

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.478-03

МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ
НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ – НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ГИДРИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

© 2014 г. А. В. Ерохин*, Е. С. Локтева*, Е. В. Голубина*, К. И. Маслаков*,
А. Е. Ермаков**, М. А. Уймин**, В. В. Лунин*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт физики металлов, Екатеринбург

E-mail: ErokhinAleksy@gmail.com

Поступила в редакцию 10.06.2013 г.

Никельсодержащие металл-углеродные наноконпозиты (Ni@C), синтезированные методом бесконтактной левитационной плавки в токе смеси инертного газа и углеводорода, использованы в качестве катализаторов реакции гидрирования фенилацетилена. Наноконпозиты охарактеризованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, синхронного термического анализа и температурно-программированного восстановления. Установлено, что никель-углеродные наноконпозиты устойчивы при хранении на воздухе: после 3.5 лет хранения происходит окисление малой части металла (до 13% от общего количества никеля). Показано, что кроме полностью покрытых наночастиц, в конпозитах присутствуют частично покрытые углеродом металлические частицы, легко окисляющиеся на воздухе, причем оба типа частиц проявляют каталитическую активность в гидрировании фенилацетилена; увеличение содержания частично покрытого углеродом никеля способствует увеличению активности в гидрировании фенилацетилена и снижению селективности образования стирола. Определена минимальная температура полупревращения (75°C) наблюдается для специально приготовленного образца Ni@C с увеличенным содержанием окисленного никеля (28%). Максимальная селективность по стирулу, (~75% при 150°C), зафиксирована в присутствии образца, содержащего наименьшее количество окисленной формы никеля (менее 4%).

Ключевые слова: никель-углеродные наноконпозиты, катализ, гидрирование, фенилацетилен.

DOI: 10.7868/S0044453714010099

Капсулированные в углерод наночастицы металлов [1] представляют интерес в качестве катализаторов. С одной стороны, известно, что наноразмерные частицы металлов высокоактивны во многих каталитических реакциях, однако зачастую они нестабильны и легко подвержены агрегации и окислению. Углеродная оболочка наноконпозитов может обеспечить сохранение размеров и физико-химических свойств метастабильных нанокристаллических материалов в течение длительного времени. С другой стороны, углеродное покрытие обладает уникальными структурными, адсорбционными, электронными, механическими и термическими характеристиками. Известны разнообразные углеродсодержащие каталитические системы, которые проявляют высокую активность в различных реакциях, таких как гидрирование, изомеризация и кросс-сочетание [1–4].

В последнее время активно изучаются каталитические свойства нанесенных на углеродные нанотрубки металлсодержащих систем, которые по составу аналогичны наноконпозитам Me@C. Та-

кие системы оказались активными в гидрировании 1,3-бутадиена [5], окислении метанола [6], АЗ – кросс-сочетании алкина, альдегида и циклического амина [7] и других реакциях. Преимущества подобных систем обусловлены присутствием графеноподобного носителя, однако активный металл в их составе не защищен от дезактивирующего воздействия каталитических ядов и реакционной смеси, поэтому применение покрытых углеродом частиц может оказаться перспективным направлением разработки новых катализаторов. Следует отметить, что имеющаяся литература посвящена преимущественно синтезу углеродных наноконпозитов, а каталитические свойства таких систем исследовали лишь в немногих работах. В [8] впервые показана каталитическая активность никель-углеродных наноконпозитов в реакции механохимического гидрирования магния. Использование такого рода систем позволило увеличить скорость реакции и снизить температуру ее протекания. Обнаружена также высокая каталитическая активность никелевых нанокон-

позитов в реакции гидродехлорирования хлорбензола в газовой фазе [9].

