

УДК 546.57 : 544.473–039.63

Магнитоотделяемый нанокатализатор Ag@Ni процесса жидкофазного окисления кумола

И. А. Опейда, А. Р. Киця, Л. И. Базыляк, Е. И. Побигун-Галайская

Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углекислоты им. Л. М. Литвиненко НАН Украины
ул. Научная, 3а, Львов 79060, Украина. E-mail: Opeyda.Jo.O@nas.gov.ua

Восстановлением ионов серебра на поверхности наночастиц никеля получены магнитоотделяемые биметаллические частицы Ag@Ni. Показано, что такие частицы катализируют жидкофазное окисление кумола кислородом. Предложено кинетическое уравнение, описывающее такой процесс.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, серебро, никель, катализ, окисление, молекулярный кислород.

Металлические наночастицы все более широко используются в катализе [1, 2]. В частности, наночастицы благородных металлов благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам используются как катализаторы в разных реакциях [3].

Катализ металлами (М) в состоянии M^0 имеет большой потенциал в жидкофазном окислении молекулярным кислородом, важном промышленном процессе [4]. Применяемые в этих реакциях гомогенные катализаторы, соли переходных металлов, обеспечивают достаточную селективность, однако сложным является их выделение и регенерация [5]. Металлические гетерогенные катализаторы лишены этих недостатков.

Успехи нанохимии открывают перспективы для поиска новых каталитических систем реакций жидкофазного окисления [6], в которых нанокатализаторы обладают преимуществами как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов. Обнаружено, что при окислении органических субстратов молекулярным кислородом в мягких условиях проявляют свойства катализатора наночастицы (NP) золота, одного из наиболее пассивных металлов, и наночастицы серебра [7, 8]. В частности, графеновые оксидные композиты AgNP-графен проявляют каталитическую активность при окислении бензилового спирта [9] и электрокаталитическую активность при окислении метанола и формальдегида [10]. AgNP на Al_2O_3 катализируют окисление спиртов [11, 12], а AgNP на SnO_2 — фотохимическое окисление органических субстратов в водной фазе [13].

При использовании нанокатализаторов остается проблема усовершенствования способов их выделения и регенерации. Использование магнитных наночастиц дает возможность сочетать известные процедуры гетерогенного катализа с методами магнитного

разделения [14]. Магнитное отделение катализатора экономически выгодно, так как позволяет уменьшить энергию, необходимую для фильтрации и центрифугирования смеси после реакции. Поэтому актуальной является разработка эффективной иммобилизации металлических нанокатализаторов на поверхности магнитных носителей. Для этого исследованы в качестве носителя и/или активного вещества ферромагнетики [15], например AuNP на поверхности наночастиц $Fe_3O_4@SiO_2$ [16].

Цель настоящей работы — получение обладающих магнитными свойствами биметаллических наночастиц серебро-никель (Ag@Ni) и изучение их каталитического действия в реакции окисления при соблюдении условий «зеленой» химии: окислитель — молекулярный кислород, мягкие условия, отсутствие растворителя, легко отделяемый катализатор.

Экспериментальная часть

Биметаллические наночастицы Ag@Ni получали восстановлением ионов серебра на поверхности наночастиц никеля (NiNPs) в водной среде в отсутствие поверхностно-активных веществ при 25 °С по следующей методике. 1,5 г сухого порошка NiNPs с размером частиц 140 ± 30 нм (синтезированы, как описано в работе [17]) диспергировали в 150 мл 0,025 М раствора $AgNO_3$ и выдерживали при перемешивании на протяжении 6 ч. Расход Ag^+ контролировали потенциометрически с использованием ионселективного электрода ЭЛИС-131 Ag [18]. Конверсия по серебру за это время составляет 60 % и в дальнейшем концентрация Ag^+ уменьшается очень медленно, причем кинетика реакции не описывается уравнением первого порядка по Ag^+ , как это характерно для процессов

контактного осаждения металлов [19, 20], что, вероятно, указывает на особенности блокировки поверхности никеля наночастицами серебра.

