.

Исследования образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku Corporation, Япония) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Идентификацию фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки JCPDS.

2.2.14 Термический анализ образцов

Комплексный термический анализ образцов осуществляли на дериватографе Q – 1500 D фирмы «МОМ» (Венгрия) в среде азота или воздуха в режиме линейного подъема температуры со скоростью 5-10°/мин. Анализ проводили в открытых корундовых тиглях.

2.2.15 Определение удельной поверхности

Определение удельной поверхности проводилось с помощью низкотемпературной адсорбции N_2 с использованием автоматического анализатора удельной поверхности и пористости Gemini VII^т Micromeritics (Micromeritics Instrument Corporation, США). Предварительно образец подвергается дегазации при $t = 350^\circ\text{C}$ в течение 6 часов.

Расчет согласно методу БЭТ сводится к определению емкости монослоя (A_m), с помощью которой рассчитывается величина удельной поверхности:

$$S_{\text{уд}} = A_m \cdot N_a \cdot \omega, \quad (2.8)$$

где N_a - число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), ω – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата (для азота молекулярная площадка равна 0,162 нм²).

Диапазон относительных давлений составляет от 0,05 до 0,2. Емкость монослоя определяется с помощью линейной формы уравнения БЭТ:

$$\frac{P/P_s}{A(1-\frac{P}{P_s})} = \frac{1}{AmC} + \frac{C-1}{AmC} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (2.9)$$

где A – значение адсорбции, P_s – давление насыщенного пара адсорбата, P – давление адсорбата, C – константа уравнения БЭТ.

Распределение мезопор по размерам рассчитывалось согласно методу Баррета-Джойнера-Халенда (ВЖН) на основании уравнении Кельвина:

$$\frac{P}{P_s} = \exp\left(\frac{2\sigma V_M \cos \theta}{rR}\right), \quad (2.10)$$

где r – радиус поры, м, σ – поверхностное натяжение, Дж/м², V_M – молярный объём конденсированной фазы, м³/моль, R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль К.

Расчет проводился с учетом толщины адсорбционной пленки на стенках поры. Использовали уравнения Хелси (уравнение Френкеля-Хелси-Хила):

$$t = 3,540 \left(\frac{-5,000}{\ln \frac{P}{P_s}} \right)^{0,333} \quad (2.11)$$

Значение объема микропор (V_0) определяли по методу Дубинина-Радускевича:

$$V_0 = A_0 \cdot V_M \quad (2.12)$$

где A_0 - величина адсорбции при полном заполнении микропор адсорбента, моль/г. Величину A_0 определяют как отрезок, отсекаемый на оси ординат в координатах уравнения Дубинина-Радускевича:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^2 T^2}{E^2} \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2, \text{ где} \quad (2.13)$$

E – характеристическая свободная энергия адсорбции, Дж/м².

Для выявления мезо- и микропор, а также расчета истинного объема микропор и внешней поверхности использовался t-метод де Бура. Метод заключается в пересчете изотермы адсорбции $A = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$ в зависимость величины адсорбции от толщины адсорбированной пленки $A = f(t)$, где t для азота определялась по уравнению (2.11).

Измерения пористых характеристик образцов выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

2.2.16 Определение шероховатости подложки

Для анализа шероховатости проводили сканирование образцов мембран на 3D профилометре SuperView W1 (Chotest Technology Inc., Китай). Прибор основан на анализе интерференции белого света. После сканирования прецизионным модулем полученные данные обрабатываются с использованием программы XtremeVision (Chotest Technology Inc.).

2.2.17 Нанесение золь на исходную подложку

Исходную подложку предварительно промывали в дистиллированной воде, затем прокаливали в муфельной печи при 900°C на воздухе и остужали в эксикаторе.

Нанесение осуществлялось погружением подложки в золь с помощью установки для нанесения покрытий методом погружения с одним сосудом Xdip-SV1 (Apex Instruments, Индия). Минимальная и максимальная скорость погружения/извлечения от 5 мм/мин до 450 мм/мин. Во избежание проникновения золя внутрь, подложку герметизировали с двух сторон. После извлечения исходной подложки из золя влажный слой сушили горизонтально при вращении в течение 24 часов при температуре окружающей среды. Затем мембраны подвергались термообработке.

Погружение мембран длиной 4 см осуществлялось в вертикальном положении, погружение мембран 20 см – в горизонтальном положении и с выдержкой 6 секунд.

2.2.18 Термообработка слоев из бемита AlOOH и $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$

Термообработка нанесенных слоев проводилась в муфельной печи СНОЛ-1,6.2,5.1/11-И2М (АО «Утенос Электротехника», Литва). Нагрев проводился в среде воздуха со скоростью 2 °C/мин до 900 °C. Затем следовала выдержка при данной температуре в течение часа, после чего мембраны остывали в течение суток и извлекались из печи при температуре не более 100 °C.

2.2.19 Синтез карбида молибдена из молибденовых синей

Ксерогели молибденовых синей подвергались термообработке в трубчатой печи сопротивления в среде азота. Трубчатая печь представляла собой кварцевую трубку диаметром 50 мм, находящуюся в изоляционном кожухе. Нагрев осуществлялся электрическим сопротивлением обмотки внутри кожуха. Регулирование нагрева – с помощью терморегулятора Термодат-17Е6, подключенного через силовой блок к обмотке печи. Температура регистрировалась с помощью термопары типа К, расположенной вблизи обмотки. Внутри печи температуру контролировали с помощью термопары типа К, расположенной внутри кварцевой трубки. Нагрев проводили в атмосфере N_2 с объемной скоростью потока 40 мл/мин, в результате происходило превращение молибденовых синей в Mo_2C . Температурный режим представлен на Рисунке 2.1: нагрев до 600 °C со скоростью 2 °C/мин, затем от 600 °C до 900°C, со скоростью 5 °C/мин, после этого следовала выдержка в течение 60 мин и охлаждение в атмосфере N_2 .

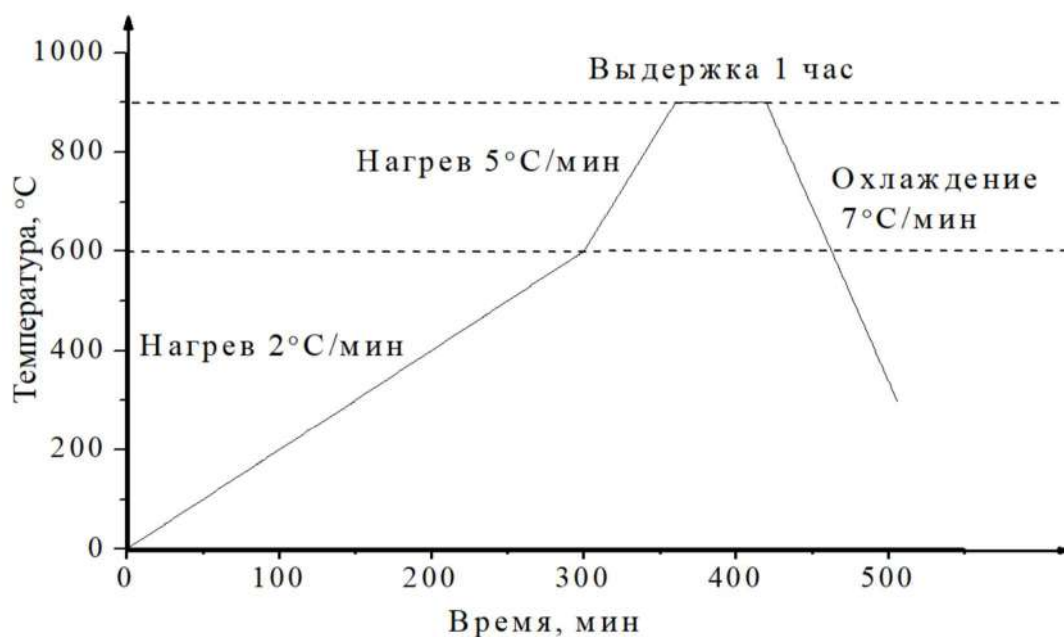


Рисунок 2.1 – Режим термообработки молибденовых синей в процессе синтеза карбида молибдена в среде N_2

2.2.20 Определение прироста массы нанесенного слоя

Массу нанесенного слоя определяли гравиметрическим методом. Для удаления капиллярной воды подложку прокаливали при температуре $500^{\circ}C$ до постоянной массы, а затем охлаждали и взвешивали. Затем проводили процесс нанесения, сушки и термообработки. После охлаждения до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивали. По разности масс находили массу слоя:

$$m_{\text{слоя}} = m_2 - m_1 \quad (2.14)$$

где m_1 – масса прокалённой подложки, г; m_2 – масса мембраны со слоем после термообработки, г; $m_{\text{слоя}}$ – масса слоя после термообработки, г.

Погрешность метода составляет 3,0%.

Прирост массы в процентах определяли по формуле:

$$\Delta m_{\text{слоя}} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \cdot 100\% \quad (2.15)$$

2.2.21 Определение морфологии и толщины слоя

Морфологию и толщину слоя оценивали с помощью анализа микрофотографий, полученных на сканирующем электронном микроскопе SAMSCAN-S2 (Cambridge Instruments, Великобритания), с ускоряющим напряжением до 40 кВ. Полученные микрофотографии анализировались с помощью программы ImageJ (Research Services Branch of the National Institute of Mental Health). Для определения значения толщины слоя обрабатывалось не менее 10 микрофотографий.

Распределение элементов по сколу определяли с помощью сканирующего микроскопа JSM 6510 LV + SSD X-MAX в комплекте с приставкой зондового микроанализа.

Исследования с использованием сканирующей электронной микроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

2.2.22 Исследование каталитической активности образцов

Исследование каталитической активности полученных мембранных катализаторов проводилось на установке, представленной на схеме (Рисунок 2.2). Расходы CH_4 и CO_2 газов задавали с помощью ПО FlowPlot и регуляторов расхода Bronkhorst EL-FLOW (Bronkhorst, Нидерланды) (2). Газы подавались в нагретый до определённой температуры мембранный реактор (4), режим нагрева производился по заданной программе и контролировался с помощью ПИД-регулятора Термодат 17Е6 (Системы контроля, Россия). Выходящий из реактора поток газов поступал в расходомер, а затем подводился к газовому хроматографу Хроматек Кристалл 5000 (ЗАО СКБ "Хроматэк", Россия).

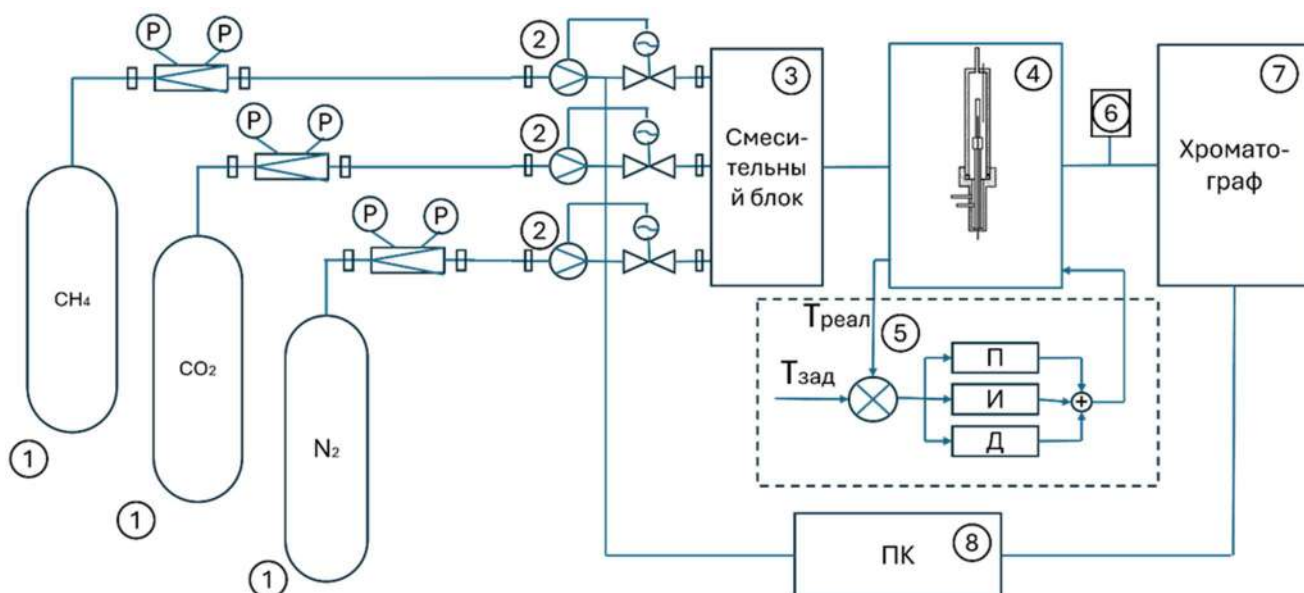


Рисунок 2.2 – Схема мембранно-каталитической установки: 1 – баллоны с газами; 2 – регуляторы расхода газа; 3 – блок смешения исходных реагентов; 4 – мембранный реактор; 5 – ПИД-регулятор температурного режима; 6 – измеритель расхода газовой смеси на выходе из реактора; 7 – хроматограф «Хроматек-Кристалл 5000»; 8 – компьютер

Мембранно-каталитическая установка позволяет использовать реактор в различных режимах: реактор-контактор, реактор-дистрибьютор, реактор-экстрактор. Что обеспечивается различными способами подачи газов-реагентов и вывода продуктов реакции.

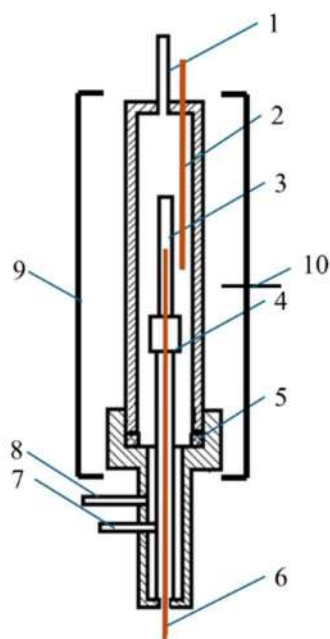


Рисунок 2.3 – Схема мембранного реактора:

- 1 – вход реагентов;
- 2 – термопара;
- 3 – мембранный катализатор;
- 4 – фиксатор мембранного катализатора;
- 5 – герметичное уплотнение;
- 6 – термопара;
- 7 – выход пермеата;
- 8 – выход ретентата;
- 9 – изоляционный кожух;
- 10 – регулирующая термопара

с принудительным массопереносом. Патрубок (8) – для выхода ретентата, также используется для проведения реакции с диффузионным массопереносом в порах катализатора.

На Рисунке 2.4 представлены возможные режимы проведения каталитической реакции в мембранном каталитическом реакторе (контактор и дистрибьютор), отличающиеся подачей реагентов и отводом продуктов реакции.

Схематическое изображение мембранного реактора представлено на Рисунке 2.3. Стальной мембранный реактор состоит из двух частей, соединяющихся с помощью резьбового соединения. Реактор помещается в изоляционный кожух. Внутри кожуха находится обмотка, благодаря которой происходит нагрев электрическим сопротивлением. Вблизи обмотки располагается регулирующая термопара. Наверху у реактора находится входной штуцер (1), через который осуществляется подача смеси газов $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$. Внутри реакционной зоны располагается мембранный катализатор (3), который закрепляется в специальном держателе с помощью фиксирующей накидной гайки. Со свободного конца мембрану герметизируют с помощью керамического герметика. Измерение температуры внутри реактора осуществляется с помощью хромель-алюмелевых термопар, одна из которых находится в объеме реактора (2), вторая – во внутренней части трубчатой каталитической мембраны (6). В нижней части располагаются 2 патрубка для вывода газов после реакции. Патрубок (7) используется для вывода пермеата, а также позволяет реализовывать в мембранном реакторе режим дистрибьютора и контактора

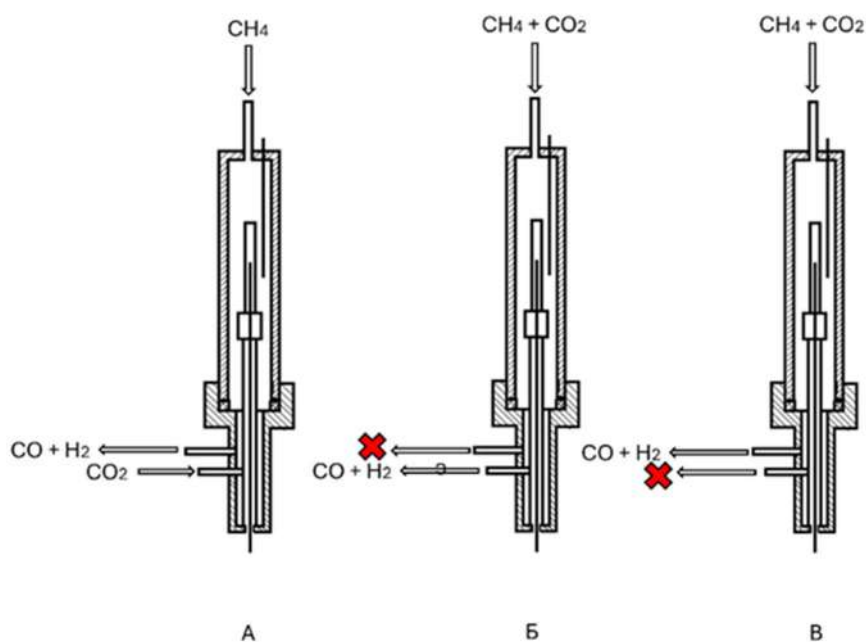


Рисунок 2.4 – Мембранный каталитический реактор для проведения процесса углекислотной конверсии метана в разных режимах: А – реактор-дистрибьютор, Б – реактор-контактор с принудительным массопереносом, В – реактор-контактор с диффузионным транспортом газов в порах катализатора

В данной работе был реализован режим, в котором молекулы газа проникали в поры катализатора благодаря диффузионному транспорту (Рисунок 2.4 В).

2.2.23 Хроматографический анализ газов

Анализ газовых смесей проводился с использованием газового хроматографа Хроматек Кристалл 5000.

Хроматограф укомплектован двумя детекторами по теплопроводности – катарометрами. Обработка хроматограмм осуществлялась с помощью ПО «Хроматек Аналитик 2.6».

Разделение газов происходит на двух хроматографических колонках. Колонка 1 – наполнитель HayeSep R 80/100, газ-носитель He с расходом 20 мл/мин. На колонке 1 определялись газы CH₄, CO, CO₂, N₂. Колонка 2 – наполнитель Цеолит NaX 60/80, газ-носитель Ar с расходом 15 мл/мин. На колонке 2 определялись газы CH₄, CO, CO₂, H₂, N₂.

Хроматограф предварительно был откалиброван по CH₄, CO₂, CO, H₂ и N₂ методом внешнего стандарта (с помощью градуировочной смеси). Пересчет производился по формуле

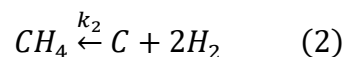
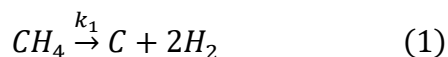
$$C_i = k_i \cdot S_i, \quad (2.16)$$

где C_i – концентрация i -го компонента в газовой смеси (об.%), k_i – калибровочный коэффициент для i -го компонента (об.%(мВ·мин)), S_i – площадь пика i -го компонента на хроматограмме (мВ·мин).

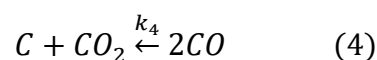
2.2.24 Математическая модель для описания кинетики УКМ и определения констант промежуточных стадий

Кинетическая модель для процесса УКМ основывалась на представлении протекания реакции, как системы из последовательных и параллельных обратимых реакций. Схема была использована в работе [69] и была выбрана на основе анализа литературных данных:

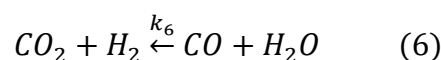
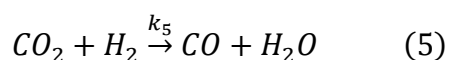
- реакция крекинга метана



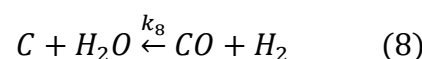
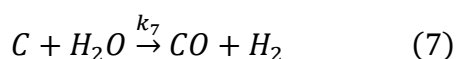
- реакция газификации углерода углекислым газом



- обратная реакция сдвига водяного газа



- реакция паровой газификации углерода



В соответствии с этими представлениями и предполагая первый порядок по каждому веществу была составлена кинетическая модель проводимой реакции, описывающая изменение концентрации каждого компонента:

$$\frac{d[CH_4]}{d\tau} = k_1[CH_4] + k_2[C][H_2]$$

$$\frac{d[CO_2]}{d\tau} = -k_5[CO_2][H_2] - k_3[C][CO_2] + k_6[CO][H_2O] + 2k_4[CO]$$

$$\frac{d[CO]}{d\tau} = k_6[CO_2][H_2] + k_3[C][CO_2] + k_7[C][H_2O] - k_6[CO][H_2O] - 2k_4[CO] - k_8[CO][H_2]$$

$$\frac{d[H_2]}{d\tau} = 2k_1[CH_4] - k_5[CO_2][H_2] + k_7[C][H_2O] - 2k_2[C][H_2] + k_6[CO][H_2O] - k_8[CO][H_2]$$

$$\frac{d[H_2O]}{d\tau} = k_5[CO_2][H_2] - k_7[C][H_2O] - k_6[CO][H_2O] + k_8[CO][H_2]$$

$$\frac{d[C]}{d\tau} = k_1[CH_4] + k_3[C][CO_2] - k_7[C][H_2O] - k_2[C][H_2] + 2k_4[CO] + k_8[CO][H_2]$$

С помощью программы Excel подбирали значения констант ($k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7$ и k_8) таким образом, чтобы получилось минимальное расхождение между экспериментальными и расчетными значениями концентраций всех реагентов и продуктов реакции. Значение дисперсии адекватности не превышало 20. Шаг и диапазон времени контакта подбирались для каждого МК исходя из массы катализатора.

Доверительный интервал ($\Delta\varphi$) определяли согласно формуле:

$$\Delta\varphi = t_\alpha \sqrt{S_{ад}^2} \quad (2.17)$$

где t_α – критерий Стьюдента; $S_{ад}^2$ – дисперсия адекватности, об. %.

Значение критерия Стьюдента зависит от числа степеней свободы ($n - p$) и доверительной вероятности (принимали равной 0,95). Число параметров системы (p) для экспериментов при всех температурах равнялось числу удельных констант скоростей стадий в кинетической схеме, т.е. восьми. Количество экспериментальных точек (n) для всех МК при всех температурах равнялось 16.

Дисперсию адекватности определяли по следующей формуле:

$$S_{ад}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{эксп} - C_{расч})^2}{n - p} \quad (2.18)$$

где $C_{эксп}$ – концентрация i -го компонента, найденная в ходе эксперимента, об.%; $C_{расч}$ – концентрация i -го компонента, найденная расчетным способом, об. %.

ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ СОЗДАНИЯ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНЫХ АРХИТЕКТУР И ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

3.1 Обоснование создания мембранных катализаторов различных архитектур

Каталитическую активность мембранных катализаторов, синтезированных в данной работе, определяли в реакции углекислотной конверсии метана (УКМ). УКМ имеет высокий эндотермический эффект ($\Delta H=247$ кДж/моль), что требует использования высоких температур. Согласно литературным данным для проведения УКМ с использованием в качестве катализатора Mo_2C требуется нагрев до температур 800-900°C [178, 179].

Пористая структура катализатора является ключевым фактором, определяющим диффузию газов в гетерогенной каталитической реакции. Известно, что с уменьшением диаметра поры в ней начинают проявляться эффекты потока со скольжением [180]. То есть в пристеночной области поры, соответствующей приблизительно длине свободного пробега молекул, будет наблюдаться разрежение. Если же диаметр поры меньше длины свободного пробега молекул, то в порах возникает свободно-молекулярный режим. В результате этого частицы газов не сталкиваются между собой, а взаимодействуют преимущественно со стенкой поры. Это является активатором гетерогенных каталитических процессов. Однако снижение размеров пор в слое катализатора может также приводить к снижению проницаемости и меньшей доступности внутренней поверхности катализатора, когда движение газа в порах соответствует движению вязкостного потока.

Для того, чтобы оценить вклад указанных выше эффектов и для апробации различных режимов диффузии газов в порах мембранного катализатора предполагалось создание мембранных катализаторов с различной архитектурой. Известно, что для оценки диффузии в порах используются такие величины, как число Кнудсена (Kn) и параметр разреженности (δ).

При этом течение со скольжением начинает проявляться при $\text{Kn} \geq 10^{-3}$, а $\delta \leq 1000$, а свободно-молекулярному режиму соответствует $\text{Kn} > 10$, $\delta < 0,1$. Расчет длин свободного пробега для молекул газов, участвующих в реакции УКМ на Mo_2C -катализаторе в диапазоне соответствующих температур был рассчитан по уравнению (1.7) и приведен в Таблице 3.1, давление в реакторе соответствовало атмосферному.

Таблица 3.1 – Длины свободного пробега молекул газов при УКМ в рабочем диапазоне температур

Газ	Длина свободного пробега при температуре, нм					Эффективный диаметр молекулы, Å
	800°C	830°C	850°C	870°C	890°C	
CH ₄	228	234	239	243	247	3,8
CO ₂	343	352	359	365	371	3,1
CO	420	432	439	447	455	2,8
H ₂ O	452	464	473	481	489	2,7
H ₂	572	588	598	609	619	2,4

С увеличением эффективного диаметра молекулы и понижением температуры длина свободного пробега молекулы уменьшается. Наименьшая длина свободного пробега будет у молекулы метана при наиболее низкой температуре процесса. Поскольку именно реакция крекинга метана является первой и инициирующей процесс УКМ, то относительно молекулы метана необходимо рассматривать максимальный (граничный) размер диаметра пор МК, соответствующий режиму свободно-молекулярного движения молекул. То есть, если молекулы метана в порах будут двигаться в свободно-молекулярном режиме, то и движение молекул остальных газов будет ему соответствовать. Используя формулу (1.5), можно вычислить, что при числе Кнудсена $Kn=10$ диаметр поры не должен превышать 23 нм. Переходному режиму, где доля эффузии (диффузии Кнудсена) возрастает относительно доли обычной диффузии с уменьшением диаметра пор, будет соответствовать диаметр пор в диапазоне $23 \text{ нм} < d < 2,3 \text{ мкм}$.

В Таблице 3.2 приведены данные по граничным диаметрам пор МК, соответствующим разным режимам движения молекул метана в них.

Таблица 3.2 – Граничные диаметры пор для создания различных режимов движения молекул в процессе УКМ для 800°C

Режим диффузии в порах катализатора в условиях УКМ	Диаметр пор, мкм	Число Кнудсена Kn	Параметр разреженности δ
Обычная диффузия	> 230	$< 10^{-3}$	> 1000
Переходный режим	$0,023 - 230$	$10^{-3} - 1$	$1 - 1000$
Свободно-молекулярный режим	$0,002 - 0,023$	> 1	< 1

С целью увеличения вклада диффузии Кнудсена в режим транспорта молекул в порах катализатора на внешней поверхности исходной подложки, структура которой представлена в основном макропорами, стояла задача получить дополнительный мезопористый слой. Поэтому далее будут рассмотрены возможности его получения на макропористой поверхности золь-гель методом, а также влияние коллоидно-химических свойств золь-гелей на процесс формирования и морфологию слоя.

3.2 Обоснование выбора золь-прекурсоров для формирования мезопористого подслоя на поверхности, представленной макропорами

Используемые в данной работе мембраны (Рисунок 3.1) состоят из двух слоев: внутреннего и внешнего.

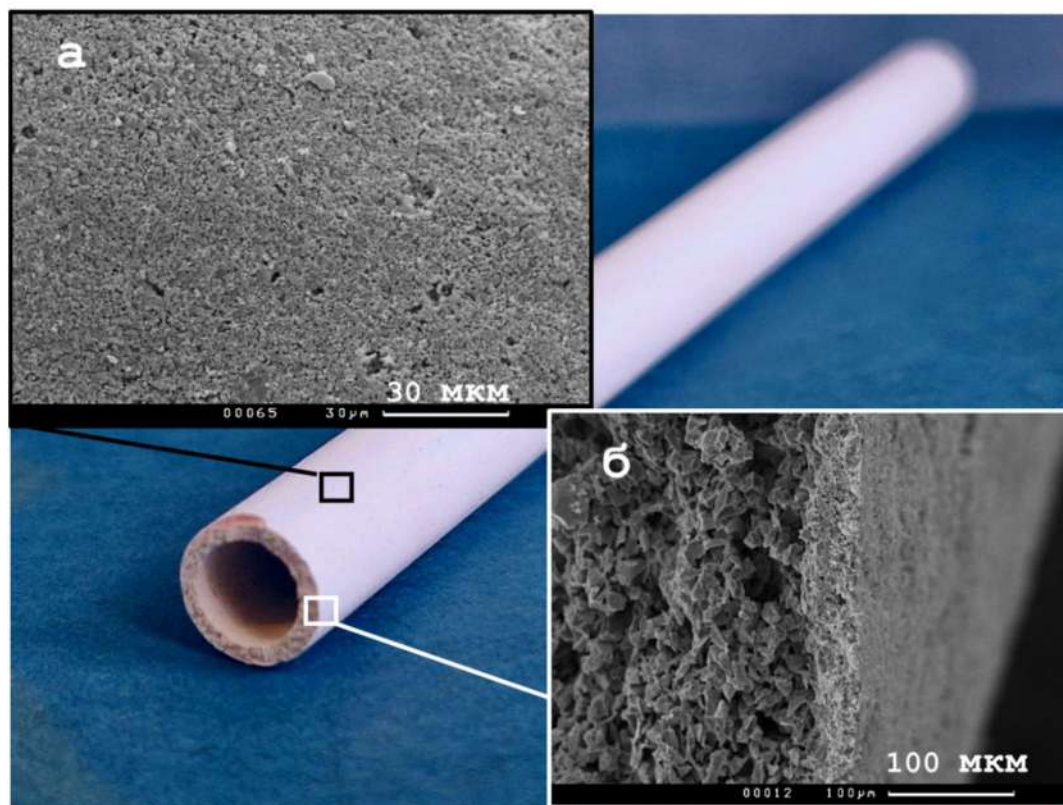


Рисунок 3.1 – Фотография микрофльтрационной подложки и микрофотографии СЭМ: а – поверхность, б – срез

Внутренний слой состоит из крупных частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером $\sim 20\text{-}30$ мкм. Внешний слой представлен частицами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ более мелкой фракции. Основные характеристики подложки представлены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Основные размерные и пористые характеристики исходной подложки

Внешний диаметр, мм	7,5
Внутренний диаметр, мм	5
Толщина стенки, мм	1
Длина мембраны, мм	4 см
Удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	0,18
Пористость	0,4
Объем пор диаметром менее 488,4 нм, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0008
Объем пор диаметром от 1,7 нм до 300 нм, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0007
Объем пор от 2,3 до 23 нм, $\text{см}^3/\text{г}$	-

В процессе нанесения погружением важны также параметры шероховатости внешней поверхности мембраны, поскольку она контактирует с золей при погружении (Рисунок 3.2).

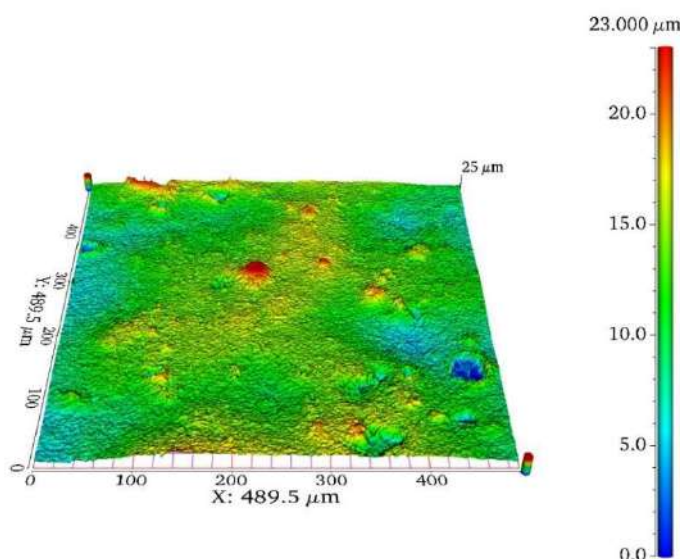


Рисунок 3.2 – 3D – изображение профиля шероховатости исходной микрофильтрационной мембраны

Данные о шероховатости поверхности позволяют оценить критическое капиллярное число для системы подложка-золя, определяющее возможность получения слоя, формирующегося поверх шероховатостей, то есть так называемой «свободной пленки» [78].

Таблица 3.4 – Основные параметры шероховатости поверхности исходной микрофильтрационной мембраны

Среднее арифметическое отклонение профиля по высоте R_a , мкм	1,09
Средняя ширина элементов профиля R_{sm} , мкм	2,85
Среднеквадратичное отклонение R_q , мкм	1,39
Максимальная глубина впадины R_v , мкм	3,61
Максимальная высота профиля R_z , мкм	7,26

Используемая микрофильтрационная мембрана – это пористая система, поэтому при смачивании жидкостью в порах будет возникать капиллярное давление, проявляющееся всасыванием жидкости внутрь подложки. Для оценки всасывающего давления, действующего при нанесении золей на подложку, можно использовать уравнение Лапласа:

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos \theta}{r}, \quad (3.1)$$

где σ – поверхностное натяжение золя бемита, Дж/м²; θ – угол смачивания жидкости в поре; r – радиус поры, м.

Определить угол смачивания внутри поры достаточно затруднительно, он будет определяться кривизной поверхности мениска жидкости в поре. Поэтому, чтобы вычислить $\cos\theta$ можно воспользоваться уравнением Уошборна:

$$t = \frac{4\eta h^2}{\sigma d \cos \theta} \quad (3.2)$$

где t – время поднятия жидкости по пористой структуре мембраны, с; d – средний диаметр пор поровой структуры, м; h – высота поднятия жидкости по пористой структуре мембраны, м.

Если цилиндрическую мембрану опустить загерметизированным концом в золь бемита, то фронт жидкости поднимается на 1 см за 120 сек. При поверхностном натяжении золя бемита, равном $0,067 \text{ Дж/м}^2$, было рассчитано капиллярное давление для пор диаметром от 50 нм до 6 мкм (Рисунок 3.3 а).

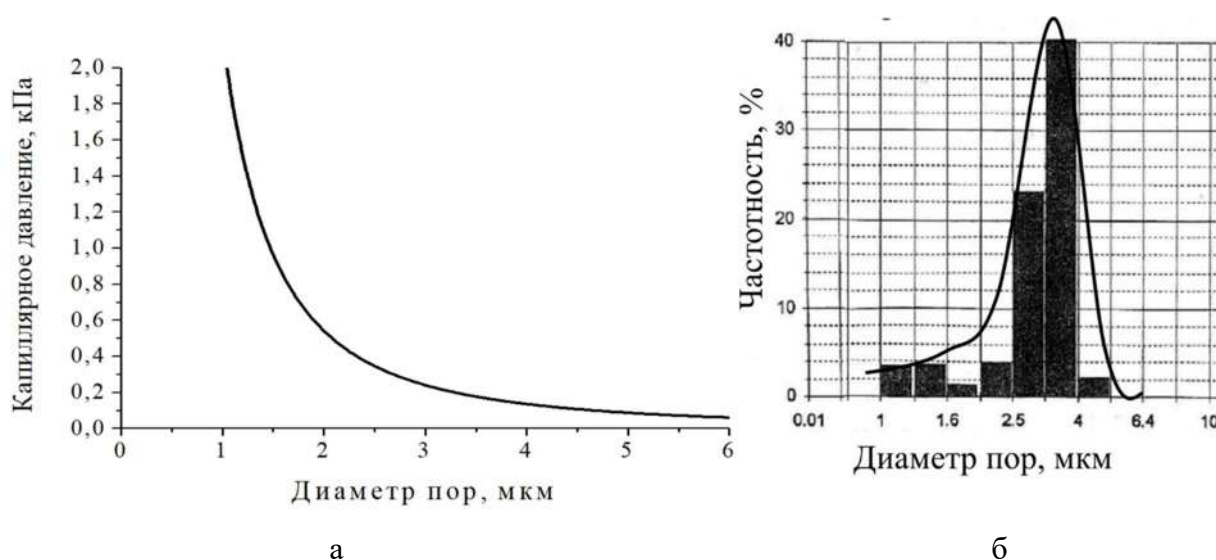


Рисунок 3.3 а – Зависимость капиллярного давления от размера пор, б – распределение пор по размерам по данным ртутной порометрии [181] в используемой микрофильтрационной мембране

Если принять во внимание распределение пор по размерам (Рисунок 3.3 б) капиллярное давление в них будет более 0,2 кПа. Таким образом, при размере частиц золя меньше диаметра пор, инфильтрация частиц вглубь подложки становится неизбежной.

Для изготовления пропиточных нанесенных катализаторов, где требуется равномерное распределение каталитически активной фазы по объему носителя капиллярное всасывание играет роль положительного фактора.

Для создания слоя массивного катализатора на поверхности подложки (т.е. пористой структуры) методом погружения требуется устранить влияние капиллярного всасывания. Для решения этой задачи могут быть использованы несколько подходов:

1. Предварительная пропитка жидкостью, смачивающей поверхность подложки. В таком случае поры подложки при нанесении будут уже заняты. Но существует высокая вероятность

диффузии частиц золя в область порового пространства занятого жидкостью. В случае молибденовой сини вероятна деструкция кластеров из-за растворения после диффузии.

2. Гидрофобизация поверхности и порового пространства мембраны обработкой растворами поверхностно-активных веществ. Но нанесение жидкостей на несмачиваемую шероховатую поверхность сопровождается ухудшением качества слоя [78].

3. Создание промежуточного слоя мезопористого носителя катализатора на поверхности, который затем подвергается пропитке золев - прекурсором катализатора. Такой слой должен быть достаточно тонким, но прочным и обладать пористой структурой с высокой удельной поверхностью и преобладающим размером пор не более 23 нм. При термообработке материал промежуточного слоя не должен вступать в химические реакции с катализатором и его прекурсором.

4. Создание промежуточного плотного или микропористого слоя на поверхности, способного не пропускать частицы золя внутрь подложки, который может быть удален термообработкой и не повлияет на проницаемость мембраны в дальнейшем.

Наиболее перспективные пути решения проблемы инфильтрации частиц указаны в пунктах 3 и 4. Существует большое количество публикаций, посвященных получению мезопористых материалов на основе золь SiO₂, TiO₂, ZrO₂, AlOOH и др. Однако, наиболее подходящим является золь бемита, поскольку он позволяет получать высокопористые материалы, обладающие устойчивостью к спеканию в условиях рабочих температур УКМ, инертностью по отношению к Mo₂C и подходящим размером пор щелевидной формы. Кроме того, золь бемита AlOOH давно востребован как перспективный материал для получения как индивидуальных мезопористых материалов [152, 170, 182, 183], так и в виде слоев на поверхности [140, 184–186].

При погружении охарактеризованной выше подложки в золь AlOOH под действием капиллярных сил дисперсионная среда и частицы проникают в поры подложки, в результате чего поры со временем забиваются и до формирования слоя накапливают все больше частиц в своем объеме. Вблизи поверхности при этом происходит концентрирование золя, что напоминает формирование динамических мембран при фильтрации [187, 188]. Но в данном случае дополнительное избыточное давление не применяется и пермеат отсутствует ввиду того, что процесс прекращается, когда поры подложки насыщаются жидкостью и наступает равновесие. Таким образом, при погружении мембраны в золь с низкой концентрацией, возможна ситуация, когда слой не образуется из-за того, что равновесие наступает, когда процесс закупоривания пор еще не завершился [89]. В работе [188] отмечается, что длительность процесса закупоривания зависит как от соотношения размеров частиц и диаметра пор подложки, так и от сродства их химической природы.

Еще одним важным фактором является величина критической концентрации коагуляции (ККК) золя, поскольку вблизи поверхности подложки происходит его концентрирование [188]. В стесненных условиях, если частицы обладают достаточным ζ -потенциалом, то отталкиваясь они распределяются определенным образом формируя трехмерные структуры, то есть образуют гель. Если ζ -потенциал частиц не высок, то сближаясь на определенном расстоянии они будут коагулировать с образованием более крупных агрегатов. ζ -потенциал частиц золя AlOOH определяется на стадии пептизации и зависит от соотношения $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$. Также известно, что с его увеличением происходит растворение частиц с образованием растворимых форм алюминия и рост ионной силы [168].

Основным параметром, указывающим на содержание кислоты в золе бемита, является соотношение $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$. При соотношениях $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$ меньше 0,03 кислоты недостаточно, чтобы стабилизировать частицы золя. Оптимальным соотношением в различных источниках [89, 152, 169, 171] указывается значение $[\text{H}^+]:[\text{Al}]=0,07$, при котором кислота полностью расходуется на разрыхление поверхностного слоя частиц и придает частицам максимальный заряд. Дальнейший рост этого соотношения приводит к увеличению растворимых форм алюминия в составе дисперсионной среды [189]. В то же время в литературе практически не рассматриваются золи с соотношением $[\text{H}^+]:[\text{Al}]>0,2$. Но есть данные что можно получать агрегативно устойчивые золи бемита с соотношением $[\text{H}^+]:[\text{Al}]=0,5$ [174]. Представляет интерес определить, есть ли различия при нанесении агрегативно устойчивых золь бемита с различным содержанием пептизирующей кислоты, поскольку состав дисперсионной среды таких золь будет сильно отличаться, что в свою очередь должно отражаться на реологических свойствах.

