

УДК 501.542.941.7

О ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ КАК О НАНОРОБОТАХ, УПРАВЛЯЮЩИХ НАНОТЕХНОЛОГИЯМИ

© 2013 г. **Р.А. Буянов,**
В.Н. Пармон

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

Введение

Методология научного мышления при разработке наноразмерных технологий и материалов открывает новые, порой экзотические, возможности и способы их реализации.

В предлагаемой статье рассматриваются примеры полифункционального действия кристаллов металлов восьмой переходной группы (Fe, Co, Ni) в процессе управления нанотехнологиями производства наноразмерных продуктов и функциональных материалов.

Конкретно объект и процесс рассматриваются на примере кристаллических частиц никеля. При этом имеется в виду, что железо и кобальт действуют по тем же законам.

Общие соображения

Кристаллическая частица металла обладает рядом физических и химических свойств. Каждое из них может проявляться во взаимоотношениях со средой. Такая система полифункциональна. И возникает вопрос: «Можно ли и как управлять этими функциями?».

В наиболее простых и широко используемых в практике случаях полифункциональность системы не проявляется, а реализуется какая-то одна функция, например акт катализа, адсорбции, теплопроводности и др.

В случае включения в процесс какой-то параллельной или последовательной функции каждая их

них участвует в совокупном процессе до исчерпания своих термодинамических стимулов. При этом о вкладе их в конечный результат процесса судят по его селективности.

В свете сказанного напрашивается вывод о том, что в кристалле металла возможно объединение нескольких функций разной природы. Таким образом, полифункциональная наноразмерная структура (ПНС) кристалла металла может реализоваться в виде многостадийной технологии, в которой каждая стадия протекает на своем специфическом наноразмерном участке. Под этим углом зрения термин «наноструктура» означает сумму наноразмерных участков — носителей своих специфических функций — независимо от общих геометрических размеров объекта (в данном случае — металлической частицы). Такая полифункциональная структура — наноробот — содержит в себе программу управления синтезами и процессами атомно-молекулярной сборки. Однако для ее реализации требуется, чтобы функции наноразмерных участников были связаны между собой последовательными стадиями разной природы. Если же две разные функции реализуются параллельно и независимо друг от друга, то такой процесс приведет лишь к снижению его селективности по целевому продукту. Этим и объясняется тот факт, что в большинстве каталитических реакций, особенно органической химии, селективность ниже возможной.

Эта статья написана на основе критического рассмотрения и анализа ранее опубликованной научной информации. Однако значение статьи состоит не в новизне фактов, а в том, чтобы раскрыть специфику и продуктивность процесса познания явлений природы через ее наноразмерный мир. Этот мир во многом отличается от привычного нам макроми-

Буянов Р.А. – д-р хим. наук, член-корр. РАН, советник РАН. Институт катализа СО РАН. Тел.: (383) 32-69-502; (383) 330-77-57. E-mail: buyanov@catanalysis.ru

Пармон В.Н. – академик РАН, директор Института катализа СО РАН. Тел.: (383) 330-82-69. E-mail: parmon@catanalysis.ru

ра, и их различия необходимо учитывать при его изучении. Поэтому использованная нами научная информация рассмотрена под иным углом зрения с ориентацией на нетрадиционное восприятие наноразмерного мира, его особенностей и закономерностей.

Кристаллическая частица никеля как полифункциональная наноразмерная структура (ПНС), управляющая технологиями производства полезных продуктов

В данном случае выбор кристаллической частицы никеля в качестве объекта рассмотрения сделан не случайно. Цель предлагаемой статьи состоит в том, чтобы на одном убедительном примере проиллюстрировать научную значимость и прикладные возможности ПНС. Никелевая частица как ПНС для этой цели представляет собой оптимальный объект, по которому уже имеется научная информация, достаточная для критического обобщения материала и достижения целей предлагаемой статьи. В публикациях, на которые мы ссылаемся, высокодисперсная частица никеля представлена нами как ПНС, функции которой определяются комплексом ее разнообразных физических и химических свойств.

