УДК 542.943.7:547.313.2:546.742

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВОЙ ФОЛЬГИ НА ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛЕНА

© 2020 г. В. Ю. Бычков^{а, *}, Ю. П. Тюленин^а, А. Я. Горенберг^а, В. Н. Корчак^а

^аФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: bychkov@chph.ras.ru Поступила в редакцию 24.12.2019 г. После доработки 28.01.2020 г. Принята к публикации 11.03.2020 г.

Импульсным методом изучено влияние степени окисления поверхности никелевой фольги на скорость каталитического окисления этилена при 600 и 700°С. Показано, что восстановленная металлическая поверхность обладает высокой активностью в парциальном окислении этилена, тогда как частично окисленная поверхность с глубиной окисления ~24 формальных "монослоя" O_2 в глубоком окислении C_2H_4 . Методом СЭМ установлено, что в последнем случае поверхность фольги частично покрыта нанокристаллами оксида никеля. Увеличение степени окисления поверхности приводит к ее полному покрытию кристаллами оксида и резкому снижению каталитической активности. При температуре 700°С можно также наблюдать слабо выраженный максимум скорости глубокого окисления этилена в интервале степени окисления поверхности 95–135 "монослоев" O_2 .

Ключевые слова: никелевые катализаторы, окисление этилена **DOI:** 10.31857/S0453881120040024

введение

Катализаторы на основе никеля широко применяются в прикладных и фундамен тальных исследованиях. Известно, что каталитическая активность никеля зависит от его степени окисления. В восстановительных средах никель находится в виде металла. В этом состоянии он катализирует реакцию сдвига водяного газа [1], парциальное окисление углеводородов в синтез-газ [2, 3], углекислотную конверсию углеводородов [4–6], метанирование двуокиси углерода [7] и др. В окислительных средах никель обычно присутствует в виде оксида никеля NiO, который катализирует главным образом глубокое окисление углеводородов [8].

Современные исследования дают основания считать, что зависимость каталитической актив-

ности Ni от степени окисления не исчерпываются данными об активности металлического Ni и NiO. Изучение автоколебаний скорости окисления низших алканов [9-13], алкенов [14] и СО [15] на Ni, а также попытки математического моделирования таких автоколебаний [16-18] свидетельствуют, что их возникновение невозможно объяснить без учета более детальной зависимости скоростей гетерогенных реакций, составляющих механизм окисления углеводородов, от степени окисления поверхности никеля. Например, авторы [13] считают, что одной из причин возникновения автоколебаний скорости окисления метана на никеле является ускорение этой реакции на поверхности NiO, содержащей катионные или анионные вакансии, т.е. частично восстановленной или окисленной.

В некоторых работах было изучено влияние частичного окисления металлического никеля на его каталитическую активность. В [19] отмечалось, что углекислотная конверсия метана катализируется металлическим никелем, и его окисление приводит к деактивации катализатора. В работе [20] состояние Ni в реакции метанирования CO₂ контролировали методами *operando* XAS и EXAFS. Степень окисления Ni определяли как линейную комбинацию полностью окисленного

Сокращения: XAS — рентгеновская абсорбционная спектроскопия (X-ray absorption spectroscopy); EXAFS — дальняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (Extended X-Ray Absorption Fine Structure); AP-XPS — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия при давлении окружающей среды (ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy); DRIFTS — ИК-спектроскопия диффузного отражения с Фурье-преобразованием (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy); СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; TПВ-H₂ — термопрограммированное восстановление водородом.