В качестве модельной реакции в данной работе выбрано селективное гидрирование фенилацетилена до стирола. Стирол – важный мономер промышленного синтеза полимеров. В составе стирольного сырья всегда присутствует нежелательная примесь фенилацетилена, который отравляет катализаторы полимеризации. В промышленности эту проблему решают с помощью селективного каталитического гидрирования фенилацетилена. Для этого обычно применяют палладийсодержащие катализаторы [10], однако вследствие их чрезмерной активности часть стирола подвергается гидрированию до этилбензола, что приводит к потерям сырья. Поэтому разработка высокоселективных и недорогих катализаторов гидрирования фенилацетилена до стирола остается актуальной задачей. Для решения этой проблемы перспективным представляется использование никельсодержащих катализаторов. Согласно [11], в гидрировании многих типов органических соединений они более селективны по сравнению с палладиевыми катализаторами. Из приведенных выше данных следует, что благодаря уникальным адсорбционным и структурным свойствам углерода и гидрирующей способности никеля системы Ni@C могут проявить каталитическую активность в реакции гидрирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения наноконпозитов разработана в Институте физики металлов УрО РАН [12] и частично описана в [13]. В данной работе использовали два варианта методик приготовления никель-углеродных наноконпозитов. В первом варианте углеводород (бутан) вводили снизу реактора (более холодная зона), против потока образующихся частиц металла (образец Ni@C_1) в среде аргона; во втором случае подачу бутана вместе с аргоном осуществляли сверху реактора, по ходу частиц металла (образцы Ni@C_2, Ni@C_3). Во второй схеме бутан присутствовал во всем объеме реактора, что обеспечивало его контакт с частицами в максимально разогретом состоянии, а в первой схеме пиролиз частиц происходил на частицах никеля, обладающих более низкой температурой, чем во втором случае. Образцы Ni@C_2 и Ni@C_3 отличались длительностью хранения на воздухе (3.5 и 1 год соответственно).

Удельную площадь поверхности образцов и объем пор измеряли с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота на приборе Quantochrom-1. Состав наноконпозитов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии с термогравиметрическим анализом (ДСК-ТГ). Образцы нагревали в токе воздуха

от комнатной температуры до 900°C, при которой, по данным ТГ и ДСК, происходит полное выгорание углерода. Полагая, что несгоревший остаток представляет собой оксид никеля, рассчитывали содержание металла и углерода в наноконпозитах.

Температурно-программированное восстановление (ТПВ) проводили на лабораторной установке, включающей систему подготовки газов, реактор с трубчатой печью и детектор по теплопроводности. Восстановление осуществляли водородом, пропуская смесь газов (5% H₂ и 95% Ar) через реактор со скоростью 23 мл/мин. Скорость линейного нагрева составляла 12 К/мин. Изменение концентрации водорода в потоке контролировали при помощи детектора по теплопроводности. Количественное определение поглотенного водорода проводили по калибровке, построенной на основе восстановления точных навесок NiO. Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монохроматического Al K_α-излучения. Спектры регистрировали в диапазоне энергий пропускания анализатора 40 эВ с шагом 0.05 эВ.

Гидрирование фенилацетилена осуществляли импульсным методом в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора, оснащенном термопарой, трубчатой печью и охлаждаемой ловушкой для сбора продуктов. В реактор помещали навеску катализатора (50 мг), разбавленную 1 г кварца с диаметром частиц от 0.1 мм до 0.25 мм для формирования слоя с необходимым гидродинамическим сопротивлением. В поток водорода, подаваемого в реактор сверху, вводили импульсы жидкого фенилацетилена. Величина импульса составляла 0.228 ммоль, количество импульсов при заданной температуре – 3, интервал между импульсами 10 мин. После окончания подачи фенилацетилена реактор выдерживали при заданной температуре еще 20 мин. Затем состав продуктов в ловушке анализировали на хромато-масс-спектрометре Trace DSQ II (электронный удар 20 эВ, колонка DB-5, 15 м).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение состава никелевых конпозитов и устойчивости к окислению на воздухе