Для расчета толщины покрытий из золь бемита на пористой микрофильтрационной плоской мембране Бургтграф и Кейзер [89, 90] предложили математическую модель на основе уравнения Дарси, однако она не учитывает толщину образующейся «свободной пленки» из золя во время извлечения и несет в себе значительную погрешность. Это особенно важно для золь с высокой вязкостью, поскольку с увеличением вязкости растет капиллярное число, а значит и вклад в толщину образующегося слоя при извлечении подложки. Кроме того, расчет по данной модели был представлен для золь бемита, синтезированных при соотношении $[\text{H}^+]:[\text{Al}]=0,07$ и не проводился для золь с другими характеристиками. Возможность же предварительного расчета конечной толщины покрытия, при заданных условиях позволила бы значительно сэкономить время и используемые материалы.

Для получения мезопористых слоев на исходной подложке золь-гель методом был осуществлен синтез золь бемита при соотношении $[\text{H}^+]:[\text{Al}]=0,03$ (Б1) и $[\text{H}^+]:[\text{Al}]=0,5$ (Б2). Для выяснения закономерностей при получении покрытий на их основе требовалось определить их

реологические и коллоидно-химические свойства, поскольку данные золи наносили методом погружения (dip-coating) исходной подложки в концентрированный золь.

Известно, что $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ содержит кислотные центры, которые в реакции УКМ способствуют разложению CH_4 с образованием углерода. Однако для увеличения стабильности катализатора в ходе реакции необходим баланс кислотных и основных центров [190]. В качестве источника основных центров могут использоваться твердые растворы $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}$. Данные соединения также обладают кислородной емкостью, что позволяет атомам кислорода накапливаться и покидать кристаллическую решетку без структурных изменений и могут быть получены в форме мезопористого материала [191–194]. Благодаря этим свойствам предполагается, что использование $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ в составе носителя позволит предотвратить дезактивацию каталитической фазы – Mo_2C из-за окисления до MoO_2 , снизит количество свободного углерода на кислотных центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, способствует образованию пористой структуры, требуемой для реализации поставленной задачи.

Равномерное распределение $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ по объему фазы, содержащей кислотные каталитические центры, может положительно повлиять на стабильность катализатора. Поэтому получение массивного слоя из $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ на пористой подложке в данной работе не рассматривается.

ГЛАВА 4. ОСНОВНЫЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

4.1 Основные коллоидно-химические свойства золей бемита

В ходе работы были определены основные коллоидно-химические свойства синтезированных золей. Гидродинамический радиус частиц золей был определен методом фотон-корреляционной спектроскопии. Распределение интенсивности рассеяния света частицами бемита по их гидродинамическим радиусам представлено на Рисунке 4.1.

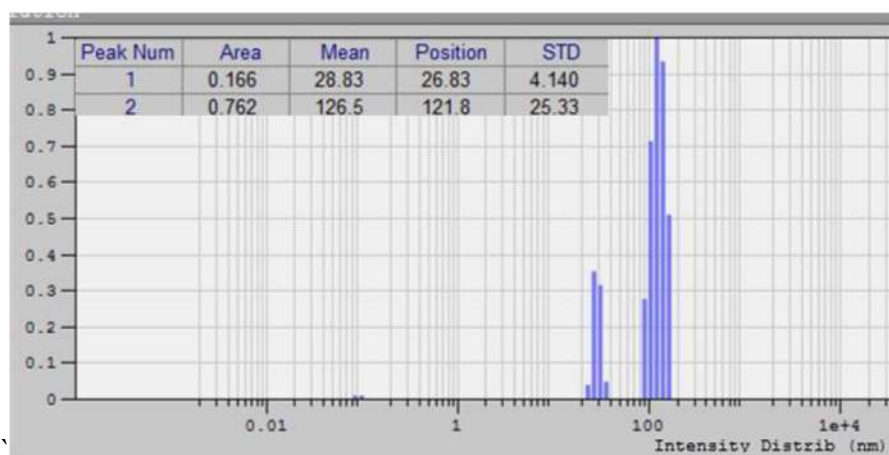


Рисунок 4.1 – Распределение по гидродинамическим радиусам частиц золей бемита

Преобладающий гидродинамический радиус частиц составил 26,9 нм. Присутствует еще одно преобладающее значение равное 122 нм. Как известно, частицы бемита могут образовывать агрегаты, благодаря наличию -ОН групп и водородных связей [163]. Такое распределение характерно как для бемита синтезированного с соотношением $[H^+]:[Al]=0,03$ (Б1), так и для золя с соотношением $[H^+]:[Al]=0,5$.

Размер и форма частиц были определены с использованием просвечивающей электронной микроскопии. Микрофотографии золей представлены на Рисунке 4.2.

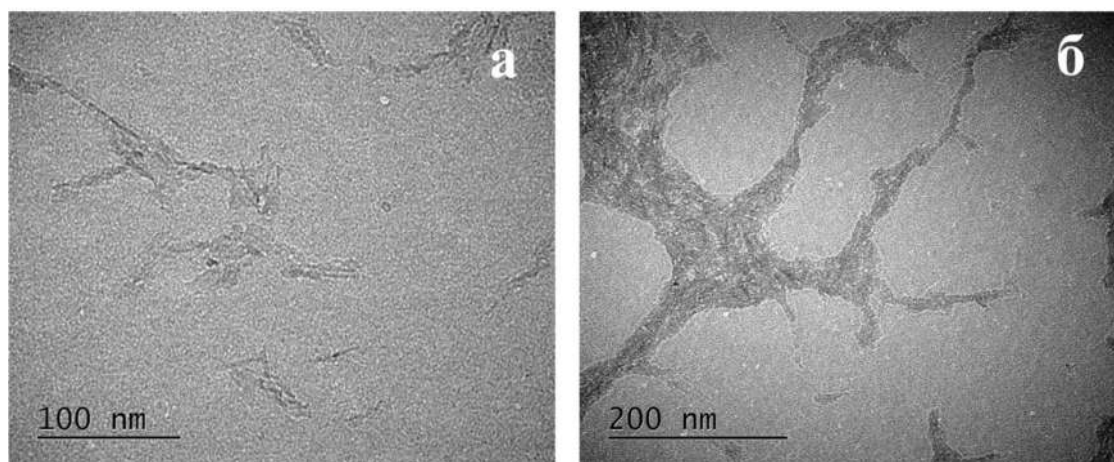


Рисунок 4.2 – Микрофотографии (ПЭМ): а – золя Б1, б – золя Б2

По результатам анализа микрофотографий, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, частицы золей Б1 и Б2 имеют форму пластинок толщиной 2–5 нм, мелкие частицы объединяются в агрегаты размером 100–200 нм. Полученные результаты не противоречат данным, полученным с помощью фотон-корреляционной спектроскопии и данным, представленным в литературе [166, 189].

В условиях погружения подложки в золь агрегаты могут блокировать поры подложки и преграждать путь для частиц, что может сопровождаться концентрированием золя вблизи поверхности. В таких условиях ζ -потенциал частиц должен оказывать влияние на устойчивость золей к коагуляции в области концентрирования вблизи поверхности. А также влиять на процесс коагуляции частиц к поверхности подложки, поскольку при контакте с дисперсионной средой на поверхности подложки также образуется двойной электрический слой. Для определения зависимости ζ -потенциала от pH среды, значение pH варьировали добавлением азотной кислоты или гидроксида аммония (Рисунок 4.3). Следует отметить, что исходные значения pH золей Б1 и Б2 немного отличались из-за разного соотношения $[H^+]:[Al]$, используемого в синтезе (для золя Б1 – 4,2, для золя Б2 – 3,8).

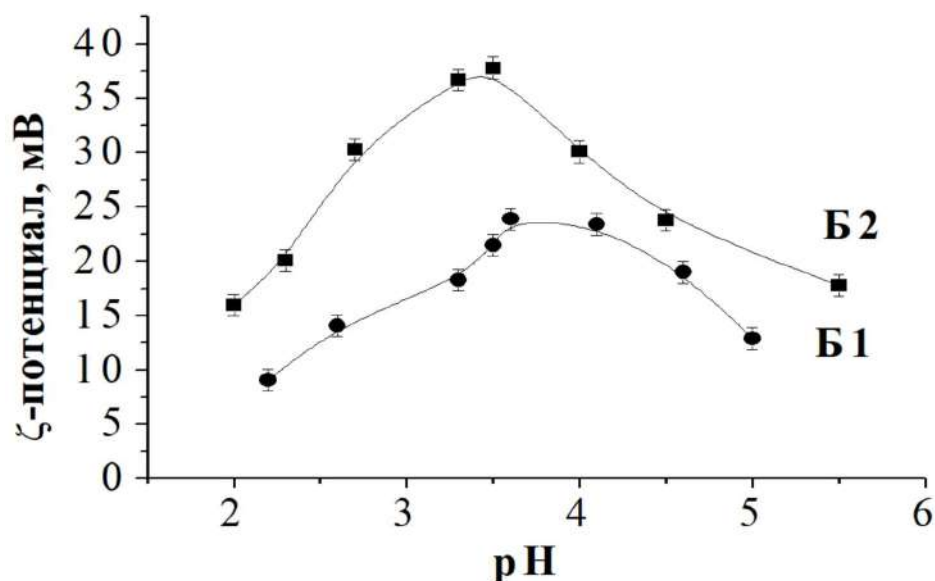


Рисунок 4.3 – Зависимость ζ -потенциала от pH для золей Б1 и Б2

Как видно из представленных данных с уменьшением величины pH с 5,5 до 3,5 наблюдается рост ζ -потенциала за счет адсорбции ионов H^+ , а затем происходит снижение значения за счет роста растворимости частиц бемита и увеличения ионной силы дисперсионной среды. Максимальное значение ζ -потенциала составило +22 мВ (золь Б1, pH=4,0), и +37 мВ (золь Б2, pH=3,5). Интересно отметить, что для образца Б2 наблюдается большее значение ζ -потенциала, что обусловлено присутствием в дисперсионной среде большого количества катионных форм алюминия (Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$ и др.), участвующих в формировании слоя потенциал-определяющих ионов. В области представленного на графике диапазона pH перезарядки частиц

не происходит. Что может объясняться отсутствием отрицательно заряженных гидроксокомплексов алюминия в среде для исследуемого диапазона pH (Рисунок 4.4).

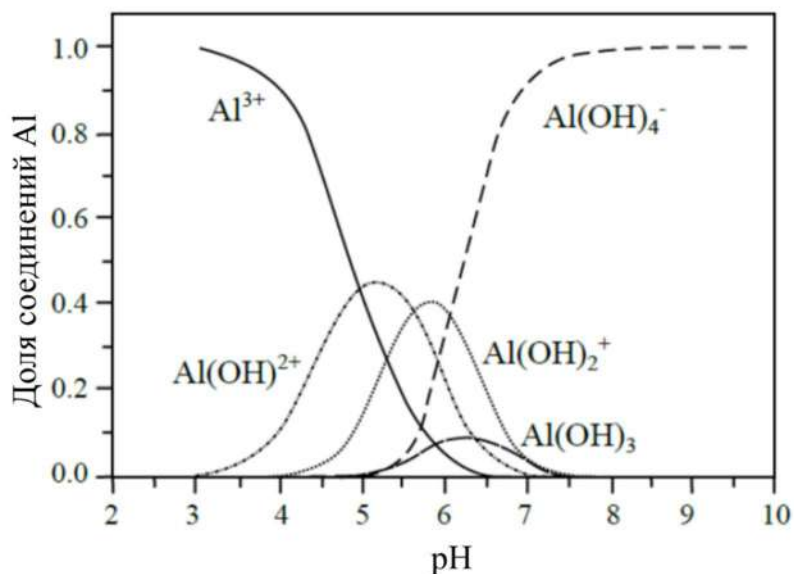


Рисунок 4.4 – Зависимость относительной доли гидроксокомплексов алюминия в водном растворе от pH [195]

Следует отметить, что при добавлении кислоты к золю бемита постепенно происходит возвращение pH к исходному значению, что объясняется частичным растворением частиц бемита с образованием гидролизированных гидроксокомплексов алюминия из-за протонирования гидроксидных групп [196]. Зависимости среднего гидродинамического радиуса частиц от pH золя представлены на Рисунке 4.5.

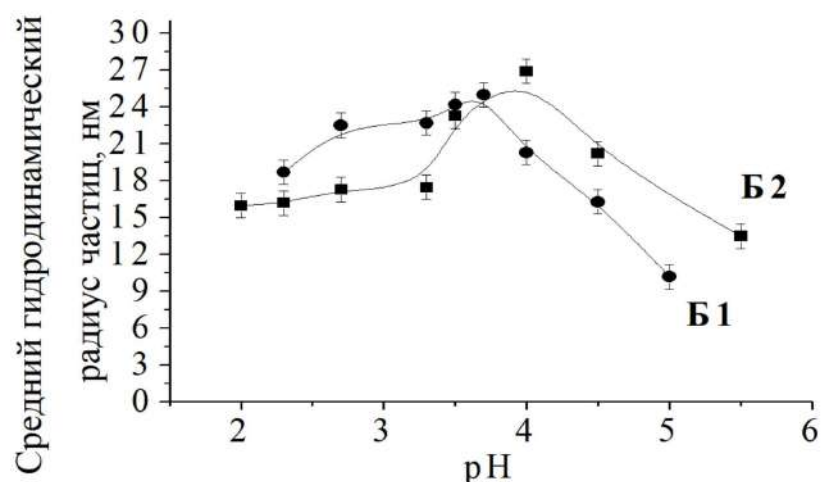


Рисунок 4.5 – Зависимость гидродинамического радиуса частиц от pH для золь Б1 и Б2

Максимальный гидродинамический радиус частиц находится в диапазоне pH от 3,5 до 4,0 с удалением от этих значений размер частиц уменьшается, что вероятно обусловлено их растворением, а также сжатием ДЭС из-за роста ионной силы.

Поскольку золи бемита будут использованы для нанесения погружением в них подложки, важно установить их реологические свойства, которые характеризуют изменение вязкости золя при концентрировании и упаковку частиц дисперсной фазы в гель-слое на поверхности подложки.

Были получены кривые вязкости (Рисунок 4.6) и кривые течения (Рисунок 4.7) для золей Б1 и Б2.

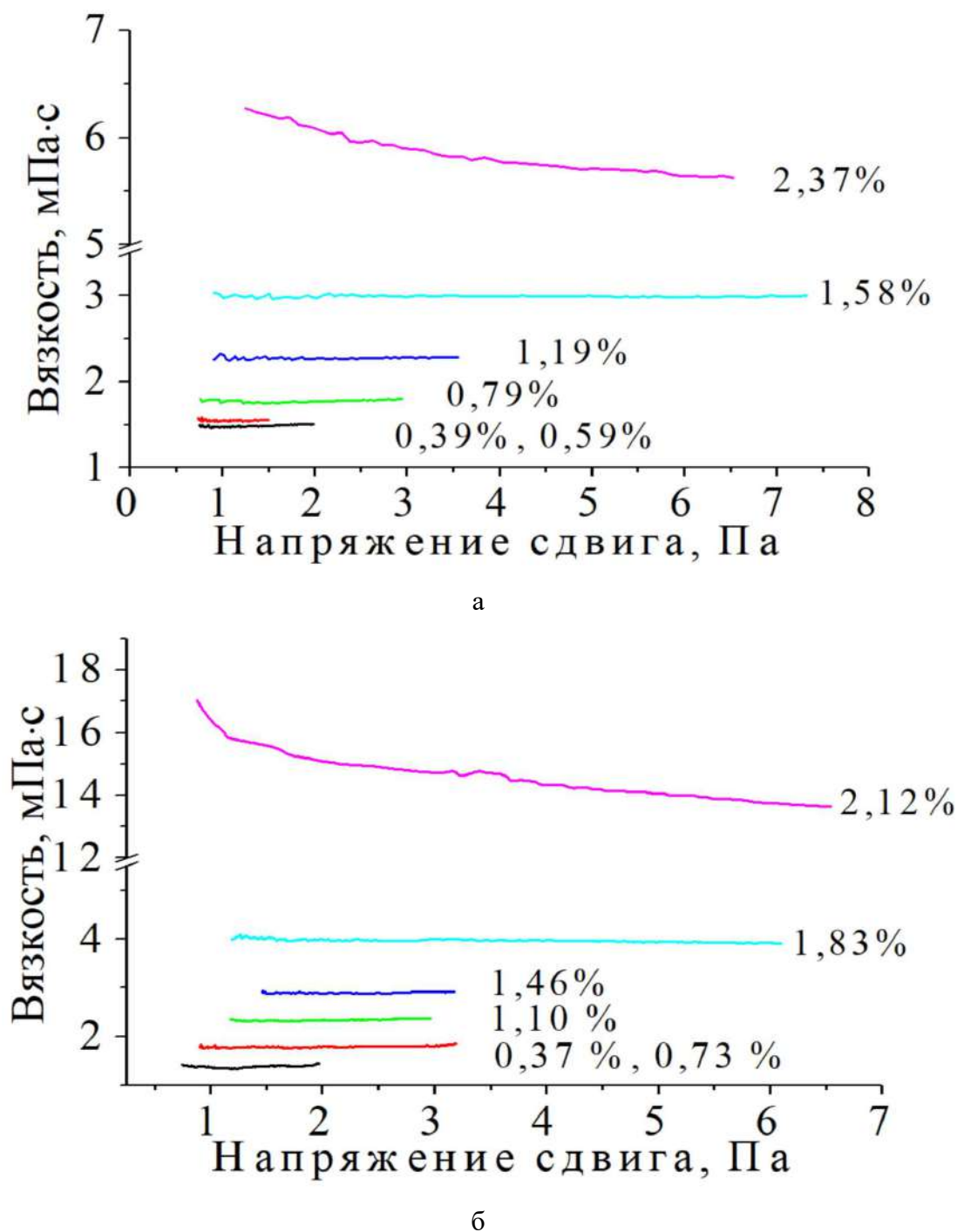
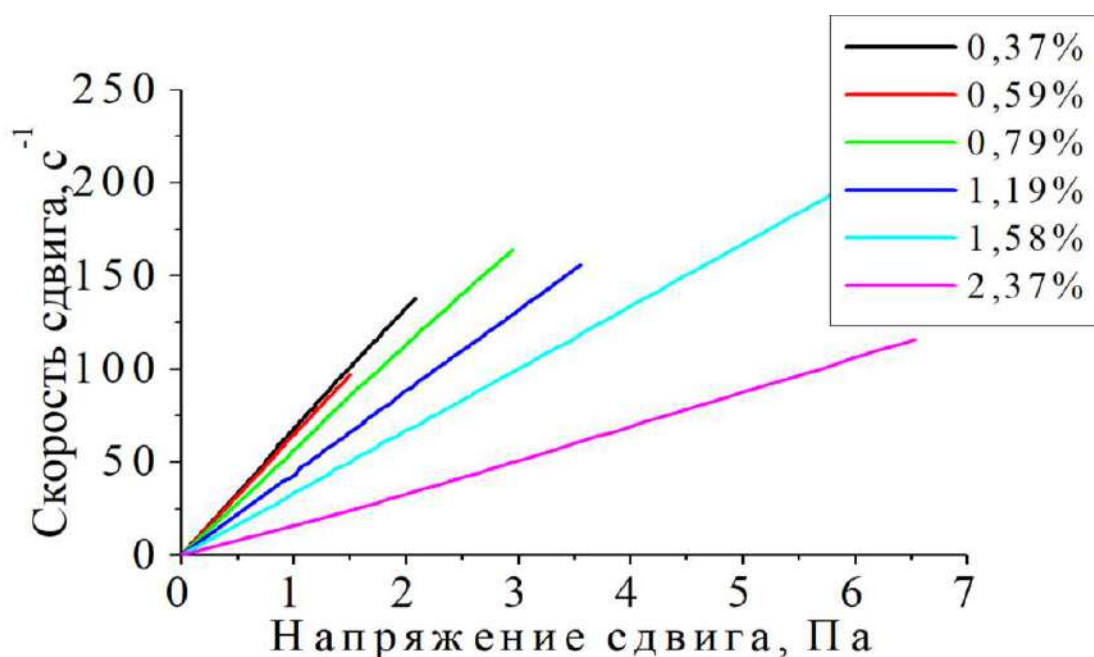
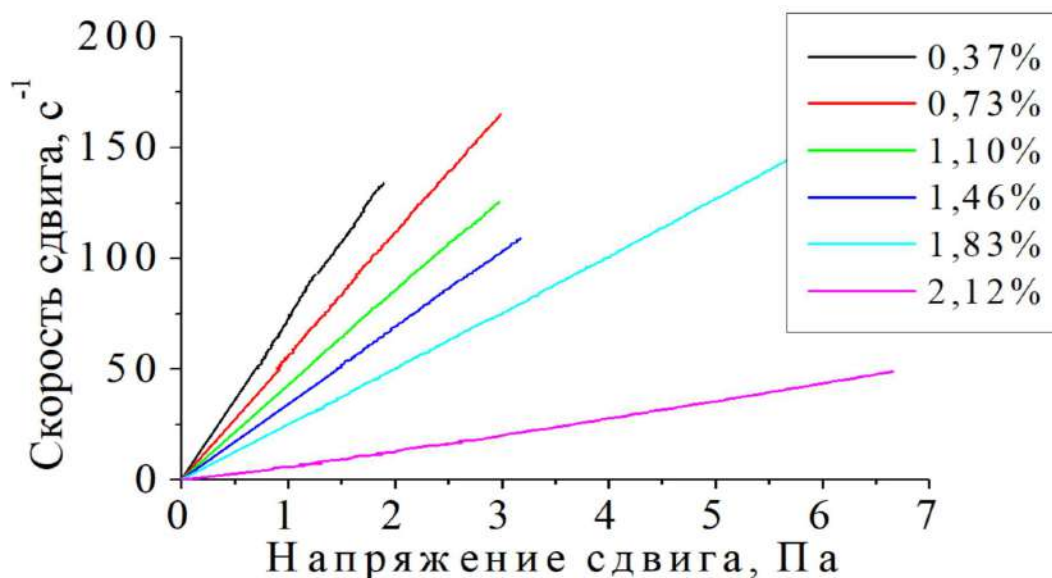


Рисунок 4.6 – Кривые вязкости золей Б1 (а) и Б2 (б) разной концентрации



а



б

Рисунок 4.7. Кривые течения для золей Б1(а) и Б2 (б) разной концентрации

Было установлено, что золи Б1 и Б2 в диапазоне концентраций от 0,3 до 2,0 % масс. (в пересчете на Al_2O_3) проявляют свойства ньютоновских жидкостей. Для золей с концентрацией более 2% масс. наблюдается снижение вязкости с увеличением напряжения сдвига, что свидетельствует о наличии структуры. Представляло интерес определить зависимость вязкости от концентрации. Эти параметры играют важную роль в процессе получения нанесенных слоев методом dip-coating. На Рисунке 4.8 представлены полученные зависимости. Для золей с концентрацией выше 2 % масс. использовались значения вязкости, соответствующие разрушенной структуре.

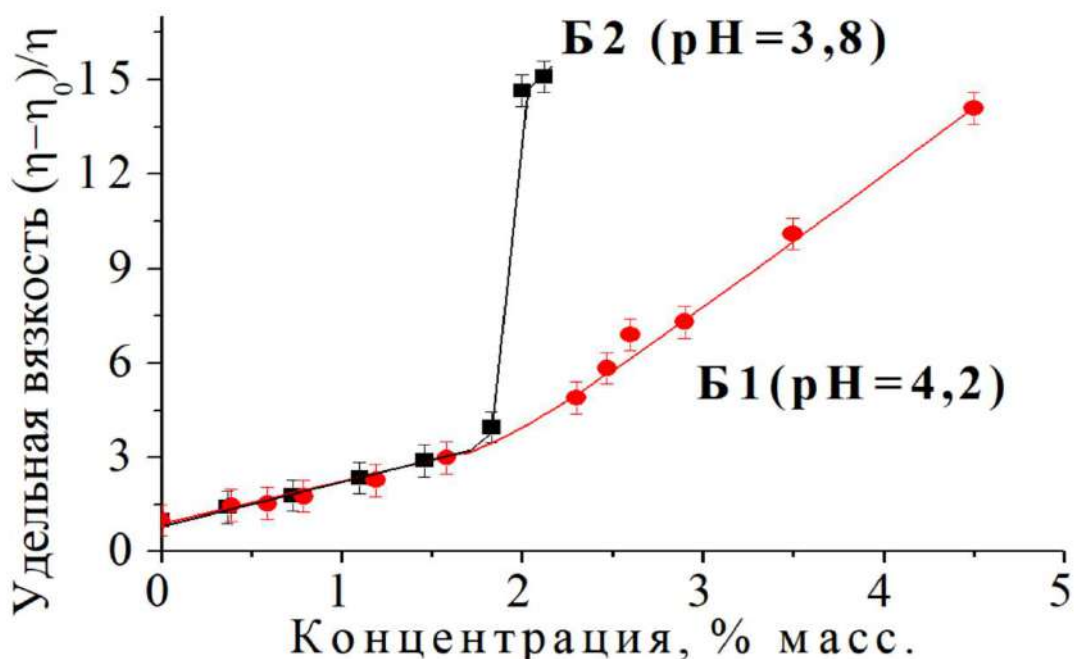


Рисунок 4.8 – Зависимость вязкости золей Б1 и Б2 от концентрации

Для золей Б1 и Б2 зависимость вязкости от концентрации имеет линейный характер до 1,7 % масс. Резкое увеличение вязкости и переход золя Б2 в гель наблюдается при концентрациях равных 1,7% масс., в то время как для золя Б1 такого перехода не наблюдается в исследуемом диапазоне концентраций. Что согласуется с литературными данными [197], где авторы отмечали повышение вязкости с увеличением содержания $[H^+]:[Al]$ в золях при концентрировании. Таким образом, сравнивая концентрационные зависимости вязкостей золей Б1 и Б2, можно предположить, что в процессе нанесения на подложку при одинаковой концентрации золей возможно получение слоев разной толщины и морфологии.

4.2 Основные коллоидно-химические свойства золей молибденовых синей

В качестве прекурсора катализатора карбида молибдена Mo_2C в работе использовались дисперсии молибденовых синей, полученные с использованием глюкозы в качестве восстановителя и соляной кислоты в качестве регулятора pH. Поскольку состав прекурсора может оказывать влияние на свойства конечного продукта целесообразно было синтезировать молибденовые сини с различным соотношением $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ и оценить возможность их применения в золь-гель процессе получения МК.

К раствору гептамолибдата аммония добавляли глюкозу, а затем добавляли раствор соляной кислоты. Концентрация гептамолибдата (0,05 М) и соотношение $[H^+]:[Mo]=0,5$ оставались постоянными, варьировалось только соотношение $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ от 1 до 9. Верхняя граница соотношения $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ лимитировалась растворимостью глюкозы. Следует отметить, что соотношение $[H^+]:[Mo]=0,5$ было выбрано на основе литературных данных [172]. Отмечается, что данное соотношение оптимально, поскольку обеспечивает максимальную

концентрацию частиц молибденовых синей при наименьшем времени, затрачиваемом на их формирование.

Как показали проведенные эксперименты, при мольном соотношении $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ менее 4, во всех образцах наблюдается наличие белого осадка MoO_3 , что свидетельствует о недостаточном содержании восстановителя для перевода всего Mo^{6+} в форму молибденовых синей. При увеличении мольного соотношения до 5 и более наличие осадка в пробах не наблюдалось, образовывались дисперсии темно-синего цвета.

Для уточнения необходимого количества восстановителя были измерены электронные спектры поглощения образцов молибденовых синей, синтезированных при мольном соотношении $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ от 5 до 9. Необходимо отметить, что спектры всех образцов снимались через строго одинаковое время после синтеза, поскольку оптическая плотность молибденовых синей изменяется во времени, особенно в начальное время после синтеза. На Рисунке 4.9 представлены спектры, полученные спустя 7 дней после синтеза образцов.

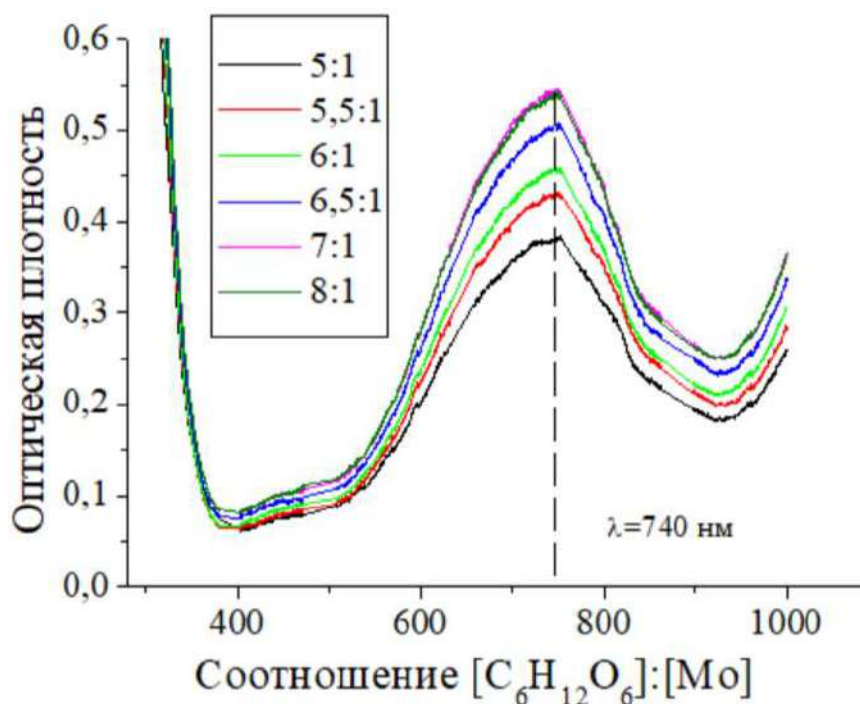


Рисунок 4.9 – Спектры поглощения образцов молибденовых синей, синтезированных при разном соотношении $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$, измерены спустя 7 дней после синтеза

Представленные спектры являются типичными для молибденовых синей. На них присутствуют два максимума, один из которых находится в видимой области спектра - в районе 740 нм, другая в ближней ИК области - 1090 нм (на спектре не показана). Второй максимум в ближней ИК-области свидетельствует о формировании кластеров торообразной структуры. В литературных данных отмечается [97, 118], что при формировании кластеров молибденовых синей, перенос заряда организуется благодаря замкнутой структуре кластеров, похожей на

ожерелье из молибденооксидных строительных блоков и соответствует максимуму в ближней ИК-области.

Для сравнения спектров была выбрана оптическая плотность, измеренная при длине волны 740 нм, которая соответствует максимуму поглощения и отвечает электронному переходу с межвалентным переносом заряда $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$. На Рисунке 4.10 приведена зависимость оптической плотности образцов, измеренной при указанной длине волны, от мольного соотношения $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]:[\text{Mo}]$. Эти зависимости были получены через разное время после синтеза исследуемых образцов. Как видно из представленных данных, с течением времени оптическая плотность всех образцов увеличивается и достигает предела примерно через 20 суток. При этом анализируемые кривые выходят на плато при мольном соотношении $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]:[\text{Mo}]$, равном 7:1, что свидетельствует о завершении протекающих процессов.

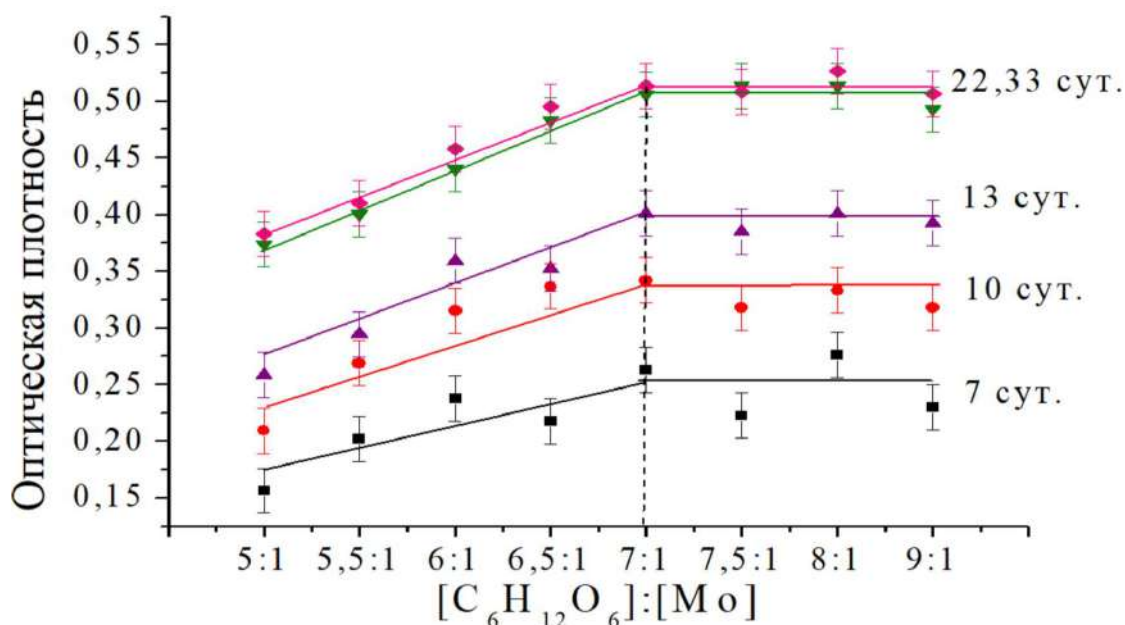


Рисунок 4.10 – Зависимости оптической плотности на длине волны 740 нм образцов молибденовой сини от соотношения $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]:[\text{Mo}]$ при их синтезе, полученные спустя разное время после его окончания (на графике указано количество суток, прошедших с момента синтеза)

Таким образом, при использовании глюкозы в качестве восстановителя достаточно соотношения $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]:[\text{Mo}]=7$ для образования максимально возможного количества частиц молибденовых синей. Поскольку глюкоза выступает в роли восстановителя, в ходе реакции накапливается ее окисленная форма – глюконовая кислота. При упаривании золь и образовании ксерогелей молибденовых синей весь углерод, внесенный с органическими составляющими синтеза, остается в системе. Поэтому далее будет рассмотрен вклад количества используемого восстановителя на стадии синтеза карбида из ксерогелей молибденовых синей.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии были получены микрофотографии частиц молибденовых синей (Рисунок 4.11).

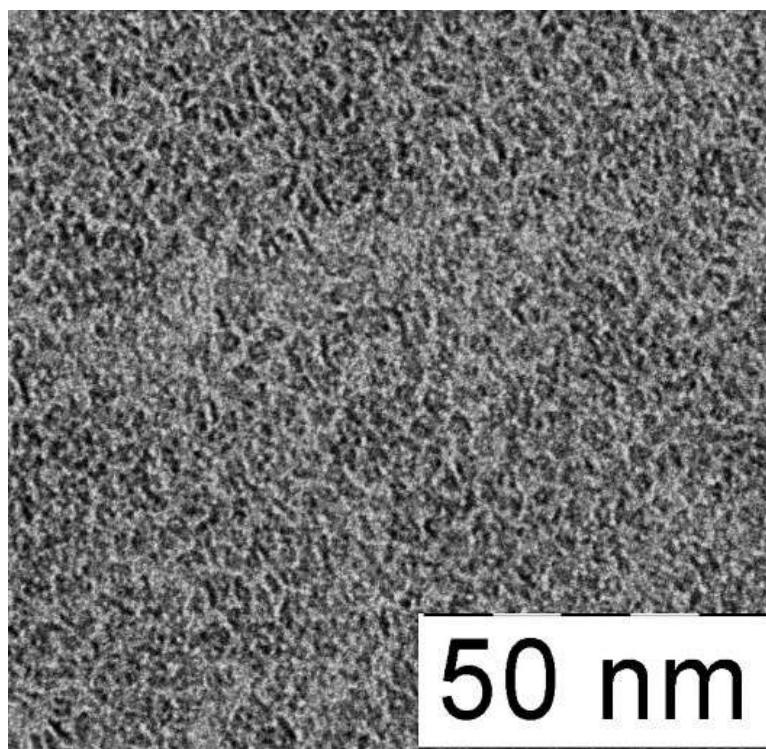


Рисунок 4.11 – Микрофотография дисперсий молибденовых синей $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]=7:1$, $[H^+]:[Mo]=0,5$, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии

Путем статистической обработки микрофотографий была получена гистограмма распределения частиц молибденовых синей по размерам (Рисунок 4.12).

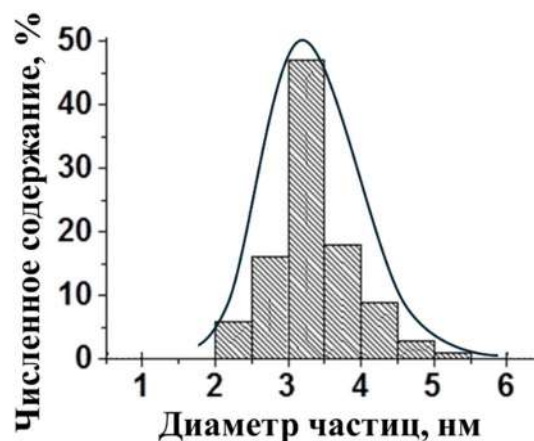


Рисунок 4.12 – Гистограмма распределения частиц молибденовых синей по размерам

Было показано, что частицы дисперсий молибденовых синей имеют узкое распределение по размерам, а преобладающий диаметр частиц составляет 3,5 нм, что не противоречит имеющимся в литературе данным [97].

Важно было определить электроповерхностные свойства частиц дисперсной фазы. Для расчета ζ -потенциала вводилась поправка Ошимы, поскольку размер частиц при определенных значениях ионной силы может быть сопоставим с размером диффузионного слоя ДЭС. На Рисунке 4.13 приведена зависимость ζ -потенциала частиц от pH дисперсий молибденовых синей.

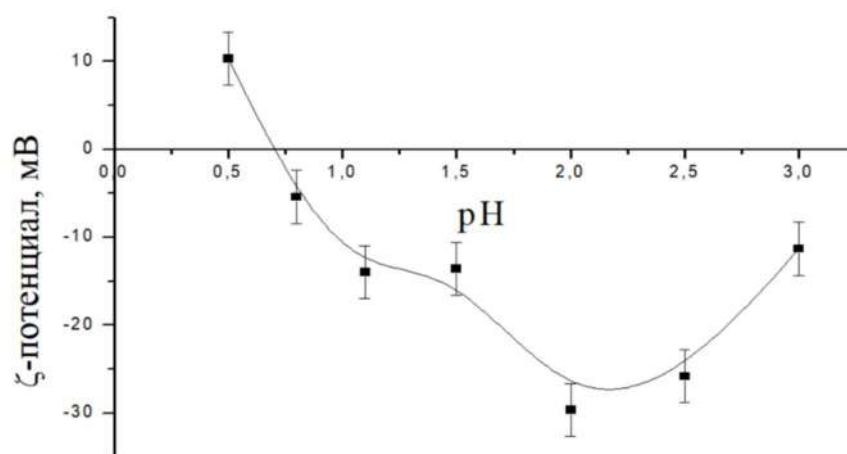


Рисунок 4.13 – Зависимость ζ -потенциала частиц от pH золей молибденовых синей [173]

На зависимости (Рисунок 4.13) видно, что в диапазоне pH от 0,7 до 3 частицы имеют отрицательный ζ -потенциал. Максимальный по модулю ζ -потенциал частиц равен 25 и соответствует pH=2. С понижением pH ниже 2, происходит постепенное снижение ζ -потенциала вплоть до изоэлектрической точки при pH=0,7. Дальнейшее понижение pH ведет к перезарядке поверхности частиц. Из литературных данных, приведенных в Таблице 4.1 заметно, что с понижением pH изменяется состав кластерных анионов и снижается абсолютное значение их ζ -потенциала. На Рисунке 4.14 представлено также распределение гидролизovaných форм молибдена в зависимости от pH, поскольку известно, что они присутствуют в равновесной концентрации и могут адсорбироваться на поверхности кластерных анионов. При pH менее 0,9 присутствуют положительно заряженные молибденосидные ионы, что совместно со уменьшением заряда кластерных анионов может приводить к перезарядке.