и восстановленного состояний (при 400°С). Было показано, что частичное окисление Ni деактивировало катализатор. Авторы не пытались построить зависимость каталитической активности от степени окисления. В то же время из представленных данных видно, что при ~50% степени окисления никеля наблюдалось ~50% падение каталитической активности по сравнению с полностью восстановленным образцом. В работе [21] состояние Ni в той же реакции изучали методами AP-XPS и in situ DRIFTS. Авторы обнаружили, что в условиях катализа присутствуют и восстановленный, и окисленный никель, и, в противоположность публикации [20], сделали вывод, что окисленный никель не ингибирует реакцию, а напротив ускоряет ее, так как на нем протекает активация СО₂. В еще одной публикации [22] методом XPS было продемонстрировано, что в зависимости от состава смеси и температуры степень окисления Ni существенно меняется: CO₂ вызывает окисление Ni до NiO на поверхности, H₂ восстановление NiO. К сожалению, ни в одной из этих современных работ не было сделано попытки построения зависимости каталитической активности никеля от степени его окисления.

Известно, что применение импульсных методов помогает различать каталитическую активность предварительно восстановленных или окисленных катализаторов. В ряде работ было изучено взаимодействие импульсов СН₄/O₂ с окисленными катализаторами Ni/La₂O₃ [23], Ni/SiO₂ [24], Ni/TiO₂ [25] и показано, что на окисленных образцах протекает глубокое окисление метана, а на восстановленных – парциальное окисление до СО и Н₂. К сожалению, авторы не пытались определять каталитическую активность на частично окисленных/восстановленных образцах с измеренной степенью окисления. В других работах [5, 26-32] исследовали взаимодействие никелевых катализаторов с импульсами чистого метана с целью выяснения роли решеточного кислорода в процессе каталитического окисления метана. В этих публикациях авторы также не ставили задачу измерить каталитическую активность в зависимости от степени окисления образца.

Для изучения влияния степени окисления поверхности Ni-фольги на ее каталитическую активность мы решили применить другую разновидность импульсного метода, в которой каталитическую активность предварительно восстановленного никеля тестируют с помощью импульсов реакционной смеси, а между такими тестовыми импульсами поверхность катализаторов ступенчато окисляют небольшими импульсами кислородсодержащего газа. При этом концентрации реагентов в смеси для тестирования каталитической активности должны быть существенно меньше, чем концентрация O₂ в окисляющих импульсах, чтобы уменьшить изменение степени окисления образца за счет самой каталитической реакции. В качестве тестовой реакции по результатам пробных экспериментов выбрали реакцию окисления этилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали образцы фольги Ni размером $5 \times 6 \times 0.1$ мм. Образец помещали в кварцевый реактор с внутренним диаметром 6 мм и нагревали в потоке Не до 600-700°С. Перед каждым экспериментом образец восстанавливали в потоке водорода (20 мл/мин). Затем поток H_2 заменяли на поток He (20 мл/мин) и через 3 мин начинали попеременно пускать импульсы (0.5 мл) тестовой реакционной смеси 0.2% C₂H₄-0.25% O₂-1% Ar-Не и окислительной смеси 1% О₂-1% Аг-Не. Интервал времени между импульсами был 1 мин. Часть газового потока, выходящего из реактора, направляли в квадрупольный масс-спектрометр OmniStar GSD 301 ("Pfeiffer", Германия). Масс-спектрометр непрерывно регистрировал сигналы с m/z = 2 (H₂), 18 (H₂O), 27 (C₂H₄), 28 (CO, CO₂, C₂H₄), 32 (O₂), 40 (Ar), 44 (CO₂). Чтобы определить содержание СО в продуктах, из сигнала с m/z = 28 вычитали величины, соответствующие вкладам от СО₂ и С₂Н₄. Используя сигнал от Ar в качестве внутреннего стандарта, вычисляли содержание компонентов в реакционных импульсах после контакта с катализатором.

Величину "монослойного" окисления поверхности данных металлических образцов находили, используя термовесы SETSYS EVOLUTION 16/18 ("Setaram", Франция), соединенные с масс-спектрометром OmniStar GSD 301. Тот же образец фольги Ni помещали в ячейку термовесов, восстанавливали в потоке H_2 при 500°С и затем окисляли в потоке смеси 1% O₂—Не при 100°С в течение 20 мин. Затем окисленный образец нагревали в потоке H_2 (30 мл/мин) со скоростью 10°С/мин до 500°С и определяли величину снижения веса образца в интервале 150–250°С из-за восстановления оксида никеля.

