

УДК 544.478

ЭФФЕКТ МИГРАЦИИ НИКЕЛЯ УГЛЕРОДНОГО НАНОВОЛОКНИСТОГО НОСИТЕЛЯ В СОСТАВ АКТИВНОЙ ФАЗЫ МОЛИБДЕНСУЛЬФИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА СПИРТОВ

© 2025 г. М. И. Осман^{a, *}, Е. А. Пермяков^{a, **}, Н. А. Репьев^{a, b}, В. В. Максимов^a,
В. М. Коган^a

^aФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

^bФГБОУ ВО Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские Горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

*e-mail: osman@ioc.ac.ru

**e-mail: permeakra@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 12.05.2025 г.

После доработки 30.06.2025 г.

Принята к публикации 30.06.2025 г.

Волокнистый углерод, образующийся в каталитическом разложении метана и содержащий незначительное количество Ni, опробован в качестве носителя для молибденсульфидных катализаторов восстановительной конверсии СО в спирты. Впервые методами рентгеновской дифракции, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии установлено, что в процессе сульфидирования предшественника катализатора инкапсулированный в углероде никель из углеродного волокна носителя внедряется в слоистую структуру сульфида молибдена, входя в состав каталитически активной фазы Ni–(Co)–Mo–S.¹

Ключевые слова: CoMoS, NiMoS, синтез спиртов, синтез-газ, синтез катализатора

DOI: 10.31857/S0453881125030068

ВВЕДЕНИЕ

Конверсия синтез-газа на молибденсульфидных катализаторах привлекает значительное внимание из-за возможности использовать “грязный” синтез-газ, получаемый из низкокачественного и загрязненного примесями серы сырья, для производства высших спиртов, которые могут применяться для улучшения октанового числа, как альтернативное топливо и в химической промышленности [1]. Синтез-газ является одним из ключевых элементов использования возобновляемых ресурсов, поскольку он может быть получен из разнообразных углеродсодержащих отходов, СО₂, биомассы, сланцевого газа, низкосортного угля и другого низкокачественного углеродсодержащего топлива [2]. Катализаторы процесса синтеза высших спиртов (Higher Alcohols Synthesis или HAS в зарубежной литературе) можно разделить на следующие классы: (а) на основе Mo [3], (б) на основе Cu [4], (в) на основе Rh [5] и (г) модифи-

цированные катализаторы Фишера–Тропша на основе Fe или Co [6, 7]. На сегодняшний день по совокупности стабильности, селективности и активности молибденсульфидные системы лучше всего отвечают требованиям для промышленных катализаторов получения высших спиртов из высокосернистого синтез-газа [8]. Показано, что молибденсульфидные каталитические системы при эксплуатации в оптимальных условиях сохраняют устойчивый уровень активности в течение полугода непрерывной работы [9]. Их модификация калием приводит к росту линейных размеров и числа слоев в кристаллитах и смешает селективность с образования углеводов на образование спиртов [10, 11]. Промотирование кобальтом, никелем или родием увеличивает активность катализатора и способствует образованию более длинноцепочечных продуктов [12] за счет формирования кратных координационно ненасыщенных центров, на которых возможна адсорбция молекул СО и интермедиатов в близлежащих позициях, что облегчает рост цепи [13].

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0453881125030068.

Носитель оказывает существенное влияние на каталитические свойства нанесенных молибден-сульфидных систем. Катализаторы на оксидных носителях (силикагель, γ -оксид алюминия и др.) часто оказываются менее активны и стабильны, чем на углеродных носителях [14]. Ранее в нашей работе для катализаторов $(K)CoMoS_2$ было продемонстрировано положительное влияние на активность углеродных носителей по сравнению с оксидными в конверсии синтез-газа [15–18] и этанола [19–21]. Также в реакции синтеза спиртов нетканый материал из углеродного волокна оказался лучшим носителем, чем порошок пористого углерода [16]. В настоящем исследовании в роли носителя для тестового катализатора на основе дисульфида молибдена использовали углеродные нановолокна, образующиеся при разложении метана на $Ni-Cu/Al_2O_3$ [22–25]. Процесс останавливается в результате инкапсуляции активных металлических наночастиц в углеродной оболочке в вершине волокна [26].

В предыдущей работе [27] было показано, что Ni мигрирует с носителя в состав кристаллита дисульфида молибдена, образуя $NiMoS$ -фазу. Однако механизм этого переноса остался невыясненным. Цель настоящей работы – предложить возможный механизм такой миграции. Для этого мы изучили влияние углеродных нановолокон, полученных в результате разложения метана в присутствии $82Ni-8Cu/Al_2O_3$ и использованных в качестве подложки (CNF), на характеристики нанесенных $KCoMoS_2$ -систем в синтезе высших спиртов из синтез-газа. Были испытаны и охарактеризованы образцы $KCoMoS_2$ -катализаторов с использованием трех различных носителей: углеродных нановолокон, обычного и зауглероженного γ -оксида алюминия. Для изучения вероятности перехода Ni из углеродных волокон носителя в активную фазу мы исследовали не содержащий кобальта образец $KMoS_2$, нанесенный на углеродные нановолокна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление носителей

Носитель, обозначенный как CCA (Carbon-Coated Alumina), был получен зауглероживанием γ -оксида алюминия по методике, изложенной в [15]. Нановолокнистый носитель, обозначенный как CNF (Carbon NanoFibers) был приготовлен по методике, приведенной в [27].

Приготовление катализаторов

$KCoMoS_2$ -катализаторы готовили пропиткой носителя по влагоемкости с последующей сушкой и газофазным сульфидированием. Получение и подготовка носителей описаны в дополнительных материалах. Для приготовления пропиточного раствора 5 ммоль тетрагидрата гептамолибдата аммония и 10 ммоль КОН растворяли в 1.5 мл дистиллированной воды и смешивали с раствором 5 ммоль лимонной кислоты и 2.5 ммоль ацетата кобальта в 1 мл дистиллированной воды. После пропитки образец сушили в течение 2 ч при $80^\circ C$, а затем в течение 5 ч при $105^\circ C$ в потоке воздуха (1 л/мин). Далее образец сульфидировали в течение 1 ч в автоклаве (объем автоклава – 21 мл) сероводородом, образующимся непосредственно в автоклаве из кристаллической (элементарной) серы (массовое отношение катализатор : сера = 1 : 4), при температуре $370^\circ C$ в среде H_2 при давлении 5.0 МПа. Для получения образца $KMoS_2$ из описанной выше процедуры исключили ацетат кобальта. Полный список исследованных образцов представлен в табл. 1.

Физико-химические характеристики носителей и катализаторов

Для изучения текстурных характеристик носителей и катализаторов использовали изотерму адсорбции азота, полученную на анализаторе газовой сорбции Quantachrome Nova 1200e (“Anton

Таблица 1. Исследуемые сульфидные катализаторы на носителях

Обозначение	Описание состава
$KCoMoS_2/Al_2O_3$	$KCoMoS_2/Al_2O_3$ -катализатор на основе MoS_2 , модифицированный K и обогащенный кобальтом, нанесенный на оксид алюминия
$KCoMoS_2/CCA$	$CoMoS_2$ -катализатор на основе сульфида молибдена, модифицированный K и промотированный Co, нанесенный на покрытый углеродом Al_2O_3
$KCoMoS_2/CNF$	Модифицированный $KCoMo_2$ -катализатор, нанесенный на волокнистый углерод, полученный в результате каталитического разложения метана на катализаторе $NiCu/Al_2O_3$ (CNF)
$KMoS_2/CNF$	Модифицированный $KMoS_2$ -катализатор, нанесенный на волокнистый углерод, полученный в результате каталитического разложения метана на катализаторе $NiCu/Al_2O_3$ (CNF)

Paar”, Австрия) при температуре 79 К. Удельную площадь поверхности определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (ВЕТ). Объем мезопор и распределение по размерам находили по методу Баррета–Джойнера–Халенда (ВН) [28] при относительном давлении $P/P_0 = 0.99$.