Таблица 4.1 – Состав и заряд кластерных анионов молибденовых синей при различном pH [181]

pH	Обозначение	Структура
3,0-4,5	Mo ₁₃₈	[Mo ₁₃₈ O ₄₁₀ (OH) ₂₀ (OH ₂) ₄₆] ⁴⁰⁻
3,3-2,5	Mo ₁₄₂	[Mo ₁₄₂ O ₄₀₀ (OH) ₅₂ (OH ₂) ₃₈] ²⁸⁻
1,7	Mo ₁₄₈	[Mo ₁₄₂ O ₄₃₆ (OH) ₁₅ (OH ₂) ₅₆] ²⁷⁻
1,4	Mo ₁₅₀	[Mo ₁₅₀ O _{442,5} (OH) _{11,5} (OH ₂) ₆₄] ^{24,5-}
1,5-2,0	Mo ₁₅₄	[Mo ₁₅₄ O ₄₆₂ (OH) ₁₄ (OH ₂) ₇₀] ¹⁴⁻

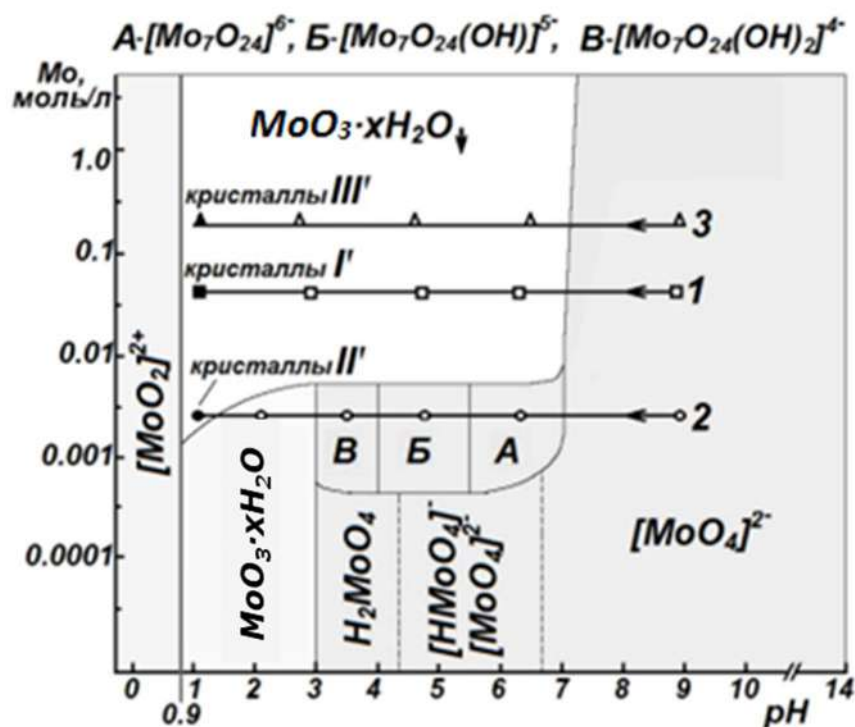


Рисунок 4.14 – Гидролизированные формы молибдена в растворах молибдатов при различных pH среды [198]

Следует отметить, что исследуемые системы обладают наибольшей стабильностью в области, где частицы имеют отрицательный заряд. Даже небольшой по абсолютной величине отрицательный ζ -потенциал порядка -10 мВ обеспечивает молибденовым синам агрегативную устойчивость в течение длительного времени при достаточно большой ионной силе равной 300 моль/м³. Это позволяет предположить, что электростатический фактор не является преобладающим. Основной вклад вносит структурный фактор агрегативной устойчивости, обусловленный развитой гидратной оболочкой на поверхности частиц или адсорбцией органических продуктов окисления глюкозы.

Для выяснения влияния концентрации на реологические свойства были получены кривые течения для золь с разными концентрациями. Кривые течения представлены на Рисунке 4.15.

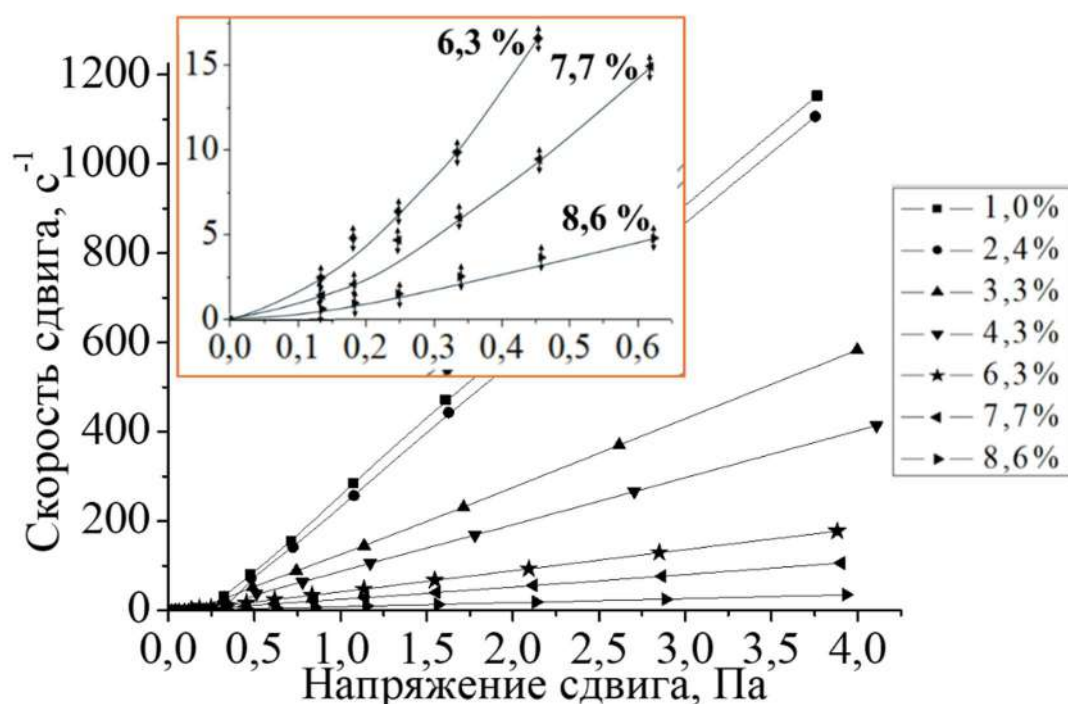


Рисунок 4.15 – Кривые течения молибденовых синей при разных концентрациях

Из приведенных зависимостей видно, что течение дисперсий не соответствует течению ньютоновских жидкостей, поскольку наблюдаются нелинейные зависимости кривых течения, что свидетельствует о разрушении структуры с увеличением напряжения сдвига выше 0,4 Па. По данным, представленным на кривых вязкости (Рисунок 4.16), в концентрированных системах минимальная вязкость, соответствующая разрушенной структуре, наблюдается при 0,4 Па.

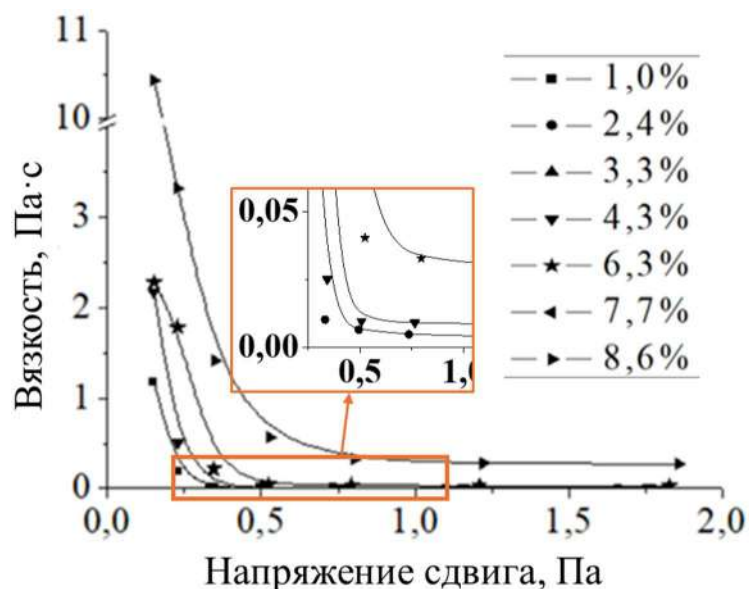


Рисунок 4.16 – Кривые вязкости дисперсий молибденовых синей

На кривой вязкости для молибденовых синей с концентрацией 6,4 % масс. наблюдается 3 участка, характерных для дисперсных систем с коагуляционной структурой 2 рода (Рисунок 4.17). Участок I соответствует течению неразрушенной структуры в диапазоне

напряжений сдвига менее 0,15 Па. На участке II в диапазоне от 0,15 Па до 0,47 Па наблюдается разрушение структуры, о чем свидетельствует падение вязкости молибденовых синей. При напряжениях сдвига более 0,47 Па происходит полное разрушение структуры и вязкость системы не меняется с увеличением напряжения сдвига (участок III). Следует отметить, что I участок зафиксирован только для молибденовых синей с концентрацией 6,4% масс. Вероятно, это связано с проявлением упругих свойств более концентрированными дисперсиями при напряжениях сдвига более 0,3 Па. В то время как для разбавленных систем участок неразрушенной структуры не может быть обнаружен по причине его несоответствия диапазону доступных для измерения прибором значений.

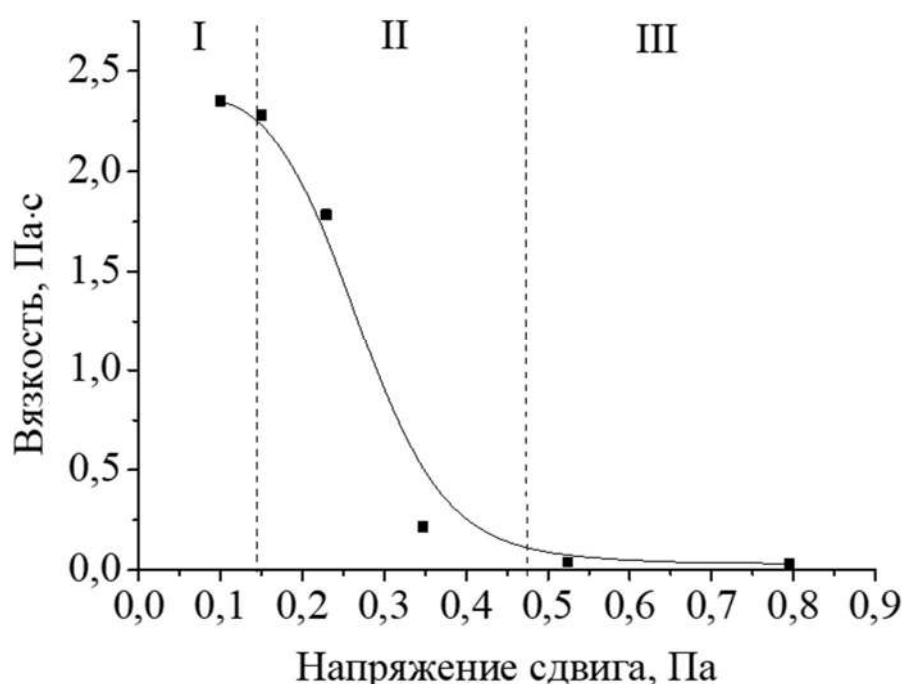


Рисунок 4.17 – Три характерных участка для структурированных систем с коагуляционной структурой 2 типа на кривой вязкости молибденовых синей с концентрацией 6,4 % масс

Интересно отметить, что для данных систем характерно несовпадение кривых нагрузки и разгрузки (Рисунок 4.18), что свидетельствует о том, что структура не успевает восстанавливаться за короткий промежуток времени после ее разрушения. Через час вязкость молибденовых синей возвращается к исходному значению, что говорит о том, что образующиеся в дисперсиях структуры тиксотропны.

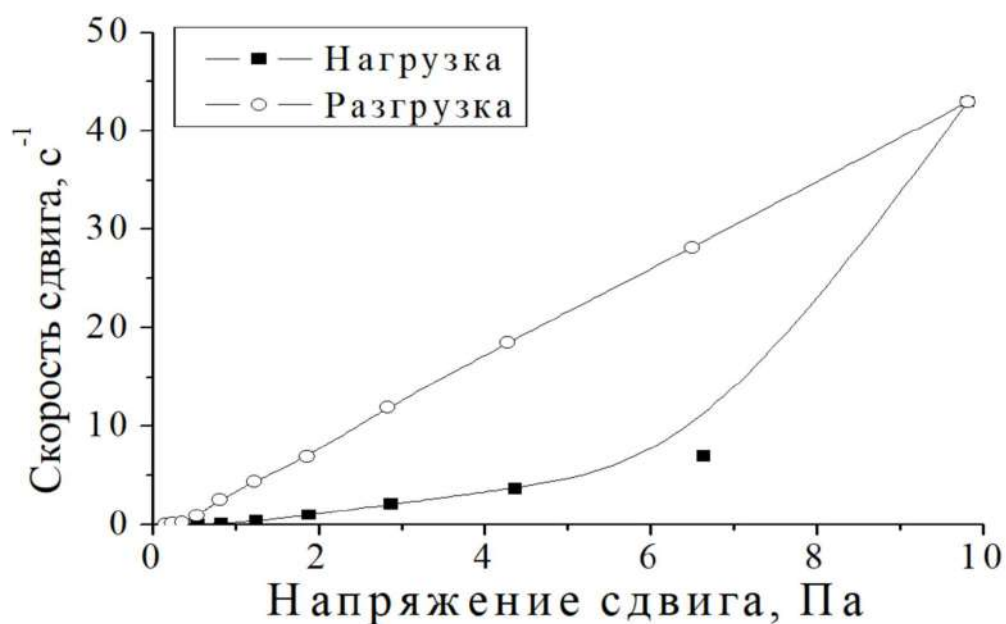


Рисунок 4.18 – Петля гистерезиса на кривых течения нагрузки и разгрузки для молибденовых синей с концентрацией 8,3 % масс.

Для структурированных систем погружение подложки может вызывать разрушение структуры и снижение вязкости, потому что погружение вызывает сдвиговое напряжение. Тиксотропия способствует восстановлению структуры в пленке нанесенной жидкости и делает ее более стабильной.

ГЛАВА 5. НАНЕСЕНИЕ ЗОЛЕЙ МОЛИБДЕНОВЫХ СИНЕЙ И БЕМИТА НА ПОРИСТУЮ ПОДЛОЖКУ ИЗ α - Al_2O_3

Для установления влияния пористой структуры на активность МК в реакции УКМ в мембранном реакторе с диффузионным массопереносом планировалось получить МК, отличающиеся пористыми характеристиками. Как было сказано выше, в условиях массопереноса без использования избыточного давления особую роль выполняют поры $2 < d < 23$ нм, однако на активность и стабильность МК в условиях УКМ также влияет распределение его активных компонентов, обладающих разными окислительно-восстановительными свойствами. В работе были синтезированы МК, представленные на Рисунке 5.1.

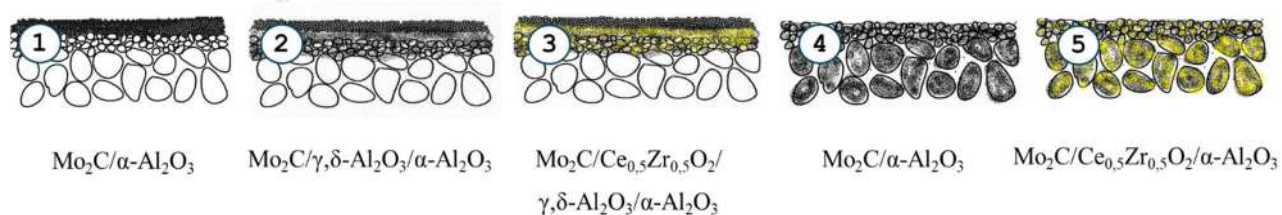


Рисунок 5.1 – Мембранные катализаторы с различной архитектурой, полученные в данной работе

Для МК-1 массивный слой катализатора Mo_2C расположен на внешней поверхности исходной подложки. В данном случае транспорт газов в процессе реакции осуществляется в пористой структуре самого катализатора. МК-2 и МК-3 содержат дополнительный мезопористый подслой по которому распределен катализатор. В случае МК-2 подслоя сформирован из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в случае МК-3 по подслою из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ распределен $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. МК-4 и МК-5 отличаются равномерным распределением компонентов по исходной подложке. В случае МК-4 нанесен только катализатор Mo_2C , а в случае МК-5 структура представляет собой исходную подложку с распределенным по ней мезопористым $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ и катализатором Mo_2C . Различное расположение компонентов относительно друг друга требует выбора условий нанесения их прекурсоров.

5.1 Нанесение молибденовых синей

Как уже отмечалось выше погружение сухой пористой микрофильтрационной мембраны в смачивающую ее жидкую среду сопровождается капиллярным всасыванием. Для получения МК-5 микрофильтрационная мембрана погружалась в золь молибденовых синей с концентрацией 2 % масс. и выдерживалась там определенное время (Рисунок 5.2).

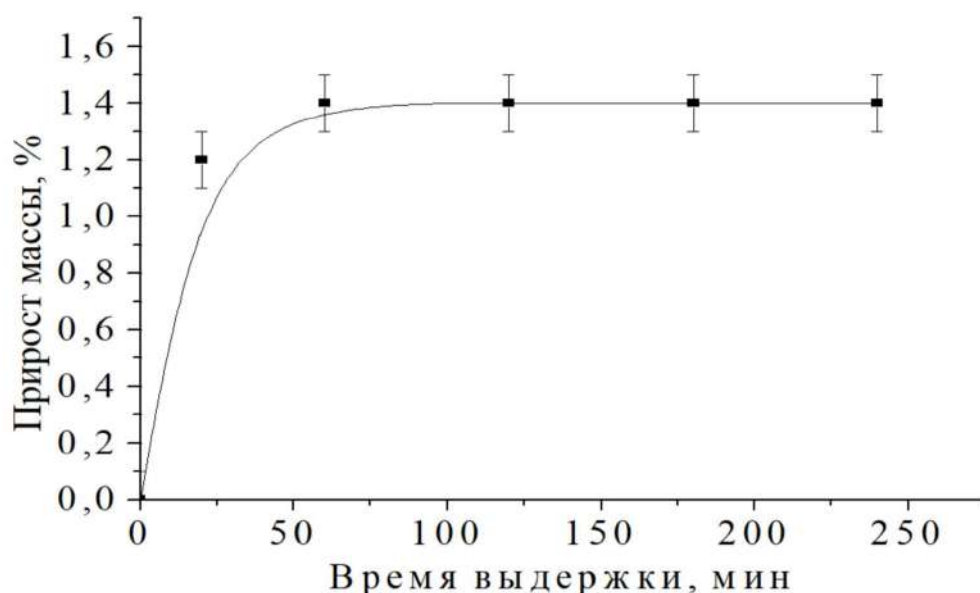


Рисунок 5.2 – Зависимость прироста массы после термообработки от времени выдержки подложки в золе молибденовых синей

При выдержке подложки в золе в течение 30 минут достигается максимальный прирост массы по карбиду молибдена (Рисунок 5.2). Значение pH используемых золь молибденовых синей равно 2, при таких условиях частицы молибденовых синей и подложка из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют разноименный ζ -потенциал на поверхности (Рисунок 5.3). Для молибденовой сини с размерами частиц порядка 3,5 нм погружение и дальнейшая выдержка подложки способствует равномерному распределению частиц по сечению подложки.

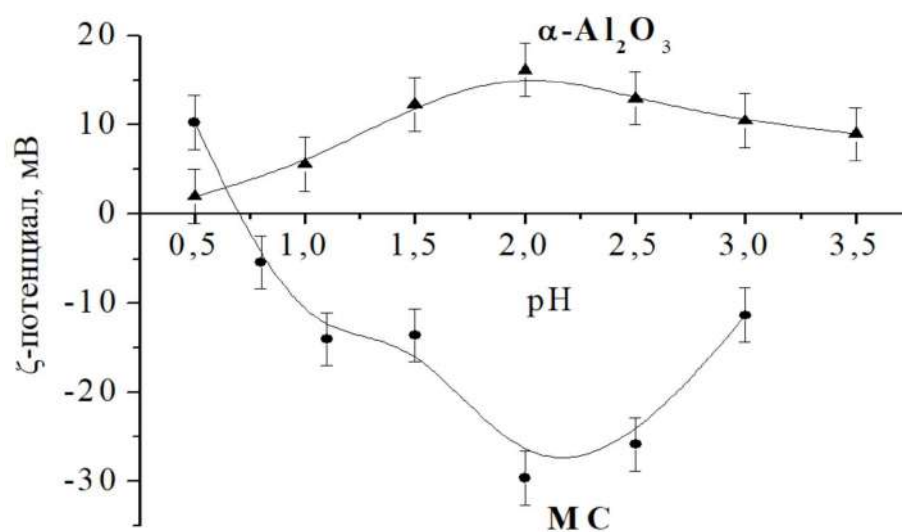


Рисунок 5.3 – Зависимость ζ -потенциала частиц молибденовых синей и подложки от pH среды

В работе [129] содержатся сведения о химическом взаимодействии кластеров молибдена Mo_{132} с такими полимерами как ПВС, ПВП и ПЭГ. Поэтому для синтеза МК-1 были получены подложки, модифицированные полимерами, на которые затем наносили молибденовые сини.

В качестве модифицирующих агентов были выбраны растворы следующих полимеров: полиэтиленгликоль (ПЭГ) (40 000); гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ) (40 000 - 80 000); полиакриламид (ПАА); полиэтиленмин (ПЭИ). На Рисунке 5.4 представлены результаты нанесения золь молибденовых синей на подложки, модифицированные выдержкой в растворах указанных полимеров.

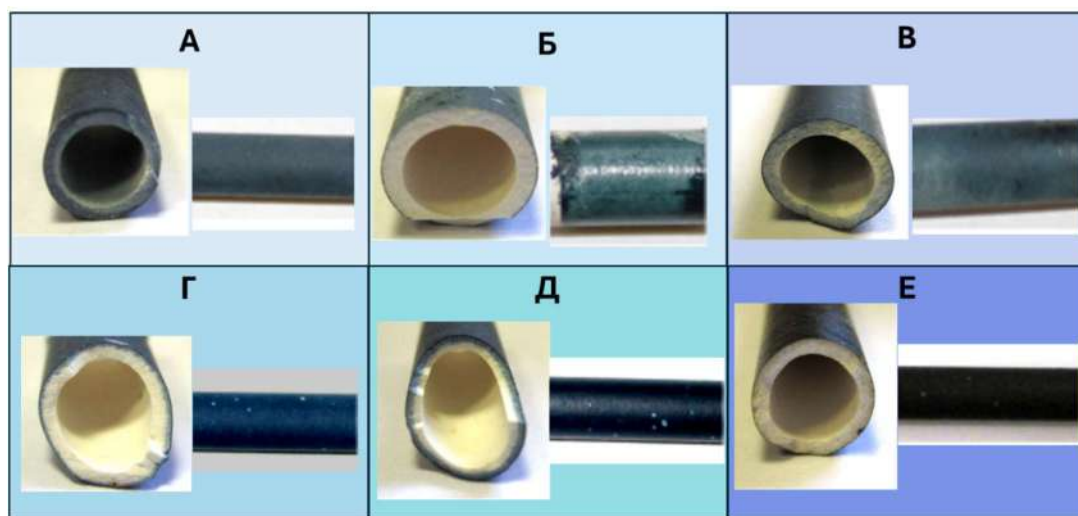


Рисунок. 5.4 – Фотографии микрофльтрационных мембран со слоем молибденовой сини, предварительно модифицированных растворами различных полимеров: а) ПАА; б) ПЭИ; в) ПВС; г) ГПЦ; д) ГЭЦ; е) ПЭГ

Проведенные эксперименты показали, что модификация мембраны раствором полиакриламида (Рисунок 5.4, а) не предотвращает проникновение частиц молибденовой сини в объем пор подложки. Модификация мембраны растворами поливинилового спирта (ПВС), полиэтиленмина (ПЭИ) позволила избежать проникновения молибденовой сини в поры при нанесении. Однако, как видно на photographиях (Рисунок 5.4, б, в), покрытия получаются неоднородными. Модификация подложки растворами гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ), гидроксипропилцеллюлозы (ГЭЦ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) позволила получить равномерный слой молибденовой сини без проникновения раствора в поры подложки (Рисунок 5.4, г, д, е).

Для дальнейшего исследования были выбраны образцы, модифицированные ПЭГ, ГЭЦ и ГПЦ. Образцы проходили цикл нанесение – сушка – обжиг на воздухе, затем исследовались с помощью сканирующей микроскопии. При обжиге на воздухе при 600 °C происходит образование MoO_3 , в то время как в качестве катализатора используется Mo_2C . Однако в данном случае на распределение молибдена по сечению подложки фазовый состав не оказывает влияния.

На Рисунке 5.5 представлены микрофотографии мембраны и результаты рентгеновской спектроскопии. Из спектрального анализа (Рисунок 5.5 ж, з, и) видно, что для образцов, полученных с использованием ГЭЦ и ГПЦ, характерно наличие молибдена как на поверхности, так и в порах подложки. Наилучшие результаты были получены при использовании ПЭГ для модификации поверхности. Его использование позволило получить слой на поверхности с минимальной глубиной проникновения частиц катализатора вглубь подложки.

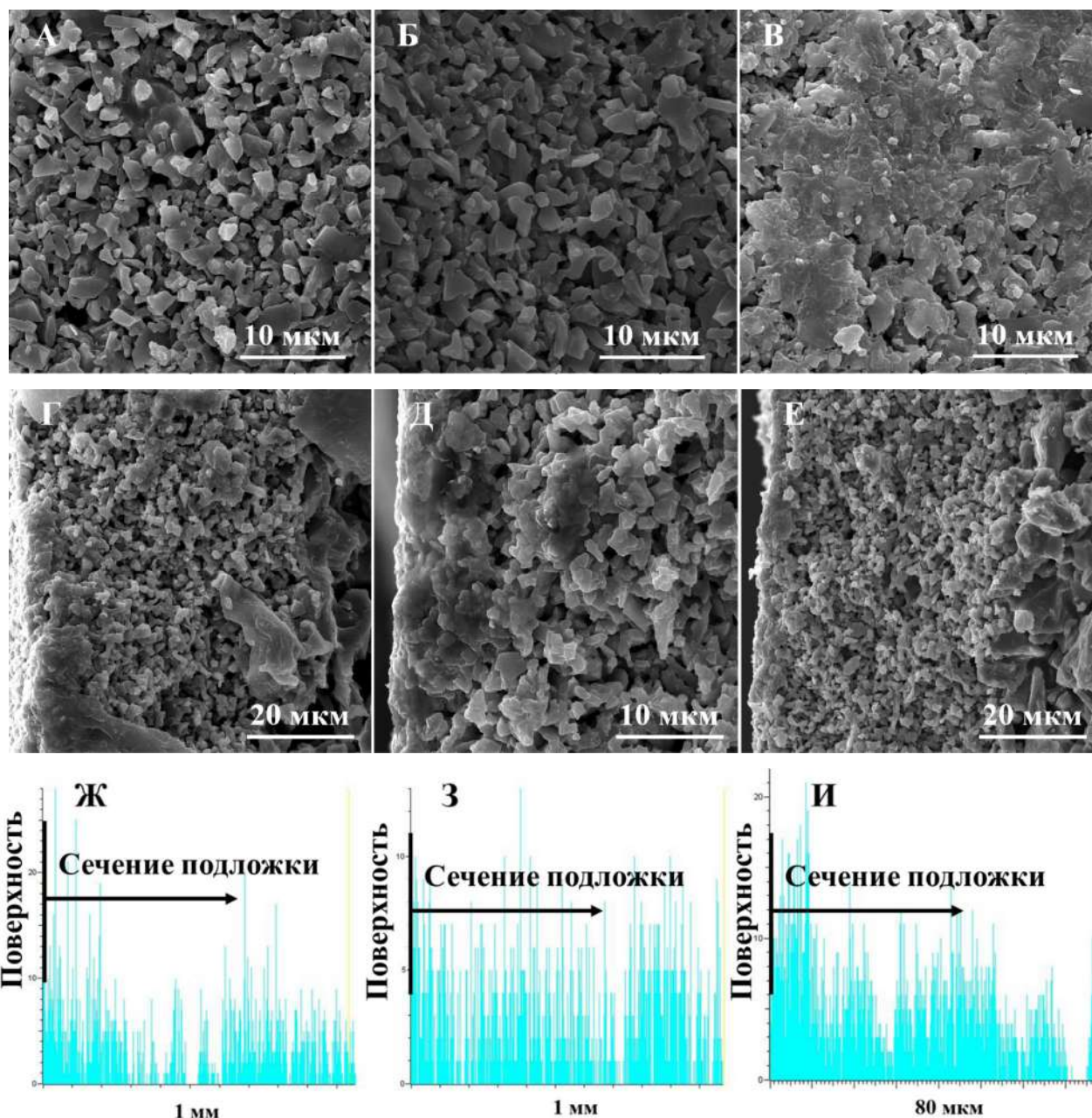


Рисунок 5.5 – Мембрана со слоем MoO_3 , модифицированная ГЭЦ (а, г, ж); ГПЦ (б, д, з); ПЭГ (в, е, и): микрофотографии поверхности (а, б, в), поперечного сечения (г, д, е) и распределение Мо от внешней поверхности мембраны по ее сечению (ж, з, и)

Морфология поверхности оказывает большое влияние при получении покрытий погружением. Были определены основные параметры шероховатости модифицированной поверхности, они приведены в Таблице 5.1 и на Рисунке 5.6.

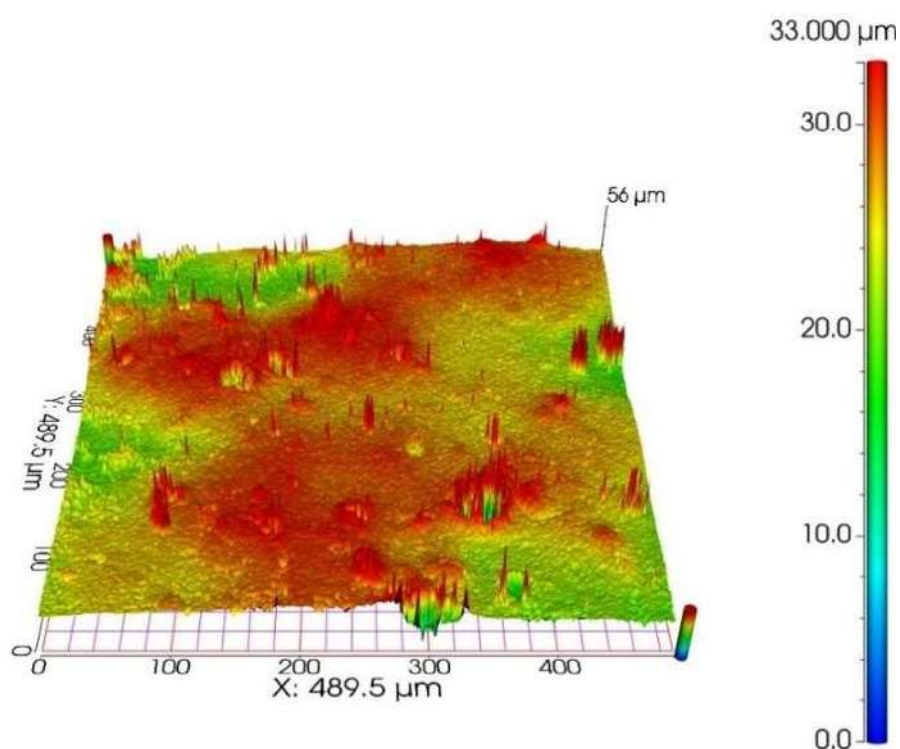


Рисунок 5.6. 3D – изображение профиля шероховатости микрофильтрационной мембраны, модифицированной ПЭГ

Параметры шероховатости исходной подложки и модифицированной достаточно близки по показателю R_a , который характеризует среднее арифметическое отклонение профиля по высоте. Но средняя ширина элементов профиля увеличилась почти в 100 раз, что может свидетельствовать о том, что поверхность стала более равномерной.

Таблица 5.1 – Основные параметры шероховатости поверхности микрофильтрационной мембраны, модифицированной ПЭГ.

Среднее арифметическое отклонение профиля по высоте R_a , мкм	1,61
Средняя ширина элементов профиля R_{sm} , мкм	102,19
Среднеквадратичное отклонение R_q , мкм	2,22
Максимальная глубина впадины R_v , мкм	5,60
Максимальная высота профиля R_z , мкм	16,41

Представляло интерес оценить влияние времени выдержки модифицированной подложки в золе на инфильтрацию частиц и образование слоя. На Рисунке 5.7 представлены микрофотографии поверхности мембран, полученных при разном времени выдержки в золе.

Видно, что с увеличением времени выдержки модифицированной подложки в золе на поверхности менее заметны частицы внешнего слоя, поверхность становится более однородной (Рисунок 5.7 а,б) а затем становятся заметны фрагменты слоя (Рисунок 5,7 в, г).

Морфология поверхности, представленная на Рисунок 5.7 в, г характерна и для других скоростей извлечения и временах выдержки. Как показал анализ микрофотографий, такие структуры наблюдаются для всех слоев на модифицированных подложках в диапазоне скоростей погружения/извлечения от 90 до 450 мм/мин, если суммарное время контакта (время, затрачиваемое на погружение, извлечение и выдержку) превышает 80 секунд. Кроме того, контакт подложки с золом более 80 секунд приводит к инфильтрации частиц. Это может свидетельствовать о диффузии полимера в золь.

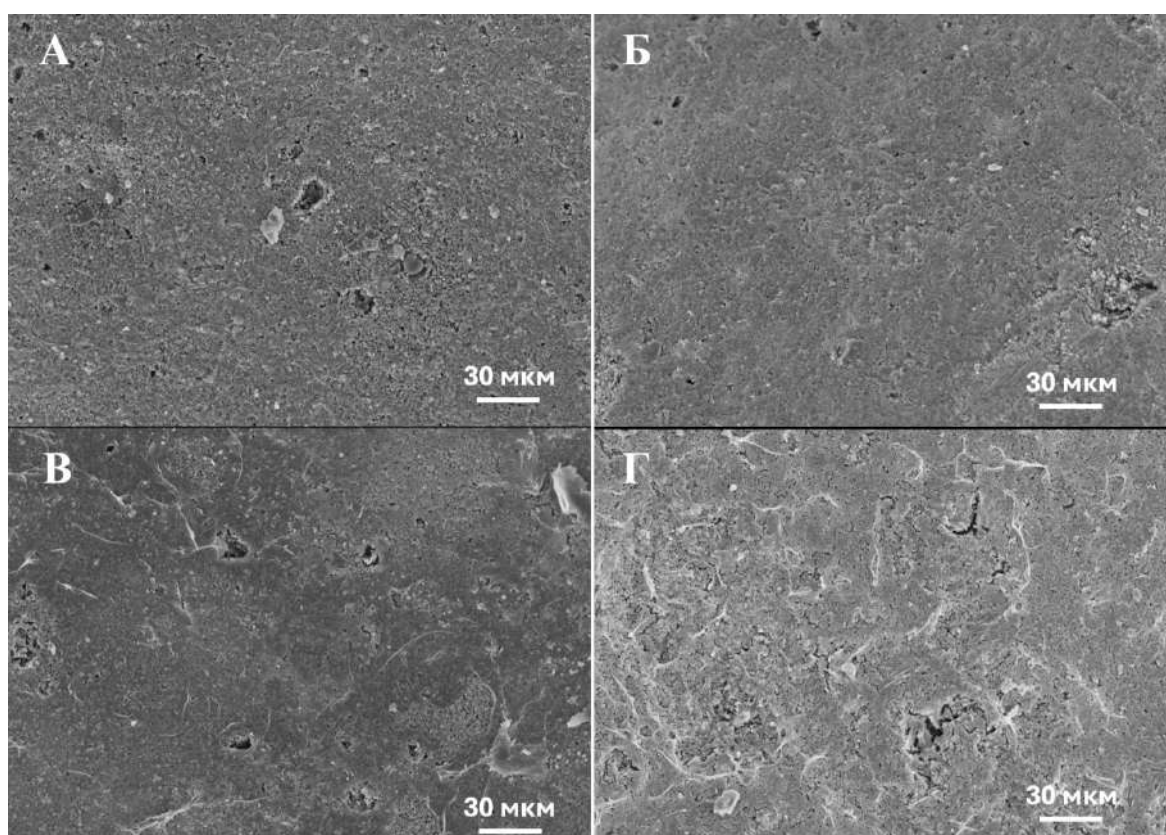


Рисунок 5.7 – Микрофотографии поверхности мембран, полученных при скорости извлечения подложки из золя 450 мм/мин и времени выдержки: а- 0 секунд, б – 30 секунд, в – 90 секунд, г – 120 секунд.

Морфология поверхности, представленная на Рисунок 5.7 в, г характерна и для других скоростей извлечения и временах выдержки. Как показал анализ микрофотографий, такие структуры наблюдаются для всех слоев на модифицированных подложках в диапазоне скоростей погружения/извлечения от 90 до 450 мм/мин, если суммарное время контакта (время, затрачиваемое на погружение, извлечение и выдержку) превышает 80 секунд. Кроме того,

контакт подложки с золей более 80 секунд приводит к инфильтрации частиц. Это может свидетельствовать о диффузии полимера в золь.

Прирост массы образцов за один цикл нанесения-термообработка представлен на Рисунке 5.8. Как видно из представленного графика, максимальный прирост массы наблюдался при минимальной из представленных на графике скорости погружения/извлечения, равной 90 мм/мин и при выдержке модифицированной подложки в золе 60 с. Ниже на рисунке 5.9 представлены микрофотографии морфологии поверхности со слоем Mo_2C при этом времени выдержки.

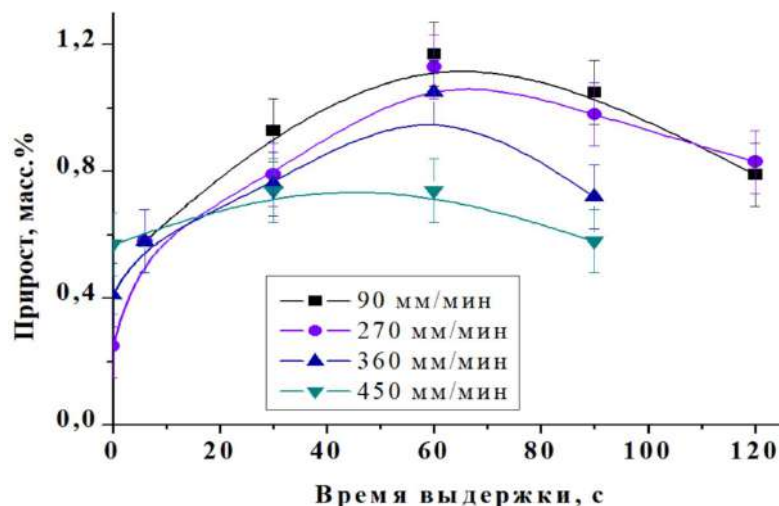


Рисунок 5.8 – Зависимость прироста массы образцов от времени выдержки и скорости извлечения

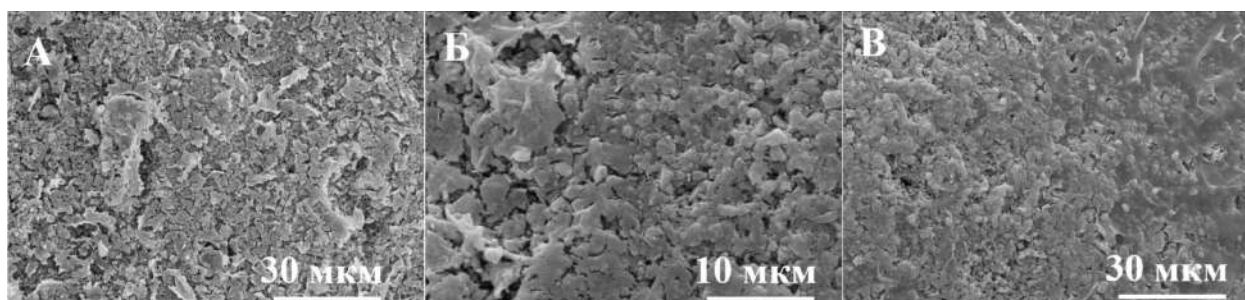


Рисунок 5.9 – Микрофотографии поверхности образцов с выдержкой модифицированной подложки в золе 60 с и скорости извлечения: а – 450 мм/мин, б – 270 мм/мин, в – 90 мм/мин

Очевидно, что при нанесении молибденовых синей скорость извлечения выступает наиболее влияющим фактором в регулировании толщины и морфологии слоя, чем время выдержки. На Рисунке 5.9 заметно, что с уменьшением скорости извлечения слой Mo_2C становится более равномерным. Если сравнивать морфологию образцов при одинаковом суммарном времени контакта видно, что снижение скорости извлечения до 60 мм/мин позволяет сформировать равномерный слой на поверхности модифицированной подложки (Рисунок 5.10).

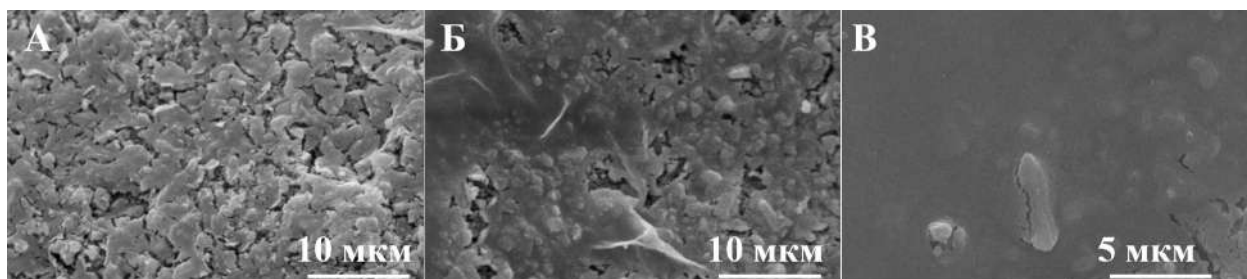


Рисунок 5.10 – Морфология поверхности образцов: а – скорость погружения/извлечения 270 мм/мин, время выдержки 60 с, суммарное время контакта 78 с; б - скорость погружения/извлечения 90 мм/мин, время выдержки 30 с, суммарное время контакта 83 с; в - скорость погружения/извлечения 60 мм/мин, время выдержки 0 с, суммарное время контакта 79 с

Следует также отметить, что снижение скорости погружения/извлечения ниже 60 мм/мин приводит к инфильтрации частиц вглубь подложки и не приводит к утолщению получаемого слоя Mo_2C . Максимально возможная толщина слоя полученного с использованием золя молибденовых синей 2,1% масс. составила порядка 2 мкм. Можно предположить, что для адагуляции частиц молибденовых синей к пористой поверхности, модифицированной ПЭГ, требуется некоторое время. Но с увеличением времени контакта более 80 сек, слой ПЭГ становится рыхлым и при высоких скоростях извлечения разрушается, снижение скорости извлечения позволяет сохранить целостность слоя полимера, насыщенного частицами молибденовых синей и получить бездефектный слой Mo_2C на поверхности.

