

В.С.Спиридонов, А.Ю.Васильков*, В.Л. Подшибихин*, А.А.Сердан, А.В.Наумкин*, Г.В.Лисичкин

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНЕСЕННЫХ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ
НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА, НИКЕЛЯ И ПАЛЛАДИЯ МЕТАЛЛО-ПАРОВЫМ СИНТЕЗОМ
И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ГИДРИРОВАНИИ
ГЕКСЕНА-1 И ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИИ ХЛОРБЕНЗОЛА**

(МГУ им.М.В.Ломоносова,

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН)

e-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru, alexvas@ineos.ac.ru

Металло-паровым синтезом (МПС) получены композиты моно- и биметаллические наночастиц золота, никеля и палладия, иммобилизованных на неорганических оксидных носителях. Исследована каталитическая активность наноконкомпозитов в реакциях гидрирования гексена-1 и гидродехлорирования хлорбензола. Показано, что активность в реакции гидродехлорирования хлорбензола катализаторов изменяется в ряду Pd > Ni ~ Au+Ni.

ВВЕДЕНИЕ

Химическое состояние металлов в иммобилизованных на поверхности оксидных носителей биметаллических наноконкомпозитах привлекает значительное внимание исследователей вследствие высокой активности и селективности этих материалов в различных каталитических процессах [1]. В последнее время все большее внимание привлекают катализаторы на основе наночастиц Au [2]. Недавно показано, что иммобилизованные на оксидных носителях наноразмерные частицы золотосодержащих систем проявляют высокую активность в присоединении четыреххлористого углерода по кратным связям и в аллильной изомеризации олефинов [3,4]. Для биметаллических катализаторов Au-Ni, синтезированных в условиях металло-парового синтеза при взаимодействии паров Au и Ni с триэтиламин, зафиксированы эффекты синергизма [3,4]. Представляет интерес исследование активности моно- и биметаллических наноконкомпозитов синтезированных в условиях МПС в других каталитических процессах.

В данной работе импульсным микрокаталитическим методом [5] изучена каталитическая активность Pd-, Au- и Ni-содержащих систем, полученных иммобилизацией металла из сформированных МПС коллоидных растворов в триэтиламин и толуоле, в реакциях гидрирования гексена-1 и гидродехлорирования хлорбензола. Разработана методика «бинарного» синтеза биметаллических наноконкомпозитов, представляющая собой вариант МПС, при котором гетерометаллические наночастицы получали при взаимодействии паров двух различных металлов с двумя органическими реагентами разной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моно- и биметаллические наноконкомпозиты получали совместной низкотемпературной конденсацией металла(ов) с триэтиламин и/или толуолом. Перед синтезом растворитель перегоняли над Na и дегазировали путем чередования циклов замораживание-размораживание. Все операции проводили в атмосфере очищенного Ar. Пары одного или двух металлов последовательно испаряли резистивным методом в вакууме 10^{-2} Па с вольфрамового прутка. В типовом опыте пары металла и растворителя конденсировали на охлаждаемых жидким азотом стенках реактора объемом 5 л и при мольном соотношении металл/растворитель = 1/500-800 (образцы 1-2, 4-6 табл. 1). В методике «бинарного синтеза» для Au-Ni систем использовали два растворителя, которые испаряли последовательно, для Au – триэтиламин, для Ni – толуол (образец 3; табл. 1). Затем сокондесат разогревали до плавления, и полученным органоэлем металла пропитывали SiO₂ и Al₂O₃, которые находились в вакуумированном сосуде Шленка. Избыток органоэзоля удаляли, оставшийся носитель сушили в вакууме 10^{-2} Торр при 100 °С. Используемый для получения образцов силикагель с S_{уд}=500 м²/г и γ-оксид алюминия с S_{уд}=138 м²/г активировали в вакууме 10^{-2} Торр при 300 °С в течение 6 ч.