Морфологию поверхности как носителей, так и катализаторов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа (FE–SEM) SU8000 (“Hitachi”, Япония). Образцы закрепляли на алюминиевых держателях диаметром 25 мм с помощью токопроводящей клейкой ленты.

Для анализа морфологии свежесульфидированных катализаторов, диспергированных на непрерывной углеродной пленке с микрорешеткой, применяли метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием приборов LaB6 Tescna G2 20F и FEG Tescna G2 30F (“Thermo Fisher Scientific”, США) путем ручного измерения для 350–450 отдельных кристаллитов с помощью программного пакета Fiji ImageJ средней длины кристаллитов. Средние линейные размеры и количество слоев в кристаллите были оценены в соответствии с [14–21].

Элементный состав катализаторов определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-7000 (“Shimadzu”, Япония) с родиевым трубчатым анодом, работающим при токе 8–200 мА и напряжении 15–50 кВ. Порошкограммы измельченных в агатовой ступке образцов получали на рентгеновском дифрактометре DX-2700BH (“Dandong Haoyuan Instrument Co.”, Китай). Для анализа использовали вращающуюся подставку со скоростью вращения 10 об/мин.

В качестве детектора применяли линейный полосовой позиционно-чувствительный детектор Mythen 2R 1D (“Dectris”, Швейцария). Рентгеновские дифракционные картины были записаны в диапазоне углов от 15° до 80° с шагом 0.05° с помощью K_α -линии Cu- и Ni-фильтров. Зарегистрированные порошкограммы были обработаны с использованием электронной базы данных ICDD PDF-4+ и программы Jade 9 (MDI, США).

Каталитические испытания

Реакцию конверсии синтез-газа проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем при следующих условиях: масса катализаторов – 3 г, давление – 5.0 МПа, $T = 300–360^\circ\text{C}$, массовый расход – $760 \text{ л ч}^{-1} \text{ кг}_{\text{кат}}^{-1}$, состав синтез-газа (об. %): монооксид углерода: водород: аргон = 45 : 45 : 10. Катализаторы испытывали в течение 4 ч при температурах 300, 320, 340 и 360°C . Состав газообразных продуктов определяли с помощью газохроматографического анализа на ЛНМ-80 (Россия), оснащенном катарометром, отбирая пробы каждые 4 ч. Жидкие продукты анализировали на газовом хроматографе Crystal-2000M (“Хроматэк”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Конверсию CO, общую селективность и селективность без учета CO_2 рассчитывали в соответствии с [17].

Расчетное исследование возможности миграции никеля

Для оценки возможности миграции никеля сквозь графеновый слой были выполнены расчеты с использованием программного пакета xtb (eXtended Tight Binding) [29] в параметризации GFN2 [30]. Вначале была построена модель графенового слоя вокруг пары атомов углерода

Таблица 2. Химический состав и структурные характеристики исследуемых носителей и сульфидных катализаторов

Образец	Расчетный состав, мас. %			Фактический состав, мас. %			Общая площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
	K	Co	Mo	K	Co	Mo			
Al_2O_3	–	–	–	–	–	–	161	0.60	16.8
ССА	–	–	–	–	–	–	156	0.63	17.2
CNF	–	–	–	–	–	–	140	0.23	3.6
$\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10	3.7	12	9.8	3.2	11.9	91	0.30	13.6
$\text{KCoMoS}_2/\text{ССА}$	10	3.7	12	10.6	4.2	12.4	73	0.26	14.2
$\text{KCoMoS}_2/\text{CNF}$	10	3.7	12	9.7	3.5	11.1	19	0.06	3.5
KMoS_2/CNF	10	–	12	9.9	3.6	11.7	36	0.10	3.4

и терминирована водородом. Затем расстояние между двумя “центральными” атомами углерода было зафиксировано, и геометрия модели оптимизирована. Дальнейшие расчеты проводили при зафиксированном взаимном положении терминирующих атомов водорода. Были построены и оптимизированы модели, где два центральных атома углерода замещены на один атом никеля (с небольшим отступлением атома никеля от плоскости слоя) и на два атома никеля (с существенным отступлением атомов никеля от плоскости слоя в противоположные стороны, см. рис. 6а, структура А). После чего на основе оптимизированной модели с одним атомом никеля в дефекте была построена и оптимизирована модель с атомом никеля в дефекте и атомом никеля “над” прилегающим к дефекту углеродным кольцом графенового слоя (см. рис. 6б, структура Б). Затем с использованием метода метадинамики (реализованного в пакете xtb) [31] был найден реакционный путь между упомянутыми структурами А и Б. Структура Б лежит на 20 ккал/моль выше структуры А. Найденный барьер между этими двумя структурами лежит еще на 3 ккал/моль выше структуры Б.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика катализаторов

В настоящем исследовании используется углеродный нановолокнистый носитель, полученный

как побочный продукт реакции разложения метана на катализаторах NiCu/Al₂O₃ при относительно низких температурах (948 К). В “головках” нановолокон находится остаточный Ni. Его общее содержание в материале носителя CNF приблизительно равно 0.5 мас. %. Расчетный состав исследуемых катализаторов, а также фактический состав, определенный методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF), представлены в табл. 2. Фактические концентрации калия, кобальта и молибдена (мас. %) в катализаторах несколько ниже целевых, возможно, из-за потери на этапе просеивания части активных металлов, находящихся на поверхности зерен катализатора.

Общий объем пор и общая удельная площадь поверхности нанесенных катализаторов сокращаются после пропитки активной фазой, что, скорее всего, является результатом закупоривания пор носителей (табл. 2). Уменьшение среднего размера пор может трактоваться как образование новых мелких пор либо как уменьшение размера уже имеющих из-за того, что часть их объема оказывается занята. Открытие доступа к внутренним полостям в структуре волокон в результате разрушения кончиков углеродных нитей может привести к небольшому улучшению текстурных свойств носителя. Изотермы адсорбции–десорбции N₂ для нанесенных сульфидных катализаторов (KCoMoS₂/CNF, KMoS₂/CNF, KCoMoS₂/Al₂O₃, KCoMoS₂/CCA) показаны на рис. 1.

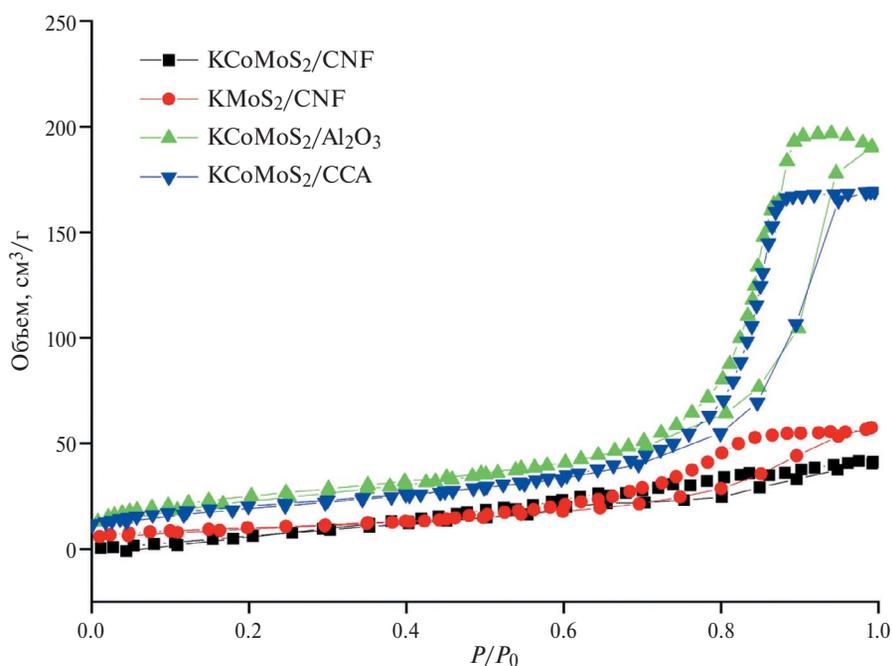


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции N₂ для KCoMoS₂/CNF, KMoS₂/CNF, KCoMoS₂/Al₂O₃ и KCoMoS₂/CCA.