Образовавшиеся Ag@Ni отделяли от маточного раствора с помощью магнита, пятикратно промывали дистиллированной водой и сушили в эксикаторе при давлении 10 мм рт. ст. при 25 °С. Полученные частицы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (электронный микроскоп EVO-40XVP («Carl Zeiss») с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy 350) и порошковой дифракции (порошковый дифрактометр ДРОН-3,0, CuK_α -излучение).

Кинетику реакции окисления кумола молекулярным кислородом при 70 °С и давлении кислорода 730 мм рт. ст. изучали в отсутствие растворителя с использованием установки, аналогичной описанной в работе [21]. В термостатируемый реактор объемом 5 мл, оборудованный магнитной мешалкой и соединенный с наполненной кислородом газовой бюреткой, помещали 1 мл исследуемого раствора с добавками 10—100 мг порошка NiNPs или Ag@Ni и фиксировали объем поглощенного кислорода. Для построения кинетической кривой объем кислорода приводили к стандартным условиям (760 мм рт. ст., 273 К). Как инициатор реакции окисления кумола использовали азобисдиизобутиронитрил (AIBN), концентрация 0,05 моль/л.

Результаты и обсуждение

Из данных, приведенных на рис. 1, *а*, видно, что средний размер полученных наночастиц Ag@Ni практически совпадает с размером исходных NiNPs и составляет 140 ± 50 нм. Картирование элементного состава полученного продукта (рис. 1, *б*) указывает на равномерное распределение осажденного серебра на поверхности частиц никеля. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1, *в*) установлено, что полученный продукт состоит из двух фаз — никеля и серебра и не содержит оксидов. Содержание серебра в Ag@Ni составляет 17 % мас., что хорошо согласуется с рассчитанным по данным потенциометрии значением (14,5 % мас.).

Кинетика поглощения кислорода при разных условиях проведения реакции представлена на рис. 2. Обнаружено, что наночастицы чистого никеля (NiNPs) не влияют на скорость окисления кумола (рис. 2, *а*, кривые 1 и 2). В то же время добавки в реакционную смесь наночастиц Ag@Ni в количестве 100 мг/мл (рис. 2, *а*, кривая 3) значительно (в 3,3 раза) увеличивает скорость процесса.

Таким образом, в исследуемой системе наночастицы никеля можно рассматривать как инертный ферромагнитный носитель для катализатора — наночастиц серебра.

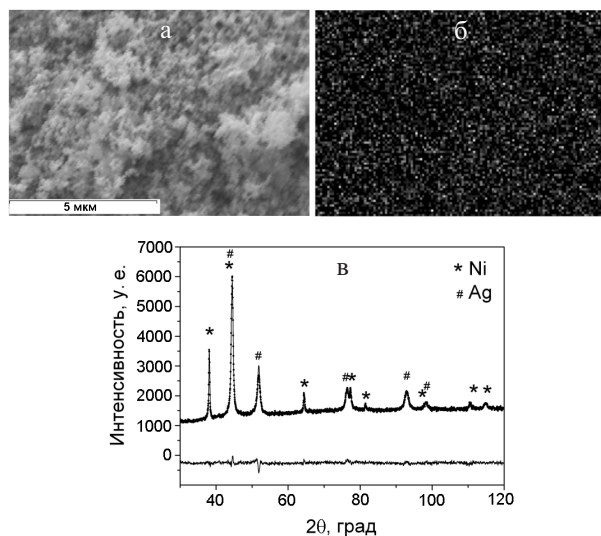


Рис. 1. СЭМ-изображение (*а*), карта распределения серебра (*б*) и дифрактограмма наночастиц Ag@Ni (*в*) (* — рефлексы никеля; # — рефлексы серебра).