Морфологию катализаторов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7001F ("JEOL", Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение интервала степени окисления Ni-фольги, достигаемого в ходе импульсного окисления

Металлический Ni в виде фольги в интервале температур до 700°С не окисляется полностью, однако глубина окисления поверхности является существенной и не ограничивается монослоем оксида металла. В первых импульсах смеси 1%

Температура, °С	Поглощение О ₂ , мкмоль	"Монослойное" поглощение O ₂ при 100°С, мкмоль	Число "монослоев"
600	1.0	0.0125	80
700	2.1		170

Таблица 1. Степень окисления Ni-фольги в ходе импульсного окисления при 600 и 700°С

 $O_2-1\%$ Аг-Не происходит почти полное потребление кислорода импульса. Затем скорость окисления постепенно снижается, и рост степени окисления практически прекращается. В табл. 1 приведены степени окисления (число условных "монослоев") образца Ni-фольги при 600 и 700°С. Эти величины представляют собой граничные значения интервалов, в которых мы изучали влияние степени окисления поверхности Ni на его каталитическую активность. Следует подчеркнуть, что используемый нами термин "степень окисления поверхности" означает именно степень протекания реакции окисления поверхности никеля, а не хорошо известное понятие "степень окисления Ni как химического элемента".

Визуальное наблюдение изменения цвета поверхности никеля в процессе ступенчатого окисления позволяло оценить равномерность окисления поверхности фольги по длине образца в направлении течения газа мимо образца, а также толщину окисленного слоя. Исходная фольга, имеющая светло-серый металлический цвет, становилась желтой, синей, серо-синей и серой в процессе импульсного окисления. После каждого импульса окислительной смеси поверхность всего образца окрашивалась равномерно в направлении течения газа. Хорошо известно, что наблюдаемые изменения цвета поверхности металла при его окислении (так называемого цвета побежалости) вызываются интерференцией света, отражаемого от верхней и нижней сторон окисленного поверхностного слоя [33]. Принято считать, что цвета интерференции первого порядка меняются с ростом толщины поверхностной пленки от желтого (~50 нм) до коричневого (~60 нм) и затем синего (~70 нм). Очевидно, в нашем случае толщина окисленной пленки имела такой же порядок.

Чтобы оценить глубину окисленного слоя на поверхности Ni-фольги, мы также измерили степень окисления изученных образцов при температуре 100°С. Принято считать [34], что хемосорбция таких газов как H₂, O₂, CO на платиновых металлах и никеле в интервале температур 20–100°С приводит к приблизительно монослойному покрытию поверхности металла. В работе [35] было показано, что при адсорбции O₂ на Ni(001) в интервале 20–100°С происходит насыщение при покрытии ~1 монослой. Другие авторы [36] сообщали об образовании 2 слоев NiO. Ввиду таких разночтений мы будем писать "монослой" в кавычках, чтобы подчеркнуть приблизительность данного измерения в наших условиях. Образец фольги Ni после экспериментов, описанных ниже, помещали в ячейку термовесов SETSYS EVOLUTION 16/18, восстанавливали в потоке H₂ при 500°C, охлаждали и затем окисляли при 100°С в потоке смеси 1% О₂-1% Аг-Не в течение 20 мин. После этого образец охлаждали в вакууме до 30°С и нагревали в потоке H_2 со скоростью 10°С/мин до 500°С (ТПВ- H_2). В ходе ТПВ-Н₂ наблюдали ступенчатое падение веса образца, которое сопровождалось выделением Н₂О. По изменению веса можно было определить содержание кислорода в образце Ni. Для изученного образца Ni количество кислорода при "монослойном" окислении поверхности было 0.0125 мкмоль О2, что гораздо меньше, чем количество О2, суммарно поглощаемое в ходе импульсного окисления (см. табл. 1). Это означает, что в условиях ступенчатого окисления, которое мы изучали, измеренные степени окисления поверхности свидетельствуют об образовании множественных атомарных слоев оксида никеля. Вычисленное число "монослоев" для температур 600 и 700°С также приведено в табл. 1.