Из рис. 1 видно, что все катализаторы характеризуются изотермой IV типа. В случае носителей на основе оксида алюминия и катализаторов на подложке ($\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KCoMoS}_2/\text{CCA}$) адсорбция азота ограничена при высоких значениях P/P_0 , кроме того, линии для изотерм адсорбции–десорбции IV типа практически совпадают с гистерезисом типа H1 [28]. Изотермы для образ-

цов $\text{KCoMoS}_2/\text{CNF}$ и KMoS_2/CNF значительно отличаются от таковых для катализаторов на основе оксида алюминия и CCA.

СЭМ-изображения исследуемых подложек представлены на рис. 2а–2в. Поверхность оксида алюминия (рис. 2а) содержит множество гранул неправильной округлой формы, что свидетельствует о высокой пористости и большом

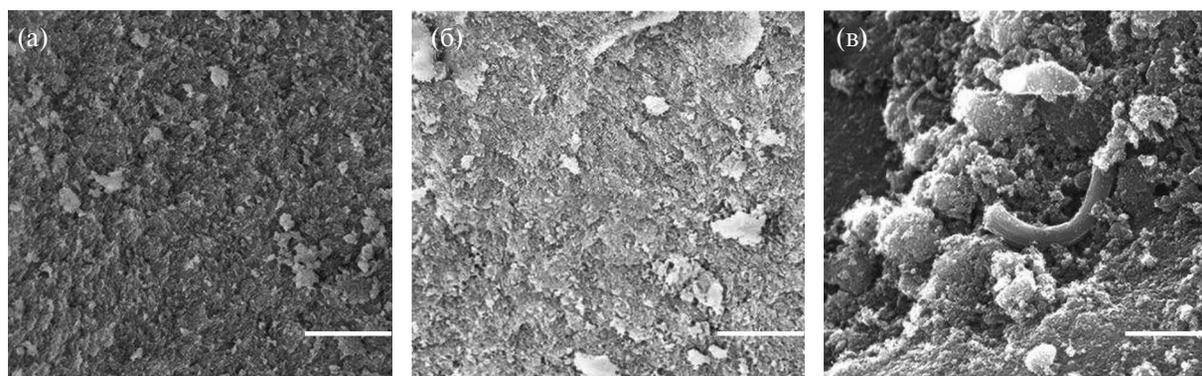


Рис. 2. СЭМ-изображения носителей Al_2O_3 (а); CCA (б); CNF (в).

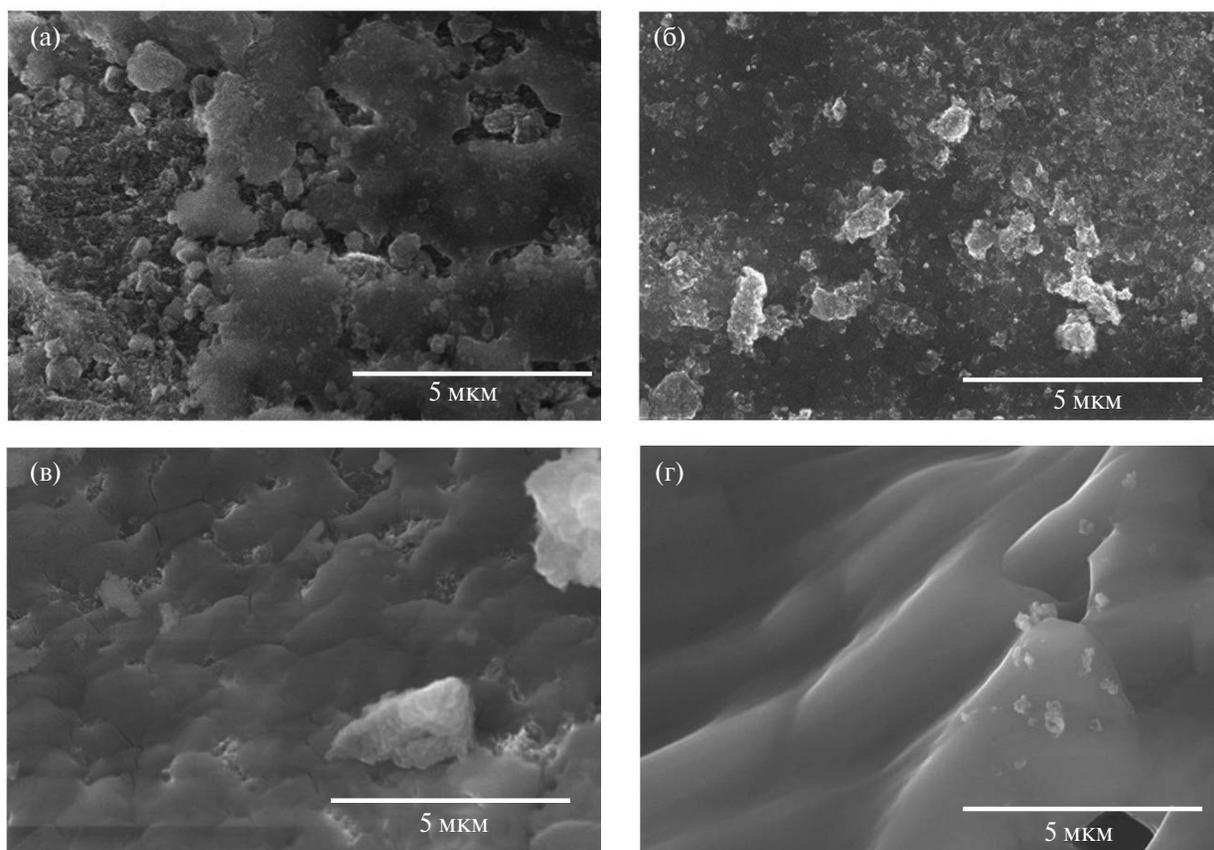


Рис. 3. СЭМ-изображения нанесенных катализаторов $\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (а), $\text{KCoMoS}_2/\text{CCA}$ (б), $\text{KCoMoS}_2/\text{CNF}$ (в), KMoS_2/CNF (г).

размере агломератов. Поверхность зауглероженного оксида алюминия более гладкая, и на ней больше заметна мелкозернистая текстура поверхности (рис. 2б). Помимо этого на поверхности обеих подложек на основе оксида алюминия наблюдается гладкая гелеобразная фаза с крупными нанокристаллическими агломератами и мелкими пятнистыми частицами. Регистрируемые частицы значительно крупнее, чем в исходном оксиде алюминия. На СЭМ-изображении CNF на рис. 2в видна волокнистая структура носителя. ПЭМ-микрофотографии образцов волокнистого носителя могут быть найдены в работе [27]. На них в основном присутствует слоистый углерод двух типов: “рыбья кость” и “колода карт”, которые обсуждались в [32]. На концах некоторых нитей заметны инкапсулированные в углероде наночастицы катализатора.