5.2 Особенности нанесения золь бемита на микрофильтрационную мембрану

Для синтеза МК-2 и МК-3 необходимо получить мезопористый подслой на внешней поверхности исходной подложки. Для этого требовалось подобрать условия нанесения золя бемита, используемого в качестве прекурсора $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Нанесение золь бемита на микрофильтрационную мембрану сопровождается двумя процессами: капиллярной фильтрацией и образованием пленочного покрытия. Рассмотрим процесс нанесения по стадиям:

- стадия погружения подложки в золь;
- стадия выдержки подложки в золе;
- стадия извлечения подложки из золя.

Прежде всего подложка с заданной скоростью погружается в золь. Скорость погружения шероховатой подложки влияет на смачивание поверхности золем. Слишком большие скорости погружения могут создавать условия для ухудшения смачивания и увлечения воздуха элементами шероховатости. Таким образом, в золь попадают пузырьки воздуха, которые могут оказаться в слое при извлечении и приводят к образованию точечных дефектов [80]. В то же время снижение скорости погружения влияет на время контакта пористой подложки с золем, что

приводит к большому градиенту толщины слоя по длине мембраны. Максимально возможная скорость, с которой производилось погружение, составляла 450 мм/мин.

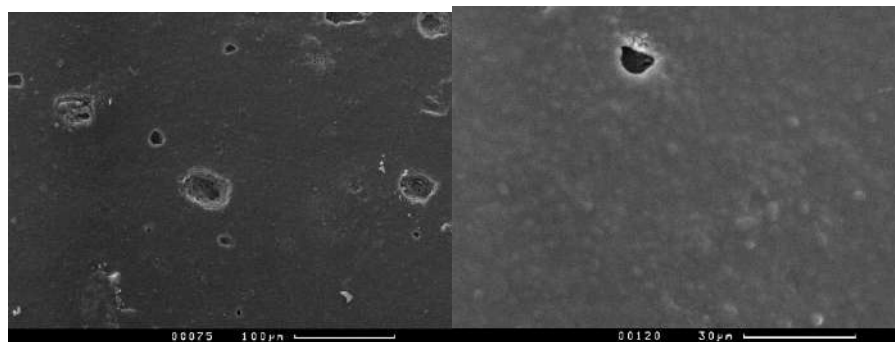


Рисунок 5.11 – Микрофотография поверхности мембраны, покрытой золом Б1 с концентрацией 1,54% масс., скорость погружения и извлечения 450 мм/мин, после термообработки

Как видно из Рисунка 5.11, при нанесении золей бемита с максимальной скоростью на поверхности дефекты, возникающие из-за наличия в слое пузырьков, отсутствуют.

На стадии выдержки микрофильтрационной мембраны в золе бемита происходит процесс капиллярной фильтрации. Как было сказано выше, данный процесс может рассматриваться с точки зрения шликерного литья [89, 90]. Чем больше время выдержки, тем толще образуется слой.

На стадии извлечения подложки из золя происходит процесс пленочного покрытия. На гель-слой «прилипает» дополнительный слой в соответствии с моделью нанесения покрытий ЛЛД, но с учетом шероховатости поверхности [78]. Процесс пленочного покрытия происходит в момент извлечения мембраны из золя и зависит от капиллярного числа Ca (вязкость, поверхностное натяжение золя, скорость извлечения). Если капиллярное число для данного процесса ниже критического, то свободная пленка на шероховатой поверхности образовываться не будет [87]. При нанесении на однородную поверхность формула для расчета соответствует теории ЛЛД:

$$h = 0,94Ca^{2/3} \quad (3.3)$$

Но какой будет поверхность при извлечении подложки зависит от процесса капиллярной фильтрации, которая протекает во время контакта подложки с золом. Если за время контакта на поверхности успеет возникнуть гель-слой из сконцентрированного золя, то при извлечении поверхность сформирована структурой из частиц бемита и дисперсионной средой между ними. Если же нет, то необходимо учитывать шероховатость исходной подложки.

Важна не только стадия нанесения, но и сушка и термообработка полученных слоев. Поэтому результаты процесса нанесения оценивались не по влажному слою, а по качеству и толщине этого слоя после термообработки. Такой подход позволял сразу корректировать

параметры нанесения с учетом финальных характеристик слоя, таких как морфология, толщина, наличие дефектов. В то же время в ряде работ [89, 90] указывается, что толщина влажного слоя пропорциональна толщине слоя после термообработки и пересчет возможен введением коэффициента пропорциональности:

$$h_w = kh, \quad (3.4)$$

Где h_w – толщина влажного слоя, мкм; h – толщина слоя после термообработки, мкм.

5.2.1 Расчет толщины слоя, полученного нанесением золя Б2 погружением.

Для описания процесса капиллярной фильтрации был проведен эксперимент с варьированием времени контакта подложки с золем бемита 2 с концентрацией 2,12% масс. в пересчете на Al_2O_3 . Зависимость толщины слоя от времени выдержки подложки в золе представлена на Рисунке 5.12.

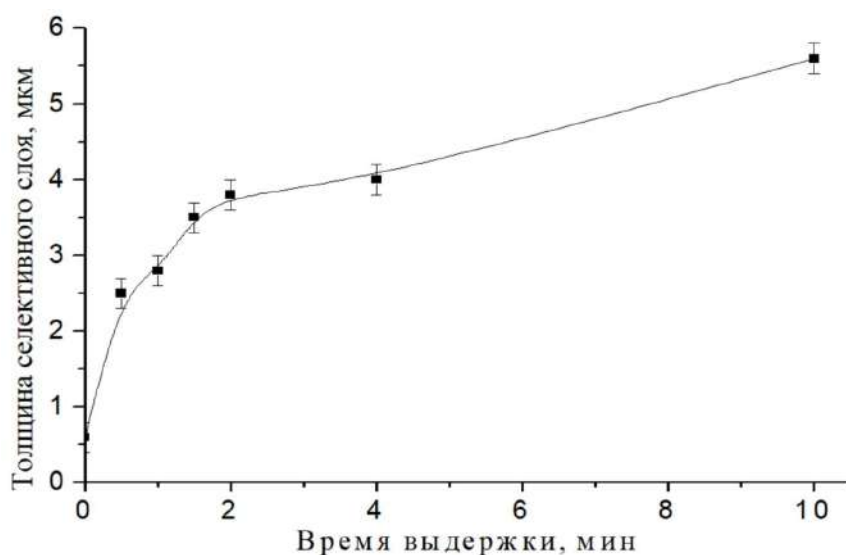


Рисунок 5.12 – Толщина слоя на поверхности мембраны из золя Б2 после термообработки

Результаты эксперимента сравнивались с рассчитанными по модели шликерного литья. Толщина влажного гель-слоя при этом рассчитывалась по формулам (1.16)-(1.20).

В Таблице 5.2 приведены параметры, применяемые в расчете.

Таблица 5.2 – Параметры, используемые в расчетах толщины слоя по модели шликерного литья

Параметр	Значение
Объемная доля ч-ц в золе φ_0	0,007
Вязкость золя η , (Н·с)/м ²	0,015
Поверхностное натяжение золя, σ , Н·м	0,0668
Удельная поверхность подложки $S_{уд}$, м ⁻¹	662400
Объемная доля ч-ц в гель-слое φ_m	0,795

Продолжение Таблицы 5.2

Параметр	Значение
Объемная доля пустот в гель-слое ($1-\varphi_m$)	0,205
Пористость подложки	0,4
Средний размер пор подложки R , м	$3 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент проницаемости, m^2	$2,44263 \cdot 10^{-16}$
Коэффициент α	128,27
Перепад давления в гель-слое ΔP_m , Н/м ²	1704,51

На Рисунке 5.13 представлены линейные зависимости в координатах $L=f(\sqrt{t})$ для экспериментальных данных и для рассчитанных с помощью модели. Толщина, полученная расчетным методом, соответствует толщине влажного слоя, чтобы сравнить экспериментальные и расчетные данные был введен коэффициент пересчета на усадку слоя. Ниже дано обоснование для предположения значения коэффициента усадки.

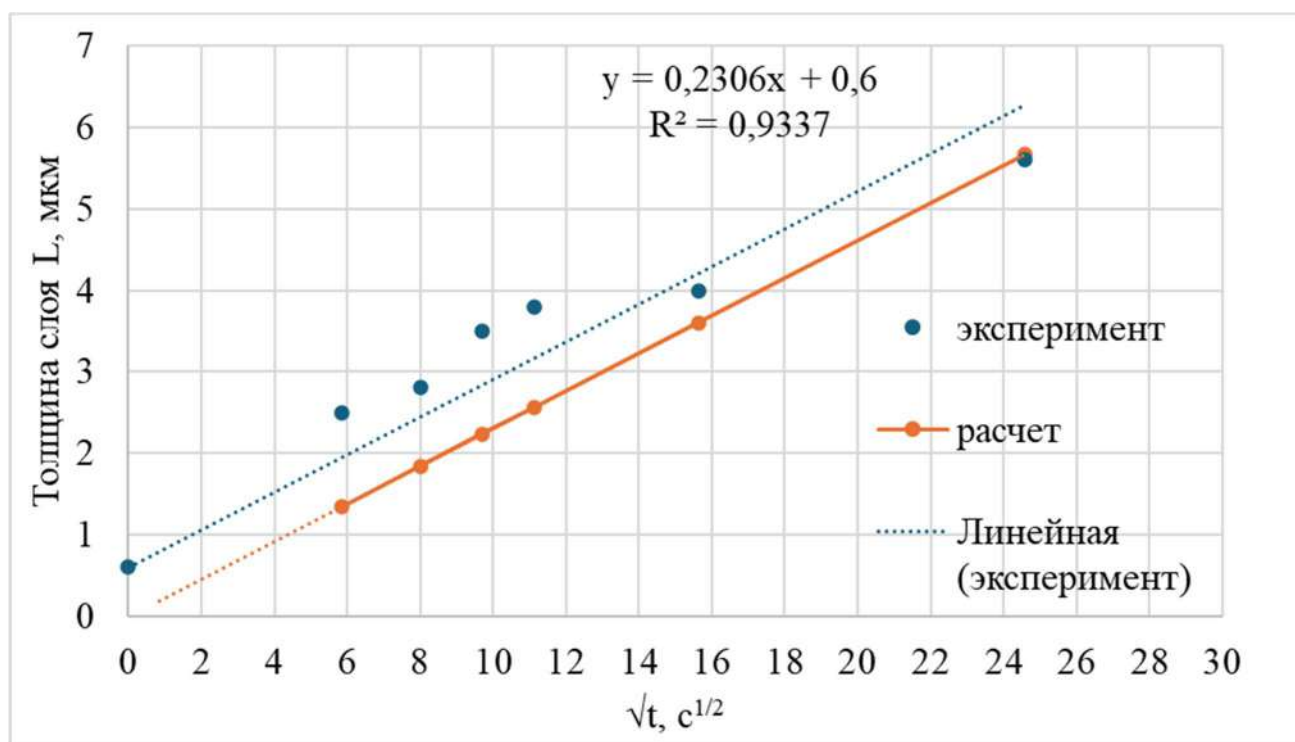


Рисунок 5.13 – Соответствие экспериментальных данных и данных, полученных расчетным методом для золя Б2 с концентрацией 2% масс.

Как видно из графиков на Рисунке 5.13 экспериментальные данные имеют отклонения от линии тренда до 0,5 микрометра. Такие отклонения могут объясняться вариацией толщины слоя по длине мембраны. Поскольку длина мембраны составляла порядка 4 см, при вертикальном погружении нижний конец мембраны контактировал с золем примерно на 10 секунд дольше, чем

верхний. А также могут оказывать влияние наличие дефектов на поверхности исходной подложки.

На прямой, соответствующей рассчитанным данным (Рисунок 5.13, оранжевая линия), видно, что нулевому времени соответствует нулевая толщина слоя. В то время как линия тренда для экспериментальных данных (Рисунок 5.13, синяя линия) пересекает ось значений толщины в значении, соответствующем 0,6 мкм при времени равном 0. Данное значение соответствует толщине слоя «прилипающего» к гель-слою при извлечении подложки с гель-слоем из золя благодаря режиму пленочного покрытия. В таком случае, если принять, что гель-слой имеет гладкую поверхность из частиц и дисперсионной среды, необходимо учитывать длину проскальзывания. Рассчитать толщину «прилипшего» слоя можно с использованием уравнения Кречетникова-Хомси [86], которое было получено эмпирически:

$$L_{\text{доп}} = l_c Ca^{2/3} \quad (3.5)$$

$$l_c = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \quad (3.6)$$

$$Ca = \frac{\eta u}{\sigma} \quad (3.7)$$

где l_c – капиллярная длина, м; Ca – капиллярное число.

Поскольку известно экспериментальное значение толщины пленки, образующейся за счет режима пленочного покрытия, то рассчитав значение толщины «прилипшего» влажного по формуле (3.5) можно рассчитать коэффициент усадки:

$$k = \frac{L_{\text{доп}}}{L_{\text{доп.эксп}}} \quad (3.8)$$

В таком случае после сушки и термообработки толщина слоя изменяется от 29,1 мкм до 0,6 мкм, что соответствует коэффициенту усадки равному 50. Данные по полученным значениям толщины представлены в Таблице 5.4.

Известно, что толщина слоя при капиллярной фильтрации линейно зависит от времени контакта, в то время как образование пленочного покрытия не зависит от времени контакта подложки с жидкостью. Поэтому данное значение необходимо добавить к рассчитанным по модели как некоторую константу.

Для сравнения рассчитанные значения и экспериментальные представлены в Таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Сравнение рассчитанных и экспериментальных толщин слоев

Время выдержки подложки в золе, сек	Расчет Суммарная толщина влажного слоя, мкм	Расчет Суммарная толщина слоя после усадки, мкм	Эксперимент Толщина слоя, мкм	Дисперсия адекватности $S_{ад}$	Доверительный интервал (95%)
0	29,13	0,58	0,6	0,3	1,1
30	92,53	1,85	2,5		
60	118,79	2,38	2,8		
90	138,94	2,79	3,5		
120	155,93	3,12	3,8		
240	208,45	4,17	4		
600	312,66	6,2	5,6		

Для проверки модели расчета толщины слоя после усадки были рассчитаны, а затем экспериментально получены, значения для толщины слоев из золь Б2 при различных концентрациях.

Таблица 5.4 – Сравнение расчетных и экспериментальных толщин слоя после усадки для золь различных концентраций (скорость погружения/извлечения – 450 мм/мин, время выдержки – 0 секунд)

Концентрация золя Б2, % масс.	Расчет			Эксперимент
	$L_{п.п.}$, мкм	$L_{к.ф.}$, мкм	$\Sigma L_{расч.}$, мкм	$\Sigma L_{эксп.}$, мкм
0,37	0,085	0,397	0,482	0,202
0,73	0,147	0,385	0,532	0,503
1,1	0,175	0,606	0,781	0,833
1,46	0,201	0,669	0,870	0,894
1,83	0,249	0,633	0,882	1,055
2,12	0,583	0,347	0,930	1,045

Несмотря на то, что между рассчитанными и экспериментальными данными есть небольшие отклонения, данная модель может использоваться для прогнозирования толщины слоя из золя Б2 на микропористой мембране при нанесении.

Данная модель позволяет сделать некоторые неочевидные выводы о нанесении данного вида золь на пористую подложку. На Рисунке 5.14 представлен график рассчитанной толщины слоя после усадки, образующейся за счет режима капиллярной фильтрации.

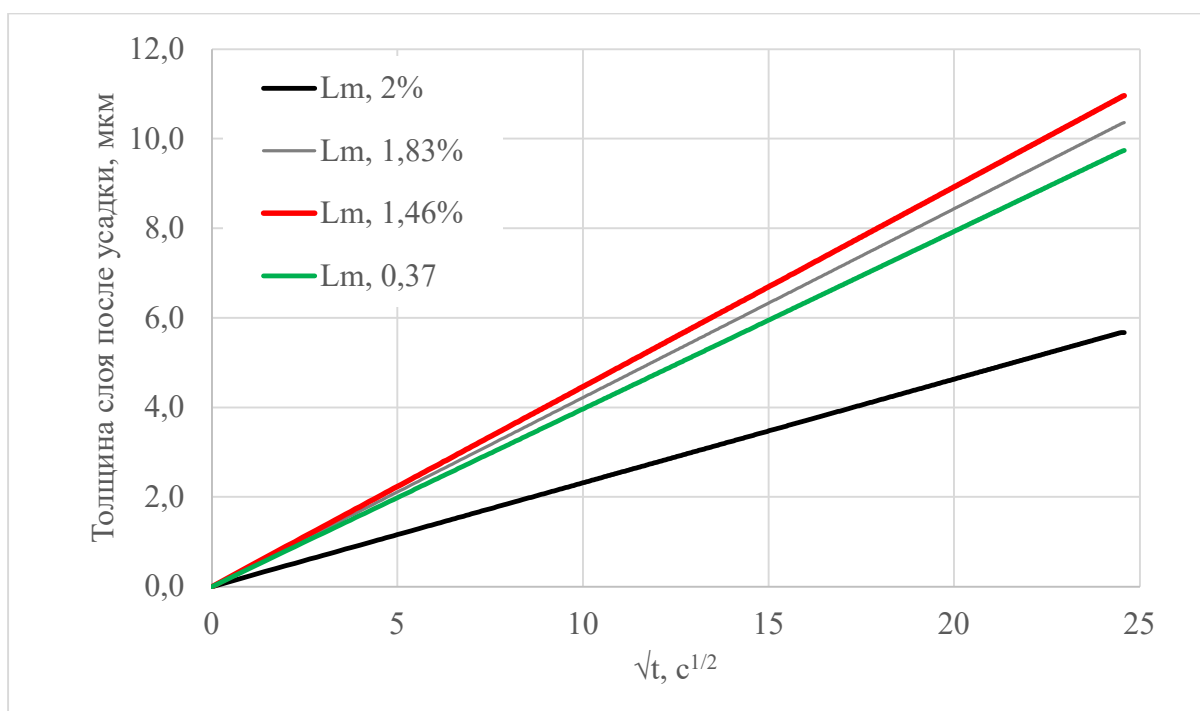


Рисунок 5.14 – Толщина слоя после усадки, рассчитанная по модели капиллярной фильтрации для зол разной концентрации

Рост толщины слоя стоит рассматривать как баланс между ростом гидростатического давления слоя и вязкости золя. С увеличением толщины слоя растет и гидростатическое давление. В условиях золя с высокой вязкостью, за счет медленного течения рост слоя будет замедляться. В то же время золь с небольшой концентрацией обладает низкой вязкостью, однако из-за невысокой объемной концентрации частиц процесс капиллярной фильтрации будет протекать менее интенсивно, чем для зол с более высокой концентрацией. В таком случае рост слоя в режиме капиллярной фильтрации будет наибольшим у зол с достаточно высокой объемной концентрацией частиц, но не слишком высокой вязкостью. В данном случае, как видно на графике (Рисунок 5.14) наибольший рост толщины слоя во времени будет наблюдаться у золя со средней концентрацией 1,46% масс.

Если рассматривать реальное положение вещей, когда за толщину полученного слоя ответственны оба режима (режим капиллярной фильтрации и режим пленочного покрытия) то, изменение толщины слоя для зол с разной концентрацией выглядит иначе (Рисунок 5.15).

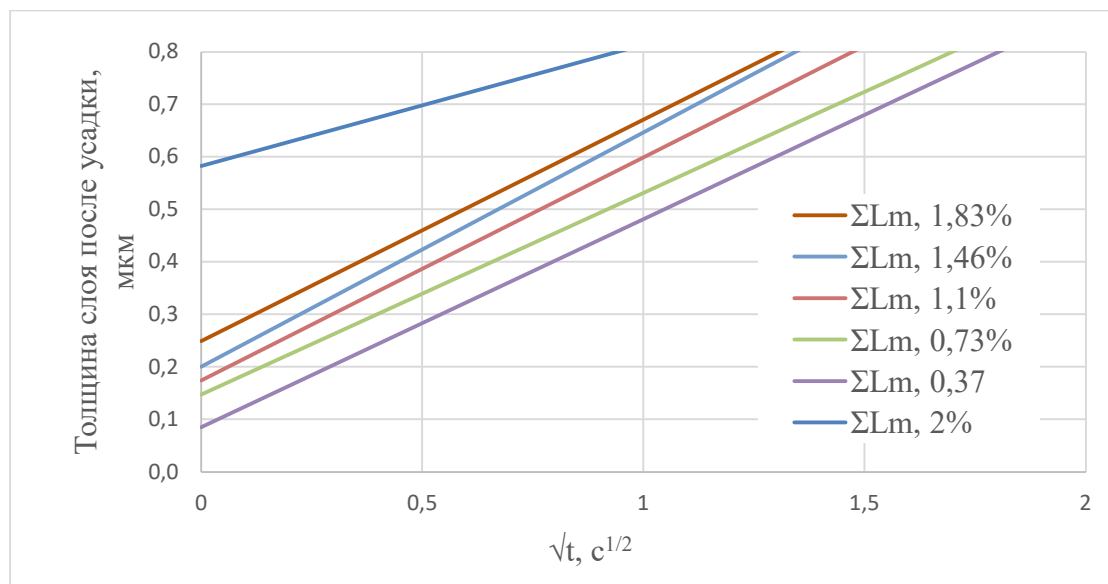


Рисунок 5.15 - Зависимость толщины слоя от времени контакта, рассчитанная для совмещенных режимов капиллярной фильтрации и пленочного покрытия

При небольших временах контакта, не превышающих 10 секунд, толщина слоя тем выше, чем выше концентрация золя, т. е. чем выше его вязкость. В этом временном интервале вклад режима пленочного покрытия в общую толщину слоя будет доминировать. Толщина слоя будет возрастать с увеличением капиллярного числа. Однако затем, возрастает роль режима капиллярной фильтрации. Зависимость толщины слоя от времени контакта в увеличенном интервале представлена на Рисунке 5.16.

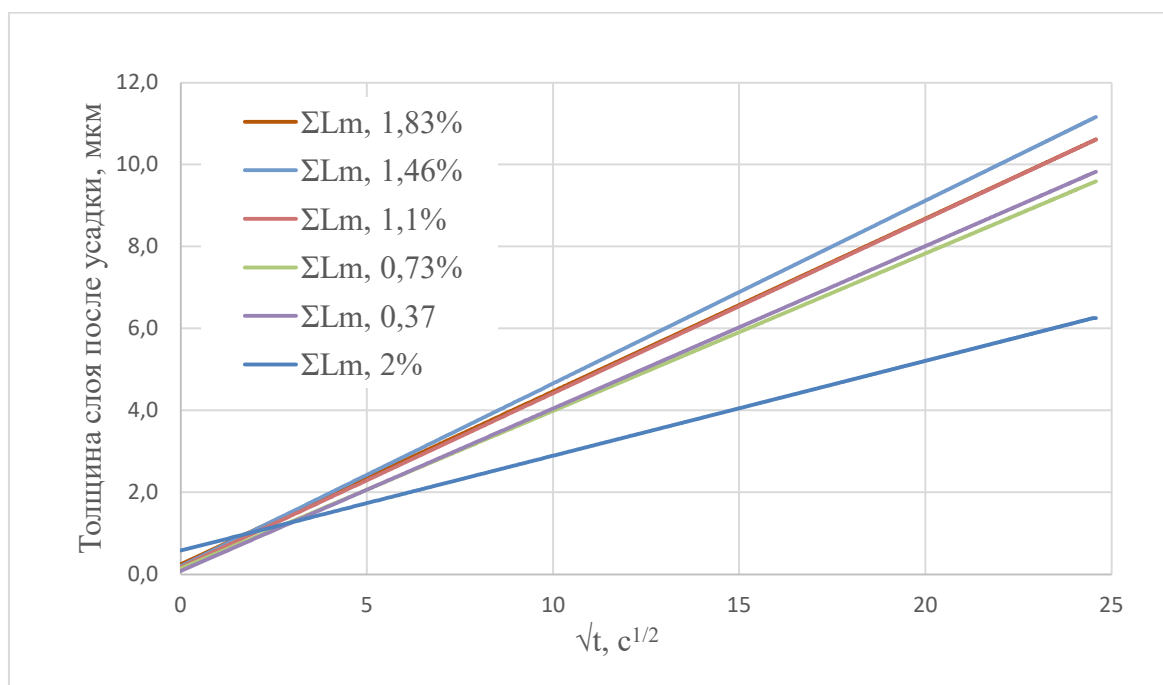


Рисунок 5.16 – Зависимость толщины слоя от времени контакта, рассчитанная для совмещенных режимов капиллярной фильтрации и пленочного покрытия в увеличенном временном интервале

5.2.2 Расчет толщины слоя, полученного нанесением золя Б1 погружением

Расчет толщины слоя по данной модели был использован для прогнозирования толщины слоя при нанесении золя Б1. В Таблице 5.5 приведены рассчитанные параметры, применяемые в расчете на примере золя Б1 с концентрацией 2,37% масс. в пересчете на Al_2O_3 .

Таблица 5.5 – Параметры, используемые в расчетах толщины слоя по модели шликерного литья

Параметр	Значение
Объемная доля ч-ц в золе φ_0	0,008
Вязкость золя η , (Н·с)/м ²	0,0058
Поверхностное натяжение золя, σ , Н·м	0,0677
Удельная поверхность подложки $S_{уд}$, м ⁻¹	662400
Объемная доля ч-ц в гель-слое φ_m	0,73
Объемная доля пустот в гель-слое (1- φ_m)	0,27
Пористость подложки	0,4
Средний размер пор подложки R, м	$3 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент проницаемости, м ²	$3,60085 \cdot 10^{-16}$
Коэффициент α	109,34
Перепад давления в гель-слое ΔP_m , Н/м ²	1374,87

На Рисунке 5.17 представлен график зависимости толщины слоя после усадки для экспериментальных данных и рассчитанных по модели.

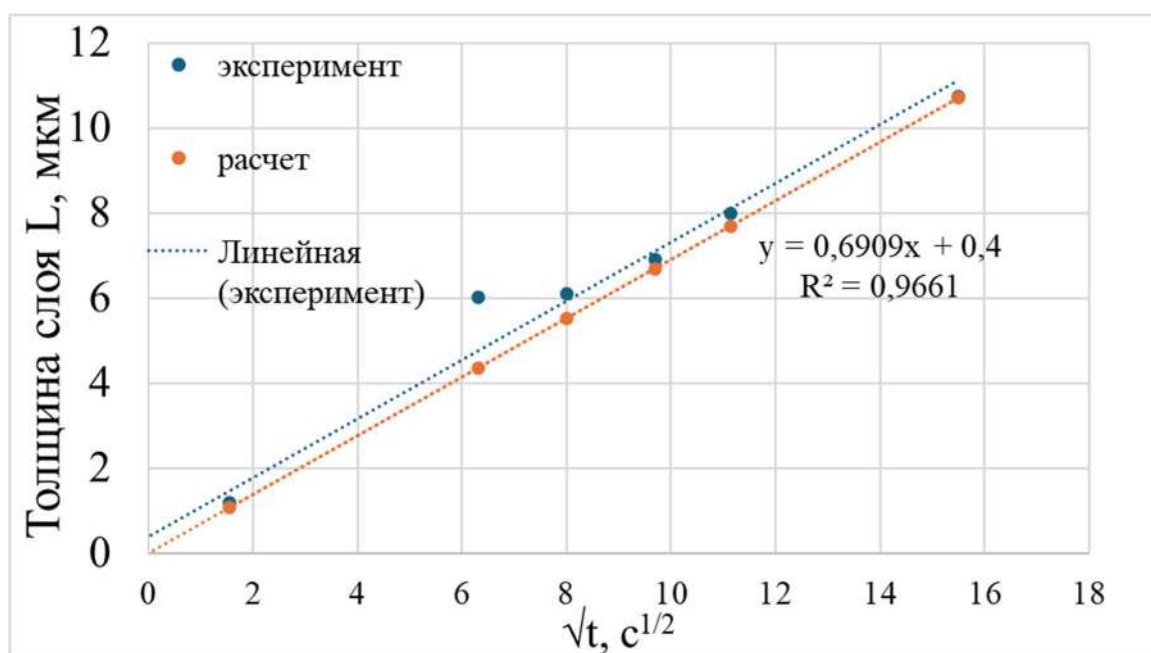


Рисунок 5.17 – Соответствие экспериментальных данных и данных, полученных расчетным методом для золя бемита 1 с концентрацией 2,37% масс.

Из представленных зависимостей видно, что прямая линия, соответствующая экспериментальным данным, отсекает на оси ординат значение равное 0,4 мкм, что соответствует толщине «прилипшего» слоя при извлечении. Для золя Б1 эта толщина меньше, чем для золя Б2 той же концентрации, поскольку меньше капиллярное число.

Для сравнения рассчитанные значения и экспериментальные представлены в Таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Сравнение рассчитанных и экспериментальных толщин слоев

Время выдержки подложки в золе, сек	Расчет Суммарная толщина влажного слоя, мкм	Расчет Суммарная толщина слоя после усадки, мкм	Эксперимент Толщина слоя, мкм	Дисперсия адекватности $S_{ад}$	Доверительный интервал (95%)
0	19,6	0,39	0,4	0,3	1,1
30	173,7	3,47	3,57		
60	240,3	4,81	6,01		
90	299,2	5,98	6,1		
120	358,4	7,17	7,2		
240	408,8	8,18	7,99		
600	561,0	11,22	10,73		

Как видно из представленных данных модель хорошо соотносится с экспериментом. В сравнении с золе Б2 (Таблица 5.3) слой, полученный нанесением золя Б1 (Таблица 5.6) такой же концентрации, получается толще. Но при одинаковых концентрациях золи отличаются вязкостью в 2,6 раза и использование золя с меньшей вязкостью позволяет получить более толстый слой.

Расчет толщины слоев Б1 для разных концентраций при нулевом времени контакта представлен в Таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Сравнение расчетных и экспериментальных толщин слоя после усадки для золь различных концентраций (скорости погружения и извлечения – 450 мм/мин, время выдержки – 0 секунд)

Концентрация золя бемита 2, % масс.	Расчет			Эксперимент
	$L_{п.п.}$, мкм	$L_{к.ф.}$, мкм	$\Sigma L_{расч.}$, мкм	$\Sigma L_{эксп.}$, мкм
0,39	0,160	0,456	0,616	0,895
0,59	0,161	0,582	0,744	0,750
1,19	0,208	0,689	0,897	0,752
1,58	0,250	0,694	0,945	1,044
2,37	0,391	0,605	0,997	1,173

Из сравнения данных Таблицы 5.7 и Таблицы 5.4 видно, что варьирование концентраций золей Б1 (от 0,3 до 2 % масс.) при нанесении позволяет в меньшей мере влиять на толщину полученных слоев, чем для Б2. Очевидно, это связано с тем, что для золей Б1 вязкость изменяется гораздо меньше с увеличением концентрации. При рассмотрении изменения толщины слоя от концентрации и времени выдержки подложки в золе заметна зависимость схожая с Б2 (Рисунок 5.18). При небольших временах выдержки, когда толщина слоя в большей мере зависит от режима пленочного покрытия, толщина пленки увеличивается с увеличением вязкости золя. Когда время выдержки увеличивается, толщина слоя формируется за счет режима капиллярной фильтрации и слой тем толще, чем меньше вязкость.

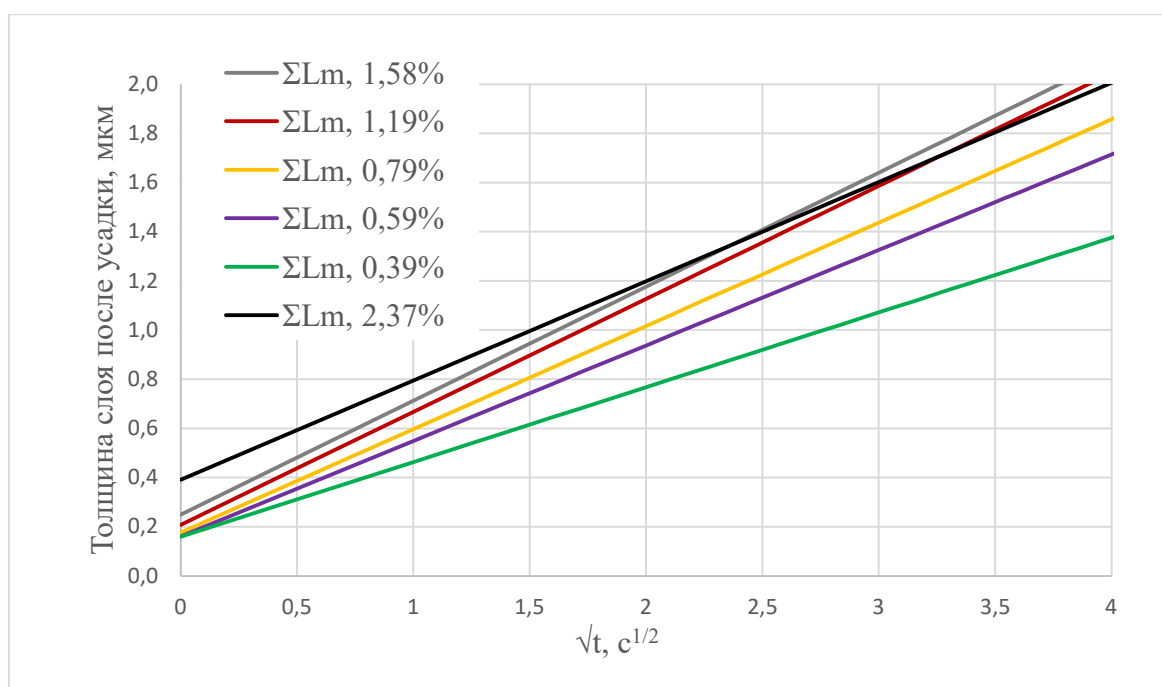


Рисунок 5.18 – Зависимость толщины слоя от концентрации золя Б1 и времени выдержки подложки в золе, полученная с помощью расчета

Таким образом можно сделать вывод, что для более вязких золей больший вклад вносит режим пленочного покрытия, в то время как для менее вязких – увеличение толщины слоя достигается в основном в режиме капиллярной фильтрации. Для получения более толстого покрытия на пористой подложке рациональнее использовать золи бемита с невысокой концентрацией, поскольку они обладают меньшей вязкостью. Суммируя все выше сказанное, можно резюмировать, что слой заданной толщины может быть получен из любого золя бемита любой концентрации путем изменения времени выдержки пористой подложки в золе, если знать его характеристики (вязкость, поверхностное натяжение, объемная доля частиц в золе) и характеристики подложки (пористость, средний размер пор).

Толщина слоя лимитируется подверженностью растрескиванию при сушке и термообработке. Вследствие усадки в слое возникает растягивающее напряжение, которое

уравновешивается сжимающим напряжением микроструктуры слоя. Нарушение баланса между этими силами приводит к растрескиванию, причем чем меньше размер пор в слое, тем более он восприимчив к растрескиванию [199]. На основании этих рассуждений существует понятие критической толщины растрескивания, т.е. такой толщины слоя, ниже которой не происходит растрескивания слоя из-за растягивающего напряжения в нем [200]. При проведении термообработки силы взаимодействия между частицами слоя увеличиваются, происходит образование кристаллической структуры, вследствие этого сжимающее напряжение микроструктуры растет, в то же время происходит усадка и растягивающее напряжение также возрастает. При медленном подъёме температуры эти две составляющие успевают уравновесить друг друга, что дает возможность получить слой без дефектов. Поэтому необходимо подобрать условия термообработки нанесенных слоев бемита, что будет рассмотрено в разделе 6.2

5.2.3 Получение многослойных покрытий на основе золя Б2

Поскольку на поверхности исходной подложки присутствуют дефекты в виде ям и выступов микронного размера (Рисунок 5.19), то за 1 цикл нанесение-термообработка не удастся закрыть все дефекты подложки. Поэтому было проведено несколько циклов нанесение-термообработка и после каждого цикла фиксировался прирост массы, общая толщина слоя и оценивалась морфология поверхности.

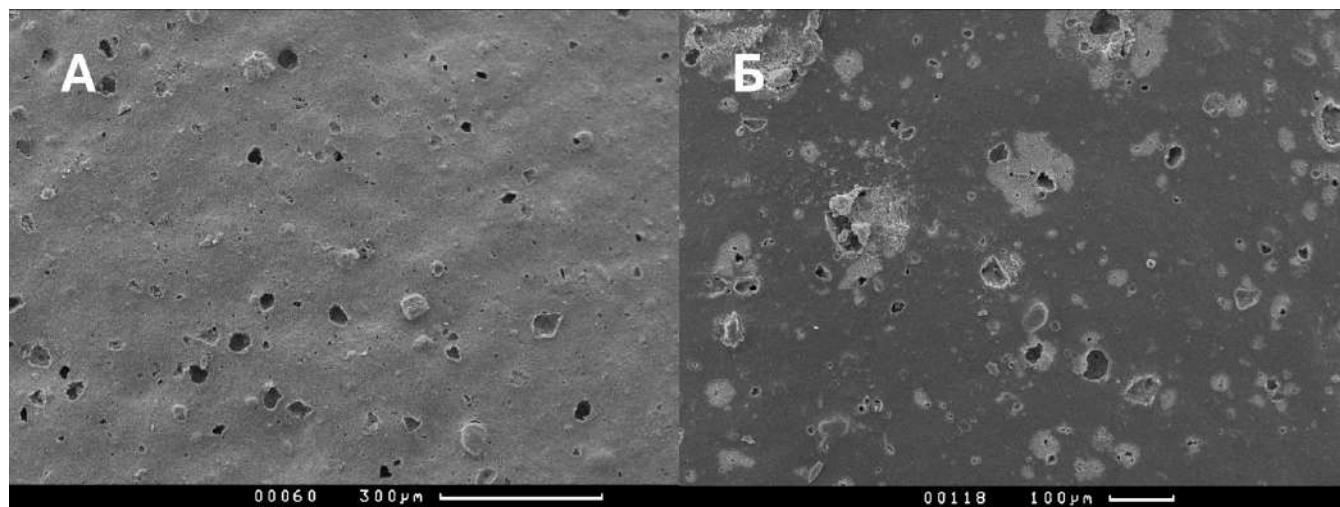


Рисунок 5.19 – Слева (а) поверхность исходной подложки, справа (б) поверхность мембраны со слоем после одного цикла нанесение-термообработка золя Б2

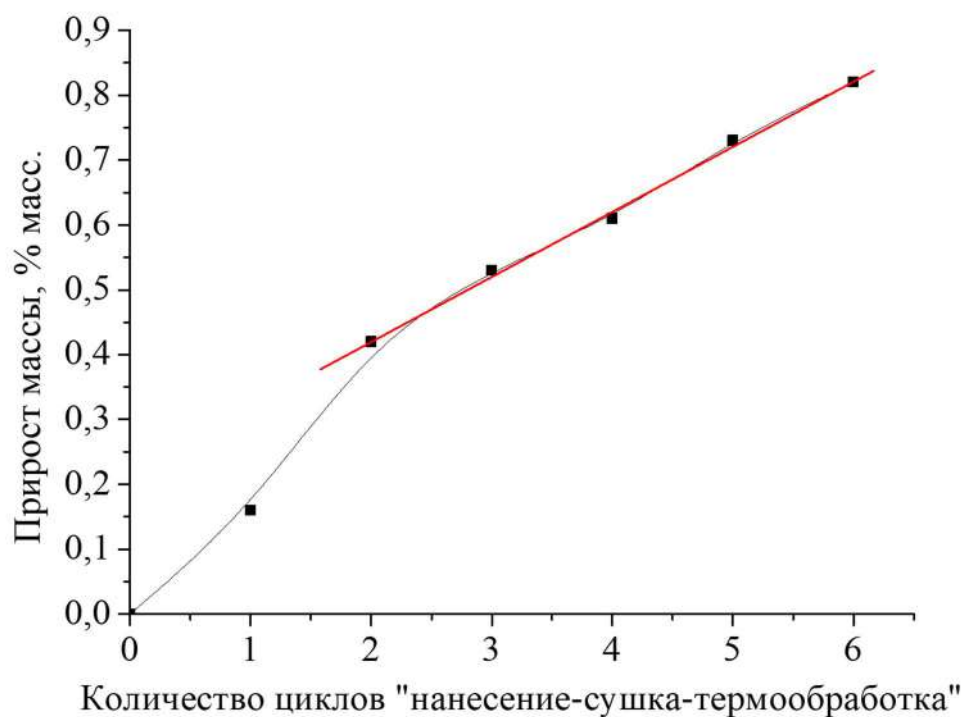


Рисунок 5.20 – Прирост массы в зависимости от количества нанесенных слоев Б2

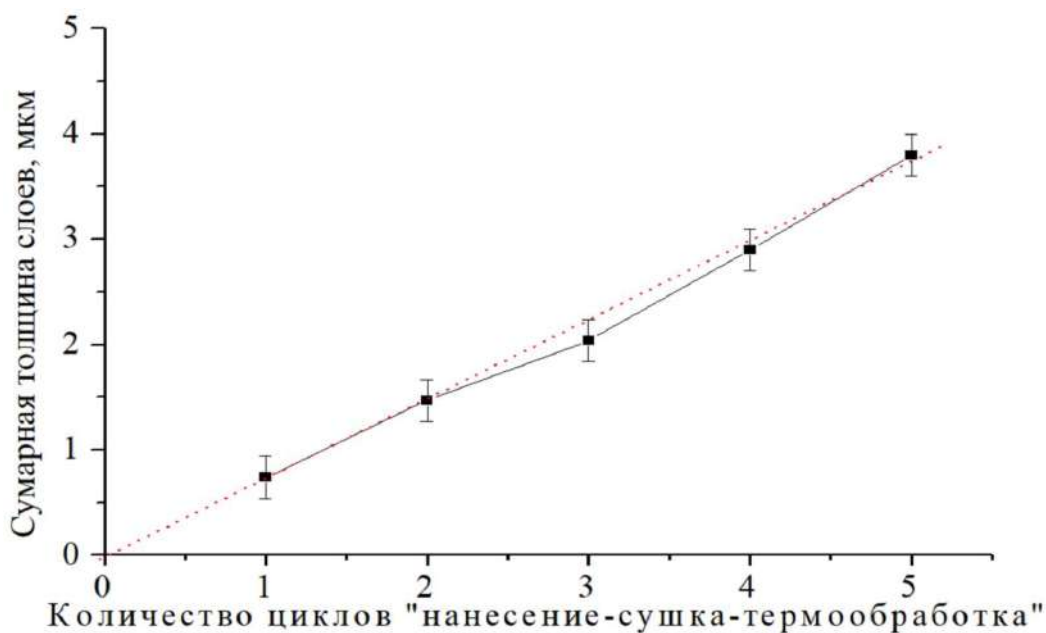


Рисунок 5.21 – Зависимость суммарной толщины слоя от количества циклов нанесения-термообработка для золя бемита с концентрацией 2% масс

Из графика на Рисунке 5.20 видно, что на втором цикле нанесение-термообработка наблюдается наибольший прирост массы, после чего прирост снижается и за одно нанесение остается постоянным. В то же время увеличение толщины слоя за каждый цикл практически не изменяется (Рисунок 5.21). Это может свидетельствовать о том, что во время второго нанесения происходит заполнение оставшихся дефектов на поверхности. С каждым нанесением

формируется более однородное покрытие за счет сглаживания дефектов поверхности (Рисунок 5.22).