Рассмотрим, как эти функции в пределах одной и той же ПНС могут быть выстроены в многостадийную технологию.

Синтез углеродных наноразмерных продуктов (УНП)

В начале 1950-х годов была опубликована статья [1], в которой сообщалось, что при термическом разложении оксида углерода на железе образуются углеродные трубки диаметром $\approx (0,03—0,5)$ мкм с частицами железа на их торцах. Это сообщение опередило свое время и не вызвало интереса. Лишь в конце 1970-х годов начались интенсивные исследования этого явления [2]. В дальнейшем было показано, что такие углеродные наноразмерные продукты (УНП) образуются при разложении углеводородов на металлах подгруппы железа (Fe, Co, Ni). Сегодня число публикаций, посвященных изучению этого явления, столь велико, что не поддается рациональному обзору. К началу восьмидесятых годов удалось расшифровать химические и физические стадии и описать механизм образования УНП, получивший название «механизм карбидного цикла» [3, 4]. Пуб-

ликация по этой проблеме были обобщены в ряде обзорных статей [5—7].

В последнее время возник всеобщий, почти ажиотажный интерес к новому фундаментальному направлению в науке — нанотехнологии и наноматериалам. В рамках этого направления работы по изучению механизма синтеза УНП обрели второе дыхание.

Здесь мы кратко воспроизведем сегодняшние представления о механизме образования УНП, запрограммированном в ПНС, каковой является кристаллическая частица никеля. Имеется в виду программа реализации многостадийной нанотехнологической схемы процесса.

Процесс начинается со стадии хемосорбции углеводородов разной природы на некоторых гранях кристалла никеля с активными каталитическими функциями. Такие грани названы «лобовыми». На следующей стадии происходит разложение углеводорода с образованием и последующим распадом промежуточного неустойчивого карбидоподобного соединения с выделением на лобовой грани атомарного углерода и никеля. На этом заканчивается химический этап нанотехнологии.

Процесс завершается физическим этапом. Углеродные атомы в момент их выделения в лобовом слое кристалла никеля образуют сверхпересыщенный раствор. Возникает огромная разница значений химических потенциалов углерода между «лобовой» и «тыльной» гранями никелевой частицы. Этот градиент инициирует диффузионный поток атомов углерода через массу никелевой частицы к «тыльной» ее грани [7]. Там происходит процесс по программе атомно-молекулярной сборки целевого УНП. В зависимости от условий проведения процесса можно получать ту или иную базовую кристаллографическую структуру УНП (рис. 1). Так выглядит наноробот в виде ПНС кристалла никеля. Подробнее этот процесс по традиционной методологии рассмотрен в обзорной статье [8].

В такой схеме весь ряд стадий процесса атомно-молекулярной сборки УНП реализуется благодаря тому, что разные грани кристалла никеля обладают разными свойствами. Эти различия предопределили функции «лобовой» и «тыльной» стороны (грани) частицы никеля, объединив их в единый сценарий, в общий технологический процесс. Это явление было подробно изучено. В результате установлено [8], что функцию «лобовой» грани кристалла никеля исполняют грани (110) и (100), а роль «тыльной» грани,

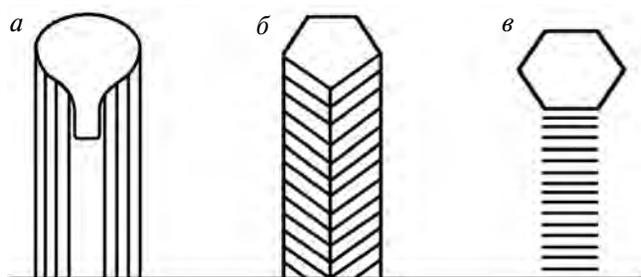


Рис. 1. Схематичное изображение основных типов базовых кристаллографических структур УНП в продольном сечении: *а* – коаксильно-цилиндрические; *б* – коаксильно-конические; *в* – стопчатые

на которой формируется углеродная фаза (УНП), исполняет грань (111).