Исследовали каталитические свойства трех образцов наноконпозитов Ni@C, приготовленных с использованием различных условий синтеза, в реакции селективного гидрирования тройной углерод-углеродной связи. Основное внимание уделяли влиянию на каталитические свойства условий синтеза и доли окисленного никеля в образцах, медленно возрастающей при хранении. При получении Ni@C_1 бутан, который служил

Физико-химические и каталитические свойства нанокомпозитов Ni@C в реакции гидрирования ФА

Свойство	Ni@C_1	Ni@C_2	Ni@C_3
$s_{уд} \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$	70	140	170
$V_{пор} (\text{ВН}) \pm 0.1, \text{ см}^3/\text{г}$	0.3	1.3	1.4
Me + MeO ± 1 , мас. %	92	75	82
C ± 1 , мас. %	8	25	18
τ , лет	4.0	3.5	1.0
$c \pm 1\%$	28	12	4
$T_{50} \pm 10, \text{ }^\circ\text{C}$	75	125	150
$S \pm 10\%$	27	70	78

Обозначения: τ – длительность хранения, c – содержание окисленного Ni, % от массы нанокомпозита, S – селективность при T_{50} .

источником углерода, подавали в более холодную зону внизу реактора. Напротив, образцы Ni@C_2 и Ni@C_3 получены в одинаковых условиях, когда подачу смеси бутана и инертного газа осуществляли в верхней части реактора, в этом случае разложение углеводорода с образованием нанокомпозита происходило на частицах никеля, имеющих более высокую температуру. Этот вариант синтеза описан в [13].

Чтобы исследовать стабильность Ni@C-систем при хранении, сравнивали свойства образцов, которые находились в воздушной атмосфере в течение различных периодов времени. Образец Ni@C_1 хранили в течение 4 лет с момента синтеза, Ni@C_2 – 3.5 лет, а Ni@C_3 – 1 год. На основании данных ПЭМ ВР показано [13], что нанокомпозит состоит из металлического ядра, которое покрыто несколькими слоями углерода. В таблице приведены физико-химические свойства исследуемых образцов. Методом синхронного термического анализа установлено, что образцы Ni@C_2 и Ni@C_3, приготовленные по одной методике, содержат 80 мас. % металла и 20 мас. % углерода, а по данным низкотемпературной адсорбции азота, величина удельной поверхности составляет 140 и 170 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно. В отличие от них в образце Ni@C_1, в котором разложение бутана происходило при более низкой температуре, доля углерода оказалась меньше, (~8 мас. %), а площадь удельной поверхности составила всего 70 $\text{м}^2/\text{г}$. Уменьшение площади поверхности обусловлено тем, что в данной схеме частицы никеля успевают агломерировать и увеличиться в размерах, прежде чем попадают в углеводородную атмосферу (при образовании углеродного слоя на поверхности рост частиц прекращается), из-за этого частицы Ni@C_1 имеют больший размер, а их углеродная оболочка более тонкая по сравнению с Ni@C_2 и Ni@C_3 по данным ПЭМ [9].

Для исследования электронного состояния металла и углерода в нанокомпозите использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рис. 1а представлен С1s РФЭС спектр Ni@C_2. В нем можно выделить один интенсивный пик с максимумом при 284.4 эВ, имеющий асимметричную форму. Он соответствует углероду, находящемуся в состоянии sp^2 -гибридизации. В РФЭС спектре Ni 2p (рис. 1б) присутствуют два пика, согласно данным [14], соответствующие металлическому (пик Ni 2p_{3/2} 852.7 эВ и спутелит Ni 2p_{1/2} 870.0 эВ) и окисленному Ni (пик Ni 2p_{3/2} 856.0 эВ и спутелит Ni 2p_{1/2} 874.1 эВ), что свидетельствует о частичном окислении металла в нанокомпозите. По-видимому, происходит только окисление непокрытых или частично покрытых углеродом частиц нанокомпозитов кислородом воздуха при хранении, поскольку частицы никеля, полностью покрытые углеродом, устойчивы к окислению. В работе [15] обнаружено, что наночастицы Cu и Cu/Ni, покрытые графеном, также не подвергаются окислению. Так как метод РФЭС является поверхностным (глубина выхода фотоэлектронов до 5 нм) и локальным, то он не дает возможности определить содержание окисленного металла в объеме образца. Для этого использовали метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ), который позволяет охарактеризовать весь объем образца.