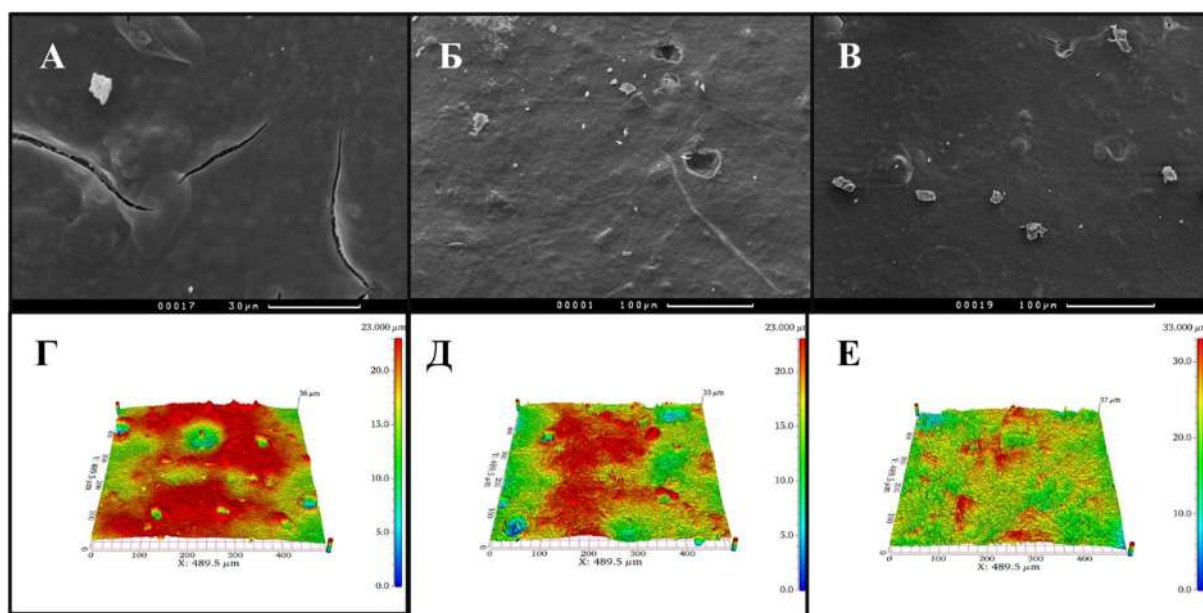


Рисунок 5.22 – Микрофотографии и изображение рельефа поверхности мембран: а,г – два слоя бемита после термообработки, б,д – три слоя бемита после термообработки, в,г – четыре слоя после термообработки

Следует отметить, что сам по себе слой бемита так же, как и исходная подложка, обладает пористостью и шероховатостью, что позволяет использовать для расчета модель режима капиллярной фильтрации с учетом пленочного покрытия, формирующегося при извлечении. Однако, при расчете следует применять диаметр пор промежуточного слоя и удельную поверхность мембраны со слоем. Ниже приведены основные пористые характеристики микрофильтрационной мембраны с промежуточным слоем на основе бемита.

Таблица 5.8 – Основные размерные и пористые характеристики исходной подложки с промежуточным слоем.

Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	0,38
Объем пор диаметром менее 410,5 нм, см ³ /г	0,0021
Объем пор диаметром от 1,7 нм до 300 нм, см ³ /г	0,0021
Форма пор	щелевидная
Средний размер пор, нм	22,7

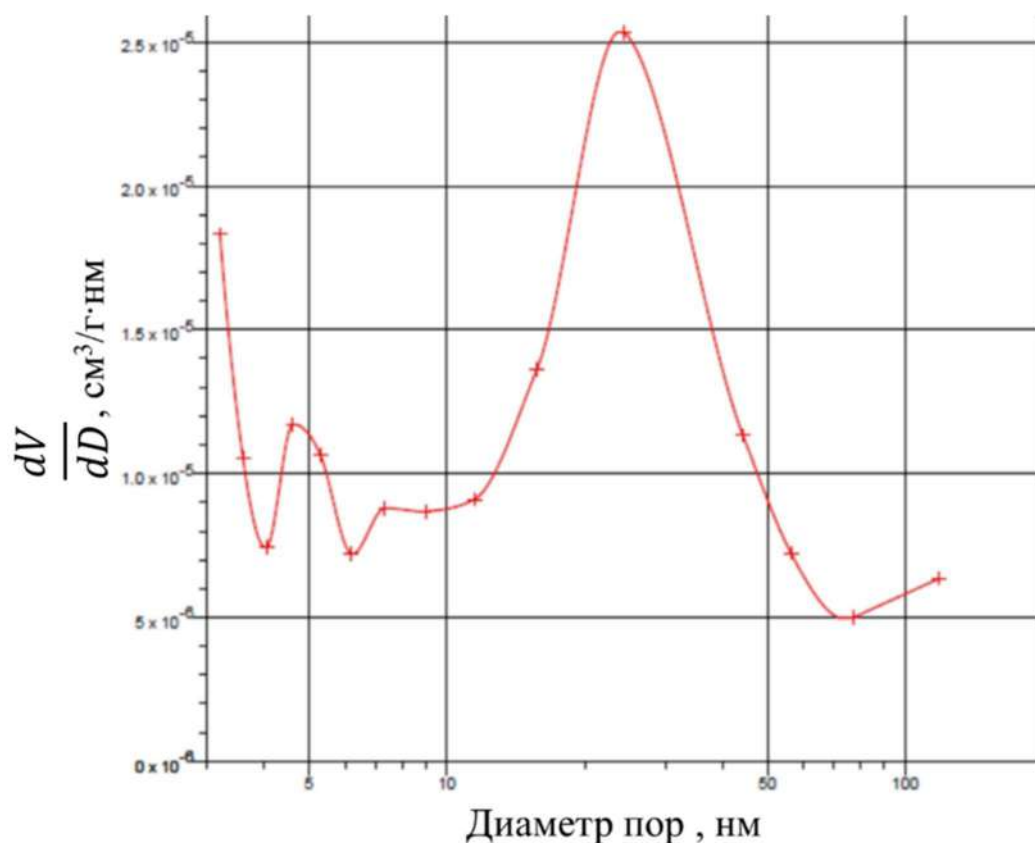


Рисунок 5.23 – Распределение объема пор по размерам для подложки с промежуточным слоем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

За одно нанесение формируется слой, среднее значение толщины которого после термообработки составляет 850 нм. Данное значение было получено с помощью анализа микрофотографий СЭМ. С использованием пористых характеристик подложки со слоем на основе бемита, расчетная толщина слоя составила 0,873 мкм, что достаточно близко к измеренному значению.

5.3 Нанесение зольей $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ на мезопористый слой Al_2O_3 ¹

Как было сказано выше, диоксид церия может выполнять функцию промотора по отношению к катализатору Mo_2C . Как утверждается в работе [37], соединения церия должны наноситься на подложку и подвергаться термообработке до нанесения и термообработки прекурсора катализатора, в противном случае эффект промотирования авторами не наблюдался. Кроме того, сам по себе CeO_2 не слишком стабилен при высоких температурах из-за спекания, поэтому более перспективны в высокотемпературных реакциях твердые растворы $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. Как известно, ZrO_2 обладает превосходной термоустойчивостью и его наличие в составе

¹ Образцы зольей $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, а также данные об их характеристиках были получены на Кафедре коллоидной химии РХТУ им. Д.И. Менделеева и предоставлены для изготовления мембранных катализаторов м.н.с. Ивановым И.В. и зав. кафедрой Гавриловой Н.Н.

$\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ повышает устойчивость к спеканию [192]. Ниже приведены основные характеристики золь $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, используемых для нанесения.

Таблица 5.9 – Характеристики используемых золь $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ($t=20^\circ\text{C}$) [194, 209]

Концентрация, % масс.	2	4	6	8	10
Преобладающий размер частиц, нм	2				
Вязкость, мПа·с	1,13	1,15	1,18	1,2	1,25
Плотность, г/см ³	1,023	1,03	1,045	1,059	1,067
Поверхностное натяжение, мДж/м ²	72,8	72,8	72,8	72,8	72,8
Капиллярная длина, м	0,0027	0,0027	0,0027	0,0026	0,0026
Критическое капиллярное число ($\text{Ca}_c \times 10^{-5}$)	1,11	1,04	1,02	1,01	1,02
Ca ($\text{Ca} \times 10^{-5}$) при скорости извлечения 450 мм/мин	11,6	11,8	12,2	12,4	12,9

Золи $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ наносили на предварительно полученный промежуточный мезопористый слой из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, профиль шероховатости данного образца представлен на Рисунке 5.24.

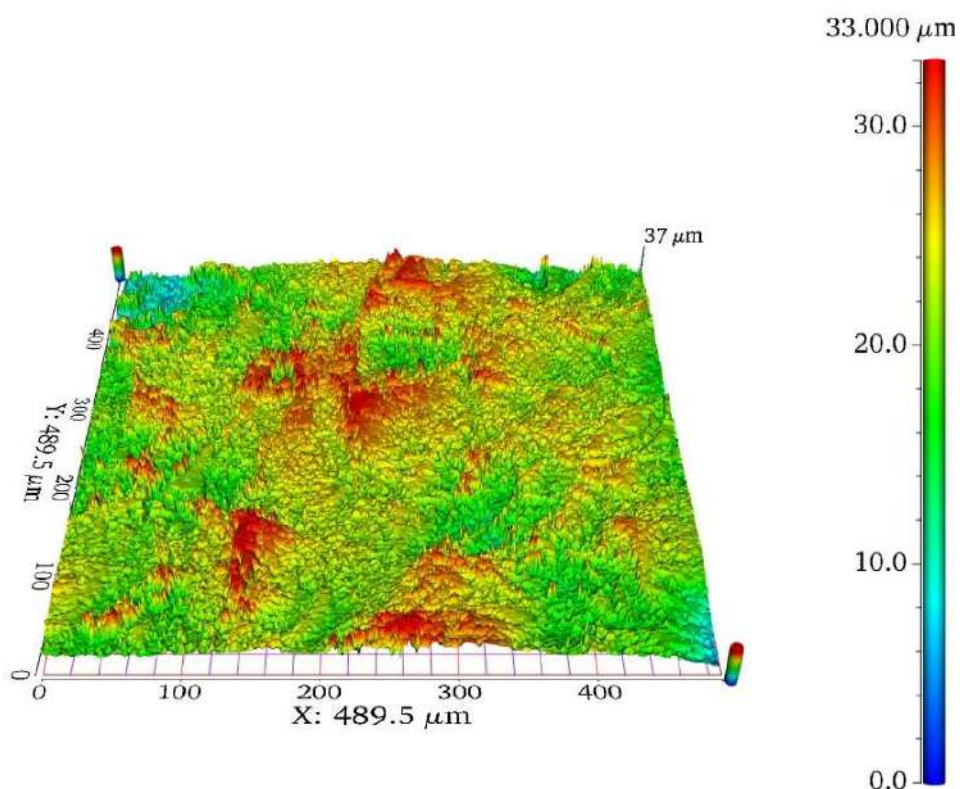


Рисунок 5.24 – 3D-изображение профиля шероховатости поверхности промежуточного слоя из Al_2O_3 .

Характеристики слоя представлены в Таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Основные характеристики промежуточного слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Толщина промежуточного слоя, мкм	2,8
Средний диаметр пор, нм	22,3
Среднее арифметическое отклонение профиля по высоте R_a , мкм	2,17
Средняя ширина элементов профиля R_{sm} , мкм	1,21
Среднеквадратичное отклонение R_q , мкм	2,73
Максимальная глубина впадины R_v , мкм	7,99
Максимальная высота профиля R_z , мкм	16,83

Как видно из данных представленных в Таблицах 5.9 и 5.10 средний диаметр пор подложки превышает размер частиц в 11 раз, с учетом капиллярных сил в поровых каналах подложки и невысоким капиллярным числом зольей формирование массивного слоя маловероятно, что подтверждается зависимостями изменения прироста массы и толщины слоя от массовой концентрации наносимых зольей (Рисунок 5.25). Поскольку различить распределение веществ в слое по микрофотографиям невозможно, измерялась толщина всего промежуточного слоя. Прирост массы изменяется линейно от 0,2 до 2,5% масс., в то время как увеличение толщины слоя находится в пределах погрешности.

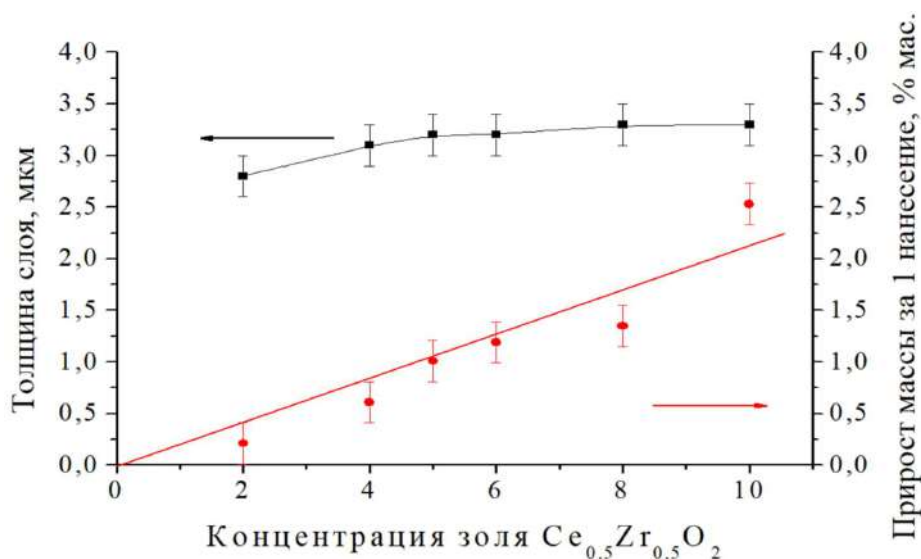


Рисунок 5.25 – Изменение толщины слоя и прироста массы от концентрации нанесенных зольей $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$

Тем не менее, критические капиллярные числа для данных дисперсий разных концентраций, рассчитанные с учетом характеристик профиля шероховатости поверхности с помощью уравнения (1.10) меньше капиллярных чисел, соответствующих данным дисперсиям при скорости извлечения 450 мм/мин (Таблица 5.9). Поэтому при извлечении кроме «захваченного» слоя на поверхности должен присутствовать «свободный» слой, который затем

частично впитывается в подложку под действием капиллярных сил. Глубина проникновения золей оценивалась с помощью элементного анализа скола мембраны (Рисунок 5.26).

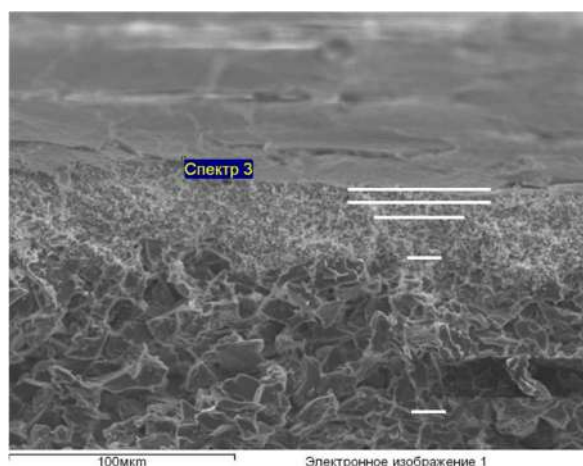


Рисунок 5.26 – Распределение Ce и Zr по сечению мембраны (длины отрезков изменяются пропорционально изменению содержания элементов)

Из представленных данных видно, что при нанесении происходит пропитка мембраны, основное содержание $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ приходится на промежуточный и микрофильтрационный слой. Представляло интерес определить, как нанесение $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ повлияло на пористые характеристики подложки. В Таблице 5.11 представлены характеристики образца, полученного с использованием золя $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ с концентрацией 8% масс, прирост массы за счет нанесения $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ после прокалки составил 1,88%.

Таблица 5.11 – Пористые характеристики подложек состава $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Характеристики	Мембрана с промежуточным слоем $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Мембрана с промежуточным слоем $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	0,38	0,46
Объем пор диаметром менее 410,5 нм, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0021	0,0027
Объем пор диаметром от 1,7 нм до 300 нм, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0021	0,0025
Средний диаметр пор, нм	22,7	20,9
Преобладающий диаметр пор, нм	25	8
Объем пор от 2,3 до 23 нм, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0006	0,0009

После нанесения $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ увеличивается как суммарная удельная поверхность мембраны, так и суммарный объем пор. А объем пор, соответствующих диффузии Кнудсена, увеличивается в 1,5 раза. Такие изменения могут позитивно отразиться на применении изготавливаемого МК в реакции УКМ с активированным массопереносом.

ГЛАВА 6. ВЫБОР УСЛОВИЙ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ СЛОЕВ

6.1 Выбор режима термообработки слоя бемита на микрофильтрационной мембране из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Представляло интерес провести термический анализ высушенного образца золя бемита, чтобы определить интервалы температур, при которых будет происходить максимальная усадка и, соответственно, будут накапливаться напряжения в слое, приводящие к растрескиванию. Во избежание растрескивания слоя скорость подъема температуры в данных диапазонах температур должен быть минимальным, либо отсутствовать на время выдержки. На Рисунке 6.1 представлен дериватографический анализ образца высушенного золя бемита.

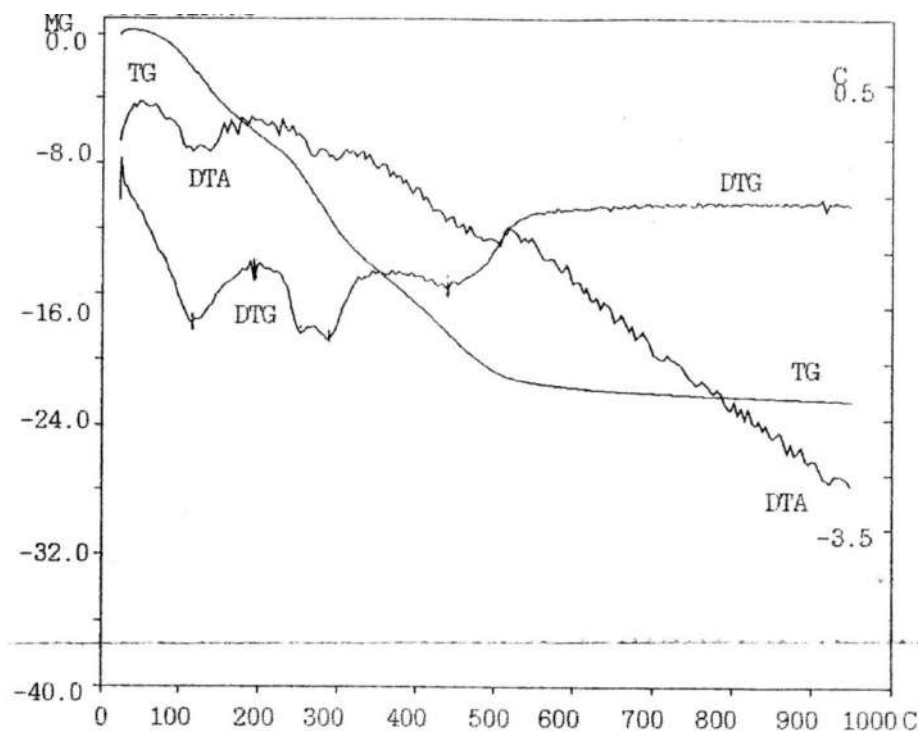


Рисунок 6.1 – Дериватограмма образца высушенного золя Б1

Из приведенных зависимостей видно, что основная усадка слоя будет при 550°C, дальнейший нагрев до 900°C не сопровождается потерей массы. Но, известно, что в этом температурном интервале происходят фазовые переходы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [194], при которых происходит уплотнение структуры, поэтому усадка все равно имеет место. Были получены микрофотографии СЭМ поверхности подложки с покрытием из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после прокали бемита при 900°C (Рисунок 6.2).

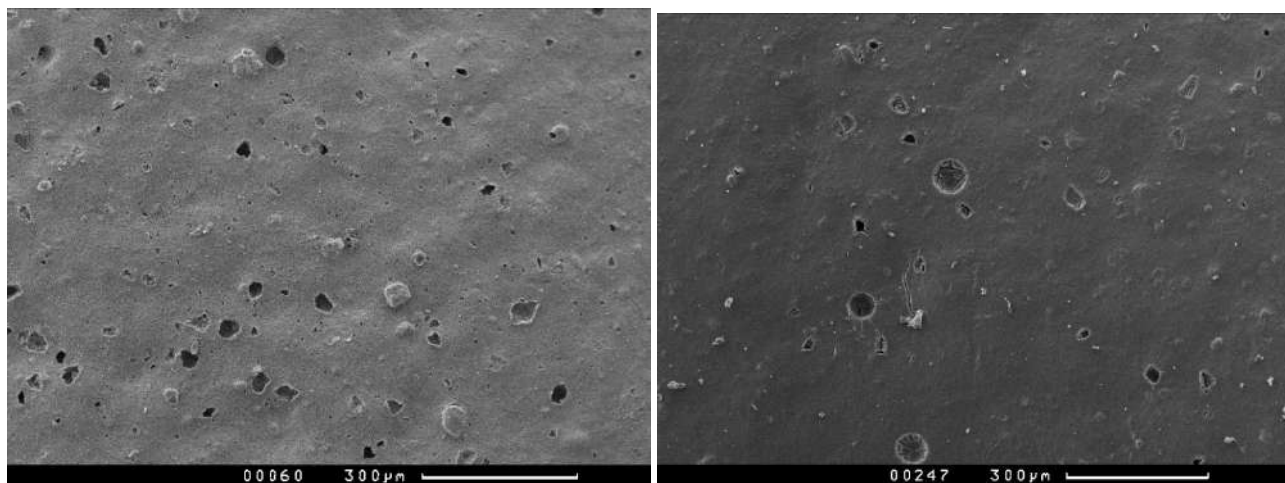


Рисунок 6.2 – Микрофотографии СЭМ: слева – поверхность исходной подложки, справа – поверхность исходной подложки с покрытием из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного прокалкой нанесенного золя Б1 при 900°C

Золь бемита после прокаливания образует плотный материал, удельная поверхность которого составляет $103\text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $0,2084\text{ см}^3/\text{г}$.

Изотермы адсорбции и десорбции (Рисунок 6.3), полученные в ходе низкотемпературной адсорбции азота (77 К), имеют капиллярно-конденсационный гистерезис, что свидетельствует о наличии мезопор. Согласно классификации Де Бура, петля на изотерме прокаленного порошка золя относится к типу H_2 , характерному для некоторых корпускулярных систем. В этом случае форму пор определить трудно.

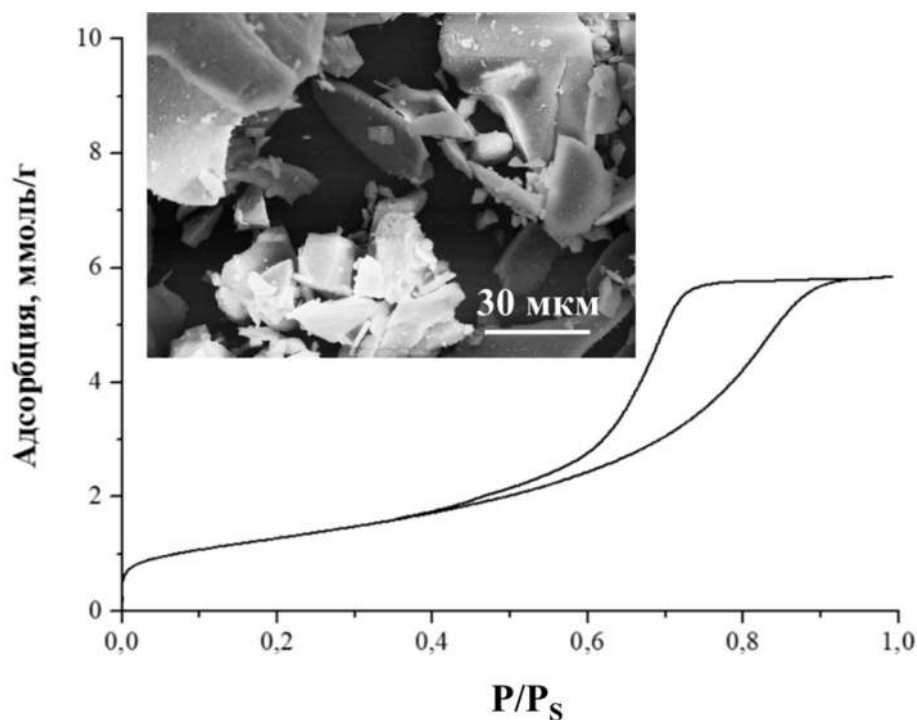


Рисунок 6.3 – Изотермы адсорбции и десорбции на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученном термообработкой ксерогеля бемита в воздушной среде при 900°C

Для выбора режима термообработки мембраны с нанесенными слоями из золя Б2 концентрацией 2% масс. обжигали в муфельной печи при различных скоростях подъема температуры, а затем оценивали морфологию и толщину слоя. Толщина слоев составляла $1 \pm 0,2$ мкм. При скорости подъема температуры $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ на поверхности микрофильтрационной мембраны происходило растрескивание слоя, в результате чего слой утрачивал однородность и приобретал фрагментарную структуру в виде отдельных чешуек (Рисунок 6.4). При снижении скорости подъема температуры до $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ наблюдались дефекты в виде отдельных трещин. Снижение скорости подъема температуры до $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ позволило получить однородный слой без растрескивания.

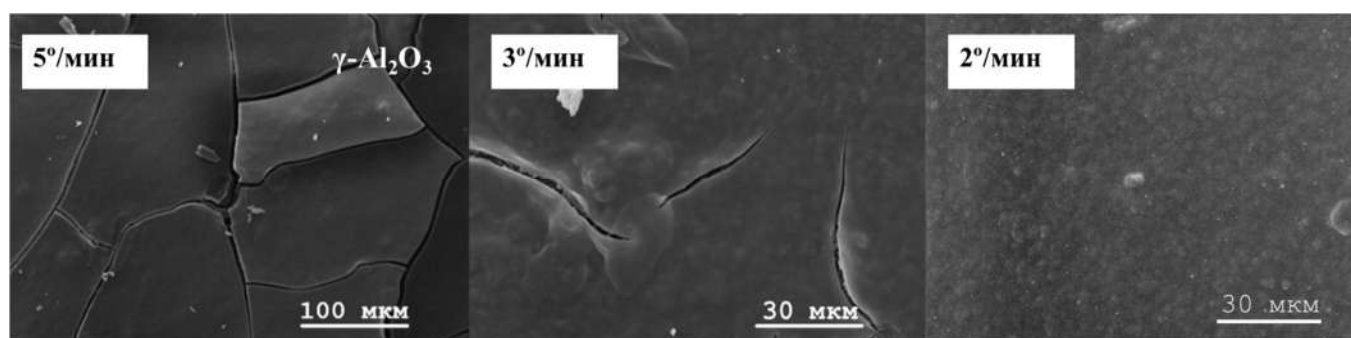


Рисунок 6.4 – Микрофотографии СЭМ поверхности мембран со слоями, полученными нанесением золя Б2, после термообработки при 900°C в режиме подъема температуры с различной скоростью

Известно, что Al_2O_3 при нагреве претерпевает фазовые переходы, в результате чего снижается его удельная поверхность. Температура протекания УКМ на Mo_2C -катализаторе не превышает 900°C , поэтому увеличивать температуру термообработки выше этой температуры нецелесообразно. Для определения фазового состава порошка бемита, прокаленного при 900°C использовался рентгено-фазовый анализ, дифрактограммы представлены на Рисунке 6.5.

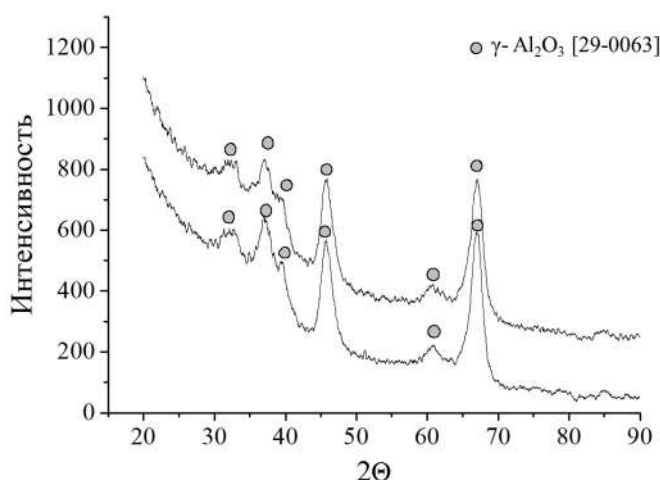


Рисунок 6.5 – Дифрактограмма Al_2O_3 , полученного прокалкой ксерогеля бемита при 900°C

Исходя из полученных данных был определен оптимальный режим термообработки, заключающийся в постепенном подъеме температуры со скоростью 2°С/мин до 900°С с последующей выдержкой при 900°С в течение часа.

6.2 Выбор способа получения Mo_2C из молибденовых синей²

В данной работе роль катализатора выполняет карбид молибдена, поэтому необходимо подобрать оптимальные условия его получения из молибденовых синей. При этом необходимо стремиться к получению карбида с максимально высокой удельной поверхностью. Важен также фазовый состав, поскольку известно, что возможно получение как термодинамически устойчивых карбидов Mo_2C , так и метастабильных карбидов состава $\text{Mo}_x\text{C}_{1-x}$.

6.2.1 Получение карбида молибдена с применением температурно-программируемого карбидирования

Большинство работ, посвященных получению карбидов молибдена, основываются на использовании температурно-программируемого карбидирования кислородсодержащих соединений молибдена (MoO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, H_2MoO_4 и др.) Поэтому для того, чтобы провести процесс наиболее близко к традиционному, ксерогели молибденовых синей предварительно подвергались обжигу на воздухе с образованием MoO_3 . На данном этапе был проведен термогравиметрический анализ, результаты которого представлены на Рисунке 6.6.

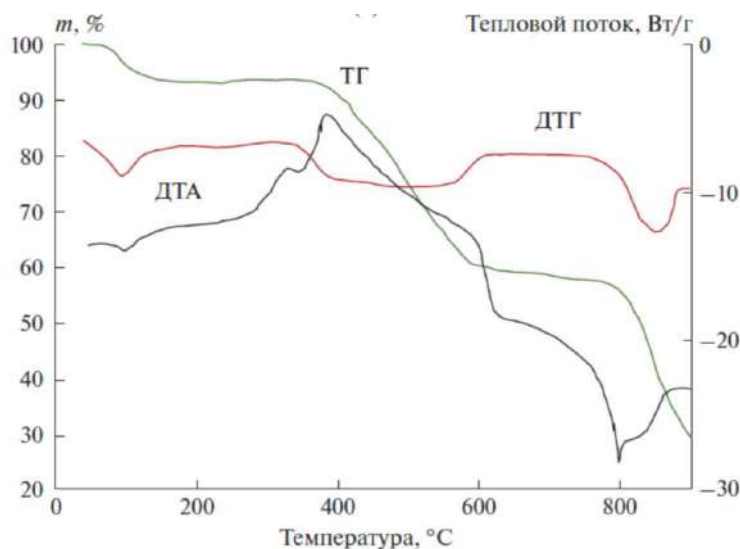


Рисунок 6.6 – Результаты термогравиметрического анализа ксерогелей молибденовых синей на воздухе [207]

² Представленные в данном разделе данные опубликованы в статьях [207, 210]: Гаврилова Н.Н. Синтез Mo_2C методом температурно-программируемого карбидирования с использованием ксерогелей молибденовых синей / Н.Н. Гаврилова, М.Д. Баженова, М.А. Мячина, В.В. Назаров // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58. - № 5. – С. 521-529, Баженова М.Д. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей / М. Д. Баженова, Н.Н. Гаврилова, А.С.Крыжановский, В.В. Назаров, В.В. Скудин, П.А. Витязь, Л.В. Судник // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – Т. 11. – С. 4-10.

В процессе термообработки ксерогелей (Рисунок 6.6) происходит ступенчатая потеря массы образца. Первый участок (до 150°C) соответствует потере воды, а также разрушению структуры молибденооксидных кластеров, температура деструкции которых составляет 110°C [129]. Второй участок наблюдается в интервале температур 350–600°C и соответствует двум процессам: термическому разложению глюкозы (восстановитель в синтезе молибденовых синей) с ярко выраженным экзоэффектом и окислению кислородсодержащих кластеров молибдена до MoO_3 . При температуре выше 800°C наблюдается еще один участок со значительной потерей массы образца, которая обусловлена возгонкой MoO_3 . Таким образом, в дальнейшем при получении триоксида молибдена температура обжига ксерогелей составляла 500°C. Образец триоксида молибдена, полученный в этих условиях, представляет собой MoO_3 орторомбической модификации (Рисунок 6.7) с удельной поверхностью 0,3 м²/г.

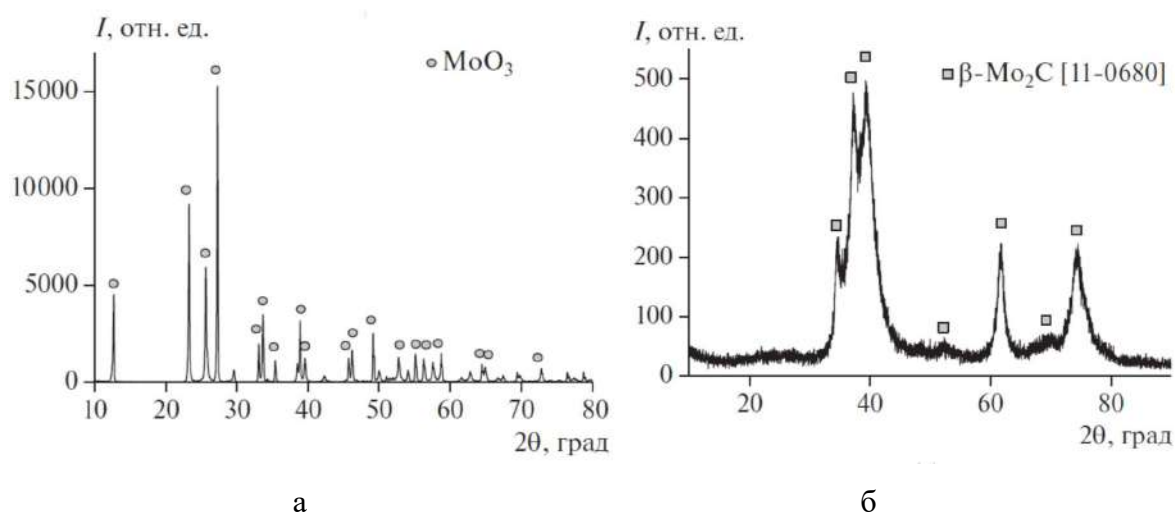


Рисунок 6.7 – Дифрактограмма MoO_3 , образующегося в процессе обжига ксерогелей молибденовых синей на воздухе при 500°C (а), дифрактограмма Mo_2C , полученного карбидированием MoO_3 (б) [207]

Частицы MoO_3 , полученного обжигом ксерогелей молибденовых синей представлены как крупными частицами порядка 10-30 мкм со слоистой структурой, так и более мелкими с размерами от 1 до 3 мкм (Рисунок 6.8).

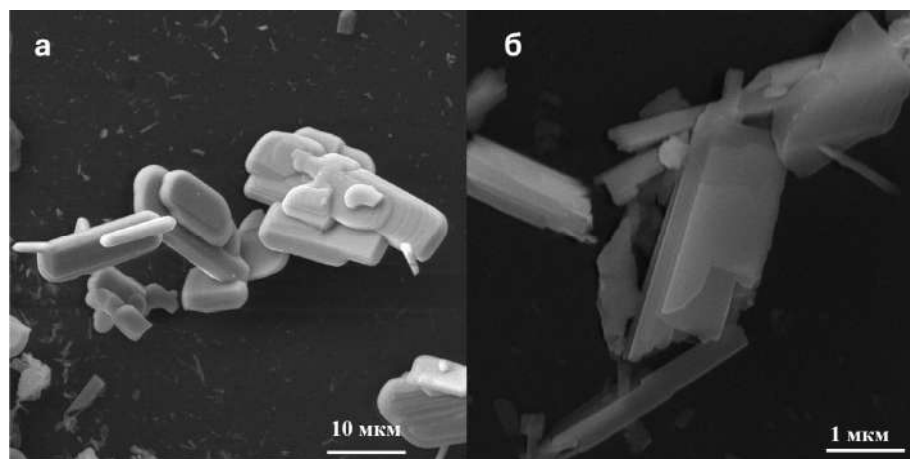


Рисунок 6.8 – Микрофотографии частиц MoO_3 , полученного обжигом ксерогелей молибденовых синей

Далее полученный MoO_3 подвергался температурно-программируемому карбидированию (ТПК) с использованием газовой смеси CH_4/H_2 состава 60/40, выбор состава смеси был осуществлен на основании анализа литературных данных [201,202]. На Рисунок 6.9 показано изменение состава газовой смеси при взаимодействии с MoO_3 .

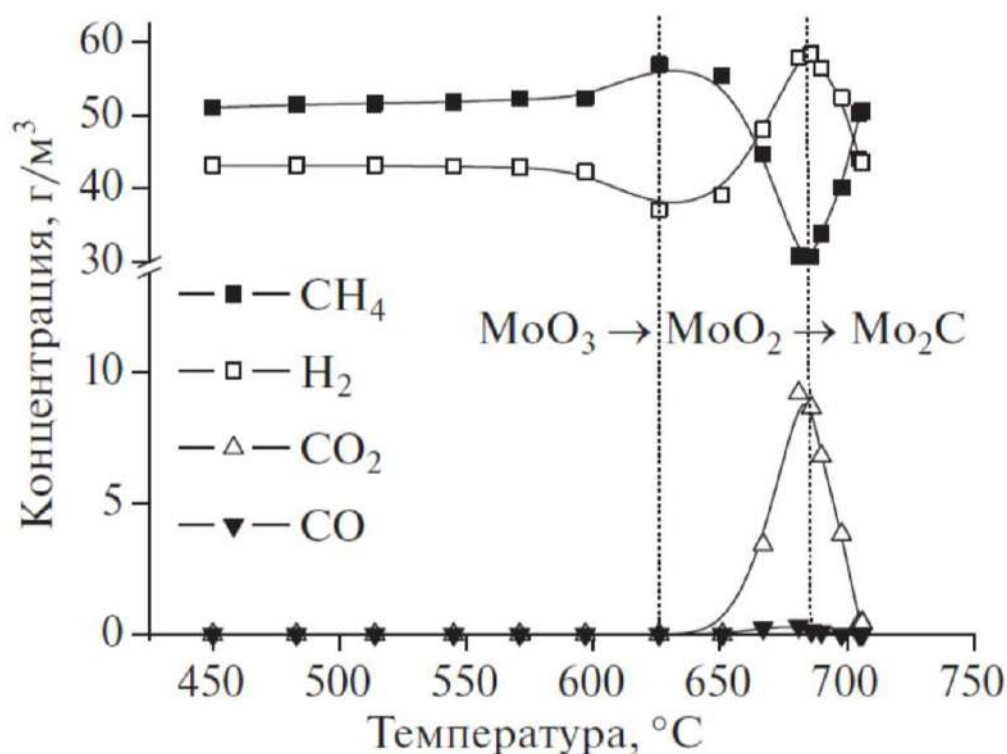


Рисунок 6.9 – Изменение мольных потоков веществ, входящих в карбидирующую смесь, при ТПК порошкообразного MoO_3 (после обжига ксерогелей молибденовых синей) [207]

Как видно из представленных данных, при температуре 625°C происходит уменьшение концентрации H_2 , что свидетельствует о процессе восстановления MoO_3 до MoO_2 [203]. При повышении температуры до 680°C наблюдаются уменьшение концентрации CH_4 , увеличение содержания H_2 и появление в продуктах реакции CO и CO_2 . Такие изменения свидетельствуют

об образовании из MoO_2 карбида молибдена. Полученные зависимости хорошо согласуются с данными по ТПК MoO_3 [201]. Согласно данным РФА (Рисунок 6.7 б), продуктом реакции является $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ с гексагональной кристаллической решеткой [11-0680]. Как показал анализ микрофотографий (Рисунок 6.10), полученных методом СЭМ, частицы карбида молибдена представлены агрегатами из первичных частиц угловатой формы размером порядка 2-5 мкм.