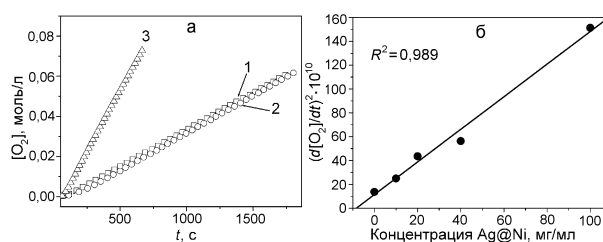
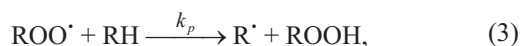


Рис. 2. *а* — Кинетические кривые поглощения кислорода кумолом при 70 °С в присутствии AIBN (1), AIBN и $10 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ NiNPs (2), AIBN и $100 \text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ Ag@Ni (3) ($[\text{AIBN}] = 0,05$ моль/л); *б* — зависимость квадрата скорости поглощения кислорода при окислении кумола ($d[\text{O}_2]/dt$)² от концентрации наночастиц Ag@Ni при 70 °С.

Скорость ($d[\text{O}_2]/dt$)² поглощения кислорода увеличивается при возрастании концентрации наночастиц Ag@Ni в реакционной среде. Представленные на рис. 2, *б* данные показывают, что квадрат значения скорости реакции прямо пропорционален концентрации Ag@Ni.

Классический механизм жидкофазного окисления кумола молекулярным кислородом при температурах до 90—100 °С является радикально-цепным и неразветвленным [22]. Участие радикалов в случае гетерогенного катализа жидкофазного окисления показано в работе [23], а в случае участия наночастиц — в работах [24—27].

Учитывая данные работ [28, 29] по окислению кумола молекулярным кислородом в присутствии AgNPs, где показана радикально-цепная природа процесса и отсутствие влияния наночастиц на реакцию разложения AIBN (In), механизм реакции можно представить схемой



Скорость иницирования (W_i) в присутствии AIBN и наночастиц Ag@Ni, принимающих участие в иницировании, может быть представлена уравнением

$$W_i = k_i^{\text{AgNi}} [\text{Ag@Ni}] + k_i [\text{AIBN}]. \quad (5)$$

В стационарном режиме, учитывая уравнения (1) — (5), скорость окисления ($d[\text{O}_2]/dt$) описывается уравнением

$$d[\text{O}_2]/dt = k_p(2k_t)^{-1/2}[\text{RH}] \times \\ \times (k_i^{\text{AgNi}} [\text{Ag@Ni}] + k_i [\text{AIBN}])^{1/2}. \quad (6)$$

Линейная относительно [Ag@Ni] форма уравнения (6) запишется в виде

$$(d[\text{O}_2]/dt)^2 = a_{\text{AgNi}} [\text{Ag@Ni}] + b_{\text{AgNi}}. \quad (7)$$

При этом

$$a_{\text{AgNi}} = k_i^{\text{AgNi}} k_p (2k_t)^{-1/2} [\text{RH}], \\ b_{\text{AgNi}} = k_p (2k_t)^{-1/2} [\text{RH}] (k_i [\text{AIBN}])^{1/2}. \quad (8)$$

Подтверждающая предположение об участии Ag@Ni в реакции иницирования зависимость (рис. 2, б) хорошо, с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,989$, описывается уравнением (7) с коэффициентами $a_{\text{AgNi}} = 1,37 \cdot 10^{-10}$ и $b_{\text{AgNi}} = 11,52 \cdot 10^{-10}$.

Особый интерес здесь представляет величина коэффициента a . Зависимость скорости реакции от содержания наночастиц, полученная в тех же условиях для окисления кумола в присутствии металлических наночастиц серебра AgNP, представленная в работе [29], также хорошо описывается уравнением (7). При этом величина a_{Ag} составляет $28,89 \cdot 10^{-10}$. Учитывая соотношения (8) и значения соответствующих величин a , получим

$$a_{\text{AgNi}}/a_{\text{Ag}} = k_i^{\text{AgNi}}/k_{\text{Ag}} = 1,37 \cdot 10^{-10}/28,89 \cdot 10^{-10} = 0,05.$$

Такое соотношение между константами иницирования отчасти связано с тем, что содержание серебра в исследуемом катализаторе Ag@Ni составляет всего 17 % от общей массы. Кроме этого, можно допустить, что металлический никель, являясь инертным в процессе окисления, оказывает замедляющее

влияние на каталитическую активность в реакции иницирования иммобилизованных на нем наночастиц серебра.