Профили ТПВ всех трех образцов Ni@C представлены на рис. 2. Можно выделить две характерные области поглощения водорода: низкотемпературную (от 100 до 250 $^\circ\text{C}$) и высокотемпературную (от 250 $^\circ\text{C}$ и выше). На основании проведенных ранее экспериментов и литературных данных [16] установлено, что в низкотемпературной области происходит восстановление наноразмерного, частично покрытого углеродом окисленного никеля. В высокотемпературной области протекают адсорбция и активация водорода на поверхности восстановленного никеля, после чего происходят спилловер (перетекание) активированного водорода к углероду оболочки и гидрирование углерода с образованием метана, что согласуется с результатами исследований никель-углеродных систем [17, 18]. Присутствие двух пиков поглощения водорода никелем в низкотемпературной области может быть вызвано несколькими факторами, среди которых: 1) различные размеры частиц оксида металла (однако, по данным [9], на снимках ПЭМ ВР Ni@C распределение частиц по размерам относительно узкое, 4 ± 3 нм); 2) диффузионные затруднения, связанные с проникновением водорода к оксиду или отводом молекул H₂O, образовавшихся при восстановлении оксида металла.

Заметим, что спектр ТПВ Ni@C_1 сильно отличается от спектров Ni@C_2 и Ni@C_3. По-ви-

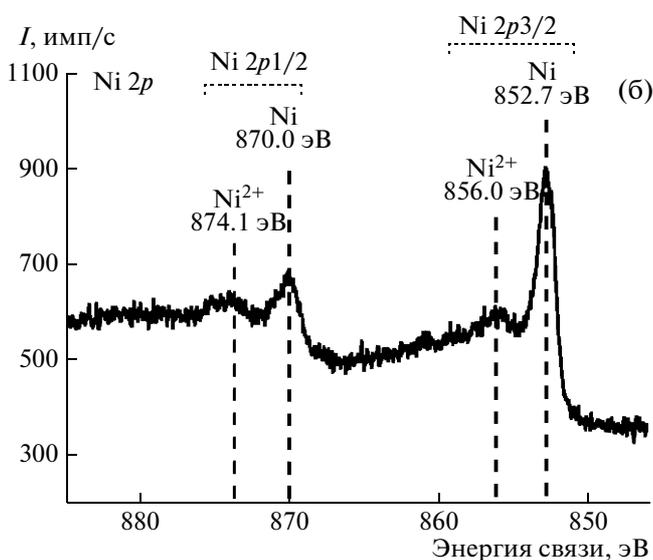
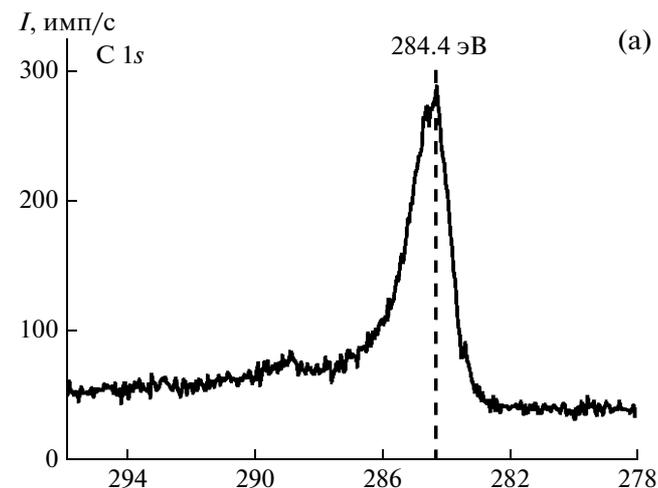


Рис. 1. РФЭС-наноконпозита Ni@C₂; а 2: а – C 1s; б – Ni 2p.