Имеет смысл также сопоставить измеренную величину "монослойного" окисления с расчетной величиной атомарного покрытия, ожидаемого для указанной геометрии образца фольги Ni. Для суммарной площади фольги ~60 мм² монослой поверхности должен содержать 6×10^{14} атомов или 10^{-3} мкмоль адсорбента из расчета, что на поверхности металла имеется 1×10^{19} атомов/м². Измеренная величина (0.125 мкмоль O₂) на порядок превышает сделанную расчетную оценку. Вероятно, это вызвано большой шероховатостью поверхности нашего образца, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (см. ниже).

Изменение каталитической активности никеля при его ступенчатом окислении

Попеременные импульсы тестовой смеси 0.2% C_2H_4 –0.25% O_2 –1% Ar–He и окислительной смеси 1% O_2 –1% Ar–He пускали на предварительно восстановленную Ni-фольгу при температурах реактора 600 и 700°С. Результаты опытов приведены на рис. 1а и 16. Из рис. 1а видно, что восста-



Рис. 1. Концентрации $H_2(1)$, CO (2), CO₂(3), $H_2O(4)$ и $C_2H_4(5)$ после взаимодействия импульсов смеси 0.2% $C_2H_4 - 0.25\% O_2 - 1\%$ Ar—He с фольгой Ni при 600 (а) и 700°C (б) в зависимости от суммарного поглощения O_2 в окисляющих импульсах.

новленный Ni имеет очень высокую каталитическую активность: наблюдается почти полная конверсия этилена ($X_{C_2H_4}$ = 96.8%), основными продуктами окисления являются СО и Н2, количество СО2 гораздо меньше, чем СО, а Н2О практически отсутствует. В ходе первого импульса смеси 1% О₂-1% Аг-Не образец поглощает ~0.3 мкмоль О2 (~24 "монослоя" О2). Активность образца в таком состоянии лишь немного снижается ($X_{C,H_4} =$ = 92.7%), но сильно меняется селективность реакции. Теперь основными продуктами являются CO_2 и H_2O , а количество CO и H_2 резко снижается. После второй порции окисления конверсия этилена резко уменьшается до ~12% и остается приблизительно на этом уровне и при дальнейшем окислении поверхности никеля $(0.5-1 \text{ мкмоль } O_2, 40-80)$ "монослоев" O₂). В продуктах наблюдаются только оксиды углерода. После импульсного эксперимента образец Ni-фольги окисляли потоком смеси 1% O_2-1 % Ar—Hе в течение 5 мин и после этого опять измеряли каталитическую активность в реакции с импульсом смеси 0.2% $C_2H_4-0.25$ % O_2-1 % Ar—He. Эти результаты показаны на рис. 1а справа после разрыва на оси абсцисс. Видно, что активность Ni-фольги после продолжительного окисления в потоке кислородсодержащей смеси при 600°С была такая же низкая, как и в конце импульсного эксперимента.

Похожая картина наблюдается в аналогичном эксперименте, который выполняли при температуре 700°С (рис. 16): высокая каталитическая активность предварительно восстановленного Ni с преобладанием парциального окисления, высокая активность частично окисленного Ni (~0.3 мкмоль O_2 , ~24 "монослоя" O_2) с преобладанием глубокого окисления и сравнительно низкая активность ($X_{C,H_4} = ~10\%$) при окислении Ni свыше 0.8 мкмоль

 O_2 . В интервале поглощения 0.8-2.1 мкмоль O_2 (65-170 "монослоев" O_2), где образец проявляет относительно низкую активность в окислении этилена, можно видеть слабовыраженный растянутый максимум образования CO_2 в области 1.2-1.7 мкмоль O_2 (95-135 "монослоев" O_2). Каталитическая активность минимальна в конце импульсного окисления и дополнительно снижается после продолжительного окисления в потоке

Микроскопическое исследование поверхности Ni

смеси 1% O_2 -1% Ar-He в течение 5 мин (см. отдельные точки в конце оси абсцисс на рис. 16).