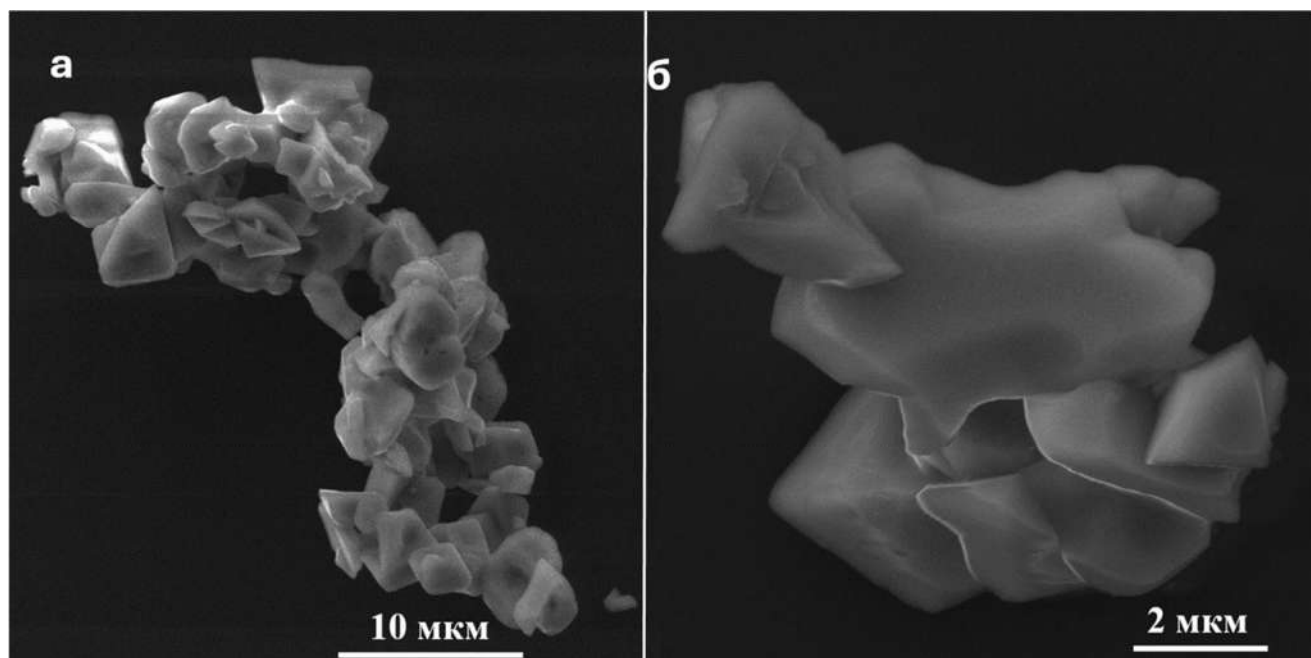


Рисунок 6.10 – Микрофотографии частиц порошков Mo_2C , синтезированных из MoO_3 методом ТПК [207].

Удельная поверхность карбида молибдена, синтезированного данным способом, составила 1,5 м²/г.

6.2.2 Получение карбида молибдена из ксерогелей молибденовых синей с использованием ТПК

В данном случае пропущен этап получения MoO_3 из молибденовых синей, а ТПК подвергались непосредственно исходные ксерогели. Такая реализация активации может быть перспективной, поскольку позволяет сократить время процесса, а также исключить промежуточный продукт с низкой удельной поверхностью. Состав карбидирующей смеси был таким же, как при карбидировании MoO_3 . Изменение компонентов газовой смеси приведено на Рисунке 6.11.

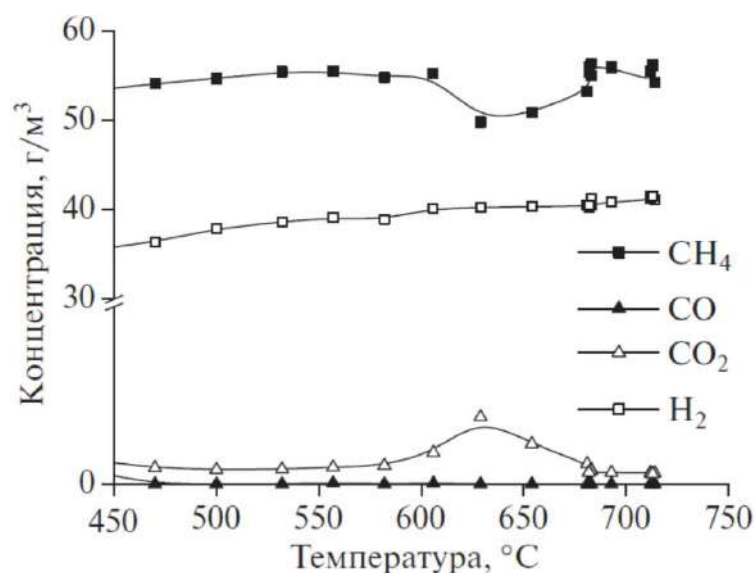


Рисунок 6.11 – Изменение мольных потоков веществ, входящих в карбидирующую смесь, в процессе синтеза Mo_2C из ксерогелей молибденовых синей [207]

Как видно из представленных данных, значительные изменения концентрации CH_4 с одновременным появлением в смеси CO_2 наблюдаются при температуре 625°C , что свидетельствует о протекании процесса карбидирования. Участок, соответствующий восстановлению MoO_3 до MoO_2 , в данном случае не наблюдается, поскольку частицы молибденовых синей уже представлены полиоксометаллатными соединениями молибдена с переменной степенью окисления, реакционная способность которых может сильно отличаться от таковой для триоксида молибдена. Результаты РФА для полученных в результате карбидов молибдена представлены на Рисунке 6.12.

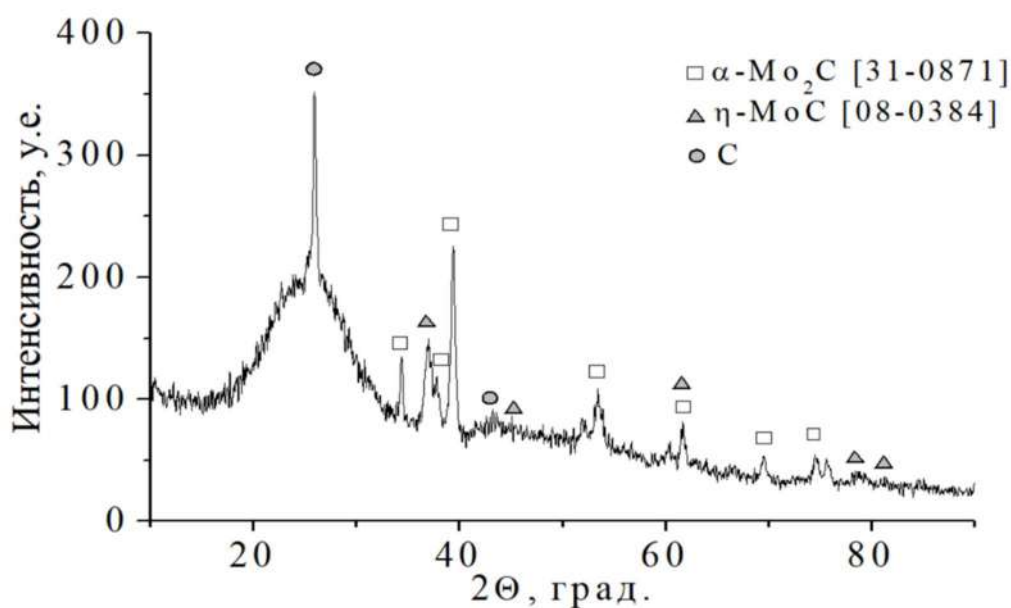


Рисунок 6.12 – Дифрактограмма образца Mo_2C , полученного активацией (карбидированием) ксерогелей молибденовых синей

На дифрактограмме образца ксерогеля молибденовой сини после воздействия карбидирующей смеси ($t = 680^{\circ}\text{C}$) наблюдаются широкие рефлексы аморфного углерода, рефлексы $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ с орторомбической кристаллической решеткой [31-0871] и $\eta\text{-MoS}$ [08-0384] (Рисунок 6.13). Исходя из анализа микрофотографий (Рисунок 6.13 а, б), частицы порошка Mo_2C представлены агрегатами, схожими с полученными в предыдущем случае. Однако среди них также присутствуют более крупные частицы порядка 50-100 мкм (Рисунок 6.13 в,г), они имеют неправильную форму, на их поверхности присутствуют более мелкие частицы порядка 200 нм.

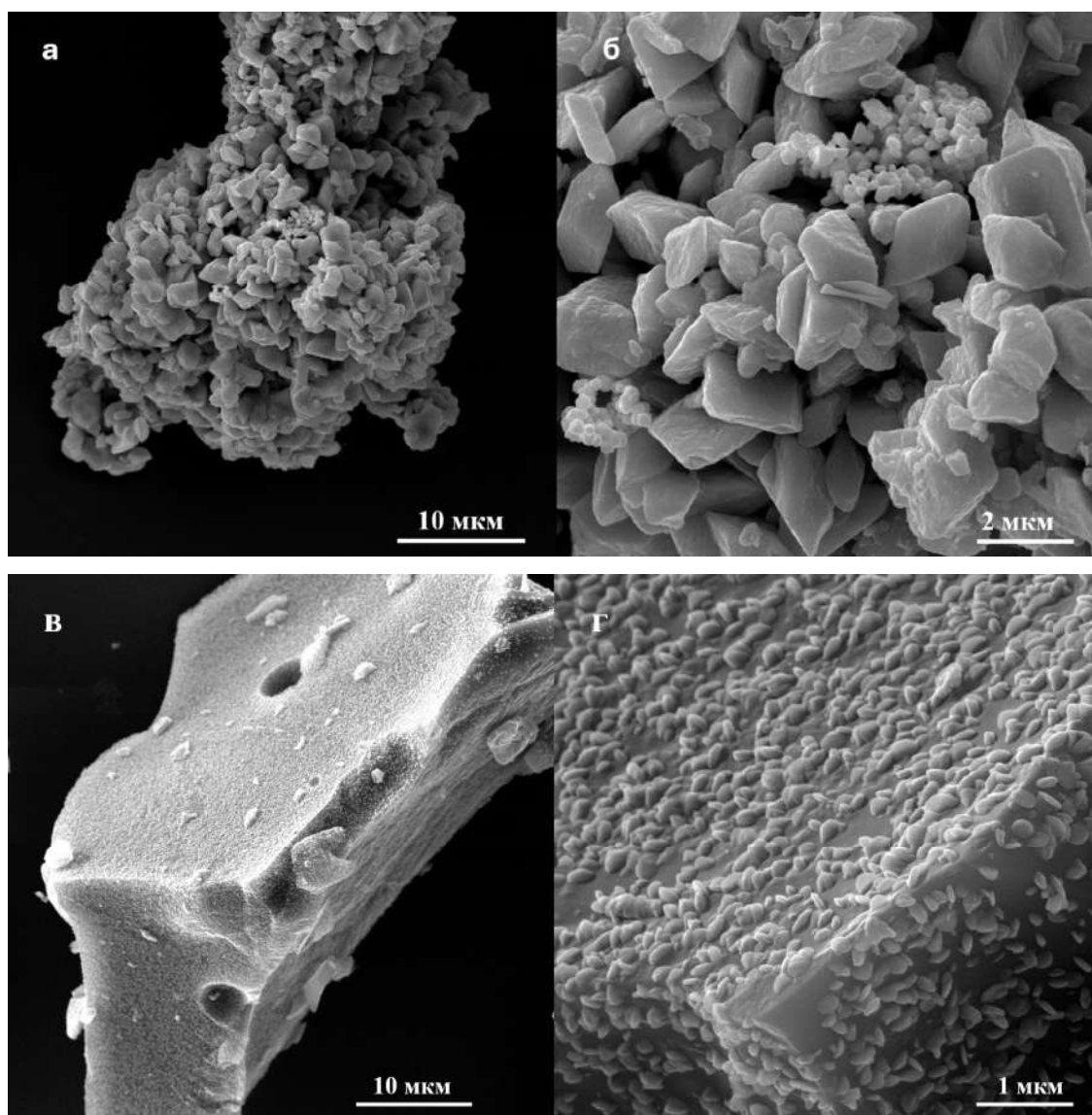


Рисунок 6.13 – Микрофотографии частиц Mo_2C , полученных в результате ТПК ксерогелей молибденовых синей [207]

Удельная поверхность образца составила $28 \text{ м}^2/\text{г}$, что в основном обусловлено наличием мезопор.

6.2.3 Получение карбида молибдена термическим разложением ксерогелей молибденовых синей в инертной среде

В составе ксерогелей молибденовых синей присутствует значительное количество органических компонентов – источников углерода, которое регулируется на стадии синтеза молибденовых синей. Они представлены в основном восстановителем – глюкозой и продуктами ее окисления. Как было отмечено выше, устойчивые золи молибденовых синей могут быть получены при соотношении $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ выше 5. Для проведения процесса термообработки в инертной среде были выбраны ксерогели полученные сушкой молибденовых синей с соотношением $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ от 4 до 9. Несмотря на то, что при соотношении равном 4 в составе ксерогелей присутствует невосстановленный MoO_3 в виде белого осадка, его количество невелико и он также может быть задействован в образовании карбида.

На Рисунке 6.14 представлены результаты термогравиметрического анализа ксерогелей молибденовых синей в среде азота.

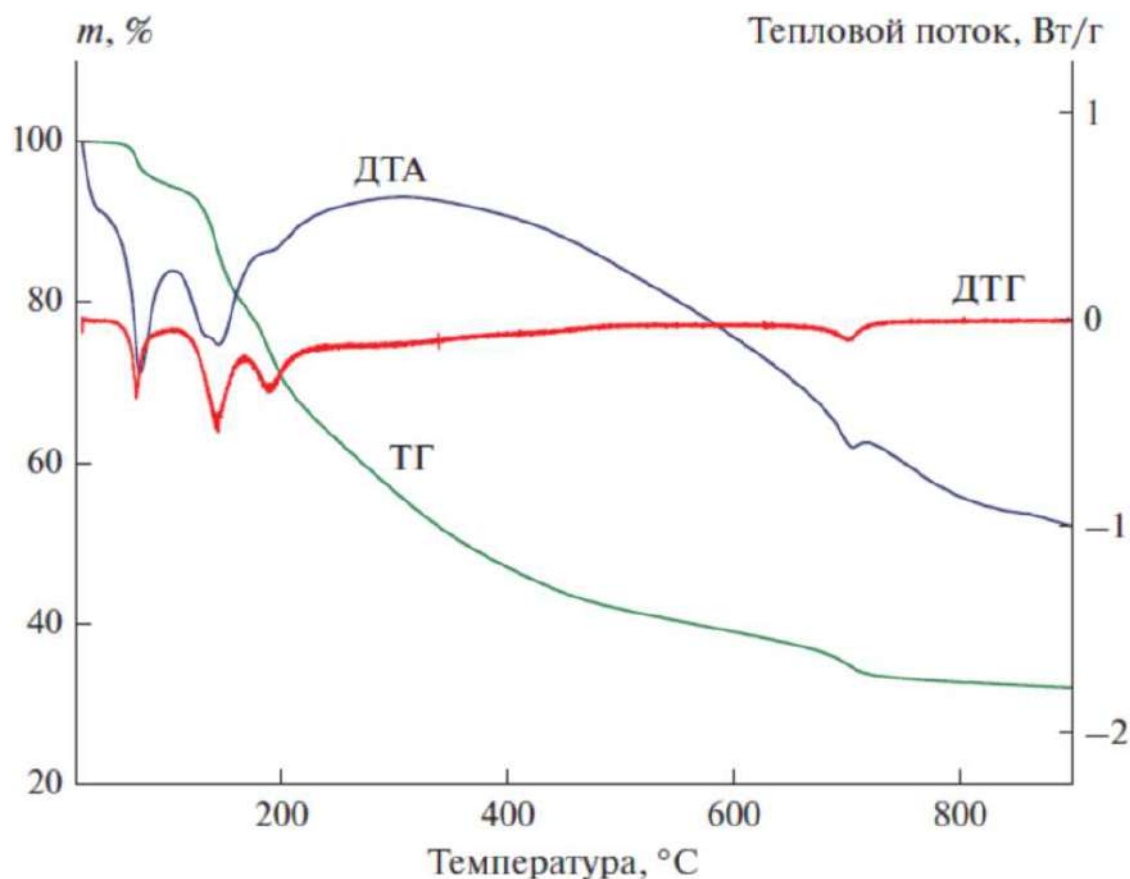


Рисунок 6.14 – Результаты термогравиметрического анализа ксерогелей молибденовых синей, полученных при соотношении $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]=7:1$ (среда N_2 , скорость нагрева $5^\circ/мин$) [207]

Потеря массы начинается уже при $80^\circ C$ и практически завершается при $700^\circ C$. Уменьшение массы при нагреве протекает достаточно плавно, однако можно отметить несколько

этапов. В диапазоне 100-180°C происходит удаление воды, как свободной, так и химически связанной, о чем свидетельствуют два эндотермических пика. Далее с увеличением температуры выше 200°C наблюдается размытый экзотермический пик, которому соответствует удаление продуктов разложения органических компонентов и хлорида аммония. Вблизи 700°C наблюдается небольшой эндотермический эффект, который может являться результатом образования карбида молибдена.

Образование карбида подтверждалось также данными рентгенофазового анализа (Таблица 6.1). Данные были получены для образца ксерогелей, синтезированного при соотношении $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]=4:1$, поскольку в данном случае образец содержит минимальное количество органических компонентов и при термообработке образуется меньше аморфного углерода. В таком случае образование Mo_2C будет заметнее на дифрактограмме.

Таблица 6.1 – Фазовый состав продуктов, образующихся при термообработке молибденовых синей с различным соотношением при различных температурах

$[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$	Температура, °C			
	500	600	800	900
4	C*	C, MoO_2	C, MoO_2	α - Mo_2C , C
5	C*	C, MoO_2	C, MoO_2	α - Mo_2C , C
7	C*	C, MoO_2	C, MoO_2	α - Mo_2C , η - MoC , C
9	C*	C, MoO_2	C, MoO_2	α - Mo_2C , η - MoC , C

Дифрактограммы порошков, полученных при температуре менее 600°C, свидетельствуют о больших количествах свободного углерода, идентификация других фаз затруднена. В диапазоне 600-800°C обнаруживаются рефлексы, соответствующие фазе MoO_2 моноклинной сингонии. При 900°C в составе порошков наблюдается α - Mo_2C с гексагональной кристаллической решеткой, а также аморфный углерод. Таким образом, температура синтеза Mo_2C термическим разложением молибденовых синей должна быть не ниже 900°C.

Также представляло интерес, определить влияние количества восстановителя на фазовый состав карбидов молибдена, образующихся при термической деструкции ксерогелей молибденовых синей при 900°C. Соответствующие дифрактограммы приведены на рисунке 6.16, данные представлены в Таблице 6.1.

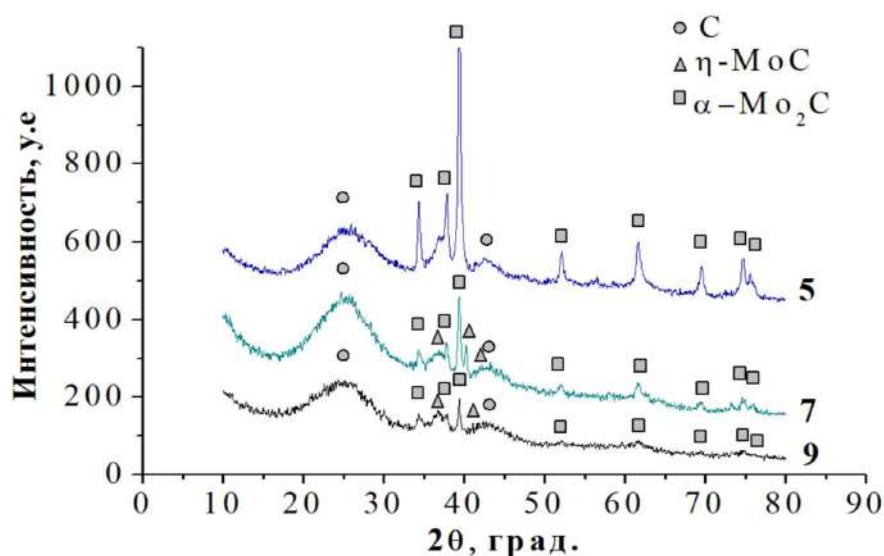


Рисунок 6.16 – Дифрактограммы продуктов, образующихся при термообработке ксерогелей молибденовых синей при 900°C (цифрами на графике слева обозначено соотношение $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$)

Как видно из данных, представленных на Рисунке 6.16, при соотношениях $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ ниже 7:1, фазовый состав представлен α - Mo_2C и аморфным углеродом. С увеличением соотношения $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ в исходных ксерогелях до 7 и выше, на дифрактограммах добавляются рефлексы, соответствующие фазе η - MoC , а размытые пики аморфного углерода становятся интенсивнее.

Микрофотографии порошков, полученных из молибденовых синей с исходным соотношением $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]$ 5:1 и 7:1 представлены на Рисунках 6.17 и 6.18 соответственно. Видно, что морфология частиц практически не отличается. Частицы имеют неправильную форму со средним размером порядка 100-150 мкм. В режиме фазового контраста (Рисунок 6.19, б) заметно распределение более мелких частиц порядка 280 нм, принадлежащих Mo_2C в более темной фазе, состоящей из аморфного углерода.

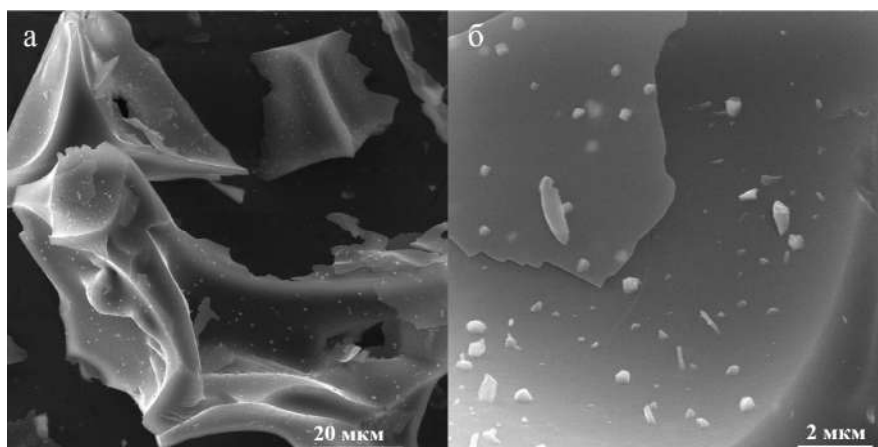


Рисунок 6.17 – Микрофотографии Mo_2C , полученного из молибденовых синей с соотношением $[C_6H_{12}O_6]:[Mo]=5:1$ [207]

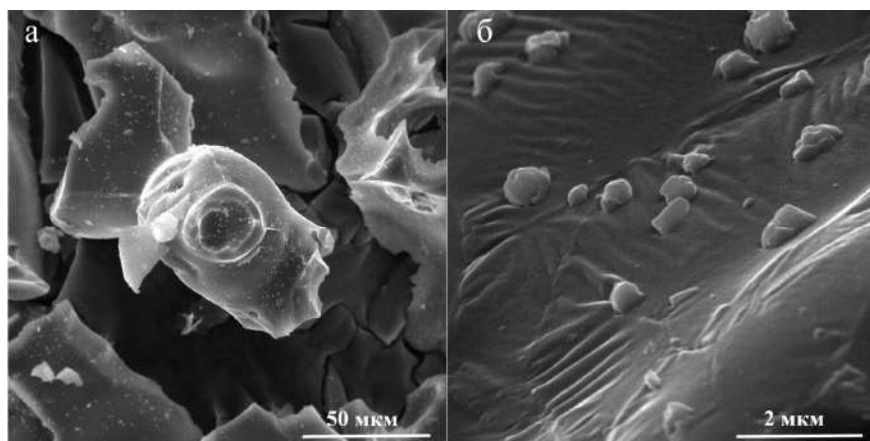


Рисунок 6.18 – Микрофотографии Mo_2C , полученного из молибденовых синей с соотношением $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]:[\text{Mo}]=7:1$

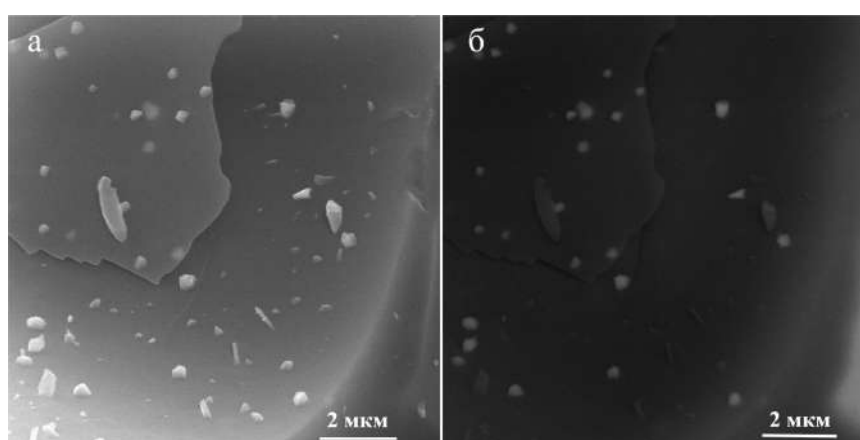


Рисунок 6.19 – Микрофотографии частиц Mo_2C , распределенные в углеродной матрице: а – в режиме обычной съемки, б – в режиме фазового контраста [207]

Удельная поверхность карбида молибдена, полученного термическим разложением молибденовых синей, составила $175 \text{ м}^2/\text{г}$. Данные, полученные с помощью t-метода, указывают на то, что пористая структура полученного материала представлена как мезопорами, принадлежащими карбиду, так и микропорами углеродной матрицы.

В Таблице 6.2 представлены сводные данные по некоторым характеристикам Mo_2C , полученных способами, описанными в разделах 6.2.1, 6.2.2, 6.2.3.

Таблица 6.2 – Характеристики Mo_2C , полученного разными способами

Способ синтеза	6.2.1	6.2.2	6.2.3
Фазовый состав	$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, $\eta\text{-Mo}_2\text{C}$, С	$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, $\eta\text{-Mo}_2\text{C}$, С
$S_{\text{уд}} (\text{БЭТ}), \text{м}^2/\text{г}$	1,5	28,0	175,0
$S_{\text{уд микро}} (\text{t-метод}), \text{м}^2/\text{г}$	-	-	111,0
$\Sigma V_{\text{пор}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,01	0,04	0,08
$V_{\text{мезопор}}, \text{см}^3/\text{г}$	-	0,03	0,01
$V_{\text{микропор}}, \text{см}^3/\text{г}$	-	-	0,05

Исходя из вышеизложенного, наиболее перспективным способом получения Mo_2C из молибденовых синей является их термическое разложение в инертной среде, поскольку в данном случае Mo_2C обладает развитой мезопористой структурой, а процесс не требует дополнительных стадий и использования горючих газов.

6.2.4 Влияние условий термообработки на пористые характеристики слоя Mo_2C на поверхности исходной подложки

Чтобы получить бездефектный слой массивного катализатора Mo_2C с развитой удельной поверхностью на подложке требовалось подобрать условия термообработки нанесенных слоев молибденовых синей. В данном случае основным влияющим фактором будет подъем скорости при нагреве в среде азота. На Рисунке 6.20 приведены изотермы адсорбции и десорбции на поверхности мембран со слоем Mo_2C , полученных при нагреве с разной скоростью.

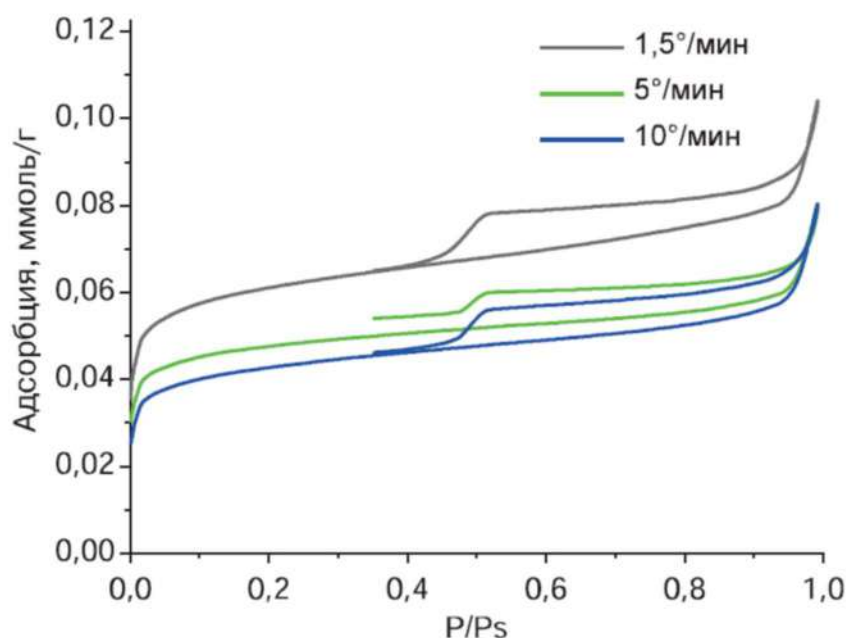


Рисунок 6.20 – Изотермы адсорбции-десорбции на мембране с каталитическим слоем, прокаленной в N_2 при различных скоростях подъема температуры: 1,5°/мин; 5°/мин; 10°/мин [211]

Представленные изотермы принадлежат к 4 типу по классификации Брунауэра, что свидетельствует о наличии мезопористой структуры. Форма петель гистерезиса соответствует типу H4 и указывает на щелевидную форму пор. На основании данных изотерм были рассчитаны кривые распределения пор по размерам (Рисунок 6.21), а также основные характеристики пористой структуры, которые представлены в Таблице 6.3.

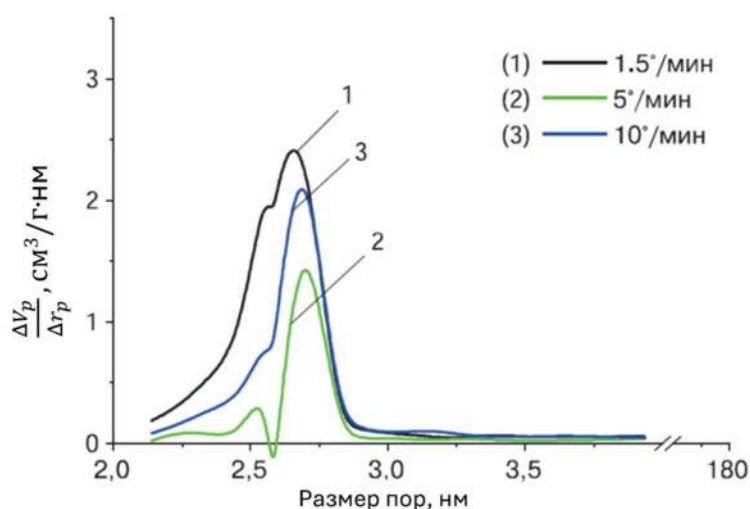


Рисунок 6.21 – Дифференциальные кривые распределения объема пор по размерам при различных скоростях нагрева [211]

Таблица 6.3 – Характеристики пористой структуры мембран с каталитическим слоем Mo_2C , полученных термообработкой в среде N_2 при разных скоростях нагрева

	Подложка	Мембрана со слоем Mo_2C		
Скорость термообработки, °/мин	-	1,5	5	10
Mo_2C , %	0	0,84	0,94	0,88
$\sum S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ (БЭТ)	0,44	5,07	3,97	3,31
$S_{\text{уд}}$ слоя, $\text{м}^2/\text{г}$	-	551,4	375,5	325,9
$\sum V$, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0015	0,0038	0,0029	0,0030
$V_{\text{слоя}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	-	0,268	0,150	0,161
$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	-	0,0020	0,0013	0,0017
$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	-	0,0021	0,0017	0,0015
Преобладающий размер пор, нм	-	2,6	2,7	2,7

Как видно из Рисунка 6.21, поры у всех образцов обладают узким распределением по размерам, преобладающий размер поры составляет 2,6 нм. Таким образом, изменение скорости нагрева не оказывает сильного влияния на распределение пор и преобладающий размер. Однако, стоит отметить, что с увеличением скорости повышения температуры при термообработке объем пор в слое и величина его удельной поверхности уменьшаются.

На основе полученных данных, в качестве оптимальной была выбрана средняя скорость подъема температуры равная 5°/мин. Следует отметить, что при этой скорости подъема температуры не происходит растрескивания слоя (Рисунок 6.22)

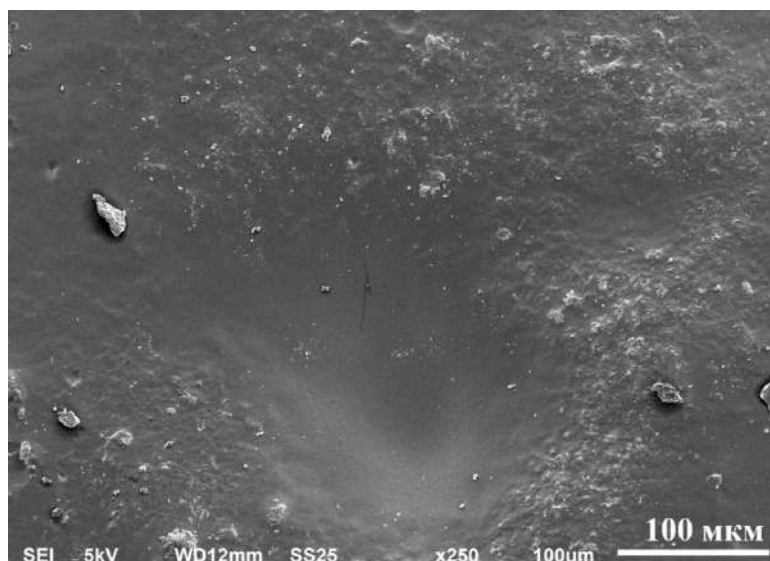


Рисунок 6.22 – Микрофотография мембранного катализатора $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного термообработкой (N_2 , 5°/мин)

ГЛАВА 7. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ

7.1 Мембранные катализаторы состава $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Выбор архитектуры мембранных катализаторов основывался на различном расположении компонентов, обладающих каталитическими центрами разного действия, а также их вкладом в характеристики пористой структуры МК. Для синтеза МК использовалась как немодифицированная исходная подложка, так и подложка с дополнительным мезопористым слоем из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Таблица 7.1).

Таблица 7.1 – Основные размерные и пористые характеристики исходных подложек

Характеристики	Подложка	
	Тип 1	Тип 2
Наличие мезопористого слоя на внешней поверхности	-	+
Внешний диаметр, мм	10	8
Внутренний диаметр, мм	8	6
Толщина стенки, мм	1	1
Длина мембраны, мм	200	200
Удельная поверхность по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	0,18	0,38
Объем пор диаметром от 1,7 нм до 300 нм, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0004	0,0011

Во-первых, исходные подложки типа 1 использовались для нанесения золь молибденовых синей методом пропитки (МК-1). В этом случае золь проходит внутрь исходной подложки, проникая как в крупные поры, так и более мелкие поры. Прекурсор равномерно распределен по объему подложки (Рисунок 7.1).

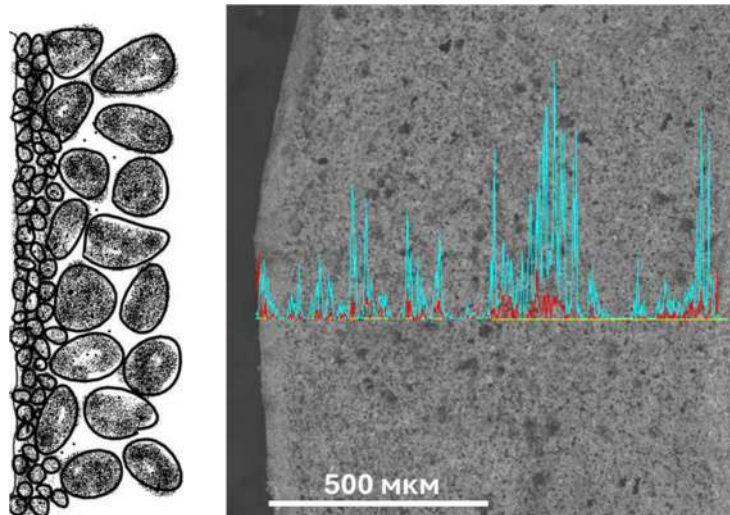


Рисунок 7.1 – Слева – схематическое изображение МК-1, с равномерным распределением Mo_2C по объему, справа - микрофотография скола мембраны с элементным распределением: красная линия – углерод, голубая линия – молибден

Во-вторых, был получен слой массивного катализатора на поверхности подложки типа 1 при нанесении золь молибденовых синей на данные подложки, предварительно модифицированные раствором ПЭГ (МК-2, Рисунок 7.2) [208].

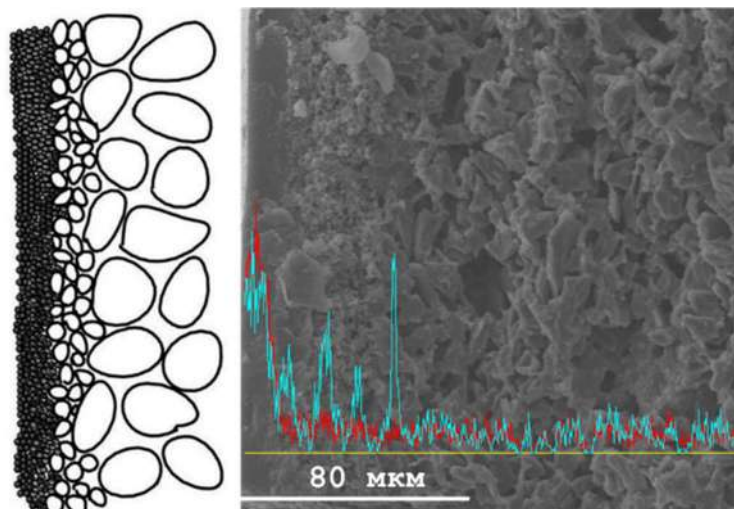


Рисунок 7.2 – Слева – схематическое изображение катализатора МК-2, с массивным катализатором Mo_2C на внешней поверхности подложки, справа - микрофотография скола мембраны с элементным распределением: красная линия – углерод, голубая линия – молибден.

В-третьих, на подложку типа 2 производилось нанесение золь молибденовых синей при скорости погружения/извлечения 450 мм/мин (МК-3, Рисунок 7.3). Как видно из распределения молибдена по сечению мембраны основная масса катализатора приходится на внешнюю поверхность подложки и проникает вглубь на 100 мкм. При этом очевидно, что мезопористый слой подложки третьего типа покрыт слоем катализатора, как снаружи, так и внутри.