На рис. 3а–3г показаны СЭМ-изображения структуры поверхности исследуемых катализаторов синтеза спиртов. На микроснимках образцов $\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KCoMoS}_2/\text{CCA}$ видна поверхность с большим количеством пор разного размера (рис. 3а и 3б). Интересно, что на СЭМ-изображениях катализаторов KCoMoS_2 и KMoS_2 на углеродных нановолокнах наблюдаются похожие на цветок особенности поверхно-

сти (рис. 3в и 3г). По всей вероятности, это агрегаты из множества расположенных под разными углами пластинчатых кристаллитов дисульфида молибдена.

На рис. 4 показаны рентгенограммы катализаторов на основе оксида алюминия ($\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KCoMoS}_2/\text{CCA}$) и на основе CNF ($\text{KCoMoS}_2/\text{CNF}$ и KMoS_2/CNF). На рентгенограмме видны размытые пики при $2\theta = 33.3^\circ$, 39.7° , 40.7° и 58.7° , отвечающие фазе MoS_2 . Пики при $2\theta = 30.7^\circ$ и 35.4° (Δ) относятся к фазе CoMoS . Области пиков при $2\theta = 24.0^\circ$ и 37.0° (\blacklozenge) характерны для фазы MoO_2 , а фаза KMoS_2 определяется по пикам при $2\theta = 19.3^\circ$, 21.4° , 29.9° и 30.6° (o).

На рентгенограммах видны дифракционные пики подложек (Al_2O_3 и CNF). Поскольку калий интеркалирован между кристаллитами MoS_2 , отдельной фазы KCoMoS не существует; вместо этого наблюдаются фазы KMoS_2 и CoMoS .

На рис. 4 для катализаторов на подложках CNF и только для них видны отражения при $2\theta = 24.4^\circ$ и 78.2° (\odot), характерные для графитового углерода. Отражения при $2\theta = 22.2^\circ$ и 54° (*) отвечают фазе Ni_3S_2 . Пики при $2\theta = 25.3^\circ$ и 30° (∇) относятся к фазе NiMoS [33]. Их появление свидетельствует о миграции никеля в активную молибден-сульфидную фазу.

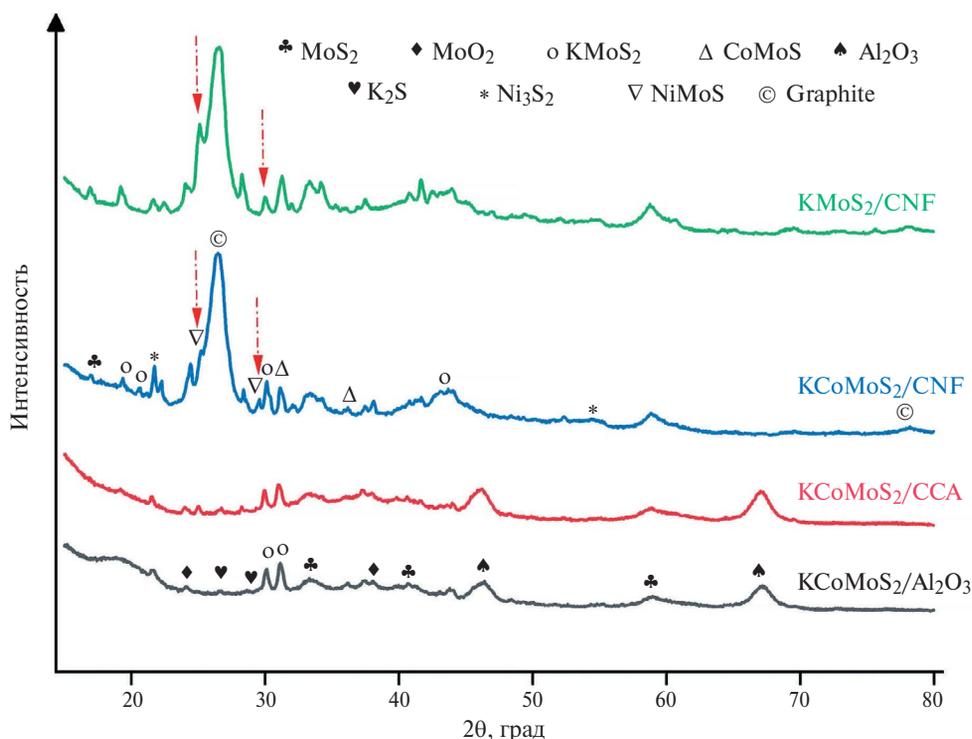


Рис. 4. Рентгенограммы для катализаторов $\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KCoMoS}_2/\text{CCA}$, $\text{KCoMoS}_2/\text{CNF}$ и KMoS_2/CNF .

На рис. 5 представлены ПЭМ-изображения исследуемых сульфидированных катализаторов и график рассчитанной по 350–450 кристаллитам зависимости доли кристаллитов от числа слоев.

Кристаллиты, наблюдаемые на рис. 5, состоят из слоев MoS_2 , которые образованы MoS_6 -призмами, где каждое вертикальное ребро разделено между тремя такими призмами. Слои связаны