димому, в результате изменения условий синтеза углеродная оболочка частиц металла в случае Ni@C₁ менее прочная и не сплошная, что создает благоприятные условия для окисления большей доли металла. Метод ТПВ позволяет рассчитать количество водорода, затраченное на восстановление оксида никеля, и таким образом количественно оценить его долю в составе композита. В таблице приведены результаты соответствующих расчетов. Как видно из таблицы, в составе наноконпозитов, приготовленных по стандартной методике, содержание окисленного никеля даже после длительного хранения мало. Так, в Ni@C₂, который хранили на воздухе 3.5 года, оно не превышает 12 мас. %, что подтверждает высокую устойчивость полностью покрытых углеродной оболочкой наночастиц никеля к окислению. В образце Ni@C₃, который пребывал на воздухе в течение 1 года, содержание окси-

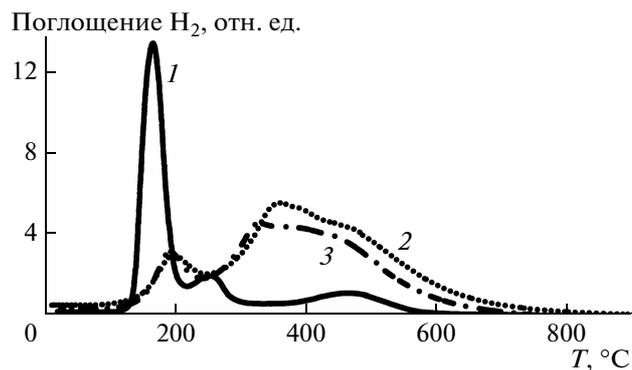


Рис. 2. ТПВ профили Ni-содержащих наноконпозитов: 1 – Ni@C₁, 2 – Ni@C₂, 3 – Ni@C₃.

да никеля не превышает 4 мас. %. В то же время образец, полученный по методике с обратной подачей смеси газов, подвергается окислению в более существенной степени: в составе Ni@C₁ содержание оксида никеля приближается к 30% после 4 лет хранения. Низкая интенсивность поглощения водорода этим образцом в высокотемпературной области связана с низким содержанием углерода (~8%) по сравнению с двумя другими образцами (~20%), или с наличием в Ni@C₁ большого количества частиц, в которых отсутствует контакт никеля с углеродом, что снижает вероятность каталитического действия Ni в реакции водорода с углеродом, приводящей к образованию метана.

Таким образом, исследования методами ТПВ и РФЭС показали, что в композитах Ni@C присутствуют два типа частиц никеля: полностью покрытые несколькими слоями углеродного материала в состоянии sp²-гибридизации, по свойствам похожего на графен; и покрытые углеродом неполностью, содержащие свободную поверхность никеля, которые окисляются при хранении.

Каталитические свойства Ni@C в гидрировании фенилацетилена

Каталитические свойства систем Ni@C исследованы в реакции гидрирования фенилацетилена (ФА). Результаты экспериментов представлены на рис. 3. Специального восстановления образцов перед реакцией не проводили, поскольку большая часть никеля, по данным ТПВ, находится в композитах в восстановленной форме. Все три наноконпозита проявили активность в указанной реакции. Можно предположить, что активация водорода и ФА происходит на углеродной поверхности частиц или на металле (в том числе и восстановленном из оксида в условиях реакции). Конверсия ФА в присутствии Ni@C₂ и Ni@C₃ при температурах ниже 100°C не превысила 3%, однако селективность образования стирола со-