Каталитическое действие Ag@Ni можно объяснить реакциями, в которых принимают участие О-центрированные радикалы, с поверхностью катализатора, т. е. с образованием аддукта $\text{ROO}^{\cdot}\text{Ag@Ni}$ и с образованием радикалов на поверхности серебра по реакциям



Можно предположить, что в нашем случае более вероятным является взаимодействие двух радикалов ROO^{\cdot} с поверхностью серебра и образование нерадикального продукта ROOAgNPOOR с последующим его распадом по реакции (10), однако такое предположение требует более строгих доказательств и дальнейшего изучения взаимодействия радикалов с наночастицами.

На основе полученных данных установлено, что каталитический эффект биметаллических наночастиц Ag@Ni проявляется за счет наличия серебра, равномерно распределенного на поверхности никеля. Сам никель каталитически инертен в исследуемой системе, однако снижает константу скорости реакции иницирования нанесенным на него серебром.

Вместе с тем можно заключить, что синтезированные методом контактного восстановления наночастицы Ag@Ni могут быть использованы как достаточно эффективные и недорогие магнитоотделяемые катализаторы окисления кумола молекулярным кислородом в мягких условиях без растворителя.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований (конкурсный проект № 20440). Авторы благодарят сотрудников ФМИ им. Г. Е. Карпенко НАН Украины В. А. Вынара и С. А. Корния за содействие в проведении микроструктурных исследований.

Литература

1. *Metal nanoparticles for catalysis: advances and applications* / Ed. F. Tao. — Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2014.
2. *Nanotechnology in catalysis* / Ed. B. Zhou, S. Han, R. Raja, G. A. Somorjai. — New York : Springer Science + Business Media, 2007. — Vol. 3.
3. *Gold clusters, colloids and nanoparticles I* / Ed. D. M. P. Mingos. — New York etc. : Springer, 2014.
4. *Гороховатский Я. Б.* Гетерогенно-гомогенные реакции. — К. : Техніка, 1972.
5. *Shi Zh., Zhang Ch., Tanga C., Jiao N.* // Chem. Soc. Rev. — 2012. — **41**. — P. 3381—3430.