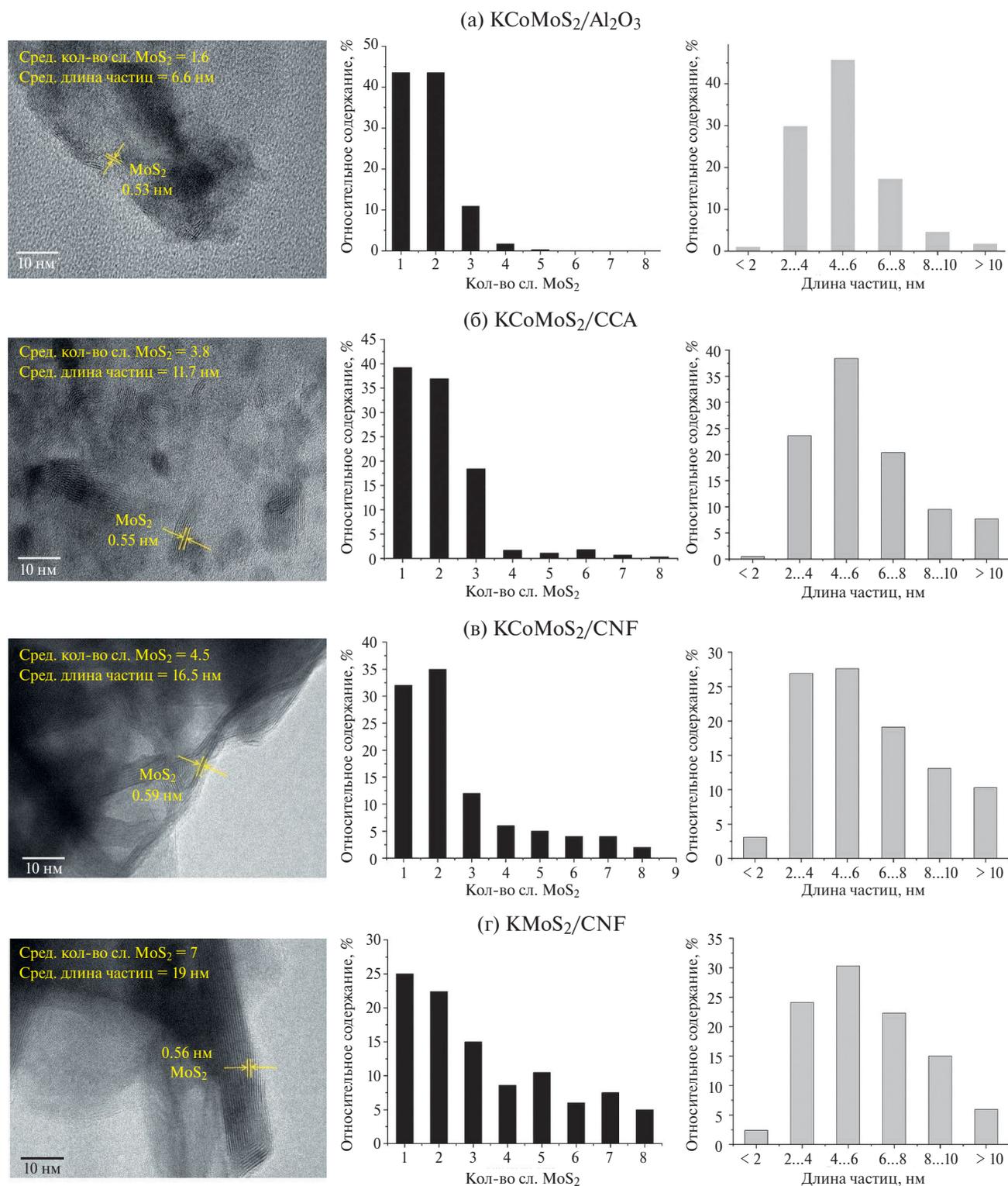


Рис. 5. Микрофотографии HRTEM изучаемых нанесенных сульфидированных катализаторов и распределение частиц (число укладок и длина пластин).

между собой ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Каталитические свойства нанокристаллов дисульфида молибдена сильно зависят от их морфологии, и для реакции образования спиртов из синтез-газа критически важными параметрами являются число слоев и линейный размер кристаллитов [34]. Как видно из рис. 5а–5г, исследованные образцы катализатора содержат многослойные частицы дисульфида молибдена (слоистая структура), причем тип носителя существенно влияет на их морфологию. Катализаторы на углеродных нановолокнах (CNF) демонстрируют большую длину и число слоев по сравнению с аналогами. Это может быть связано с ослаблением взаимодействия носителя с нанесенными частицами, что должно облегчать рост кристаллитов. Доля одно- и двухслойных кристаллитов MoS_2 увеличивается в следующем порядке: $\text{KMoS}_2/\text{CNF} < \text{KCoMoS}_2/\text{CNF} < \text{KCoMoS}_2/\text{CCA} < \text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Противоположная тенденция наблюдается для кристаллитов, содержащих 3–8 слоев. Во всех исследуемых катализаторах наибольшая доля частиц приходится на диапазон длин 4–6 нм. В частности, катализатор KMoS_2/CNF содержит значительное количество 8-слойных кристаллитов (рис. 5г), тогда как $\text{KCoMoS}_2/\text{CNF}$ демонстрирует максимальную длину частиц (<10 нм) (рис. 5в), что несколько снижает их дисперсность (отношение числа ак-

тивных краевых и угловых центров молибдена к общему числу атомов Mo).

Ранее выполнялись расчеты стабильности промотированных ребер относительно непромотированных и массивного сульфида промотора [35]. Было показано, что в условиях процесса гидрообессеривания и условиях сульфидирования расположение атомов промотора на ребре с образованием $\text{CoMoS}/\text{NiMoS}$ фазы термодинамически более выгодно, чем образование массивного сульфида промотора. Совместное промотирование кобальтом и никелем в найденной литературе практически не затрагивается и теоретически не исследовалось. Экспериментально методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) для CoMoS_2 -системы наблюдали кристаллиты, где Co был сосредоточен на S-ребре. Для NiMoS_2 в тех же экспериментах обнаружены кристаллиты, где были промотированы и M- и S-ребра. Таким образом, можно ожидать, что в условиях совместного промотирования Ni и Co последний будет преимущественно сосредоточен на S-ребре, а Ni – на M-ребре. Однако если совместно промотированная структура какого-то ребра окажется существенно более стабильна, чем отдельно промотированные NiMoS - и CoMoS -структуры, можно ожидать появления ребер со смешанным промотированием состава

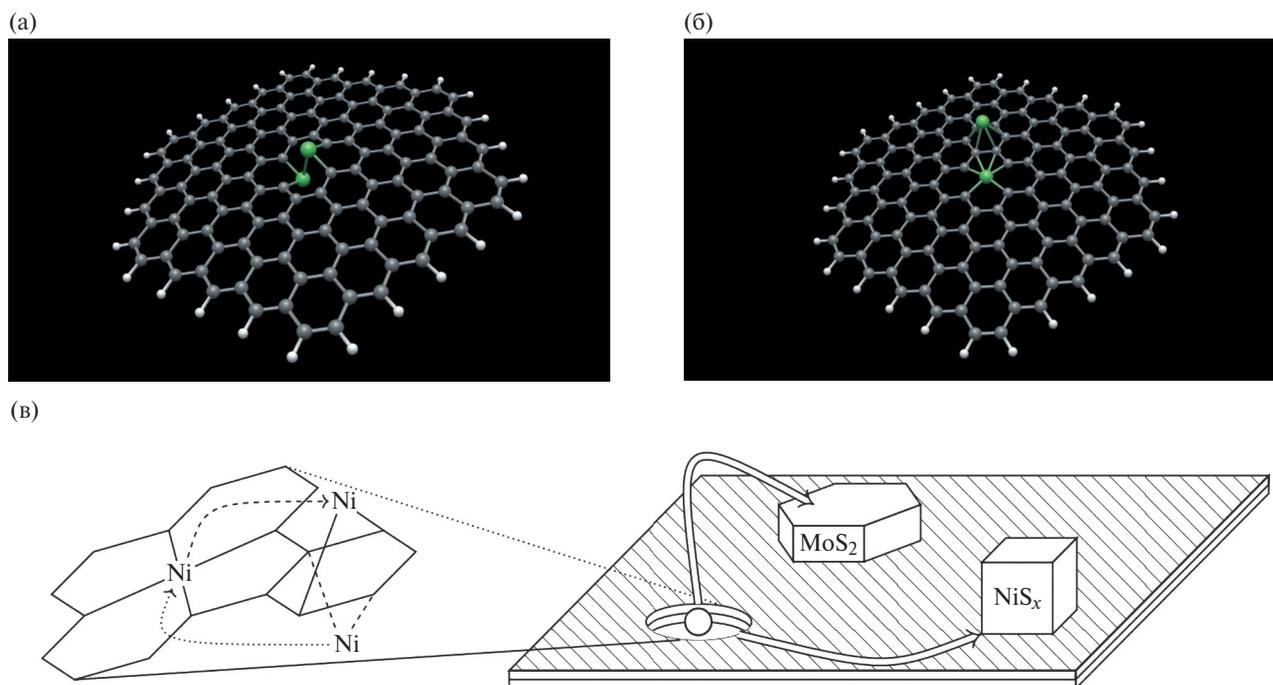


Рис. 6. Промежуточные структуры А и Б, образующиеся в ходе миграции никеля сквозь графеновый слой (а, б). Схема миграции инкапсулированного никеля в ходе приготовления катализатора (в).

NiCoMoS. В работе [36] на основе результатов исследований методом рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (РФЭС) была высказана возможность существования этой фазы. Однако прямых доказательств ее существования, которые можно получить только с помощью EXAFS, до сих пор не получено.