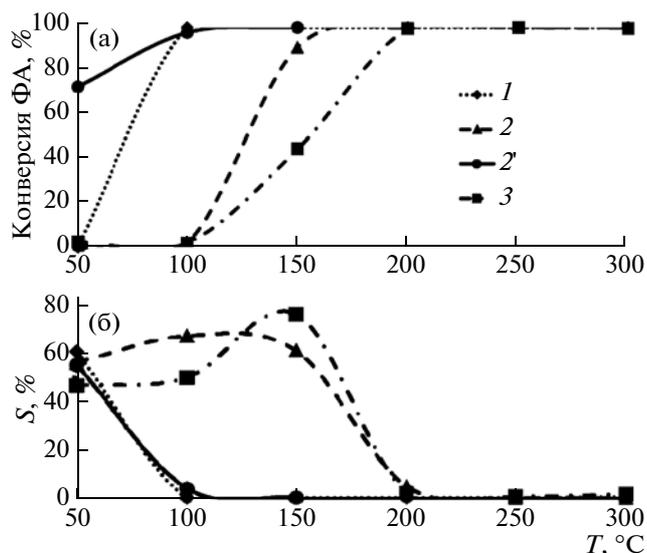


Рис. 3. Зависимости конверсии ФА (а) и селективности превращения ФА в стирол (б) от температуры в присутствии: 1 – Ni@C_1, 2 – Ni@C_2, 2' – Ni@C_2_восст, 3 – Ni@C_3.

ставила ~50%. При повышении температуры конверсия ФА резко возрастала и достигала 90% для Ni@C_2 и 40% для Ni@C_3 при 150°C (при селективности по стиролу 60% для обоих) и 100% при 200°C, однако селективность образования стирола при этой температуре снизилась до 3%. Для Ni@C_1 изменение конверсии ФА и селективности гидрирования с ростом температуры имеют аналогичный вид, однако рост активности происходит уже при 100°C. Можно предположить, что высокую активность нанокмозитов обеспечивает присутствие наноразмерных частиц оксида никеля, которые, на основании данных ТПВ, приведенных выше, начинают восстанавливаться уже при 100°C.

Однако нельзя отрицать возможность проявления каталитической активности полностью покрытыми углеродом частицами никеля, поскольку в присутствии композитов при температуре 50°C наблюдалась заметная конверсия ФА (около 5%), хотя по данным ТПВ, оксид никеля не восстанавливается, но и не проявляет каталитической активности в гидрировании. По-видимому, конверсия ФА сильно возрастает после восстановления присутствующего в образцах оксида никеля. Заметим, что восстановление никеля из оксида в образцах Ni@C_2 и Ni@C_3 происходит при более высоких температурах по сравнению с Ni@C_1, поэтому в присутствии этих образцов повышение конверсии ФА происходит при более высокой температуре. Следовательно, предварительное восстановление должно привести к возрастанию конверсии при относительно низких температурах.

Для проверки этого предположения исследовали каталитические свойства Ni@C_2, подвергнутого предварительному восстановлению H₂ при 200°C (далее обозначен Ni@C_2_восст). Температуру обработки выбирали на основании данных ТПВ. Результаты эксперимента представлены на рис. 3. Видно, что в результате восстановления активность Ni@C_2 в температурном диапазоне 50–200°C существенно возросла. Следовательно, существенное влияние на каталитическую активность оказывает восстановление окисленной в ходе хранения части никелевых частиц, которые в процессе приготовления были частично покрыты углеродом и поэтому легко окисляются на воздухе, в отличие от плотно покрытых углеродом частиц никеля, весьма устойчивых к окислению кислородом воздуха при хранении. Этот факт свидетельствует о ключевом влиянии присутствия окисленных частиц никеля в образце на каталитические свойства. В то же время нельзя исключить каталитического действия полностью покрытых углеродом частиц никеля. Такие частицы, по-видимому, заметно менее активны, однако они обеспечивают более высокую селективность образования стирола, поскольку их адсорбционные свойства в отношении стирола и этилбензола должны отличаться от характерных для поверхности никеля.