Изменение морфологии поверхности Ni-фольги в ходе ее импульсного окисления изучили с помощью сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2а показана поверхность свежего образца Ni-фольги после предварительного восстановления водородом при 700°С и охлаждения до 20°С. Образцы на рис. 2б и 2в также подвергали предварительному восстановлению и контакту при 700°С с одним или десятью импульсами смеси 1% O₂-1% Ar-Не соответственно. На рис. 2а видны кристаллиты металлического Ni с относительно гладкой поверхностью. В образце на рис. 26 значительная часть этой поверхности покрыта кристаллами оксида никеля. Поверхность образца на рис. 2в практически полностью занята кристаллами NiO. Размер кристаллов оксида составляет 50-100 нм, что хорошо согласуется с оценкой толщины оксидного слоя по его цвету за счет интерференции отраженного света (см. выше).

Совокупность импульсных кинетических данных и результатов СЭМ позволяет понять достаточно сложную картину окисления поверхности никеля в условиях каталитического окисления углеводородов при 600-700°С. При реакции первого окислительного импульса с восстановленной Ni-фольгой скорость поглощения кислорода настолько высока, что количество поглощенного кислорода в несколько раз превышает количество кислорода, которое поглощается тем же образцом при 100°C в условиях насыщения поверхности кислородом из потока кислородсодержащей смеси (монослойное покрытие). Формально достигнутая степень окисления поверхности соответствует 24 "монослоям" O₂, но фактически поверхность образца представляет собой сложную структуру, содержащую нанокристаллы оксида никеля. При указанной степени окисления эти кристаллы не образуют однородный слой на поверхности металлического никеля (см. рис. 2б). То есть равномерное окрашивание поверхности металла цветами побежалости не означает однородности образованного окисленного слоя на микроскопическом уровне. В целом такое "частично окисленное" состояние поверхности можно описать как комбинацию

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 4 2020



Рис. 2. Изображения СЭМ поверхности фольги Ni в восстановленном состоянии (а) и после окисления 1 (б) и 10 (в) импульсами смеси 1% O_2 -1% Ar-He при 700°C.

участков со слоем оксида никеля толщиной ~100 нм (средний размер кристаллов оксида согласно СЭМ), и участков, не содержащих таких кристаллов оксида, но, вероятно, покрытых настоящим монослоем хемосорбированного кислорода. Дальнейшее импульсное окисление при 600–700°С приводит к образованию дополнительных кристаллов оксида, которые не возрастают в размерах (см. рис. 2в), но полнее занимают поверхность металлических частиц. Полное покрытие вызывает, фактически, остановку процесса окисления металла в условиях нашего эксперимента. Таким образом, в изученном интервале температур изменение степени окисления поверхности никеля означает, главным образом, изменение доли поверхности, покрытой слоем нанокристаллов оксида никеля.

Результаты тестирования каталитической активности позволяют заключить, что никелевая фольга проявляет высокую активность в окислении этилена не только в восстановленном состоянии, что хорошо известно, но и в частично окисленном состоянии, степень окисления которого формально соответствует образованию 24 "монослоев" O_2 . На полностью восстановленной поверхности протекают реакции парциального окисления этилена:

$$C_2H_4 + O_2 = 2CO + 2H_2,$$
 (I)

$$C_2H_4 + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2.$$
 (II)

На частично окисленной поверхности (~24 формальных "монослоя" O₂) добавляется реакция глубокого окисления:

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O_2$$
 (III)