Для проверки возможности образования фазы NiCoMoS были выполнены расчеты промотированных структур ребер дисульфида молибдена методом DFT в базе плоских волн в пакете Quantum Espresso [37] и оценено отклонение энергии совместно промотированной структуры от рассчитанной по аддитивной схеме. В качестве модели для расчета была выбрана распространенная в литературе модель с лентой шириной в 4 ряда MoS₂ цепей с периодом в 4 атома металла вдоль ребра. Более подробное описание методики расчетов приведено в дополнительных материалах. Отклонение от аддитивной схемы можно выразить как

$$E_{\text{mod}(i)}^{\text{d}}(x, y) = \frac{x}{x+y} E_{\text{mod}(i)}(x+y, 0) + \frac{y}{x+y} E_{\text{mod}(i)}(0, x+y) - E_{\text{mod}(i)}(x, y),$$

где $E_{\text{mod}(i)}(x, y)$ – энергия модели типа i , содержащей x атомов Co и y атомов Ni; $E_{\text{mod}(i)}^{\text{d}}(x, y)$ – отклонение энергии модели типа i , содержащей x атомов Co и y атомов Ni, от энергии, рассчитанной по аддитивной схеме.

Положительное значение этой величины означает, что смешанная структура более стабильна по сравнению со структурами с отдельным промотированием.

Частицы, ведущие синтез волокна CNF носителя, в ходе синтеза деактивируются в результате инкапсуляции в углероде. Также часть никеля инкапсулируется в толще волокна в виде маленьких наночастиц, “отрывающихся” от ведущей разложение углеводородов частицы в ходе роста волокна [38]. Таким образом, поверхность наночастиц никеля оказывается недоступна для реакций непосредственно. Для внедрения в состав фазы NiMoS и/или образования фазы NiS_x атомы никеля должны покинуть углеродную капсулу и мигрировать к месту образования новой сульфидной фазы. Эту миграцию можно условно разбить на следующие этапы: отделение атома никеля от наночастицы, выход атома никеля сквозь подходящий центр в графитовом слое из углеродной капсулы (рис. бв), миграция снаружи капсулы

и внедрение в новую фазу (рис. бв, справа). В случае многослойной капсулы потребуется несколько этапов миграции и прохода сквозь слой. На последнем этапе важно, является ли термодинамически предпочтительным состояние никеля в составе молибденсульфидного кристаллита или в составе фазы сульфида никеля.

Дезинтеграция наночастиц, движимая внешними факторами, показана в литературе [39]. Миграция атомов никеля на углеродных подложках была убедительно продемонстрирована экспериментально [40].

Природа частиц, в составе которых атомы предшественников (Ni, Co, Mo и др) перемещаются по поверхности подложки в ходе сульфидирования предшественника, неизвестна. Несомненно, однако, что в ходе сульфидирования из распределенных по поверхности подложки частиц-предшественников образуются компактные кристаллиты, содержащие фазу CoMoS/NiMoS, т.е. такие мобильные частицы существуют. Детальное исследование этих частиц не входит в задачи настоящей работы, хотя представляет существенный интерес для дальнейших исследований.

Термодинамическое равновесие между сульфидом никеля и фазой NiMoS исследовано *ab initio* методами [35], и было продемонстрировано, что миграция никеля в фазу NiMoS из сульфида никеля выгодна. Таким образом, остаются два непроясненных аспекта: возможность миграции атома никеля сквозь углеродную оболочку и взаимное влияние кобальта и никеля в ходе формирования фазы CoMoS/NiMoS.

Несмотря на то, что графитовый слой изображается как гексагональная сетка, изображение ее с ковалентными или, тем более, ван-дер-ваальсовыми сферами атомов углерода показывает, что в идеальном графитовом слое нет проходов, через которые мог бы пройти атом никеля. В силу этого атомы никеля способны проникнуть сквозь графитовый слой только через подходящие дефекты. Таким дефектом могут быть дефекты замещения, где атом металла замещает один или два атома углерода монослоя. Атомы металла в таких позициях связаны с графитным слоем достаточно прочными ковалентными взаимодействиями [41]. Поэтому в ходе миграции дефект скорее всего будет сохранять хотя бы один связанный атом металла. Транспорт металла сквозь дефект будет происходить по механизму замещения, в котором атом металла с одной стороны “выталкивает” связанный с вакансией атом на другую сторону.

Таким образом, миграция атома никеля внутри капсулы будет завершаться образованием структуры Б (рис. 6б). Далее произойдет “выталкивание” атома никеля, связанного с дефектом, атомом никеля, пришедшим в результате миграции через промежуточную структуру А (рис. 6а), с образованием структуры Б (рис. 6б), но на другой стороне графенового слоя. В ходе моделирования в пакете xtb с параметризацией GFN2 найдено, что в симметричной модели с двумя атомами никеля на двойной углеродной вакансии графитового слоя один атом углерода может “выходить” на поверхность с затратой порядка 20 ккал/моль и барьером на 3 ккал/моль выше. Таким образом, миграция атомов никеля сквозь слой возможна при наличии в нем подходящих дефектов. Наличие дефектов в графитовых слоях на поверхности частицы никеля представляется вероятным.

Нами были проведены расчеты реберных структур CoNiMoS разного состава (подробное описание модели приведено в дополнительных материалах). В силу необходимости моделирования “смешанных” структур (т.е. промотированных одновременно кобальтом и никелем) и суперячейки с периодом четыре наименьшая степень промотирования составляла 50% (два атома промотора на два атома молибдена), а наибольшая – 100% аналогично наблюдавшимся средствами СТМ ребрам [42]. Найдено, что для моделей с периодом 4 вдоль ребра энергия “смешанных” структур отличается от энергии, рассчитанной по аддитивной схеме с использованием энергий моделей “чистых структур”, на величину от -0.373 эВ (дестабилизация по сравнению с ожидаемым) до $+0.481$ эВ (стабилизация по сравнению с ожидаемым). Полные данные приведены в дополнительных материалах. В абсолютном большинстве случаев рассмотренные “смешанные модели” более стабильны, чем совокупность “чистых”, или дестабилизация незначительна (<0.05 эВ на атом металла). Таким образом, образование смешанной фазы NiCoMoS из чистых фаз NiMoS и CoMoS при некоторых конфигурациях промотирования ребра термодинамически выгодно. Полные результаты расчетов приведены в дополнительных материалах (таблицы S2a, S2b).

Кроме того, в условиях сульфидирования кобальт проявляет высокое сродство к S-ребру, но низкое к M-ребру, которое для CoMoS -систем после сульфидирования имеет низкую степень промотирования. В то же время никель в условиях сульфидирования проявляет примерно равное сродство и к M-, и к S-ребру [35]. В частности,

методами СТМ наблюдали CoMoS с полнопромотированным S-ребром и непромотированным M-ребром, в то время как для никеля в аналогично приготовленном образце зафиксированы кристаллиты, где все ребра были полностью промотированы. Это означает, что даже если никель внедряется в кристаллит после кобальта, для никеля остается свободное место на M-ребре и в том случае, когда достигнуто полное промотирование кобальтом на S-ребре.

Каталитическая конверсия синтез-газа в высшие спирты

На рис. 7а–7в представлены результаты испытания катализаторов в получении спиртов из синтез-газа. Степень конверсии CO в присутствии образцов при всех температурах (300, 320, 340 и 360°C) изменяется в следующем порядке: $\text{KMoS}_2/\text{CNF} > \text{KCoMoS}_2/\text{CNF} > \text{KCoMoS}_2/\text{CCA} > \text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 7а). Для общего выхода жидкости и соотношения выхода спиртов к углеводородам при 360°C наблюдается следующая зависимость: $\text{KMoS}_2/\text{CNF} > \text{KCoMoS}_2/\text{CNF} > \text{KCoMoS}_2/\text{CCA} > \text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 7б, 7в).

Зависимость активности и селективности молибденсульфидных катализаторов от морфологии часто интерпретируют с использованием модели “обруч–ребро” (Rim–edge model) [43]. Изменение средних диаметра и числа слоев в кристаллите дисульфида молибдена влияет на количество активных центров и их свойства и, следовательно, на каталитическую активность. В то же время морфология катализатора существенно зависит от взаимодействия активной фазы и подложки.