Содержание золота и никеля в образцах определяли атомно-адсорбционным методом на спектрометре Hitachi 180-80. Чувствительность метода составляла $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$ г/л. (табл. 1)

Каталитические испытания наноконкомпозитов проводили в модельных реакциях гидрирования гексена-1 и гидродехлорирования хлорбензо-

ла импульсным микрокаталитическим методом [5]. Продукты реакции анализировали при помощи газового хроматографа ЛХМ-8МД, с набивной колонкой длиной 3000 мм и диаметром 5мм (фаза Полисорб-1, детектор по теплопроводности).

Активность катализатора оценивали по степени превращения исходных реагентов (гексена-1 и хлорбензола) и рассчитывали в молях вещества к молю металла (суммарное количество молей для биметаллических катализаторов) в час. Варьировали время контакта реагентов с катализатором (за счет изменения тока газа-носителя и толщины слоя катализатора) и температуру реакции (в интервале 120-350 °С).

Микрофотографии органоzeлей Au-толуол, Au-Et₃N, Au-Ni-Et₃N, Ni-Et₃N были получены на электронном микроскопе JEM-100(JEOL) с разрешающей способностью 1-2 нм при 150000-кратном увеличении.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры снимали на спектрометре XSAM – 800 фирмы Kratos (Великобритания). В качестве источника возбуждения применяли магниевый анод с энергией характеристического излучения 1253.6 эВ. Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не превышала 90 эВ (15 кВ, 6 мА), давление в рабочей камере спектрометра 10⁻⁸ Па. Каждую линию спектра аппроксимировали гауссовым профилем или их суммой, а фон вторичных электронов и фотоэлектронов, испытывавших потери энергии – прямой линией.

Таблица 1

Характеристики нанокompозитов 1-6
Table 1. Nanocompounds 1-6 properties.

Образец	Носитель	Металл %, массовый			Реагент в криосинтезе
		Au	Ni	Pd	
1	SiO ₂	0,59	0,49	-	Et ₃ N
2	Al ₂ O ₃	0,35	0,28	-	Et ₃ N
3*	SiO ₂	0,5	0,3	-	PhCH ₃ + Et ₃ N
4	SiO ₂	-	0,5	-	PhCH ₃
5	SiO ₂	-	-	0,4	PhCH ₃
6	SiO ₂	0,3	-	-	Et ₃ N

*Образец синтезирован методикой “бинарного” синтеза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [6,7] было показано, что взаимодействие атомарных переходных металлов Fe, Co, Ni с толуолом приводит к термически лабильным бис-ареновым комплексам, при разложении которых образуются нанометаллические частицы. При использовании в МПС триэтиламина формируются коллоидные растворы, содержащие наночастицы металла, которые и осаждаются на поверхность оксида [8]. При этом данные ПЭМ показали что, средний размер частиц золота, получаемых из

раствора в триэтилаmine, составляет 3-9 нм, а из раствора в толуоле – 20-40 нм. Размер частиц никеля, получаемых из раствора в толуоле, составляет 5-10 нм, а из раствора в триэтилаmine – 30-70 нм. Поскольку было установлено, что каталитическая активность золотосодержащих нанокompозитных систем увеличивается с уменьшением размеров частиц металла [3], при синтезе биметаллических нанокompозитов были использованы растворители, обеспечивающие наименьший размер частиц. С этой целью и была разработана методика “бинарного” синтеза.

Показано, что катализаторы на основе Ni, Pd и биметаллические катализаторы на основе Au/Ni в гидрировании гексена-1 демонстрируют высокую активность в диапазоне температур 140-320 °С. Во всем интервале условий реакции (давление H₂ – 0,15-0,25 МПа, время контакта – 0.15-0.55 с), конверсия гексена-1 в гексан составляла 100%. Данные по гидрированию приведены в таблице 2.