Остается ответить еще на один вопрос. В большинстве традиционных вариантов приготовления дисперсных частиц металлов образуются поликристаллические «агрегаты», в которых высокодисперсные частицы (монокристаллы) хаотично сгруппированы. Отметим, что такая структура термодинамически неустойчива. В то же время для функционирования механизма карбидного цикла у никелевых частиц должна быть доступная внешняя огранка.

И действительно, на электронно-микроскопических снимках (рис. 2) видно, что на торцах углеродных нитей (УНП) размещены ограненные кристаллические частицы никеля. Следовательно, где-то в начале процесса синтеза УНП имеет место стадия перестройки, т.е. самоорганизации кристаллической структуры частицы никеля. Такой процесс действительно наблюдался и достаточно изучен [5, 8–10].

Для понимания его природы металлическая частица была представлена как некая открытая диссипативная система аномально пересыщенного раствора углерода в никеле, через которую протекает интенсивный диффузионный поток атомов углерода. В результате возникает вязкотекучее или даже квазиджидкое состояние металлической частицы. По-видимому, впервые явление перехода никелевых частиц в такое состояние наблюдалось при исследовании кристаллизации аморфного углерода в колонне электронного микроскопа [11]. В таком лабильном состоянии происходит самоорганизация термодинамически более предпочтительной кристаллической структуры с соответствующей огранкой. Более подробное доказательство такого процесса дано в нескольких обзорах [5, 8–10]. Таков

механизм действия ПНС дисперсной частицы никеля при синтезе УНП.

Мы не перегружали текст статьи информацией об условиях и режимах синтеза УНП, ссылаясь на соответствующие публикации. Однако понятно, что, меняя эти условия (температуру, природу разлагаемых углеводородов и модифицирующих добавок к активным металлическим частицам и т.д.), мы можем влиять на характер и даже на природу функций ПНС. Действительно, каждая функция ПНС в процессе ее реализации характеризуется своим значением энергии активации. И уже такая зависимость функции от температуры позволяет менять ее роль. Таким образом, в нанороботе заложена возможность не только управлять каким-то одним конкретным процессом синтеза, но и менять саму природу процесса с иным конечным результатом.

Проиллюстрируем эту мысль. Особое внимание здесь следует обратить на различия свойств и функций разных кристаллографических граней никелевых частиц. Этот факт побудил произвести замеры каталитических свойств разных граней никелевых частиц. Первые же опыты оправдали ожидания. При этом оказалось возможным провести «чистые» измерения непосредственно по каждой грани отде-

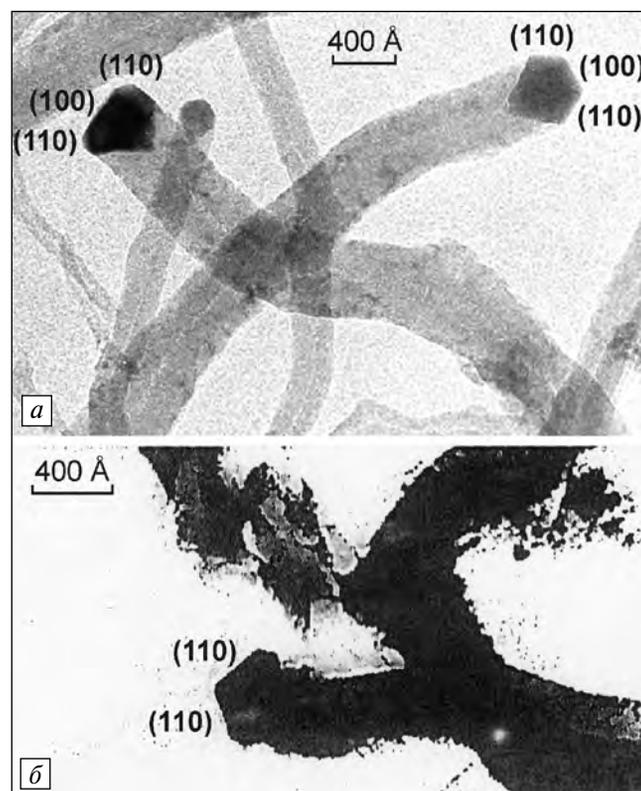


Рис. 2. Снимки углеродных нитей с частицами никеля (УНП) при соотношениях $C/Ni = 1,5$ (*а*); $C/Ni = 10$ (*б*)