Как показали данные СЭМ, в таком состоянии часть поверхности по виду соответствует исходным крупным кристаллитам металлического никеля. В условиях катализа эта часть поверхности может представлять собой: 1) восстановленную поверхность металла или 2) поверхность металла, покрытую хемосорбированным кислородом. Если в условиях каталитической реакции реализуется первый вариант, то в окислении этилена может иметь место кооперативный эффект от металлического Ni и NiO, подобный тому, что описан в работах [21, 22] для реакции метанирования СО₂. Возможно, в этом случае каталитическая реакция протекает путем раздельной хемосорбции этилена на металлическом Ni и кислорода на оксиде Ni. Если в условиях катализа реализуется второй вариант, то высокая активность образца может быть вызвана каталитическими свойствами именно свободной поверхности металла с адсорбированным кислородом, а участие сформировавшихся кристаллов NiO в катализе незначительно.

Фольга становится малоактивной, когда вся ее поверхность покрывается нанокристаллами оксида никеля. Вместе с тем, существует небольшой максимум каталитической активности в интервале 95–135 формальных "монослоев" О₂ (рис. 1б). Вероятно, в процессе формирования кристаллов

NiO при взаимодействии с газообразным кислородом поверхность кристаллов проходит через состояния, содержащие структурные дефекты. Эти дефекты могут обладать повышенной каталитической активностью в окислении углеводородов. Дальнейшее окисление, в том числе и потоком кислородсодержащего газа, может вызывать устранение таких дефектов и, соответственно, снижение каталитической активности. Вопреки ожиданиям, в проведенных экспериментах не удалось обнаружить заметного роста каталитической активности при "полном" окислении поверхности никеля (окисление в потоке кислородсодержащего газа). Конечно, нельзя исключить возможность существования такого "сверхокисленного" состояния в условиях с высокой концентрацией газообразного кислорода над окисленной поверхностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного в настоящей работе исследования были впервые найдены количественные зависимости скорости каталитического окисления этилена на никелевой фольге при 600 и 700°С от степени окисления поверхности никеля при ее ступенчатом окислении. Полученные зависимости могут быть использованы, например, при математическом моделировании автоколебаний скорости окисления этилена на никеле, описанных в статье [14].

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00096) и госзадания V. 46.13, 0082-2014-007 № АААА-А18-11802089010503.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ashok J., Wai M.H., Kawi S. // ChemCatChem. 2018.
 V. 10. P. 3927.
- Bkour Q., Marin-Flores O.G., Graham T.R., Ziaei P., Saunders S.R., Norton M.G., Ha S. // Appl. Catal. A: General. 2017. V. 546. P. 126.
- 3. LiJ., Lu G. // Appl. Catal. A: General. 2004. V. 273. P. 163.
- 4. Seo H.O. // Catalysts. 2018. V. 8. P. 110.
- 5. *Бычков В.Ю., Крылов О.В., Корчак В.Н.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 1. С. 94.
- Simonov M.N., Rogov V.A., Smirnova M.Yu., Sadykov V.A. // Catalysts. 2017. V. 7. P. 268.
- 7. Jalama K. // Catal. Rev. 2017. V. 59. № 2. P. 95.
- 8. Yao Y.-F.Y., Kummer J.T. // J. Catal. 1973. V. 28. P. 124.
- 9. Гладкий А.Ю., Каичев В.В., Ермолаев В.К., Бухтияров В.И., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 2.С. 269.
- 10. Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Korchak V.N., Aptekar E.L. // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 30. P. 21.