Таблица 2

Активность нанокompозитов 1 – 5 в гидрировании гексена-1

Table 2. Nanocompounds 1-5 hexene-1 hydration catalytic activity

Катализатор	Температура, °С	t конт., с	A·10 ⁻⁵ , моль·моль ⁻¹ ·ч ⁻¹
1	320	0.06	1,65
	140		
2	320	0.11	5,5
	150		
	330	0.08	
	150		
3	300	0.06	2,75
	150		
4	270	0.06	2,10
	145		
5	150	0.06	33,15

Активность Ni-, Pd- и Au/Ni- катализаторов в реакции гидрохлорирования хлорбензола существенно ниже, чем в гидрировании, и изменяется в ряду Pd > Ni ~ Au+Ni. Установлено, что повышение температуры процесса, вызывает увеличение активности. Результаты экспериментов по гидрохлорированию хлорбензола представлены в таблице 3.

Наблюдается интенсивное коксообразование на поверхности катализатора (до 20% от общей конверсии C₆H₅Cl). Отмечена дезактивация катализатора после нескольких каталитических циклов реагента. Показано, что активность палладиевых катализаторов резко и необратимо уменьшается после продолжительного (более 30 мин)

его прогревания при температуре >250-280 °С. Кратковременное (до 10 мин) повышение температуры не сказывается на активности катализатора. Полученные данные свидетельствуют о том, что природа носителя не вносит существенного вклада в активность полученных наноконкомпозитов что можно объяснить сильным влиянием металлического центра.

Состав полученных наноконкомпозитов был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В таблице 4 представлены характеристики фотоэлектронных спектров моно- и биметаллических катализаторов, из которых Ni/SiO₂ и Au/SiO₂ были приготовлены с использованием Et₃N, а из биметаллических один был приготовлен с использованием Et₃N, а другой с использованием методики «бинарного» синтеза.

Как следует из таблицы 4 энергетическое положение линии Au 4f_{7/2} соответствует состоянию

Таблица 3

Данные по гидродехлорированию C₆H₅Cl

Table 3. Data on C₆H₅Cl hydrodechlorination

Катализатор	Температура, °С	t конт., с	A · 10 ⁻⁵ , моль·моль ⁻¹ ·ч ⁻¹
5	325	0.07	0,33
	285		0,27
	245		0,20
	210		0,14
	170		0,1
3	300	0.06	0,05
	230		0,02
	180		0,02
	130		~0
4	300	0.06	0,10-0,06
	250		0,04
6	300	0.06	1,29
	230		0,86
	180		0,64
	130		0,11

Таблица 4

Величины энергий связи (ЭС), полных ширин на половине высоты (ПШПВ) фотоэлектронных спектров образцов 2-4 и 6 и относительных атомных концентраций.

Table 4. Bonding energies (ЭС), full widths at half-height (FWHN) of photoelectronic spectra of 2-4 and 6 samples, relative concentrations.

Линия	Параметр	Образец			
		3	4	6	2
	Состав	SiO _{2,1} Au _{0,1} Ni _{0,3} C _{1,3}	SiO _{2,3} Ni _{0,1} C _{1,3}	SiO _{1,9} Au _{0,01} C _{0,5}	SiO ₂ Au _{0,11} Ni _{0,4} O _{0,8} C ₂
Si2p	ЭС (δ)*, эВ	103.9 (2.3)	103.9 (2.7)	103.9 (2.4)	103.9 (2.7)
Ni2p _{3/2}	ЭС (δ), эВ	858.2	855.9 (3.8)		855.9 (3.4)
Au4f _{7/2}	ЭС (δ), эВ	84.0 (2.1)		84.0 (2.2)	84.3 (2.0)
Ni2p _{3/2} - Au4f _{7/2}	Δ**, эВ	774.2	771.9		771.6

*δ - ПШПВ, ** Δ – разность энергий связи соответствующих уровней

*δ - FWNN, ** Δ – the difference between bonding energies of corresponding levels