льно. УНП оказался не только целевым продуктом для производства композиционных материалов и для ряда других потребителей, но и элементом структуры наноробота, которая позволила оценить каталитические свойства каждой грани никелевой частицы. В УНП кристалл никеля прочно связан «тыльной» гранью (111) с торцом углеродной нити (см. рис. 2). Это исключает ее участие в какой-либо другой роли.

В результате серии работ [12–14] было показано, что в зависимости от степени зауглероженности можно избирательно экранировать углеродом и другие грани кристалла никеля, оставляя доступной лишь одну из них, обладающую наилучшими каталитическими свойствами.

Так была обнаружена новая наноразмерная каталитическая система, отличающаяся от всех известных катализаторов по своему строению, способу приготовления и возможностям управления каталитическими свойствами. Управлять ими оказалось возможным степенью зауглероживания отдельных граней кристаллов никеля (соотношением C/Ni) и введением в состав никеля некоторых промотирующих металлов (V, Mn, Cu, Zn, Mo и др.). Кроме того, как уже отмечалось, по мере зауглероживания в процессе синтеза УНП происходит перестройка кристаллической структуры с изменением огранки кристалла никеля. Так, при малых значениях C/Ni доступными для каталитических реакций остаются грани (100) и (110), а при достижении больших значений C/Ni грань (100) исчезает (см. рис. 2 и 3). В этих работах была продемонстрирована возможность получения образцов или только с доступными гранями (110), или с доступными гранями (110) и (100), или со всеми тремя гранями путем удаления

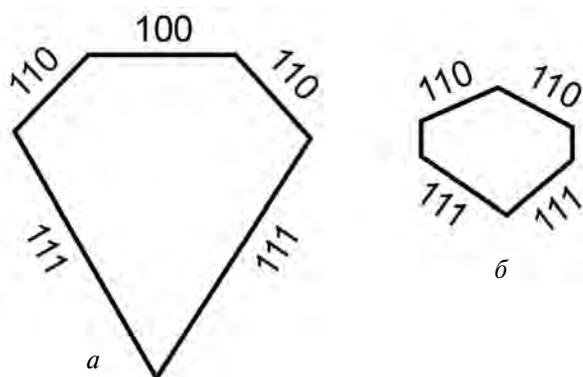


Рис. 3. Кристаллические грани никелевых частиц в УНП: *a* – при малых соотношениях C/Ni; *б* – при больших соотношениях C/Ni

с грани (111) углерода методом его метанирования водородом.

Перспективность таких катализаторов была проверена на ряде процессов, в том числе в паровой и углекислотной конверсии метана, гидродехлорировании хлорбензола, гидрировании непредельных углеводородов и др. [12–14]. Особо ярким примером оказался процесс тонкой очистки этилена от ацетилена и бутилена от бутадиена с селективностью их гидрирования до 100 % при комнатной температуре. Было показано, что селективность зависит от степени зауглероживания катализатора (УНП). Так, селективность по гидрированию ацетилена в этилен менялась от 12 до 97 % при изменении соотношения C/Ni от 1 до 10 [12].

Была установлена [14] роль гидридной и атомарной форм водорода. Гидридная форма возникает предпочтительно на гранях (111) и (100) и обеспечивает полное гидрирование ацетиленовых и диеновых углеводородов до соответствующих алканов. Атомарная форма на грани (110) обеспечивает селективное гидрирование.