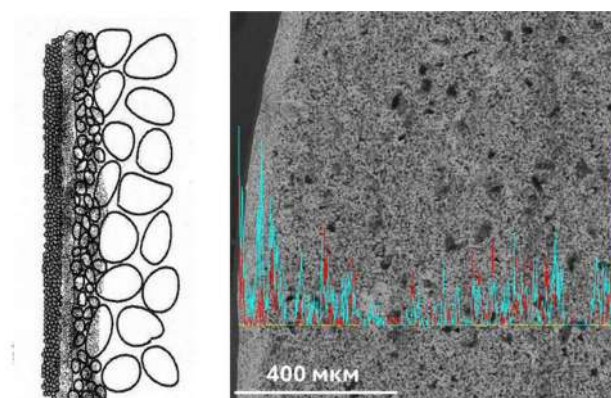


Рисунок 7.3 – Слева – схематическое изображение катализатора МК-3, с массивным катализатором Mo_2C на внешней поверхности подложки и пропиткой, справа - микрофотография скола мембраны с элементным распределением: красная линия – углерод, голубая линия – молибден

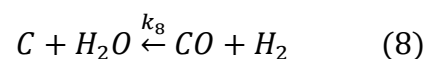
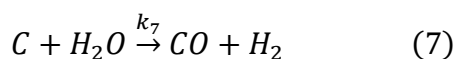
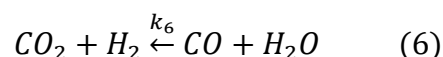
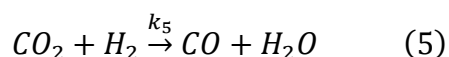
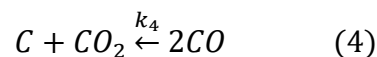
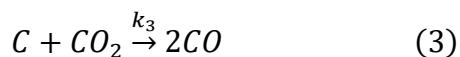
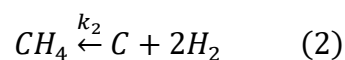
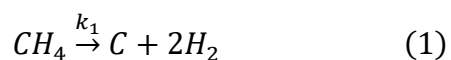
Таким образом, были получены мембранные катализаторы трех видов с фазовым составом $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, отличающиеся распределением пор по размерам. Как было сказано выше, проведение эндотермической реакции УКМ на мембранном катализаторе с порами размером

менее 23 нм может сопровождаться активированным массопереносом по принципу действия компрессора Кнудсена [71]. Поэтому для сравнения МК между собой целесообразно рассматривать объем пор МК, по размеру соответствующих диффузии Кнудсена ($V_{\text{пор Кнуд}}$), то есть суммарный объем пор диаметром от 2,3 нм до 23 нм. В ряду МК-1>МК-3>МК-2 снижается средний диаметр пор и объем пор, соответствующих диффузии Кнудсена в них. Описание полученных мембранных катализаторов представлено в Таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Характеристики мембранных катализаторов с фазовым составом $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Характеристики	МК-1	МК-2	МК-3
Тип подложки	Тип 1	Тип 1	Тип 2
Фазовый состав	$\text{Mo}_2\text{C}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mo}_2\text{C}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Содержание Mo_2C (на суммарную массу катализатора), % масс.	0,93	0,85	0,74
Масса образца/масса катализатора Mo_2C , г	4,4/0,04	4,4/0,04	4,2/0,03
Толщина каталитического слоя, нм	-	8	-
$S_{\text{уд}}$ (БЭТ) (суммарная/нанесенный слой), $\text{м}^2/\text{г}$	3,9/381,7	3,8/403,9	3,8/471,6
$\Sigma V_{\text{пор}}$ (суммарный/нанесенный слой), $\text{см}^3/\text{г}$	0,006/0,518	0,004/0,336	0,004/0,586
$V_{\text{мезо}}$ (ВН) (суммарный/нанесенный слой), $\text{см}^3/\text{г}$	0,0045/0,49	0,0037/0,33	0,0039/0,38
$V_{\text{пор Кнуд}}$ (ВН), $\text{см}^3/\text{г}$	0,0042	0,0001	0,0032

Данные катализаторы были испытаны в реакции УКМ при различных температурах. Поскольку реакцию УКМ можно представить, как систему последовательных и параллельных реакций (1)-(8), то каждой из этих реакций будет соответствовать своя константа скорости [204, 205]:



Предварительно была определена температура, при которой начинают заметно изменяться концентрации реагентов и продуктов реакции и которая для всех МК составила около 750°C (Рисунок 7.4).

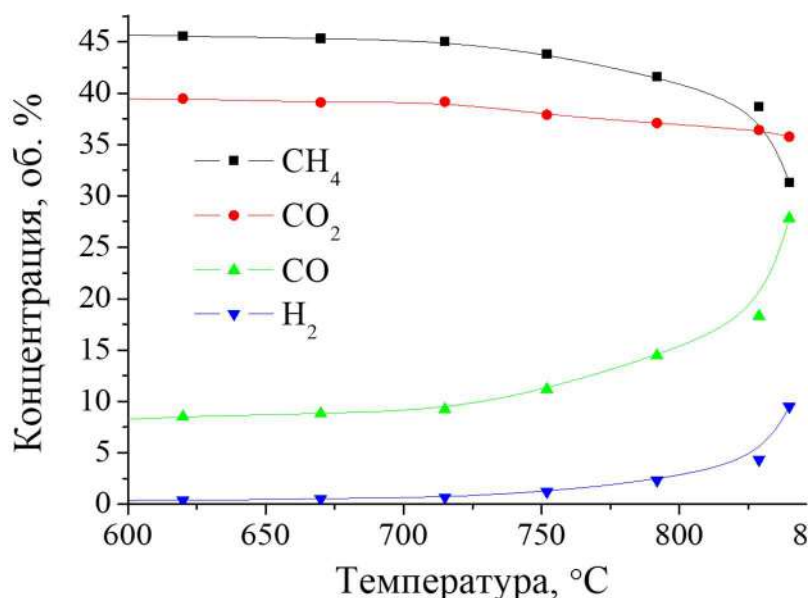


Рисунок 7.4 – Зависимость концентраций веществ в реакции УКМ от температуры реакции для мембранного катализатора МК-3

На Рисунке 7.5 представлены зависимости констант скорости реакций от температуры, полученные с помощью кинетической модели. Следует отметить, что все реакции с участием углерода (1), (2), (3), (4), (7), (8) протекают на поверхности катализатора, которая в основном представлена стенками пор. Только реакция сдвига водяного газа (5) и обратная ей реакция (6) протекают преимущественно в объеме реактора, поскольку объем реактора сильно превышает объем порового пространства катализатора. Поэтому реакция водяного сдвига будет находиться в сопряженном состоянии с реакциями, протекающими в порах катализатора [206]. Анализ констант реакций (Рисунок 7.5) показал, что скорость прямых реакций с участием свободного углерода гораздо выше, чем у обратных реакций. Причем, для МК-1 с увеличением температуры реакции более 850°C константы скорости крекинга метана (1) и обратного сдвига водяного газа (5) падают. Это может быть связано с изменением фазового состава или пористых характеристик катализатора. А для МК-2 и МК-3 скорость крекинга метана возрастает, в то время как скорость реакции Белла (3) проходит через экстремум и в области более 850°C уступает по скорости реакции крекинга метана. В такой ситуации должно происходить накапливание свободного углерода. Но протекает реакция (7) окисления свободного углерода водяным паром, который в свою очередь образуется по реакции (5), протекающей в объеме реактора.

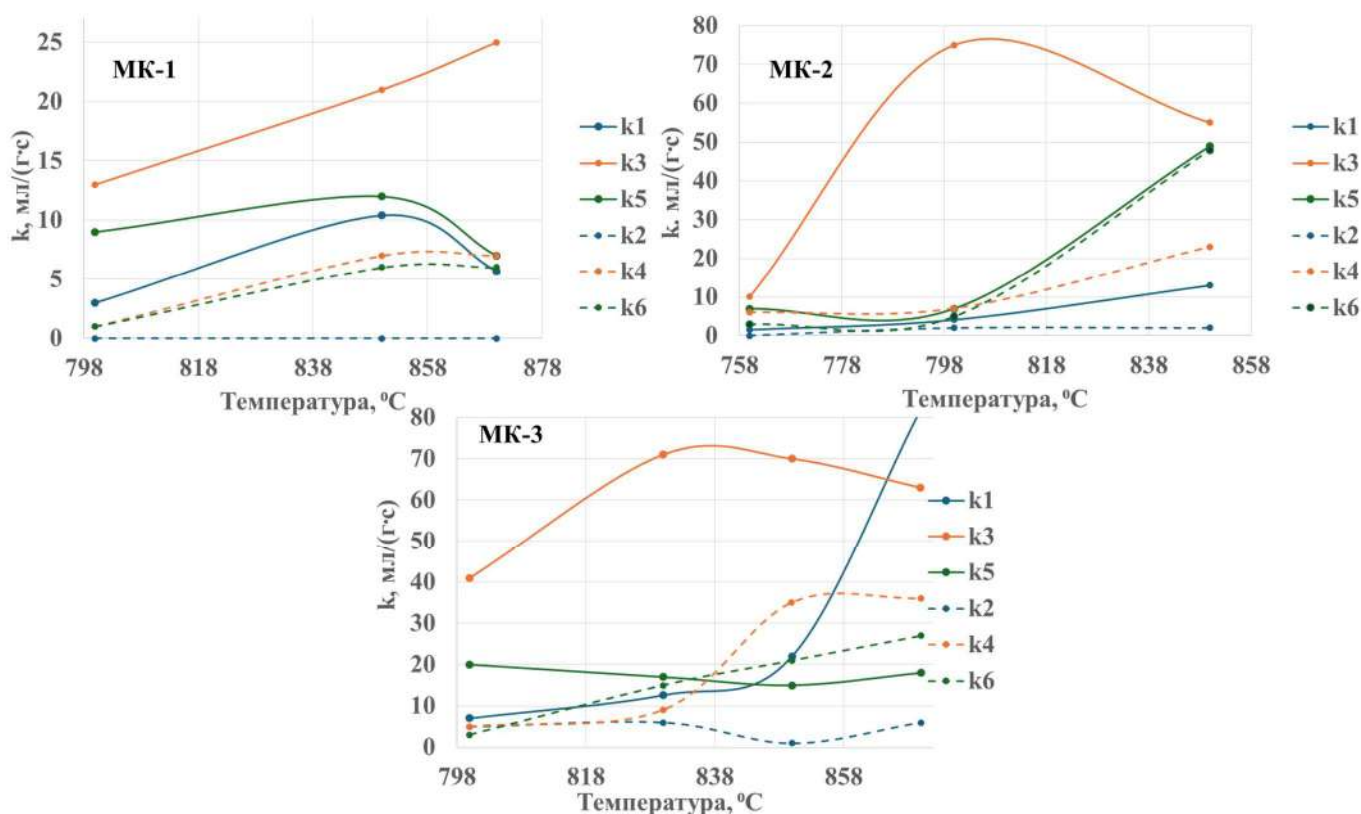


Рисунок 7.5 – Зависимости констант скоростей реакций от температуры для МК различных архитектур.

На Рисунке 7.5 отсутствуют зависимости, соответствующие константам скоростей реакций (7), (8), так как константа скорости реакции (8) для каждого МК при всех рассматриваемых температурах равна 0, константа скорости реакции (7) превышает 100 $\text{мл}/(\text{г}\cdot\text{с})$ и при больших временах контакта вся образующаяся H_2O полностью расходуется на окисление углерода по реакции (7) и реакцию сдвига водяного газа.

Для сравнения катализаторов была выбрана температура 850 $^{\circ}\text{C}$.

Из данных, приведенных в Таблице 7.3 видно, что исходная подложка также обладает некоторой каталитической активностью, которая в сравнении с мембранными катализаторами на основе Mo_2C крайне низкая. Несмотря на то, что степени превращения CH_4 и CO_2 для исходной подложки достигают 35% и 49% соответственно, время контакта отличается от МК на основе Mo_2C в 45 раз.

Исходя из значений констант скорости и степени превращения CH_4 (Таблица 7.3), эффективность катализаторов возрастает в ряду $\text{МК-1} < \text{МК-2} < \text{МК-3}$. Это коррелирует с изменением пористых характеристик, в частности, удельной поверхности и объема пор, соответствующих диффузии Кнудсена.

Таблица 7.3 – Константы скоростей реакций, полученные обработкой данных с помощью кинетической модели при 850 °С

Реакция	Константы скорости, мл/(г·с)	Исх. подложка	МК-1	МК-2	МК-3
$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	$k_1 \rightarrow$	0,3	10,4	13	22
	$k_2 \leftarrow$	1,8	0	2	1
$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	$k_3 \rightarrow$	1	21	55	70
	$k_4 \leftarrow$	1	7	23	35
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$k_5 \rightarrow$	1	12	45	15
	$k_6 \leftarrow$	2	6	48	21
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$k_7 \rightarrow$	20	100	100	100
	$k_8 \leftarrow$	0	0	0	0
$X(\text{CH}_4)$, %		35,16	29,24	36,40	46,16
$X(\text{CO}_2)$, %		49,69	45,62	55,88	48,26
H_2/CO		0,26	0,26	0,41	0,33
$V_{\text{пор Кнуд}}$ (после УКМ), $\text{см}^3/\text{г}$		-	0,0005	0,0006	0,0011
$S_{\text{уд}}$ после УКМ, $\text{м}^2/\text{г}$		-	0,39	0,53	0,61

7.2 Мембранные катализаторы состава $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Для того, чтобы избежать дезактивации Mo_2C из-за окисления до MoO_2 в состав МК вводили $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$. Основываясь на высокой кислородной емкости $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и подвижности кислорода в его кристаллической решетке, предполагается что активация молекулы CO_2 будет происходить на каталитических центрах $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ [190], что снизит дезактивацию Mo_2C . МК, содержащие $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, были изготовлены на основе мембранных катализаторов МК-1 и МК-3, для этого до нанесения дисперсий молибденовых синей на подложку наносили золь $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, после чего ее подвергали обжигу при 900°C.

Мембранный катализатор МК-4 представлял собой пористую микрофльтрационную подложку типа 1 с равномерным распределением $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и Mo_2C (Рисунок 7.6).

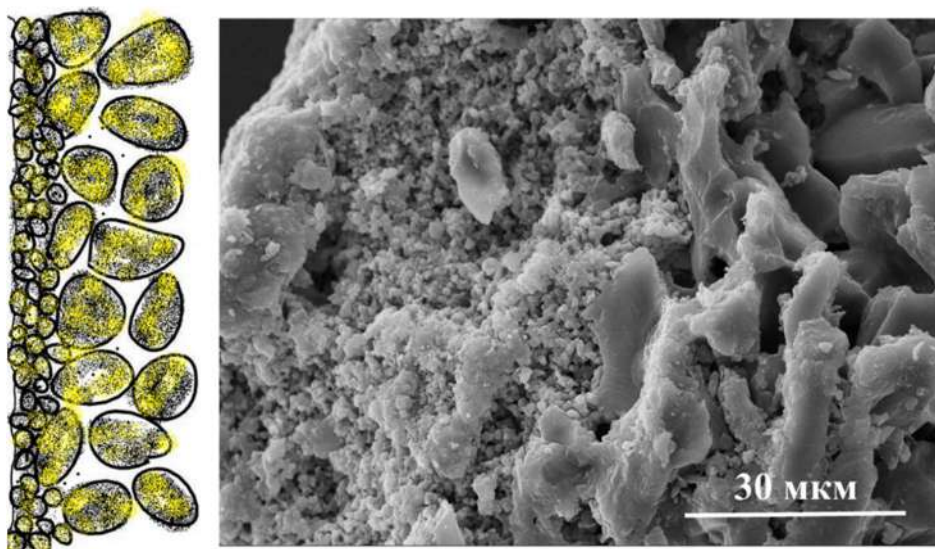


Рисунок 7.6 – Схематическое изображение мембранного катализатора МК-4, желтый цвет – распределение $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, серый цвет – распределение Mo_2C

Мембранный катализатор МК-5 представлял собой пористую микрофильтрационную мембрану с распределением $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и Mo_2C по внешнему мезопористому слою подложки типа 2 и на глубину около 60 мкм (Рисунок 7.7).

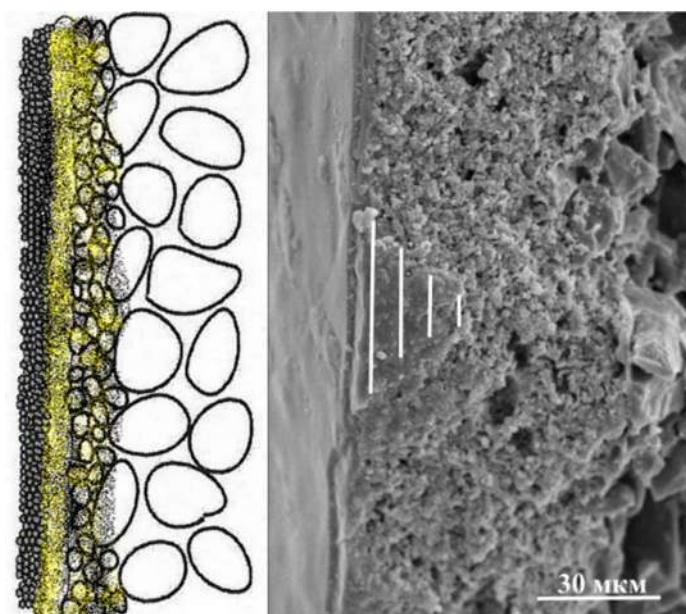


Рисунок 7.7 – Схематическое изображение и микрофотография сечения мембранного катализатора МК-5, желтый цвет – распределение $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, серый цвет – распределение Mo_2C

Мезопористый слой на внешней поверхности подложки пропитан как $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, так и Mo_2C , содержание Mo_2C по сечению изменяется пропорционально отрезкам на Рисунке 7.7.

Таблица 7.4 – Основные характеристики мембранных катализаторов МК-4 и МК-5

Характеристики	МК-4	МК-5
Тип подложки	Тип 1	Тип 2
Фазовый состав	$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Содержание Mo_2C (на суммарную массу катализатора), % масс.	1	0,74
Содержание $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (на суммарную массу катализатора), % масс.	1,2	1,88
Масса образца/масса катализатора Mo_2C , г	5,4/0,05	4,2/0,03
$S_{\text{уд}}$ (БЭТ) (суммарная/ нанесенный $\text{Mo}_2\text{C}/$ нанесенный $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$), $\text{м}^2/\text{г}$	4,9/446,0/371,67	0,52/20,27/18,35
$V_{\text{пор}}$ (суммарный/ нанесенный $\text{Mo}_2\text{C}/$ нанесенный $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$), $\text{см}^3/\text{г}$	0,007/0,55/0,46	0,004/0,52/0,21
$V_{\text{мезо}}$ (ВН) (суммарный/ нанесенный $\text{Mo}_2\text{C}/$ нанесенный $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$), $\text{см}^3/\text{г}$	0,0051/0,37/0,31	0,0044/0,46/0,18
$V_{\text{пор}}$ Кнуд, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0028	0,0008

Как видно из данных о пористых характеристиках, представленных в Таблице 7.4, МК-4 обладает гораздо более развитой поверхностью, чем МК-5. Суммарная удельная поверхность МК-4 превышает суммарную удельную поверхность МК-5 в 9,5 раз. Данные МК были испытаны в реакции УКМ. На Рисунке 7.8 представлены зависимости констант скоростей реакций от температуры. Основные характеристики процесса представлены в Таблице 7.5. Для обобщения в таблицу добавлены данные по предыдущим МК, а также по порошкообразному катализатору Mo_2C , полученному при 900°C в среде азота из ксерогелей молибденовых синей ($[\text{R}]:[\text{Mo}]=7$).

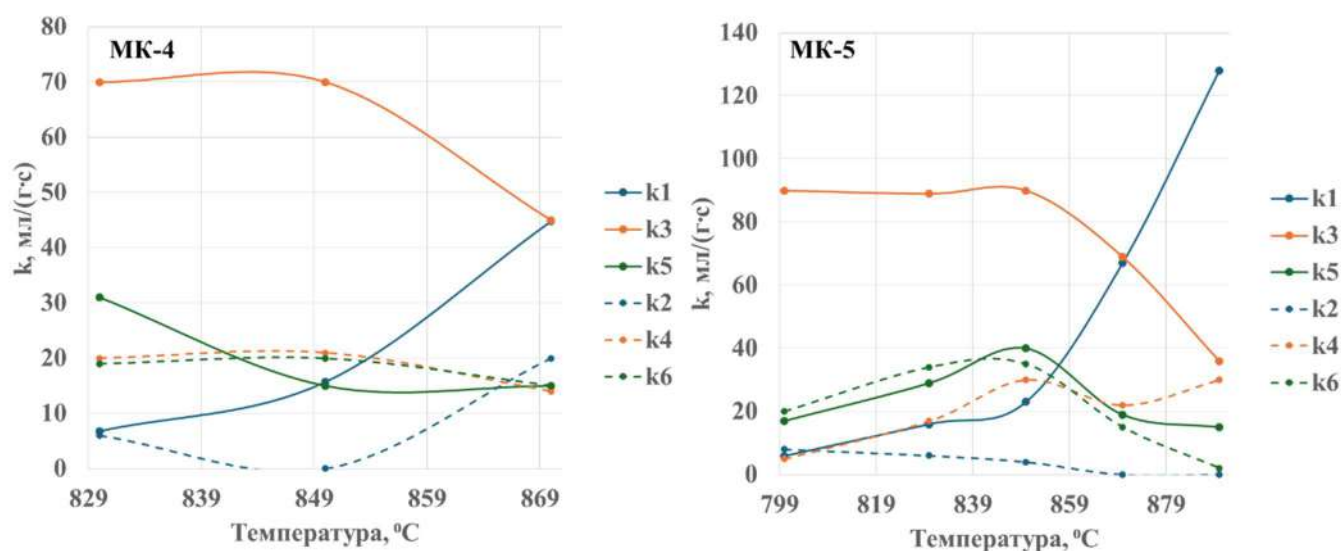


Рисунок 7.8 – Изменение констант скоростей реакций для МК-4 и МК-5

Из представленных данных видно, что добавление $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ в состав мембранного катализатора позволяет увеличить его активность в реакции УКМ. Вероятно, это происходит благодаря значительному увеличению константы скорости реакции окисления углерода CO_2 .

Таблица 7.5 – Константы скоростей реакций, полученные обработкой данных с помощью кинетической модели при 850 °С

Реакция	Константы	Порошок Mo ₂ C	МК-1	МК-2	МК-4	МК-3	МК-5
$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	$k_1 \rightarrow$	0,2	10,4	13	15,7	22	23
	$k_2 \leftarrow$	7	0	2	0	1	4
$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	$k_3 \rightarrow$	0,5	21	55	70	70	90
	$k_4 \leftarrow$	1	7	23	21	35	30
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$k_5 \rightarrow$	1,1	12	45	15	15	40
	$k_6 \leftarrow$	2	6	48	20	21	35
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$k_7 \rightarrow$	1,7	100	100	100	100	100
	$k_8 \leftarrow$	0,8	0	0	0	0	0
$X(\text{CH}_4)$		14,92	29,24	36,40	57,80	46,16	52,16
$X(\text{CO}_2)$		16,11	45,62	55,88	62,95	48,26	55,20
H_2/CO		0,14	0,26	0,41	0,45	0,33	0,39
$V_{\text{пор Кнуд}} \text{ (до/после УКМ), см}^3/\text{г}$		0,0138/ 0,0553	0,0042/ 0,0005	0,0001/ 0,0006	0,0028/ 0,0007	0,0031/ 0,0011	0,0008/ 0,0010
$S_{\text{уд до/после УКМ, м}^2/\text{г}$		174,9/ 118,5	3,99/0,39	3,87/0,53	4,9/0,67	3,86/0,61	0,52/0, 50
Отношение констант скоростей крекинга метана $k_{\text{МК}}/k_{\text{МК-5}}$ при 850°С.		0,01	0,45	0,56	0,68	0,95	1
Отношение $V_{\text{пор Кнуд МК}}/V_{\text{пор Кнуд МК-5}}$ после УКМ		55,3	0,52	0,63	0,74	1,1	1

Из приведенных данных в Таблице 7.5 заметна корреляция между отношениями констант крекинга метана для разных МК и константой крекинга метана для МК-5 при 850 °С и отношениями объема пор, соответствующих диффузии Кнудсена для разных МК и объемом пор, соответствующих диффузии Кнудсена для МК-5. В то же время, при значительно большем объеме пор, соответствующим диффузии Кнудсена, для порошкообразного катализатора, его константа крекинга метана в 115 раз меньше, чем у МК-5. Это может служить дополнительным доказательством того, что активированный массоперенос играет важную роль в процессе УКМ, реализованном с использованием мембранного катализатора. Кроме того, видно, что несмотря на среднее относительно других МК значение константы крекинга метана МК-4, для него характерны наиболее высокие значения конверсии по CH_4 и CO_2 , а также наиболее высокое

значение отношения H_2/CO . Вероятно, это связано с более высокой удельной поверхностью, поскольку даже после УКМ у мембранного катализатора МК-4 остается наибольшее значение удельной поверхности.

Наиболее перспективен мембранный катализатор МК-5, поскольку его пористая структура практически не изменяется в ходе реакции. И при относительно невысокой удельной поверхности, он обладает наибольшим объемом пор, соответствующих диффузии Кнудсена и обеспечивающих активированный массоперенос. Благодаря этому данный МК имеет одни из лучших показателей УКМ ($X(CH_4)$, $X(CO_2)$, H_2/CO) для исследуемых в данной работе МК. С увеличением температуры реакции до $890^\circ C$ данные показатели можно увеличить до $X(CH_4)=91,6$, $X(CO_2)=82,6$, $H_2/CO=0,6$). Также необходимо отметить, что каталитические испытания с МК-5 в реакции УКМ длились 55,5 часов без снижения каталитической активности, что свидетельствует о высокой устойчивости катализатора к дезактивации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, были разработаны основные этапы золь-гель синтеза мембранных катализаторов на основе Mo_2C с различной архитектурой. Было показано, что правильный подбор архитектуры МК позволяет сочетать высокую активность каталитических фаз в реакции УКМ и особенности массопереноса, вызванного тепловым эффектом реакции в сочетании с Кнудсеновской диффузией в его пористой структуре (тепловым скольжением).

Выводы:

1. Получен массив данных, характеризующих коллоидно-химические и реологические свойства золь-бемита и молибденовых синей, позволяющий осуществлять синтез МК различной архитектуры.

2. Разработан способ получения бездефектного подслоя из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с развитой мезопористой структурой на внешней поверхности пористой подложки из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом погружения в золи бемита без введения пластификаторов и регуляторов вязкости. Установлено, что на морфологию и толщину слоя оказывает влияние соотношение $[\text{H}^+]:[\text{Al}]$ при пептизации в ходе синтеза золя бемита.

3. Предложен метод расчета толщины слоев из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных нанесением золь-бемита, что позволяет перейти к получению мезопористых покрытий на основе бемита с заданной толщиной. Установлено, что для расчета необходимо учитывать как режим «капиллярной фильтрации», так и режим «пленочного покрытия».

4. Синтезирован МК со слоем Mo_2C на внешней поверхности пористой подложки при отсутствии инфильтрации частиц вглубь подложки. Установлены оптимальные условия нанесения золь-молибденовых синей с концентрацией 2% масс. на подложки, модифицированные ПЭГ (скорость погружения/извлечения составляет 60 мм/мин, без времени выдержки), для получения равномерного слоя толщиной порядка 2 мкм и содержанием Mo_2C 0,85% масс.

5. Получен комплекс данных об образовании карбидов молибдена из ксерогелей МС с использованием различных способов термообработки. Установлено, что карбиды молибдена с наибольшей удельной поверхностью ($175 \text{ м}^2/\text{г}$) образуются в результате термической деструкции МС в инертной среде при нагреве до 900°C . Способы синтеза позволяют получать карбиды с различным фазовым составом. Способ термического разложения в инертной среде при соотношении $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]:[\text{Mo}] < 7$ позволяет получить $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}/\text{C}$, с увеличением данного соотношения образуются карбиды состава $(\alpha\text{-Mo}_2\text{C}, \eta\text{-Mo}_2\text{C})/\text{C}$. В результате ТПК MoO_3 , полученного обжигом ксерогелей МС, образуется $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, при ТПК непосредственно ксерогелей молибденовых синей фазовый состав представлен $(\alpha\text{-Mo}_2\text{C}, \eta\text{-Mo}_2\text{C})/\text{C}$.

6. На основе кинетических экспериментов по проведению процесса УКМ в МР в режиме контактора с использованием МК различной архитектуры установлено увеличение их каталитической активности с увеличением объема пор, по размеру соответствующих возникновению активированного массопереноса (в результате теплового скольжения). Установлено, что подбор архитектуры МК позволяет увеличить каталитическую активность более, чем в 2 раза. В сравнении с порошкообразным катализатором на основе Mo_2C , удельная каталитическая активность МК выше в 115 раз.

Перспективы дальнейшей разработки темы состоят в получении МК с использованием допирующих добавок, позволяющих улучшить их кинетические характеристики. Что требует проведения исследований в области синтеза и коллоидно-химических свойств золь-прекурсоров с новым составом, включающим допирующие вещества, а также разработку способов синтеза катализаторов из этих золь с последующими каталитическими экспериментами.

Благодарность. Автор выражает искреннюю благодарность за поддержку, терпение и помощь в исследованиях своему научному руководителю д.х.н., доценту Гавриловой Н. Н., д.х.н., профессору Назарову В. В., к.х.н. Мячиной М. А., к.т.н., профессору Скудину В. В., а также к.х.н. Богданову А. Г. (МГУ им. М.В. Ломоносова).

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma Y. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review / Y. Ma, G. Guan, X. Hao et al. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon. – 2017. – Т. 75. – P. 1101–1129. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.092
2. Григорян Э.А. Катализаторы 21 века / Э.А. Григорян, А.Г. Мержанов // *Наука - производству*. – 1998. – Т. 5. – № 3. – С. 30–41.
3. Zhou Y. Sustainable hydrogen production by molybdenum carbide-based efficient photocatalysts: From properties to mechanism / Y. Zhou, W. Wang, C. Zhang et al. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2020. – Т. 279. – P. 102144. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102144
4. Zhao W. Recent advances in photocatalytic hydrogen evolution with high-performance catalysts without precious metals / W. Zhao, Z. Chen, X. Yang et al. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2020. – Т. 132. – P. 110040. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110040
5. Zaman S. A Review of molybdenum catalysts for synthesis gas conversion to alcohols: catalysts, mechanisms and kinetics / S. Zaman, K. J. Smith // *Catalysis Reviews*. – 2012. – Т. 54 – № 1. – P. 41–132. DOI: 10.1080/01614940.2012.627224
6. Schaidle J. A. Effects of sulfur on Mo₂C and Pt/Mo₂C catalysts: Water gas shift reaction / J. A. Schaidle, A. C. Lausche, L. T. Thompson // *Journal of Catalysis*. – 2010. – Т. 272. – № 2. – P. 235–245. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.04.004
7. Ma B. Mo₂C as non-noble metal Co-catalyst in Mo₂C/CdS composite for enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light irradiation / B. Ma, H. Xu, K. Lin et al. // *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*. – 2016. – Т. 9. – № 8. – P. 820–824. DOI: 10.1002/cssc.201501652
8. Führer M. Molybdenum and tungsten carbides can shine too / M. Führer, T. van Haasterecht, J. H. Bitter // *Catalysis Science & Technology*. – 2020. – Т. 10. – № 18. – P. 6089–6097. DOI: 10.1039/D0CY01420F
9. Czaplicka N. Metal (Mo, W, Ti) Carbide Catalysts: Synthesis and Application as Alternative Catalysts for Dry Reforming of Hydrocarbons—A Review / N. Czaplicka, A. Rogala, I. Wysocka // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Т. 22. – № 22. – P. 12337. DOI: 10.3390/ijms222212337
10. Василевич А.В. Синтез и исследование массивных карбидов молибдена и нанесенных карбид содержащих катализаторов состава Mo₂C/C полученных методом механической активации / А.В. Василевич, О.Н. Бакланова, А.В. Лавренов // *Катализ в промышленности*. – 2013. – Т. 6. – С. 21–29.
11. Choy K. L. Chemical vapour deposition of coatings / K.L. Choy // *Progress in Materials Science*. Pergamon. – 2003. – Т. 48. – № 2. – P. 57–170. DOI: 10.1016/S0079-6425(01)00009-3

12. Сыркин В. Г. Газофазная металлизация через карбонилы. – М.: Металлургия, 1985. 248 с.
13. Da-Ae Park. Synthesis and Volatility Characterization of Mo(II) and W(II) Compounds for Thin Films / Da-Ae Park, Ji Young Son, Ji Min Seo et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – Т. 62. – P. 16874–16881. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c02449.
14. Шульмин Д.А. Углекислотная конверсия углеводородов с использованием мембранных катализаторов: специальность 5.17.07 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Шульмин Денис Андреевич ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2011. – 182 с.
15. Oyama S.T. Preparation and characterization of early transition-metal carbides and nitrides / S.T. Oyama, J.C. Schlatter, J.E. Metcalfe et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1988. – Т. 27. – P. 1639–1648. DOI: 10.1021/ie00081a013
16. Luidold S., Antrekowitch H. New process for direct carburization of tungsten blue oxide to tungsten carbide / S. Luidold, H. Antrekowitch // *World of metallurgy - Erzmetall : internationale Fachzeitschrift für Metallurgie*. – 2006. – Т. 59. – № 6. – P. 237–330.
17. Patterson P. M. Carbon monoxide hydrogenation over molybdenum and tungsten carbides / P.M. Patterson, T.K. Das, B.H. Davis // *Applied Catalysis A: General*. 2003. – Т. 251. – № 2. – P. 449–455. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00371-5
18. Izhar S. Characterization and performances of cobalt–tungsten and molybdenum–tungsten carbides as anode catalyst for PEFC / S. Izhar, M. Yoshida, M. Nagai // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Т. 54. – № 4. – P. 1255–1262. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.08.049
19. Patent US6623720B2 USA, B01J21/02. Transition metal carbides, nitrides and borides, and their oxygen containing analogs useful as water gas shift catalyst : date of patent 23.09.2003 / L. T. Thompson, J. Patt, D. J. Moon, C. Phillips – 8 p.
20. Wu G. Molybdenum carbide nanoparticles encapsulated in N-doped carbon nanotubes as a sulfur host for advanced Li-S battery / G. Wu, J. Yang, S. Li et al. // *Electrochimica Acta*. – 2023. – Т. 468. – P. 143157. DOI: 10.1016/j.electacta.2023.143157
21. Ramos R. Metal-Supported Biochar Catalysts for Sustainable Biorefinery, Electrocatalysis, and Energy Storage Applications: A Review / R. Ramos, V.K. Abdelkader-Fernández, R. Matos et al. // *Catalysts*. – 2022. – Т. 12. – № 2. – P. 207. DOI: 10.3390/catal12020207
22. Chen W.F. Biomass-derived electrocatalytic composites for hydrogen evolution / W.F. Chen, S. Iyer, S. Iyer et al. // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – Т. 6. – № 6. – P. 1818. DOI: 10.1039/C3EE40596F

23. Шамрай Ф. И. Сплавы вольфрама молибдена и ниобия с бором и углеродом / Ф. И. Шамрай, В. И. Харитонов, Л. В. Горшкова. – Москва: Наука, 1974. – 174 с.
24. Патент №2418742 Российская Федерация, МПК C01B 31/34 (2006.01), C01G 41/00 (2006.01), C01G 51/00 (2006.01), B82B 1/00 (2006.01). Способ получения ультрадисперсного порошка карбида вольфрама : №2009131095/05 : заявл. 14.08.2009 : опубл. 20.05.2011 / Швейкин Г. П., Николаенко И. В., Кедин Н.А. ; заявитель Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела Уральского отделения. – 8 с.
25. Song C. M. Preparation of ultrafine molybdenum carbide (Mo_2C) powder by carbothermic reduction of molybdenum trioxide (MoO_3) / C.M. Song, W.C. Cao, C.Y. Bu et al.// Journal of the Australian Ceramic Society. – 2020. – Т. 56. – № 4. – Р. 1333–1340. DOI: 10.1007/s41779-020-00485-x
26. Васильева Ю.З. Синтез порошков, содержащих карбиды молибдена, безвакуумным электродуговым методом с изменением силы тока / Ю. З. Васильева, А. Я. Пак, П. Н. Кононенко и др. // Неорганические материалы. – 2022. – Т. 58. – № 3. – С. 277–282. DOI: 10.31857/S0002337X22030137
27. Vassilyeva Y. Z. Synthesis of Mo_2C -based material in DC arc discharge plasma under ambient air conditions / Y. Z. Vassilyeva, K. B. Larionov, S. D. Afonnikova et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2024. – Т. 314. – Р. 128805. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128805
28. Василевич А.В. Карбиды молибдена: синтез и применение в катализе / А.В. Василевич, О.Н. Бакланов, А.В. Лавренков // Химия твердого топлива. – 2020. – № 6. – С. 15–22. DOI: 10.31857/S0023117720060134
29. Giordano C. Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol–gel chemistry / C. Giordano, M. Antonietti // Nano Today. Elsevier. – 2011. – Т. 6. – № 4. – Р. 366–380. DOI: 10.1016/j.nantod.2011.06.002
30. Preiss H. Preparation of molybdenum and tungsten carbides from solution derived precursors / H. Preiss, B. Meyer, C. Olschewski // Journal of Materials Science. – 1998. – Т. 33. – № 3. – Р. 713–722. DOI: 10.1023/A:1004393813199
31. Патент № 2489351 Российская Федерация, МПК B82B 3/00 (2006.01), B82Y 99/00 (2006.01), C01B 31/34 (2006.01), C01G 39/00 (2006.01). Способ получения наночастиц карбида молибдена : опубл. 10.08.2013 / Захарова Г.И. ; заявитель Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. – 8 с.
32. Giordano C. Synthesis of Mo and W carbide and nitride nanoparticles via a simple “urea glass” route / C. Giordano, C. Erpen, W. Yao et al. // Nano Letters. – 2008. – Т. 8. – № 12. – Р. 4659–4663. DOI: 10.1021/nl8018593

33. Gavrilova N. N. Sol–Gel Synthesis of Membrane Mo₂C/Al₂O₃ Catalysts with Different Architectures and Their Catalytic Activity in the Reaction of Carbon Dioxide Conversion of Methane / N.N. Gavrilova, M.A. Myachina, D.V. Ardashev et al. // *Kinetics and Catalysis*. – 2018. – Т. 59. – № 5. – P. 635–643. DOI: 10.1134/S002315841805004X
34. Gavrilova N. Simple synthesis of molybdenum carbides from molybdenum blue nanoparticles / N. Gavrilova, M. Myachina, V. Nazarov et al. // *Nanomaterials*. – 2021. – Т. 11. - № 873. – P. 1-14. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano11040873>
35. Зурначян А. Р. Синтез карбида молибдена модифицированным методом СВС / А.Р. Зурначян, Х. В. Манукян, С.Л. Харатян и др. // *Химический журнал Армении*. – 2011. – Т. 64. – № 1. – С. 326–334.
36. Darujati A. R. S. Oxidation stability of Mo₂C catalysts under fuel reforming conditions / A.R.S. Darujati, D.C. LaMont, W.J. Thomson // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Т. 253. – № 2. – С. 397–407. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00531-3
37. Darujati A. R. S. Stability of supported and promoted-molybdenum carbide catalysts in dry-methane reforming / A.R.S. Darujati, W.J. Thomson // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Т. 296. – № 2. – P. 139–147. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.07.057
38. Chevalier J. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends / J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – Т. 92. – № 9. – P. 1901–1920. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x
39. Darujati A. R. S. Kinetic study of a ceria-promoted Mo₂C/γ-Al₂O₃ catalyst in dry-methane reforming / A.R.S. Darujati, W.J. Thomson // *Chemical Engineering Science*. – 2006. – Т. 61. – № 13. – P. 4309–4315. DOI: 10.1016/j.ces.2006.02.007
40. Jagódka P. Dry reforming of methane over carbon fibre-supported CeZrO₂, Ni-CeZrO₂, Pt-CeZrO₂ and Pt-Ni-CeZrO₂ catalysts / P. Jagódka, K. Matus, M. Sobota et al. // *Catalysts*. – 2021. – Т. 11. – № 5. – P. 1-21. DOI: 10.3390/catal11050563
41. Aw M. S. Progress in the synthesis of catalyst supports: synergistic effects of nanocomposites for attaining long-term stable activity in CH₄–CO₂ dry reforming / M.S. Aw, M. Zorko, I.G. Osojnik Črnivec et al. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Т. 54. – № 15. P. 3775–3787. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00134
42. Li C. Effect of the addition of Ce and Zr on the structure and performances of Ni–Mo/CeZr–MgAl(O) catalysts for CH₄–CO₂ reforming / C. Li, P.J. Tan, X.D. Li et al. // *Fuel Processing Technology*. – 2015. – Т. 140. – P. 39–45. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.08.020
43. Sun H. Ni/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ catalysts for dry reforming of methane: effects of surfactant amount on the support structure and properties / H. Sun, X. Zhou, B. Wang et al. // *Materials*. – 2025. – Т. 18. – № 18. – P. 4329. DOI: 10.3390/ma18184329

44. Cheng J. Effect of cobalt (nickel) content on the catalytic performance of molybdenum carbides in dry-methane reforming / J. Cheng, W. Huang // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – Т. 91. – № 2. – P. 185–193. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.09.011
45. Silva C. G. Influence of the support on the activity of a supported nickel-promoted molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane / C.G. Silva, F.B. Passos, V.T. da Silva // *Journal of Catalysis*. Academic Press. – 2019. – Т. 375. – P. 507–518. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.05.024
46. Miachon S. Catalysis in membrane reactors: what about the catalysis? / S. Miachon, J. Dalmon // *Topics in catalysis*. – 2004. – Т. 29. – P. 59–65. DOI: 10.1023/B:TOCA.0000024928.63811.8b
47. Дытнерский Ю.И. Мембранное разделение газов / Ю.И. Дытнерский, В.П. Брыков. – М.: Химия, 1991. – 344 с.
48. Alrashed F. Comparative analysis of conventional steam methane reforming and PdAu membrane reactor for the hydrogen production / F. Alrashed, U. Zahid // *Computers & Chemical Engineering*. – 2021. – Т. 154. – P. 107497. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2021.107497
49. Mendes D. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—a review / D Mendes, A Mendes, LM Madeira et al. // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. – 2010. – Т. 5, - № 1. – P. 111–137. DOI: 10.1002/apj.364
50. Hafeez S. Fuel production using membrane reactors: a review / S. Hafeez, S.M. Al-Salem, G. Manos // *Environmental Chemistry Letters*. – 2020. – Т. 18. - № 5. – P. 1477–1490. DOI: 10.1007/s10311-020-01024-7
51. Александров А. В. Сравнение мембранного и традиционного реакторов в условиях углекислотной конверсии метана / А. В. Александров, Н. Н. Гаврилова, В. Р. Кислов и др. // *Мембраны и Мембранные технологии*. – 2017. – Т. 7. - № 4. – С. 293–302. DOI: 10.1134/S2218117217040034
52. Julbe A. Porous ceramic membranes for catalytic reactors - overview and new ideas / A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard // *Journal of Membrane science*. – 2001. – Т. 181. - P. 3–20. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)00375-6
53. Бухаркина Т. В. Мембранный каталитический реактор. Режимы работы, кинетический эксперимент / Т.В. Бухаркина, Н.Н. Гаврилова, В.В. Скудин // *Катализ в промышленности*. – 2015. - № 4. - С. 14–21.
54. Van Dyk L. Xylene isomerization in an extractor type catalytic membrane reactor / L. van Dyk, L. Lorenzen, S. Miachon // *Catalysis Today*. Elsevier. – 2005. – Т. 104. - № 2 – P. 274–280. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.03.043
55. Jazani O. Carbon-low, renewable hydrogen production from methanol steam reforming in membrane reactors – a review / O. Jazani, J. Bennett, S. Liguori // *Chemical Engineering and*

Processing - Process Intensification. Elsevier. – 2023. – Т. 189. – С. 109382. DOI: 10.1016/j.cep.2023.109382

56. Binazadeh M. Membrane reactors for hydrogen generation: From single stage to integrated systems / M. Binazadeh, S. Mamivand, R. Sohrabi // International Journal of Hydrogen Energy. Pergamon. – 2023. – Т. 48. - № 99. – P. 39225–39253. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.266

57. Федотов А.С. Получение водородсодержащего газа и различных мономеров с использованием пористых каталитических конвертеров : специальность 1.4.12 – Нефтехимия : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Алексей Станиславович Федотов ; Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук. – Москва, 2023. – 356 с.