чистого Au, тогда как положение линии Ni 2p_{3/2} значительно превышает величины, измеренные для 4 и 3, которые были интерпретированы как соответствующие NiO. С другой стороны, сравнительный анализ формы линии Ni 2p_{3/2} образцов 3 и 4 (рис а) показал, что они практически идентичны. Это указывает на то, что и в данном случае Ni находится в состоянии NiO, и причиной большого увеличения энергии связи является дифференциальная зарядка, которая может быть связана с нахождением частиц NiO в углеводородной оболочке, препятствующей контакту с носителем и частицами Au. Поскольку частицы NiO и углеводородная оболочка характеризуются различными коэффициентами вторичной эмиссии электронов и проводящими свойствами, что и приводит к дифференциальной зарядке, то соответствующие изменения должны наблюдаться и в спектре C 1s. Необходимо отметить, что спектр C 1s состоит из

двух хорошо разрешенных пиков (рис. б), один из которых характеризуется энергией около 285 эВ, традиционно используемой для учета зарядки, тогда как другой с энергией около 281 эВ связан взаимодействием с Ni. Близость энергетических интервалов между пиками C 1s и пиками Ni 2p_{3/2} образца 3 и 4 указывает на локализацию зарядов противоположного знака на частицах Ni и окружающей их углеводородной оболочке.

Исходя из вида разложения фотоэлектронной линии O 1s на компоненты и ее интенсивности, относительно линии Si 2p, можно предположить, что отношение концентрации кислорода и кремния в поверхностном слое близко к 0.5. Этот эффект можно объяснить большим ослаблением сигнала O 1s по сравнению с Si 2p (вследствие различия в длинах свободного пробега), что позволяет сделать вывод об образовании на поверхности носителя однородного сплошного покрытия

металлических кластеров. На однородность покрытия указывает и уменьшение ширины линии Si 2p в сравнении с шириной линии исходного носителя. Полученные данные указывают на то, что в образце 3 взаимодействие между Au и Ni наименьшее из рассматриваемых катализаторов.

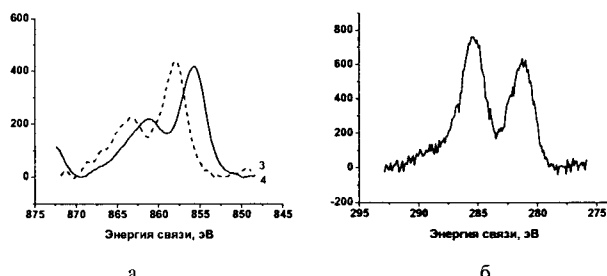


Рис. а. Фотоэлектронные спектры Ni 2p_{3/2} катализаторов 3 и 4.
 Fig. a. Photoelectronic spectra of Ni 2p_{3/2} catalysts 3 and 4.
 Рис. б. Фотоэлектронный спектр C 1s катализатора 3.
 Fig. б. Photoelectronic spectrum of C 1s catalyst 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-33065)

ЛИТЕРАТУРА

1. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167-181.
2. Meyer R. et al. J. Surface Chemistry of Catalysis by Gold // Gold Bulletin. 2004. V. 37. № 1-2. P. 72-124.
3. Николаев С.А. и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 915-920.
4. Смирнов В.В. и др. Адсорбция и каталитические превращения углеводородов на наноразмерных частицах золота, иммобилизованных на частицах алюминия // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 10. С. 2215-2218.
5. Морозова Н.И. и др. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 353-358.
6. Солодовников С.П. и др. // Доклады АН СССР 1990. Т. 310. № 4. С. 912.
7. Vasil'kov A.Yu. et al. // J. Colloid and Interface Sci. 1995. Vol. 169. P. 356.
8. Kondakov S.E., Olenin A.Yu., Smirnov V.V. // Bulletin des societes chimiques belges. 1995. Vol. 104. P. 369.