Зависимость каталитических свойств от морфологии активной фазы представлена на рис. 8. Выход жидких продуктов и конверсия CO коррелируют со средним числом слоев и средним линейным размером кристаллита дисульфида молибдена. Это находится в согласии с результатами, представленными в работе [44].

В терминах модели “обруч–ребро” рост числа слоев приводит к росту доли “ребер” – краев слоя дисульфида молибдена с ограниченным доступом, находящихся в середине “стопки” слоев, образующих кристаллит дисульфида молибдена. При этом уменьшается доля стерически легко доступных и активных в гидрировании активных центров на “обручах” – краях слоев, ограничивающих “стопку” кристаллита дисульфида молибдена.

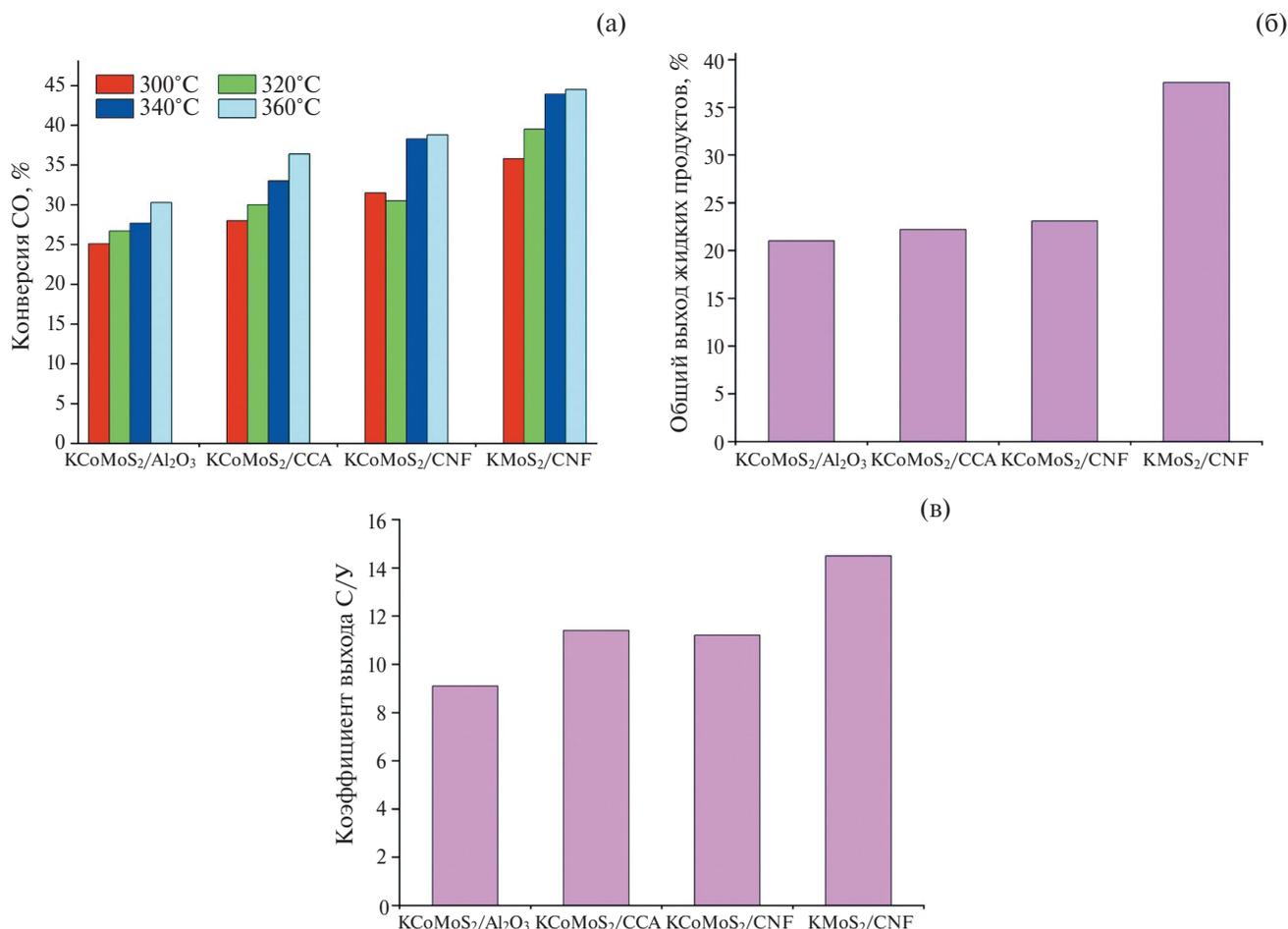


Рис. 7. Каталитические характеристики исследуемых катализаторов для получения спиртов из синтез-газа: конверсия CO при различных температурах (а); общий выход жидких продуктов при 360°C (б); соотношение выходов спиртов и углеводов (C/U) при 360°C (в). Условия: $H_2/CO = 1.0$, $P = 5$ МПа, $T = 300\text{--}360^\circ\text{C}$, $GHSV = 760$ л ч⁻¹ кг_{кат}⁻¹.

Ранее Liu с соотр. [45] исследовали влияние линейных размеров и числа слоев в кристаллите активной фазы на каталитические характеристики в процессе конверсии синтез-газа на примере катализаторов, полученных термическим разложением и гидротермальными методами. Сопоставив каталитические характеристики и структурные особенности, они разработали модель гексагональной формы. Исходя из этой модели, эффективность различных активных центров на массивных катализаторах на основе MoS₂ для синтеза углеводов возрастала в ряду: базальная плоскость << “ребра” < “обручи”. При этом максимальная активность была связана с наибольшей общей длиной краев слоя дисульфида молибдена.

Рост линейного размера слоев дисульфида молибдена приводит к уменьшению удельного числа углов кристаллита, на которых находятся металлические центры с высокой степенью координационной ненасыщенности. В то же время

растет средняя длина краев слоя кристаллита, на которых могут образовываться кратные координационно ненасыщенные центры из нескольких близлежащих и расположенных в линию вдоль края слоя атомов металла. На таких центрах могут одновременно и рядом координироваться несколько интермедиатов.

Исходя из вышесказанного, увеличение числа слоев и линейных размеров кристаллитов активной фазы молибдендисульфидного катализатора приводит к улучшению каталитических характеристик, поскольку такие структуры содержат меньшую долю угловых центров и “обручей”, где происходит образование углеводов, и в то же время растет доля “ребер” катализатора, где происходит реакция синтеза спиртов.