58. Mota S. Membrane reactor for selective oxidation of butane to maleic anhydride / S. Mota, S. Miachon, J.C. Volta // Catalysis Today. Elsevier. – 2001. – Т. 67. - № 1–3. - P. 169–176. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00310-8

59. Algieri C. Catalytic membrane reactors: the industrial applications perspective / C. Algieri, G. Coppola, D. Mukherjee et al. // Catalysts. – 2021. – Т. 11. - № 6. – P. 691. DOI: 10.3390/catal11060691

60. Kustov L. M. Oxidative dehydrogenation of C₂–C₄ alkanes into alkenes: Conventional catalytic systems and microwave catalysis / L.M. Kustov, A.V. Kucherov, E.D. Finashina // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Т. 87. - № 3. – P. 345–351. DOI: 10.1134/S0036024413030151

61. Bucharkina T. V. Dry reforming of methane in contactor and distributor membrane reactors / T.V. Bucharkina, N.N. Gavrilova, A.S. Kryzhanovskiy et al. // Petroleum Chemistry. – 2015. – Т. 55. - № 10. – P. 932–939. DOI: 10.1134/s0965544115100023

62. Son S. J. Exceptional performance of water splitting coupled with methane partial oxidation by oxygen-permeable membrane reactor / S.J. Son, H.J. Lee, S.K. Kim, // Chemical Engineering Journal. – 2023. – Т. 466. – P. 143031. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143031

63. Trusek-Holownia A. Catalytic membrane preparation for enzymatic hydrolysis reactions carried out in the membrane phase contactor / A. Trusek-Holownia, A. Noworyta // Desalination. Elsevier. – 2002. – Т. 144. - № 3. – P. 427–432. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00356-9

64. Caro J. Catalytic membrane reactors for partial oxidation using perovskite hollow fiber membranes and for partial hydrogenation using a catalytic membrane contactor / J. Caro, K.J. Caspary, C. Hamel // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – Т. 46. - № 8. - P. 2286–2294. DOI: 10.1021/ie0609620

65. Gavrilova N. Transport reagents through the pore structure of a membrane catalyst under isothermal and non-isothermal conditions / N. Gavrilova, S. Gubin, M. Myachina et al. // *Membranes*. – 2021. – Т. 11. - № 7. – P. 497. DOI: 10.3390/membranes11070497
66. Chen L. Catalytic Hydrogen Production from Methane: A Review on Recent Progress and Prospect / L. Chen, Z. Qi, S. Zhang et al. // *Catalysts*. – 2020. – Т. 10. - № 8. – P. 858. DOI: 10.3390/catal10080858
67. Pina M. P. The Knudsen-diffusion catalytic membrane reactor: An efficient contactor for the combustion of volatile organic compounds / M.P. Pina, M. Menendez, J. Santamaria // *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier. – 1996. – Т. 11. - № 1. – P. L19–L27. DOI: 10.1016/S0926-3373(96)00081-1
68. Karniadakis G. Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulation. / G. Karniadakis, A. Beskok, N. Aluru. – New York: Springer-Verlag, 2005. – 817 с. - ISBN-10: 0-387-90819-6, ISBN-13: 978-0387-22197-7
69. Губин С.А. Интенсификация углекислотной конверсии метана в реакторе с мембранным катализатором : специальность 2.6.10 – Технология органических веществ : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Губин Сергей Александрович ; РХТУ им. Д.И.Менделеева. – Москва, 2024. 131 с.
70. Silva F. S. A. Evaluating hydrogen production in biogas reforming in a membrane reactor / F.S.A. Silva, M. Benachour, C.A.M. Abreu // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – Т. 32. - № 1. – P. 201–210. DOI: 10.1590/0104-6632.20150321s00002820
71. Gavrilova N. Intensification of dry reforming of methane on membrane catalyst: confirmation and development of the hypothesis / N. Gavrilova, S. Gubin, M. Myachina, // *Membranes*. – 2022. – Т. 12. - № 2. – P. 136. DOI: 10.3390/membranes12020136
72. Гаврилова Н. Н. Кинетический анализ углекислотной конверсии метана на традиционном и мембранном катализаторах / Н.Н. Гаврилова, С.А. Губин, М.А. Мячина // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2023. – Т. 13. - № 6. – С. 505–519. DOI: 10.31857/S2218117223060044
73. Emslie A. G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk / A.G. Emslie, F.T. Bonner, L.G. Peck // *Journal of Applied Physics*. – 1958. – V. 29. - № 5. – С. 858–862. DOI: 10.1063/1.1723300
74. Tammissola O. Spin coating of Blu-Ray disks: modeling, experiments, limitations, and manipulation / O. Tammissola, F. Lundell, G. Hellström // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2010. – Т. 7. - № 3. – P. 315–323. DOI: 10.1007/s11998-009-9204-2
75. Soonmit H. Preparation of thin films by SILAR and spin coating method / H. Soonmin, M.B. Tahir, S.N. Das // *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*. – 2019. – P. 165–172.

76. Shepherd R. G. A general model for spin coating on a non-axisymmetric curved substrate / R. Shepherd, M. Sellier, E. Boujo // *Journal of fluid mechanic.* – 2024. – V. 998. P. A32. DOI: 10.48550/arXiv.2405.16983
77. Tyona M. D. A theoritical study on spin coating technique / M.D. Tyona // *Advances in materials Research.* – 2013. – T. 2. - № 4. – P. 195–208. DOI: 10.12989/amr.2013.2.4.195
78. Rio E. Withdrawing a solid from a bath: How much liquid is coated? / E. Rio, F. Boulogne // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2017. – T. 247. – P. 100–114. DOI: 10.1016/j.cis.2017.01.006
79. Brinker C. J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing / C.J. Brinker, G.W. Scherer. – Gulf Professional Publishing, 1990. Academic press, 1990. – 181 p.
80. Burggraaf A. J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology / A. J. Burggraaf, L. Cot. – Amsterdam: Elsevier, 1996. V. 4. – 690 p.
81. Brinker C. J., Hurd A. J. Fundamentals of sol-gel dip-coating / C.J. Brinker, A.J. Hurd // *Journal de Physique III.* – 1994. – V. 4. - № 7. - P. 1231–1242.
82. Faustini M. Preparation of sol-gel films by dip-coating in extreme conditions / M. Faustini, B. Louis, P.A. Albouy et al. // *The Journal of Physical Chemistry* – 2010. – T. 114. - № 17. – P. 7637–7645. DOI: 10.1021/jp9114755
83. Grosso D. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation / D. Grosso // *Journal of Materials Chemistry.* – 2011. – T. 21. - № 43, - P. 17033. DOI: 10.1039/c1jm12837j
84. Van Rossum J. J. Viscous lifting and drainage of liquids / J.J. van Rossum // *Applied Scientific Research.* – 1958. – T. 7. - № 2. – P. 121–144. DOI: 10.1007/BF03184644
85. Molefe L. Coating thickness prediction for a viscous film on a rough plate / L. Molefe, G.A. Zampogna, J.M. Kolinski // *Journal of Fluid Mechanics.* – 2024. – T. 1001. – P. A59. DOI: 10.1017/jfm.2024.1015
86. Krechetnikov R. Experimental study of substrate roughness and surfactant effects on the Landau-Levich law / R. Krechetnikov, G.M. Homsy // *Physics of Fluids.* – 2005. – V. 17. - № 10. – P. 102108. DOI: 10.1063/1.2112647
87. Seiwert J. Coating of a textured solid / J. Seiwert, C. Clanet, D. Quéré // *Journal of Fluid Mechanics.* – 2011. – V. 669. – P. 55–63. DOI: 10.1017/S0022112010005951
88. Sathyanath R. Liquid film entrainment during dip coating on a saturated porous substrate / R. Sathyanath, A. Aarthi, S.K. Kalpathy // *Chemical Engineering Science.* – 2020. – V. 218. – P. 115552. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115552

89. Leenaars A. F. M. The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores / A.F.M. Leenaars, K. Keizer, A.J. Burggraaf // *Journal of Materials Science*. – 1984. – V. 19. - № 4. – P. 1077–1088. DOI: 10.1007/BF01120016
90. Gu Y. A model for ceramic membrane formation by dip-coating / Y. Gu, G. Meng // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1999. – V. 19. - № 11. – P. 1961–1966. DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00013-8
91. Müller A. Hierarchic patterning: architectures beyond ‘giant molecular wheels’ / A. Müller, E. Diemann, C. Kuhlmann // *Chemical Communications*. – 2001. - № 19. – P. 1928–1929. DOI: 10.1039/B103639B
92. He T. Photochromism of molybdenum oxide / T. He, J. Yao // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. – 2003. – V. 4. - № 2. – P. 125–143. DOI: 10.1016/S1389-5567(03)00025-X
93. Clausen D. F. Molybdenum Blue Reaction / D.F. Clausen, J.H. Shroyer// *Analytical Chemistry*. – 1948. - V. 20. - № 10. – P. 925–926.
94. Jiang C. C. Self-assembly of a novel nanoscale giant cluster: $[\text{Mo}_{176}\text{O}_{496}(\text{OH})_{32}(\text{H}_2\text{O})_{80}]$ / C.C. Jiang, Y.G. Wei, Q. Liu// *Chemical Communications*. – 1998. - № 18. – P. 1937. DOI: 10.1039/A804358B
95. Rhule J. Polyoxometallates in medicine / J.T. Rhule, C.L. Hill, D.A. Judd // *Chemical Reviews*. – 1998. – V. 98. – P. 327–357.
96. Katsoulis D. A survey of applications of polyoxometallates / D. Katsoulis // *Chemical Reviews*. – 1998. – V. 98. – P. 359–387.
97. Müller A. Soluble Molybdenum Blues “des Pudels Kern” / A. Müller, C. Serain// *Accounts of Chemical Research*. – 2000. – V. 33. - № 1. – P. 2–10. DOI: 10.1021/ar9601510
98. Liu T. Hydrophilic Inorganic Macro-Ions in Solution: Unprecedented Self-Assembly Emerging from Historical «Blue Waters» / T. Liu, E. Diemann, A. Müller // *Journal of Chemical Education*. – 2007. – V. 84. - № 3. – P. 526. DOI: 10.1021/ed084p526
99. Schirmer F. B. The Composition and Structure of Molybdenum Blue / F.B. Schirmer Jr, L.F. Audrieth, S.T. Gross et al. // *Journal of the American Chemical Society*. -1942. – V. 64. - № 11. – P. 2543–2545.
100. Gouzerh P. From Scheele and Berzelius to Muller: polyoxometalates (POMs) revisited and «missing link» between the bottom up and top down approaches / P. Gouzerh, M. Che // *l'actualite chimique*. – 2006. – V. 298. - P. 1–14.
101. Müller A. En route from the mystery of molybdenum blue via related manipulatable building blocks to aspects of materials science / A Müller, S Roy // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2003. – V. 245. – №. 1-2. – P. 153-166. DOI: 10.1016/S0010-8545(03)00110-3

102. Müller A. A variety of combinatorially linkable units as disposition:† from a giant icosahedral Keplerate to multi-functional metal–oxide based network structures / A. Müller, P. Kögerler, C. Kuhlmann // *Chemical Communications*. – 1999. - № 15. – P. 1347–1358. DOI: 10.1039/A901436E
103. Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
104. Müller A. Organizational Forms of Matter: An Inorganic Super Fullerene and Keplerate Based on Molybdenum Oxide / A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – Т. 37. - № 24. – P. 3359–3363. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19981231)37:24<3359::AID-ANIE3359>3.0.CO;2-JDigital Object Identifier (DOI)
105. Талисманов С. С. Химическое конструирование гомо- и гетероядерных полиоксомолибдатных кластеров : специальность 02.00.01 – Неорганическая химия : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Талисманов Сергей Сергеевич ; Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Российской академии наук. – Москва, 2002. – 96 с.
106. Müller A. Molecular growth from a Mo₁₇₆ to a Mo₂₄₈ cluster / A. Müller, S.Q.N. Shah, H. Bögge // *Nature*. – 1999. – V. 397. - № 6714 - P. 48–50. DOI: 10.1038/16215
107. Müller A. On the complex hedgehog-shaped cluster species containing 368 Mo atoms: simple preparation method, new spectral details and information about the unique formation / A. Müller, B. Botar, S.K. Das // *Polyhedron*. Pergamon. – 2004. - V. 23. - № 15. - P. 2381–2385. DOI: 10.1016/j.poly.2004.07.018
108. Tsuda A. Cover Picture: A Molybdenum Crown Cluster Forms Discrete Inorganic–Organic Nanocomposites with Metalloporphyrins / A. Tsuda, E. Hirahara, Y.S. Kim // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. - V. 43. - № 46. - P. 6219–6219. DOI: 10.1002/anie.200490163
109. Müller A. Changeable Pore Sizes Allowing Effective and Specific Recognition by a Molybdenum-Oxide Based “Nanosponge”: En Route to Sphere-Surface and Nanoporous-Cluster Chemistry / A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. - V. 41. - № 19. - P. 3604–3609. DOI: 10.1002/1521-3773(20021004)41:19<3604::AID-ANIE3604>3.0.CO;2-T
110. Miras H. N. Unveiling the Transient Template in the Self-Assembly of a Molecular Oxide Nanowheel / H.N. Miras, G.J.T. Cooper, D.L. Long // *Science*. – 2010. – V. 327. - № 5961. – P. 72–74. DOI: 10.1126/science.1181735
111. Müller A. Multifunctional metal oxide based nanoobjects: spherical porous capsules/artificial cells and wheel-shaped species with unprecedented materials properties / A. Müller, S. Roy // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – V. 15. - № 44. – P. 4673. DOI: 10.1039/B503285G

112. Müller A. Assembling nanosized ring-shaped synthons to an anionic layer structure based on the synergetically induced functional complementarity of their surface-sites: $\text{Na}_{21}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{126}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{462}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{54}(\text{H}_2\text{PO}_2)_7] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 300$) / A. Müller, S.K. Das, H. Bögge // *Chemical Communications*. – 1999. - № 11. - P. 1035–1036. DOI: 10.1039/A901562K
113. Liu G. Strong Attraction among the Fully Hydrophilic $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ Macroanions / G Liu, T Liu // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. - № 19. – P. 6942–6943. DOI: 10.1021/ja0510966
114. Liu G. The ionic effect on supramolecular associations in polyoxomolybdate solution / G. Liu, M. Cons, T. Liu // *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier. – 2005. – V. 118. - № 1 – P. 27–29. DOI: 10.1016/j.molliq.2004.07.005
115. Long D. Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems / D.L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – V. 49. - № 10. – P. 1736–1758. DOI: 10.1002/anie.200902483
116. Bugaev A. A. Nonlinear response of the IVCT band in the absorption spectra of Molybdenum Blue and Berlin Blue / A.A. Bugaev, S.E. Nikitin // *Technical Physics Letters*. – 2001. – V. 27. - № 2. – P. 104–107. DOI: 10.1134/1.1352761
117. Müller A. Molybdenum Blue: A 200 Year Old Mystery Unveiled / A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer // *Angewandte Chemie (International Edition in English)*. Wiley-VCH Verlag. – 1996. - V. 35. - № 11. - P. 1206–1208. DOI: 10.1002/anie.199612061
118. Botar B. Mapping the formation areas of giant molybdenum blue clusters: a spectroscopic study / B. Botar, A. Ellern, P. Kögerler // *Dalton Transactions*. – 2012. – V. 41. – №. 29. – C. 8951–8959. DOI: 10.1039/c2dt30661a
119. Müller A. Giant Ring-Shaped Building Blocks Linked to Form a Layered Cluster Network with Nanosized Channels: $[\text{Mo}_{124}^{\text{VI}}\text{Mo}_{28}^{\text{V}}\text{O}_{429}(\mu_3\text{-O})_{28}\text{H}_{14}(\text{H}_2\text{O})_{66.5}]^{16-}$ / A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge // *Chemistry - A European Journal*. – 1999. – V. 5. - № 5. – P. 1496–1502. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3765(19990503)5:5<1496::AID-CHEM1496>3.0.CO;2-D
120. Müller A. Polyoxometalates: Very Large Clusters Nanoscale Magnets / A. Müller, F. Peters, M.T. Pope // *Chemical Reviews*. – 1998. – V. 98. - № 1. – P. 239–272. DOI: 10.1021/cr9603946
121. Müller A. New Perspectives in polyoxometalate chemistry by isolation of compounds containing very large moieties as transferable building blocks $(\text{NMe}_4)_5[\text{As}_2\text{Mo}_8\text{V}_4\text{AsO}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_{21}[\text{H}_3\text{Mo}_5\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 65\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_2\text{Me})_{18}(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_5\text{V}_6(\text{NO})_6\text{O}_{183}(\text{H}_2\text{O})_{18}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 33 \text{H}_2\text{O}$ / A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1994. – V. 620. - № 4. – P. 599–619. DOI: 10.1002/zaac.19946200405

122. Nicoara A. Electrochemical investigation of molecular growth of the $\{Mo_{57}V_6\}$ polyoxometalate cluster / A. Nicoara, A. Patrut, D. Margineanu // *Electrochemistry Communications*. Elsevier. – 2003. – V. 5 - № 6. - P. 511–518. DOI: 10.1016/S1388-2481(03)00114-0
123. Kortz U. Polyoxometalates: Fascinating structures, unique magnetic properties / U. Kortz, A. Mueller, J. van Slageren // *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier. – 2009. – V. 253. - № 19–20. – P. 2315–2327. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.01.014
124. Федотов М. А. Структурные аспекты ЯМР в химии полиоксометаллатов V, Mo, W / М.А. Федотов, Р.И. Максимовская // *Журнал структурной химии*. – 2006. – V. 47. - № 5. – P. 961–984.
125. Müller A. Formation of a Ring-Shaped Reduced “Metal Oxide” with the Simple Composition $[(MoO_3)_{176}(H_2O)_{80}H_{32}]$ / A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge// *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – V. 37. - № 9. – P. 1220–1223. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980518)37:9<1220::AID-ANIE1220>3.0.CO;2-G
126. Bielański A. Thermal stability of giant wheel type polyoxomolybdates and their derivatives / A. Bielański, A. Małecka-Lubańska, A. Micek-Ilnicka // *Journal of Molecular Structure*. Elsevier. – 2003. – V. 656. - № 3. – P. 55–65. DOI: 10.1016/S0022-2860(03)00353-3
127. Bielański A. Thermal properties of $(NH_4)_{32}[Mo_{138}O_{416}H_6(H_2O)_{58}(CH_3COO)_6] \cdot \text{approximately } 250H_2O$: on the route to prove the complexity of a nanostructured landscape—especially with different type of H_2O ligands—embedded in an ‘ocean’ of water molecules / A Bielański, A Małecka-Lubańska, A Micek-Ilnicka // *Inorganica Chimica Acta*. Elsevier. – 2002. - V. 338. - P. 7–12. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)00874-5
128. Müller A. $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{420}(OH)_{28}(H_2O)_{70}]^{(25 \pm 5)-}$: ein wasserlösliches Riesenrad mit mehr als 700 Atomen und einer relativen Molekülmasse von ca. 24000 / A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer // *Angewandte Chemie*. – 1995. – V. 107. - № 19. - P. 2293–2295. DOI: 0.1002/ange.19951071911
129. Тонкушина, М. О. Физико-химические свойства нанокластерных полиоксомолибдатов и полимерсодержащих композиций на их основе : специальность 02.00.04 – Физическая химия : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Тонкушина Маргарита Олеговна ; УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2015. – 142 с.
130. Müller A. On the option of generating novel type surfaces with multiphilic ligands within the cavity of a giant metal–oxide based wheel type cluster: chemical reactions with well-defined nanoobjects / A. Müller, S.K. Das, C. Kuhlmann // *Chemical Communications*. – 2001. - № 7. – P. 655–656. DOI: 10.1039/B100362N

131. Pope M. T. Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines / M.T. Pope, A. Müller // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1991. – V. 30. - № 1. - P. 34–48. DOI: 10.1002/anie.199100341
132. Остроушко А. А. Деструкция нанокластерных полиоксометаллатов на основе молибдена в водных растворах / А.А. Остроушко, М.О. Тонкушина // *Журнал физической химии*. – 2015. - Т. 89. - № 3. – С. 440–443. DOI: 10.7868/S004445371503022X
133. Остроушко А. А. Взаимодействие нанокластерного полиоксометаллата Mo_{132} с растворителями / А.А. Остроушко, А.П. Сафронов, М.О. Тонкушина и др. // *Журнал физической химии*. – 2014. – Т. 88. - № 12. – С. 1977–1980. DOI: 10.7868/S0044453714120231
134. Гржегоржевский К. В. О возможности управления гидрофильно-гидрофобными характеристиками нанокластерных полиоксометаллатов торообразного строения Mo_{138} / К.В. Гржегоржевский, Л.В. Адамова, Е.В. Еремина и др. // *Журнал физической химии*. – 2017. - № 3. – С. 518–526. DOI: 10.7868/S0044453717030086
135. Остроушко А. А. Особенности взаимодействия пористых сферических нанокластеров кеплератного типа на основе молибдена с макромолекулами полимеров / А.А. Остроушко // *Журнал неорганической химии*. – 2015. – Т. 60. - № 3. – С. 440–445. DOI: 10.7868/S0044457X15030150
136. Тонкушина М. О. Влияние допирования нанокластерами полиоксомолибдатов на диэлектрические характеристики нанокомпозитных пленок на основе поливинилового спирта / М.О. Тонкушина, А.С. Краев, О.В. Алексеева // *Журнал неорганической химии*. – 2016. – Т. 61. - № 4. – С. 498–503. DOI: 10.7868/S0044457X16040218
137. Остроушко А. А. Термохимическое исследование взаимодействия нанокластерных полиоксомолибдатов с полимерами в пленочных композициях / А.А. Остроушко, А.П. Сафронов, М.О. Тонкушина // *Журнал физической химии*. – 2014. – Т. 88. № 2. С. 306–311. DOI: 10.7868/S0044453714020204
138. Braga A. V. C. The influence of heat treatment of inorganic conversion coatings produced by sol-gel dip coating on the anticorrosive properties of alumina films deposited on steel substrate - Part II: silica/boehmite or boehmite/silica multilayered conversion coatings / A.V.C. Braga, D.C.B. do Lago, A. R. Pimenta // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – V. 386. - P. 125500. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125500
139. Гришина Е.П., Характеристика свойств тонких пленок Al_2O_3 , сформированных на конструкционной стали золь-гель методом / Е.П. Гришина, Н.О. Кудрякова, Л.М. Раменская // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2020. – Т. 22. - № 1 – С. 39-47 DOI: 10.17308/kcmf.2020.22/2527

140. Song K.H. Boehmite sol-coated membrane preparation for the separation of aqueous alcohol / K.H. Song, H.Y. Kim, B.M. Kim // *Desalination*. – 2008. – V. 234. - № 3. – P. 244–251. DOI: 10.1016/j.desal.2007.09.091
141. Ahmad N. A. Synthesis of superhydrophobic alumina membrane: Effects of sol–gel coating, steam impingement and water treatment / N.A. Ahmad, C.P. Leo, A.L. Ahmad et al.// *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 284. – P. 556–564. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.07.133
142. Zhang X. Effect of Temperature and Film Thickness on the Antireflective Property of Superhydrophobic Boehmite Films Made by the Sol-Gel Technique / X. Zhang, V. Pore, M. Järn // *Proceedings of the 10th international conference of the European Ceramic Society (ECerS) June 17 - 21 / ed. European Ceramic Society (Author) J. G. H. Berlin: Göller*. – Baden-Baden, 2008. – P. 1407–1412.
143. Myung I. H. Properties of Sol-Gel Coating Film Synthesized from Nano Boehmite and Methyltrimethoxysilane / I.H. Myung, M.S. Ahn, D.P. Kang et al // *Materials Science Forum*. - 2007. - V. 544–545. – P. 1041–1044. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.544-545.1041 DOI link
144. Ereemeeva E. A. Inkjet printing of alumooxide sol for deposition of antireflecting coatings / E. A. Ereemeeva, E. A. Pidko, A. V. Vinogradov et al. // *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*. – 2017. – P. 16–23. DOI: 10.17586/2226-1494-2017-17-1-16-23
145. Чукин Г. Д. Строение оксида алюминия гидрообессеривания. Механизмы реакций. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта». – 2010. – 288 с.
146. Михайлов В. И. Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III) : специальность 02.00.04 – Физическая химия : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Михайлов Василий Игоревич ; Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук. – Санкт-Петербург, 2016. – 129 с.
147. Son S. First-principles study on the electronic structure of bulk and single-layer boehmite / S. Son, D. Kim, S. Na-Phattalung et al. // *Nano*. – 2018. - V. 13. - № 12. - P. 1850138. DOI: 10.1142/S1793292018501382
148. Шефер К. И. Особенности реальной структуры псевдобемитов: нарушения структуры и упаковки слоев, связанные с кристаллизационной водой / К.И. Шефер, С.В. Черепанова, Э.М. Мороз и др. // *Журнал структурной химии*. – 2010. – Т. 51. – С. 137–147.
149. Fu G. F. Influence of hydrothermal temperature on structure and microstructure of boehmite / W. Jing, X.U. Bing, G.A.O. Hong et al. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. Elsevier. – 2010. - V. 20. - № SUPPL.1. - P. 221–225. DOI: 10.1016/S1003-6326(10)60043-X
150. Kozerozhets I. V. How Acid Medium Affects the Hydrothermal Synthesis of Boehmite / I.V. Kozerozhets, G.P. Panasyuk, E.A. Semenov et al.// *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. - V. 65. - № 10. - P. 1529–1534. DOI: 10.1134/S0036023620100149

151. Kudryavtsev P. G. The soluble aluminum compounds and nanocomposite materials based on them. Part II. / P. G. Kudryavtsev, N. P. Kudryavtsev, O. L. Figovsky // *Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal*. – 2018. – V. 10. – № 2. – P. 63–85.
152. Yoldas B. E. Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3 / B.E. Yoldas // *Journal of Materials Science*. – 1975. – V. 10. – № 11. – P. 1856–1860. DOI: 10.1007/BF00754473
153. Liu Y. Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina / Y. Liu, D. Ma, X. Han // *Materials Letters. North-Holland*. – 2008. – V. 62. – № 8–9. – P. 1297–1301. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.08.067
154. Adschiri T. Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Subcritical and Supercritical Water / T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1992. – V. 75. – № 9. – P. 2615–2618. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05625.x
155. Santos P. S. Hydrothermal synthesis of well-crystallised boehmite crystals of various shapes / P.S. Santos, A.C.V. Coelho, H.S. Santos // *Materials Research*. – 2009. – V. 12. – № 4. – P. 437–445. DOI: 10.1590/S1516-14392009000400012
156. He F. Hydrothermal synthesis of boehmite nanorods from alumina sols / F. He, W. Li, T. Pang // *Ceramics International. Elsevier*. – 2022. – V. 48. – № 13 – P. 18035–18047. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.02.212
157. Zhang X. Size and Morphology Controlled Synthesis of Boehmite Nanoplates and Crystal Growth Mechanisms / X. Zhang, W. Cui, K.L. Page // *Crystal Growth & Design*. – 2018. – V. 18. – № 6. – P. 3596–3606. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00394
158. Torkar K., Krischner H. Studies of aluminum hydroxide and oxide / K. Torkar, H. Krischner // *Monatshefte für Chemie*. – 1960. – V. 91. – P. 757–763.
159. Семенов Е. А. Разработка физико-химических основ получения наноразмерных порошков оксидов и гидрооксида алюминия (бемита) : специальность 02.00.04 – Физическая химия : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Семенов Евгений Алексеевич ; ИОНХ им. Н.С. Курнакова. – Москва, 2019. – 194 с.
160. Шабанова Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова, В.В. Попов, П.Д. Саркисов. – Москва: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с. – ISBN: 5-94628-240-9
161. Патент № RU 2763345 C1 Российская федерация, МПК B01J 32/00 (2006.01), C01F 7/02 (2006.01), C01F 7/44 (2006.01), B01J 21/04 (2006.01). Способ модифицирования оксида алюминия : № 2021101769 : заявл. 27.01.2021 : опубл. 28.12.2021 / Красильникова Л.А., Минаев А.К., Виноградова Н.Я. и др.; заявитель ПАО "Нефтяная компания "Роснефть". – 8 с.

162. Nail S. L. Structure of Aluminum Hydroxide Gel I: Initial Precipitate / S.L. Nail, J.L. White, S.L. Hem et al. // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 1976. – V. 65. – № 8. – P. 1188–1191. DOI: 10.1002/jps.2600650814
163. Rajabi L. Room Temperature Synthesis of Boehmite and Crystallization of Nanoparticles: Effect of Concentration and Ultrasound / L Rajabi, AA Derakhshan // *Science of Advanced Materials*. – 2010. – V. 2. - № 2. – P. 163–172. DOI: 10.1166/sam.2010.1063
164. Yoldas B. E. A transparent porous alumina / B.E. Yoldas // *Journal of Materials Science*. – 1975. – V. 54. – P. 286–288. DOI: 10.1007/BF00754473
165. Yoldas B. E. Hydrolysis of Aluminium Alkoxides and Bayerite Conversion / B.E. Yoldas // *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. – 1973. – V. 23. – P. 803–809. DOI: 10.1002/jctb.5020231103
166. Назаров В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей бемита/ В.В. Назаров, О. Б. Павлова-Веревкина // *Коллоидный журнал*. – 1998. – Т. 60. – С. 797–807.
167. Patent № US3941719A USA, classifications C01F7/36, B01J21/04, C03C1/008, C01P2006/13, C01P2006/00, C01P2006/12, C01P2006/14, C01P2006/16, C01P2006/60, C03C2217/214, C03C2217/425, C03C2217/73, C03C2218/113 Transrarent activated nonparticulate alumina and method of preparing same : № US05/395,953 : 09.10.1973 : publicated 02.03.1976 / Yoldas B.E. ; Current Assignee OI Glass Inc. – 6 p.
168. Назаров В. В. Влияние условий синтеза на некоторые свойства гидрозолей бемита / В. В. Назаров, Е.К. Валесян, Н.Г. Медведкова // *Коллоидный журнал*. – 1998. – Т. 60(3). – С. 375–380.
169. Cristiani C. Study of the physico–chemical characteristics and rheological behaviour of boehmite dispersions for dip-coating applications / C. Cristiani, A. Grossale, P. Forzatti // *Topics in Catalysis*. – 2007. – V. 42–43. № 1. – P. 455–459. DOI: 10.1007/s11244-007-0224-9
170. Liu Q. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol / Q. Liu, A. Wang, X. Wang, P. Gao, X. Wang, T. Zhang // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 111. - № 3. – P. 323–333. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.08.007
171. Saraswati V. Special features of transparent, porous alumina xerogels / V. Saraswati // *Bulletin of Materials Science*. – 1988. – V. 11. - № 1. – P. 1–9. DOI: 10.1007/BF02744494
172. Мячина, М.А. Коллоидно-химические основы получения нанесенных катализаторов на основе Mo_2C золь-гель методом : специальность 02.00.11 – Коллоидная химия : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Мячина Мария Андреевна ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2019. – 151 с.

173. Баженова М. Д. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя / М.Д. Баженова, Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77. - № 1. – С. 3–8.
174. Марченко, И. Н. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей бемита и смешанных дисперсий AlOOH-ZnO : специальность 02.00.11 : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Марченко Иван Николаевич ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2017. – 114 с.
175. Henry D. C. The cataphoresis of suspended particles. Part I.—The equation of cataphoresis / D.C. Henry // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1931. – Т. 133. – №. 821. – С. 106-129.
176. Ohshima H. A Simple Expression for Henry's Function for the Retardation Effect in Electrophoresis of Spherical Colloidal Particles / H. Ohshima // Journal of Colloid and Interface Science. – 1994. – V. 168. - № 1 – P. 269–271. DOI: 10.1006/jcis.1994.1419
177. Назаров, В. В. Коллоидная химия. Практикум и задачник : учебное пособие / В.В. Назаров, А. С. Гродский, Н.Н. Гаврилова и др. – Санкт-Петербург: Лань, 2025. – 436 с. – ISBN: 978-5-507-52920-9
178. Brungs A. J. Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts / A.J. Brungs, A.P.E. York, J.B. Claridge et al. // Catalysis Letters. – 2000. – V. 70. - № 4. – P. 117–122. DOI: 10.1023/A:1018829116093
179. LaMont D. C. Dry reforming kinetics over a bulk molybdenum carbide catalyst / D.C. LaMont, W.J. Thomson // Chemical Engineering Science. – 2005. – V. 60. - № 13 – P. 3553–3559. DOI: 10.1016/j.ces.2005.01.021
180. Сивухин, Д.В. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. – Москва: ФизМатЛит, издание шестое, стереотипное. – 2024. – Т. 2. – 543 с. – ISBN: 978-5-9221-1514-8
181. Калмыков, А. Г. Коллоидно-химические основы золь-гель метода получения мембран со слоями ZnO и CuO : специальность 02.00.11: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Калмыков Антон Георгиевич ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2013. – 181 с.
182. Mange F. A microstructural investigation of nanostructured boehmite films prepared by the sol–gel route / F. Mange, D. Fauchadour, L. Barré et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – V. 155. - № 3. – P. 199–210. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00856-5
183. Yin X. Effect of boehmite sol on the performance of alumina microfiltration membranes / X. Yin, J. Wu, P. Gao et al. // Ceramics International. – 2019. – V. 45. - № 13. – P. 16173–16179. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.138

184. Pandey M. Nanoporous morphology of alumina films prepared by sol–gel dip coating method on alumina substrate / M. Pandey, K. Tyagi, P. Mishra et al. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2012. – V. 64. - № 2. – P. 282–288. DOI: 10.1007/s10971-012-2855-y
185. Shi W. A new method for preparing α -alumina ultrafiltration membrane at low sintering temperature / W. Shi, C. Yang, M. Qiu et al. // Journal of Membrane Science. – 2022. – V. 642. – P. 119992. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119992
186. Zeynali R. Performance evaluation of graphene oxide (GO) nanocomposite membrane for hydrogen separation: Effect of dip coating sol concentration / R. Zeynali, K. Ghasemzadeh, A.B. Sarand et al. // Separation and Purification Technology. – 2018. - V. 200. – P. 169–176. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.02.032
187. Freilich D. The formation mechanism of dynamic hydrous Zr(IV) oxide membranes on microporous supports / D. Freilich, G.B. Tanny // Journal of Colloid and Interface Science. – 1978. – V. 64. - № 2. – P. 362–370. DOI: 10.1016/0021-9797(78)90373-9
188. Freilich D., Tanny G. B. The influence of colloid stability on the formation and properties of dynamic hydrous Zr(IV) oxide membranes // Journal of Colloid and Interface Science. 1980. T. 77, № 2. C. 369–378. DOI: 10.1016/0021-9797(78)90373-9
189. Dronova, M. Study of concentrated boehmite suspensions containing anisotropic colloidal particles: phase diagram, structure and rheology-Application to membrane separation processes : Doctoral School of Physical and Analytical Chemistry (DS 388) : Ph. D. thesis in physico-chemistry / Maria Dronova ; Sorbonne Université – Sorbonne, 2021.
190. Недоливко В. В. Углекислотная конверсия метана (Обзор) / В.В. Недоливко, Засыпалов Г.О., Вутолкина А.В. и др. // Журнал прикладной химии. 2020. – Т. 93. - № 6. – С. 763–787. DOI: 10.31857/S0044461820060018
191. Kharlanov A. N. Dependence of the Physicochemical and Catalytic Properties of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Oxide on the Means of Synthesis / A.N. Kharlanov, A.O. Turakulova, A.V. Levanov et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – V. 92. - № 4. – P. 678–688. DOI: 10.1134/S003602441804012X
192. Пахомов Н. А. Научные основы приготовления катализаторов / Н.А. Пахомов ; под ред. Садыкова В. А. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2011. – 262 с.
193. Feng S. Preparation and characterization of mesoporous $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ mixed oxide / S.S. Feng, Y.Y. Gu, J.L. Li // Chinese Journal of Chemistry. – 2007. – V. 25. - № 10. – P. 1499–1502. DOI: 10.1002/cjoc.200790276
194. Гаврилова Н.Н. Коллоидно-химические основы создания перспективных каталитических систем на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Mo}_2\text{C-W}_2\text{C}$: специальность 02.00.11 – Коллоидная

химия : диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Гаврилова Наталья Николаевна ; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2021. – 415 с.

195. Duan J. Coagulation by hydrolysing metal salts / J. Duan, J. Gregory // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 100–102. – P. 475–502. DOI: 10.1016/S0001-8686(02)00067-2

196. Виноградов В.В. Золь-гель синтез каталитически активных наноархитектур на основе оксида алюминия : специальность 02.00.01 – Неорганическая химия: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Виноградов Владимир Валентинович; Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН. – Иваново, 2010. – 141 с.

197. X. Changrong. Boehmite sol properties and preparation of two-layer alumina membrane by a sol-gel process / X. Changrong, W. Feng, M. Zhaojing // *Journal of Membrane Science*. – 1996. – V. 116. - № 1. – P. 9–16. DOI: 10.1016/0376-7388(95)00139-5

198. Троицкая И. Б. Химическое осаждение высших оксидов германия и молибдена из водных растворов : специальность 02.00.01 – Неорганическая химия : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Троицкая Ирина Баязитовна ; Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. – Новосибирск, 2013. – 215 с.

199. Bonekamp B. C. Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating / B.C. Bonekamp // *Membrane Science and Technology* / edited by A.J. Burggraaf, L. Cot. – Elsevier, 1996. – V. 4 – Chapter 6 – P. 141–225. – ISBN-13: 9780444818775

200. Chiu R. C. Drying of Granular Ceramic Films: I, Effect of Processing Variables on Cracking Behavior / R.C. Chiu, T.J. Garino, M.J. Cima // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – V. 76. - № 9. – P. 2257–2264. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb07762.x

201. Lee J. S. Molybdenum carbide catalysts / J. S. Lee, S.T. Oyama, M. Boudart // *Journal of Catalysis*. – 1987. – V. 106. - № 1. – P. 125–133. DOI: 10.1016/0021-9517(87)90218-1

202. Volpe L. Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: II. Carbides / L. Volpe, M. Boudart // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1985. – V. 59. - № 3. – P. 348–356. DOI: 10.1016/0022-4596(85)90302-0

203. Hanif A. Study on the Structure and Formation Mechanism of Molybdenum Carbides / A. Hanif, T. Xiao, A.P.E. York // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14. - № 3. – P. 1009–1015. DOI: 10.1021/cm011096e

204. Gavrilova N. N. Kinetic Analysis of Dry Reforming of Methane on Traditional and Membrane Catalysts / N.N. Gavrilova, S.A. Gubin, M.A. Myachina et al. // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2023. – V. 13. - № 6. - P. 505–520. DOI: 10.1134/S2517751623060045

205. Mark M. F. Reaction kinetics of the CO₂ reforming of methane / M.F. Mark, W.F. Maier, F. Mark // *Chemical Engineering & Technology*. - 1997. - V. 20. - № 6. - P. 361–370. DOI: 10.1002/ceat.270200602
206. Скудин В. В. Экстракторный режим в реакторе с мембранным катализатором / В.В. Скудин, С.А. Губин, А.С. Макаров // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2025. – Т. 15. - № 3. – С. 174–188.
207. Гаврилова, Н.Н. Синтез Mo₂C методом температурно-программируемого карбидирования с использованием ксерогелей молибденовых синей / Н.Н. Гаврилова, М.Д. Баженова, М.А. Мячина, В.В. Назаров // *Неорганические материалы*. – 2022. – Т. 58. - № 5. – С. 521-529.
208. Крыжановский, А.С. Углекислотная конверсия метана на мембранных молибден-карбидных катализаторах: специальность 5.17.07 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Крыжановский, Андрей Сергеевич; РХТУ им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2013. – 84 с.
209. Gavrilova, N.N. Rheological properties of Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ hydrosols / N. Gavrilova, I. Ivanov, V. Nazarov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – V. 604. – P. 125308. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125308
210. Баженова, М.Д. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей / М. Д. Баженова, Н.Н. Гаврилова, А.С.Крыжановский, В.В. Назаров, В.В. Скудин, П.А. Витязь, Л.В. Судник // *Химическая промышленность сегодня*. – 2014. – Т. 11. – С. 4-10.
211. Гаврилова, Н.Н. Синтез каталитических мембран Mo₂C/Al₂O₃ методом ТПК с использованием ксерогелей молибденовых синей / Н.Н. Гаврилова, М.А. Мячина, Ю.И. Гаврикова, М.Д. Баженова, В.В. Назаров // *Химическая промышленность сегодня*. – 2024. - №6. – С. 70-79.