6. Мелихов И. В. // Рос. хим. журн. — 2002. — 46, № 5. — С. 7—14.
7. Salari H., Robatjazi H., Hormozi-Nezhad M. R. et al. // Catal. Lett. — 2014. — 144, N 7. — P. 1219—1222.
8. Еременко А. М., Смирнова Н. П., Муха Ю. П., Яцан Г. П. // Теорет. и эксперим. химия. — 2010. — 46, № 2. — С. 67—86. — [Theor. Exp. Chem. — 2010. — 46, N 2. — P. 65—88 (Engl. Transl.)].
9. Zahed B., Hosseini-Monfared H. // Appl. Surf. Sci. — 2015. — 328. — P. 536—547.
10. Андрушина Н. С., Строюк А. Л., Уставицкая Е. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — 50, № 3. — С. 152—159. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — 50, N 3. — P. 155—161 (Engl. Transl.)].
11. Орлик С. Н. // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — 53, № 5. — С. 296—305. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — 53, N 5. — P. 315—326 (Engl. Transl.)].
12. Попович Н. А., Соловьев С. А., Орлик С. Н. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — 52, № 3. — С. 133—151. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — 52, № 3. — P. 133—151 (Engl. Transl.)].
13. Халамейда С. В., Самсоненко М. Н., Сидорчук В. В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2017. — 53, № 1. — С. 39—45. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — 53, N 1. — P. 40—46 (Engl. Transl.)].
14. Shylesh S., Schunemann V., Thiel W. R. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2010. — 49, N 20. — P. 3428—3459.
15. Jacinto M. J., Silva F. P., Kiyohara P. K. et al. // ChemCatChem. — 2012. — 4, N 5. — P. 698—703.
16. Oliveira R. L., Kiyohara P. K., Rossi L. M. // Green Chemistry. — 2010. — 12, N 1. — P. 144—149.
17. Побігун О., Базыляк Л., Киця А. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. — 2016. — 57, Ч. 2. — С. 527—533.
18. Kytsya A., Bazylyak L., Hrynda Y. et al. // Int. J. Chem. Kinet. — 2015. — 47, N 6. — P. 351—360.
19. Sulka G. D., Jaskula M. // Hydrometallurgy. — 2002. — 64, N 1. — P. 13—33.
20. Sędzimir J. A. // Hydrometallurgy. — 2002. — 64, N 3. — P. 161—167.
21. Kasperczyk K., Orlinska B., Zawadiak J. // Open Chemistry. — 2014. — 12, N 11. — P. 1176—1182.
22. Кучер П. В., Опейда И. А. Соокисление органических веществ в жидкой фазе. — К. : Наук. думка, 1989.
23. Гороховатский Я. Б., Евмененко Н. П., Кость М. В., Хиженый В. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 1973. — 9, № 3. — С. 373—375. — [Theor. Exp. Chem. — 1973. — 9, N 3. — P. 292—293 (Engl. Transl.)].
24. Davis S. E., Ide M. S., Davis R. J. // Green Chem. — 2013. — 15. — P. 17—45.
25. Yamaguchi K., Mizuno N. // Angew. Chem. Int. Ed. — 2002. — 41. — P. 4538—4541.
26. Калишин Е. Ю., Бычко И. Б., Каменева Т. М. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — 50, № 5. — С. 299—304. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — 50, N 5. — P. 304—310 (Engl. Transl.)].
27. Yang X. J., Ouyang L., Xu J., Han Y. F. // Heterogeneous gold catalysts and catalysis. — Royal Society of Chemistry, 2014. — P. 229—287.
28. Crites C. O. L., Hallett-Tapley G. L., Frenette M. et al. // ACS Catal. — 2013. — 3, N 9. — P. 2062—2071.
29. Опейда И. А., Киця А. Р., Базыляк Л. И., Побигун Е. И. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — 52, № 6. — С. 367—372. — [Theor. Exp. Chem. — 2017. — 52, N 6. — P. 369—374 (Engl. Transl.)].

Поступила в редакцию 27 января 2018 г.
В окончательном варианте 4 мая 2018 г.

Магнітовідокремлюваний нанокаталізатор Ag@Ni процесу рідиннофазного окиснення кумолу

Й. О. Опейда, А. Р. Киця, Л. І. Базыляк, О. І. Побігун-Галайська

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України

вул. Наукова, 3а, Львів 79060, Україна. E-mail: Opeyda.Jo.O@nas.gov.ua

Відновленням іонів срібла на поверхні наночастинок нікелю одержано біметалічні частинки Ag@Ni, що відокремлюються магнітним полем. Показано, що такі частинки каталізують рідиннофазне окиснення кумолу киснем. Запропоновано кінетичне рівняння, що описує такий процес.

Ключові слова: біметалеві наночастинок, срібло, нікель, каталіз, окиснення, молекулярний кисень.

Magnetically Separable Nanocatalyst Ag@Ni of Liquid-Phase Oxidation of Cumene

I. A. Opeyda, A. R. Kytsya, L. I. Bazylyak, O. I. Pobigun-Halayska

Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the L. M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine

Naukova St., 3a, Lviv 79060, Ukraine. E-mail: Opeyda.Jo.O@nas.gov.ua

Magnetically separable bimetallic Ag@Ni particles were obtained by silver ions reduction on the surface of nickel nanoparticles. It was shown that such particles catalyze liquid-phase oxidation of cumene by oxygen. Kinetic equation, which describe such process, was proposed.

Key words: bimetallic nanoparticles, silver, nickel, catalysis, oxidation, molecular oxygen.