Рассмотрим каталитические характеристики исследуемых систем при 100°C. По данным ТПВ, при этой температуре начинается восстановление окисленных частиц никеля в нанокмозите. Как и ожидалось, образец с высоким содержанием непокрытого никеля (Ni@C_1) и Ni@C_2_восст обеспечивают 100%-ную конверсию ФА, однако селективность гидрирования ФА до стирола менее 5%, что свидетельствует о низкой селективности гидрирования на открытой поверхности никеля. Напротив, в присутствии образцов с высоким содержанием покрытых углеродом частиц (Ni@C_2, Ni@C_3), конверсия ФА низкая и составляет ~5%, однако селективность по стиролу значительная и составляет 67 и 49% соответственно, что свидетельствует о высокой селективности процесса гидрирования на углеродной поверхности. Как видно из таблицы, в результате полного покрытия частиц никеля углеродом снижается доля окисленного никеля в образце, увеличивается температура полупревращения ФА и возрастает селективность гидрирования ФА до стирола.

Таким образом, металл-углеродные нанокмозиты проявляют высокую активность (восстановленный перед опытом при 200°C Ni@C_2 обеспечивает конверсию ФА более 95% при температурах выше 100°C) и селективность (селективность образования стирола в присутствии Ni@C_3 составила ~80% при 150°C, конверсия ФА при этой температуре выше 40%) в гидрировании ФА. Каталитические свойства обусловлены

присутствием двух типов частиц: 1) полностью покрытых углеродом, обеспечивающих невысокую конверсию при высокой селективности по целевому продукту – стиrolу; 2) не полностью покрытых углеродом. Частицы второго типа окисляются при хранении на воздухе, легко восстанавливаются в реакционной среде и высокоактивны в гидрировании ФА, однако их селективность по стиrolу невысока.

Авторы выражают признательность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 12-03-31227_мол_а) и программе Президиума УрО РАН (№ 12-П-234-2003). Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schatz A., Reiser O., Stark W.* // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. P. 8950.
2. *Stein M., Wieland J., Steurer P., Tolle F.* // Adv. Synth. Catal. 2011. V. 353. P. 523.
3. *Tsang S.C., Caps V., Paraskevas I. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. B. 43. S. 5645.
4. *Li H., Zhaoa N., Hea C. et al.* // J. Alloys and Comp. 2008. V. 458. P. 130.
5. *Zhang X., Guo Y.C., Zhang Z.C. et al.* // J. Catal. 2012. V. 292. P. 213.
6. *Ahmadi R., Amini M.K.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 12. P. 7275.
7. *Ramu V.G., Bordoloi A., Nagaiah T.C. et al.* // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 431–432. № 26. P. 88.
8. *Yermakov A. Ye., Boukhvalov D.W., Uimin M.A., et al.* // Chem. Phys. Chem. 2013. V. 14. P. 381.
9. *Локтева Е.С., Качевский С.А., Туракулова А.О. и др.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1463.
10. *Guczzi L., Schay Z., Stefler G. et al.* // J. Catal. 1999. V. 182. P. 456.
11. *Adkins H., Billica H.R.* // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 2. P. 695.
12. *Ермаков А.Е., Уймин М.А., Локтева Е.С. и др.* // Патент Российской Федерации № 2007 106398/15(006945).
13. *Ермаков А.Е., Уймин М.А., Локтева Е.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 1338.
14. *González-Elipe A.R., Holgado J.P., Alvarez R., Munuera C.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 7. P. 3083.
15. *Chen Sh., Brown L., Levendorf M.* // ACS Nano. 2011. V. 5. № 2. P. 1321.
16. *Higashi N., Ichi-oka H., Miyake T., Suzuki T.* // Diam. Relat. Mater. 2008. V. 17. P. 283.
17. *Zielinski M., Wojcieszak R., Monteverdi S. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 1024.
18. *Conner W.C., Falconer J.L.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 759.