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ том 61 № 4 2020

- 11. Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2007. V. 119. P. 339.
- 12. Kaichev V.V., Gladky A.Yu., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I. // Surf. Sci. 2013. V. 609. P. 113.
- 13. Сараев А.А., Косолобов С.С., Каичев В.В., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. С. 606.
- 14. Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Lomonosov V.I., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2018. V. 148. P. 3646.
- 15. Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Slinko M.M., Gordienko Yu.A., Korchak V.N. // Catal. Lett. 2018. V. 148. P. 653.
- Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Korchak V.N. // Surf. Sci. 2009. V. 603. P. 1680.
- Устюгов В.В., Каичев В.В., Лашина Е.А., Чумакова Н.А., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 1. С. 115.
- Makeev A.G., Peskov N.V., Semendyaeva N.L., Slinko M.M., Bychkov V.Yu., Korchak V.N. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 207. P. 644.
- 19. Seo H.O. // Catalysts. 2018. V. 8. P. 110.
- Mutz B., Gänzler A.M., Nachtegaal M., Müller O., Frahm R., Kleist W., Grunwaldt J.-D. // Catalysts. 2017. V. 7. P. 279.
- Bi Q., Huang X., Yin G., Chen T., Du X., Cai J., Xu J., Liu Z., Han Y., Huang F. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 1295.

- 22. *Heine C., Lechner B.A.J., Bluhm H., Salmeron M.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 13246.
- 23. Hu Y.H., Ruckenstein E. // Catal. Lett. 1995. V. 34. P. 41.
- 24. Au C.T., Wang H.Y. // Catal. Lett. 1996. V. 41. P. 159.
- 25. Nakagawa K., Ikenaga N., Kobayashi T., Suzuki T. // Catal. Today. 2001. V. 64. P. 31.
- Garci V., Caldes M.T., Joubert O., Gautron E., Mondrago'n F., Moreno A. // Catal. Today. 2010. V. 157. P. 177.
- Ouyang M., Boldrin P., Maher R.C., Chen X., Liu X., Cohen L.F., Brandon N.P. // Appl. Catal. B: Environ. 2019. V. 248. P. 332.
- Wu T., Yan Q., Wan H. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 226. P. 41.
- 29. Li C., Yu C., Shen S. // Catal. Lett. 2000. V. 67. P. 139.
- Yan Q.G., Weng W.Z., Wan H.L., Toghiani H., Toghiani R.K., Pittman C.U. Jr. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 239. P. 43.
- 31. Yan Q., Toghiani H., White M.G. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 18646.
- Ouyang M., Boldrin P., Brandon N.P. // ECS Transactions. 2017. V. 78. № 1. P. 1353.
- McAdam D.J., Geil J.W., Geil G.W. // J. Res. Natl Bur Stand. 1942. V. 28. P. 593.
- 34. Benson J.E., Boudart M. // J. Catal. 1965. V. 4. № 6. P. 704.
- 35. Holloway P.H. // J. Vac. Sci. Technol. 1981. V. 18. P. 653.
- Mitchell D.F., Sewell P.B., Cohen M. // Surf. Sci. 1977. V. 69. P. 310.

Effect of Oxidation Degree of Nickel Foil Surface on Its Catalytic Activity in the Reaction of Ethylene Oxidation

V. Yu. Bychkov^{1, *}, Yu. P. Tulenin¹, A. Ya. Gorenberg¹, and V. N. Korchak¹

¹Semenov Institute of Chemical Physics, Kosygina str., 4, Moscow, 119991 Russia *e-mail: bychkov@chph.ras.ru

An effect of oxidation degree of nickel foil surface on the rate of catalytic oxidation of ethylene was studied by a pulse method at 600 and 700°C. A reduced metallic surface was shown to demonstrate a high activity in partial ethylene oxidation while a partially oxidized surface with the oxidation degree of ~24 formal O_2 "monolayers" – in total oxidation of C_2H_4 . SEM investigation has revealed that the oxidized surface was partially coated with nickel oxide nanocrystals. Further increase of surface oxidation degree leads to a continuous coverage of Ni surface with oxide crystals and a dramatic decrease of catalytic activity. In addition, a low maximum of total ethylene oxidation was observed at 700°C in the range of surface oxidation degree of 95–135 O_2 "monolayers."

Keywords: nickel catalysts, ethylene oxidation