Были исследованы каталитические свойства УНП (Ni-нитевидный углерод) в реакциях гидрирования ароматических соединений [15]. Оказалось, что наиболее активной в реакции гидрирования бензольного кольца до циклогексана является грань (111). Это объяснено соответствием размеров и геометрии строения бензольного кольца и грани Ni – (111). На гранях (100) и (110) бензольное кольцо не гидрировалось. Эти грани селективно гидрировали заместителей бензольного кольца.

В заключение отметим, что с учетом специфики методологии научного анализа явлений наноразмерного мира в статье рассмотрена и обобщена ранее опубликованная нами научная информация. На примере одной полифункциональной наноразмерной структуры никелевого кристалла мы показали возможность создания нанотехнологий, в том числе многостадийных, управлять которыми будут нанороботы.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований (ПФИ) ОХНМ РАН и СО РАН (тема 522).

Литература

1. Радужкевич Л.В., Лукьянович В.М. // Журн. физической химии. 1952. Т. 26. С. 88.
2. Baker R.T.K., Harris P.S. // Chem Phys. Carbon. 1978. Vol. 14. P. 83.

3. Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. В. 1. С. 207.
4. Буянов Р.А., Чесноков В.В., Афанасьев А.Д. // Изв. СО АН СССР. 1981. № 9. Сер. хим. наук. В. 4. С. 28.
5. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Журн. прикладной химии. 1997. Т. 70. В. 6. С. 978.
6. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. № 7. С. 675.
7. Буянов Р.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 347.
8. Буянов Р.А., Чесноков В.В. // Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 3.
9. Зайковский В.И., Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 2. С. 620.
10. Pardon V.N. // Catal. Lett. 1996. Vol. 42. P. 195.
11. Городецкий А.Е., Евко Э.Н., Захаров А.П. // Физика твердого тела. 1976. Т. 18. № 2. С. 619.
12. Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайцева Н.А. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 407.
13. Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайцева Н.А., Зайковский В.И., Плясова Л.М., Бухтияров В.И., Просвирина М.П., Новгородов Б.Н. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 3. С. 416.
14. Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Зайцева Н.А., Зайковский В.И. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 701.
15. Зайцева Н.А., Гойдин В.В., Молчанов В.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Уткин В.А. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 5. С. 787.

УДК 542.973 : 547.532 :
: 66.095.21.097

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА КАТАЛИЗАТОРЕ $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$. ПРЕВРАЩЕНИЯ МОДЕЛЬНОГО И РЕАЛЬНОГО СЫРЬЯ

© 2013 г. **М.О. Казаков,
А.В. Лавренов,
В.К. Дуплякин**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

Введение

В связи с ужесточением экологических требований существует необходимость развития технологий, позволяющих получать бензиновые топлива с пониженным содержанием бензола в своем составе. При производстве товарных бензинов основным источником ароматических углеводородов, в том числе бензола, являются продукты процесса каталитичес-

кого риформинга. Так, в зависимости от фракционного состава сырья и условий проведения процесса содержание бензола в риформинг-бензине может достигать 8 мас.%. Учитывая, что для отечественных нефтеперерабатывающих предприятий риформинг-бензин наряду с бензином крекинга является основным высокооктановым компонентом, получение экологически чистых топлив, содержащих не более 1 об.% бензола, путем компаундирования становится невозможным.

Одним из способов удаления бензола может быть процесс гидроизомеризации бензолсодержащих фракций, в том числе легкой фракции риформинг-бензина, в основном состоящих из углеводородов

Казаков М.О. – канд. хим. наук, мл. науч. сотрудник Института проблем переработки углеводородов СО РАН. Тел.: (3812) 67-03-14. E-mail: kazakov@ihcp.ru

Лавренов А.В. – канд. хим. наук, зам. директора по научной работе того же института. Тел.: (3812) 67-33-32. E-mail: lavr@ihcp.ru

Дуплякин В.К. – д-р хим. наук, гл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (3812) 67-33-32. E-mail: dvk@ihcp.oscsbras.ru