Увеличение среднего числа слоев и линейных размеров кристаллита при переходе от оксидного к зауглероженному носителю объясняется тем,

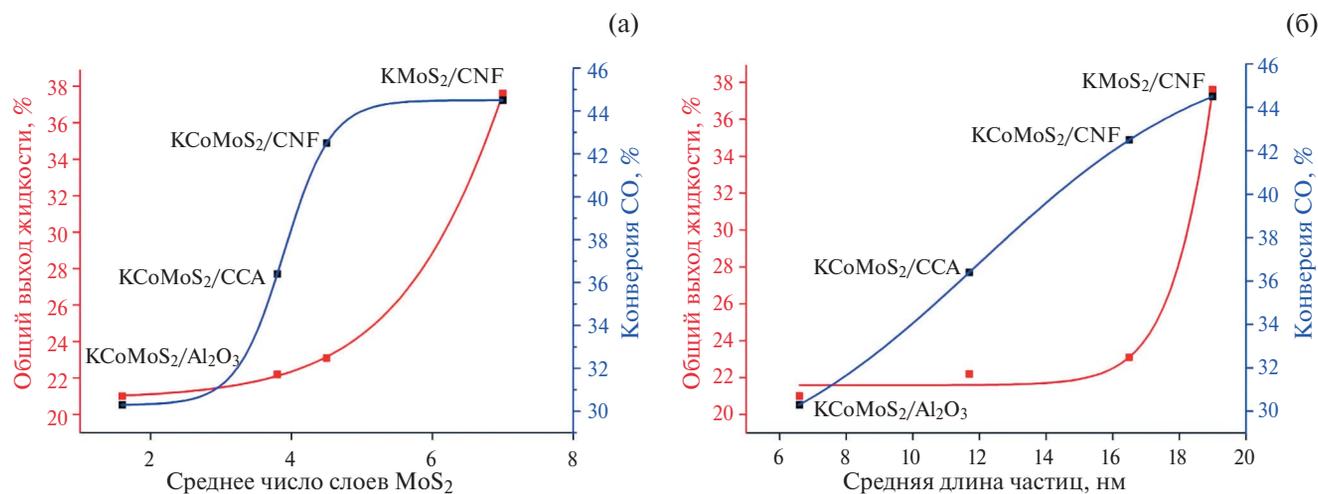


Рис. 8. Зависимости каталитических характеристик от геометрии частиц активной фазы: от среднего числа слоев в кристаллите (а) и от средней длины кристаллита (б).

что аморфный пиролизный углерод в процессе зауглероживания носителя образуется в первую очередь на Бренстедовских и Льюисовских кислотных центрах, которые сильнее всего взаимодействуют с нанесенными частицами и играют роль зародышей кристаллизации. Поверхность же носителя CNF в основном представлена инертными графеновыми слоями. Активными центрами для синтеза спиртов исследованных катализаторов являются “ребра” кристаллитов активной фазы. Катализаторы, нанесенные на CNF, обладают наибольшим числом слоев и длиной частиц, поэтому они содержат больше активных центров по сравнению с катализаторами на пористых носителях [18]. Таким образом, различия в каталитических свойствах испытанных KCoMoS₂-катализаторов можно объяснить различиями в морфологии активной фазы, которые в свою очередь обусловлены природой носителя.

Ранее мы изучали влияние природы промоторов (железо, кобальт, никель), а также модификатора (К) в нанесенных молибденсульфидных катализаторах на превращение синтез-газа в спирты [46]. Мы обнаружили, что электронная структура второго переходного атома активной фазы существенно влияет на селективность синтеза спиртов. Промотирование S-ребра кобальтом, никелем или железом подавляет адсорбцию гидридного водорода. Кроме того, промотирование M-ребра вторым переходным атомом приводит к образованию кратных сульфидных вакансий, которые являются благоприятными участками для конверсии синтез-газа [46]. В присутствии KCoMoS₂ конверсия CO выше по сравнению с KNiMoS₂, в то время как выход жидких продуктов больше

на KNiMoS₂-катализаторах. Кроме того, Климов и др. [36] исследовали нанесенные триметаллические CoNiMoS₂-катализаторы для глубокой гидроочистки вакуумного газойля, в том числе морфологию активной фазы образцов NiCoMoS₂, CoMoS₂ и NiMoS₂ с использованием HRTEM. Они обнаружили, что среднее число слоев и средняя длина кристаллитов увеличиваются в порядке NiCoMoS₂ < CoMoS₂ < NiMoS₂. Коган и др. [43] оценили межслойную динамику катализаторов на основе MoS₂, промотированных кобальтом и никелем, в условиях гидрообессеривания на основе предложенной новой механистической модели. Они резюмировали, что механизм катализа с помощью MoS₂ включает этапы обмена серой и промоторами между слоями кристаллитов MoS₂. Частота этих перемещений влияет на эффективность катализатора. Динамическая модель демонстрирует изменение фазового состава CoMoS₂/NiMoS₂ в условиях реакции за счет подвижности атомов серы и (Co, Ni). Авторы предположили, что подвижность никеля выше, чем у кобальта [43].

Из данных табл. 3 видно, что образующиеся на исследуемых катализаторах спирты в основном представлены линейными продуктами C₁–C₅.

Рост углеродной цепи главным образом происходит линейно за счет внедрения молекулы C–O в связь металл–алкил. Однако, как и в синтезе Фишера–Тропша, образуется небольшое количество спиртов с метильной группой в боковой цепи. По всей видимости, это связано с последовательно происходящим элиминированием олефина с последующим немедленным присоединением в другой ориентации. Более подроб-

Таблица 3. Выходы спиртов, полученных из синтез-газа на нанесенных KCoMoS_2 -катализаторах

Спирт	Выход спирта в присутствии KCoMoS_2 -катализатора			
	$\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{KCoMoS}_2/\text{ССА}$	$\text{KCoMoS}_2/\text{CNF}$	KMoS_2/CNF
Метанол	2.6	2.0	4.29	6.8
Этанол	5.4	7.5	8.33	17.6
Пропанол-1	5.4	6.2	6.36	6.9
Бутанол-1	2.0	2.5	2.49	5.8
Изобутанол	3.4	2.3	1.22	0.3
1-Пентанол	0.9	1.0	0.51	0.2
Изопентанол	1.4	0.7	0.54	1.0

но механизм конверсии синтез-газа на молибденсульфидных катализаторах рассматривался в нашей работе [47]. При этом вторичные спирты практически не образовывались, что свидетельствует против возможности протекания изомеризации спиртов на кислых центрах.

Образование спиртов из синтез-газа на катализаторах KCoMoS_2 /носитель определяется главным образом:

- 1) условиями проведения реакции;
- 2) соотношением металлов в активной фазе;
- 3) степенью взаимодействия носителя с активной фазой, которая варьируется в зависимости от типа носителя.

Выход первичных спиртов C_{1+}OH , C_{2+}OH , C_{3+}OH и C_{4+}OH демонстрирует положительную корреляцию с размерами кристаллитов активной фазы, падая в ряду: $\text{KMoS}_2/\text{CNF} \gg \gg \text{KCoMoS}_2/\text{CNF} \gg \text{KCoMoS}_2/\text{ССА} > \text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 3). Наименьший выход среди исследуемых продуктов наблюдался для C_{5+}OH . Вторичные спирты C_{3+}OH и C_{4+}OH образовывались с низким выходом (<0.2%) только на катализаторах $\text{KCoMoS}_2/\text{ССА}$ и $\text{KCoMoS}_2/\text{CNF}$. В то же время в присутствии $\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ выход изо-спиртов *i*- C_{4+}OH и *i*- C_{5+}OH был наибольшим. Ранее было установлено, что $\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ представляет собой мезопористый катализатор с высокой кислотностью (44 ммоль/г), определенной методом адсорбции пиридина [17]. Более того, более высокий выход C_{1+}OH , C_{2+}OH , C_{3+}OH и C_{4+}OH на катализаторе $\text{KCoMoS}_2/\text{ССА}$ по сравнению с $\text{KCoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ обусловлен ролью аморфного углерода, который снижает взаимодействие между оксидом алюминия и активной фазой KCoMoS_2 -катализатора и блокирует

кислотные центры Льюиса на поверхности Al_2O_3 , способствующие процессу переноса водорода.

Выход C_{2+}OH для катализатора KMoS_2/CNF оказался почти в два раза выше, чем для $\text{KCoMoS}_2/\text{CNF}$ (табл. 3). Как обсуждалось выше, это связано с миграцией атомов никеля с носителя CNF в активную фазу KMoS_2 с образованием фазы NiMoS . Селективность демонстрирует аналогичную корреляцию с выходом продуктов, что

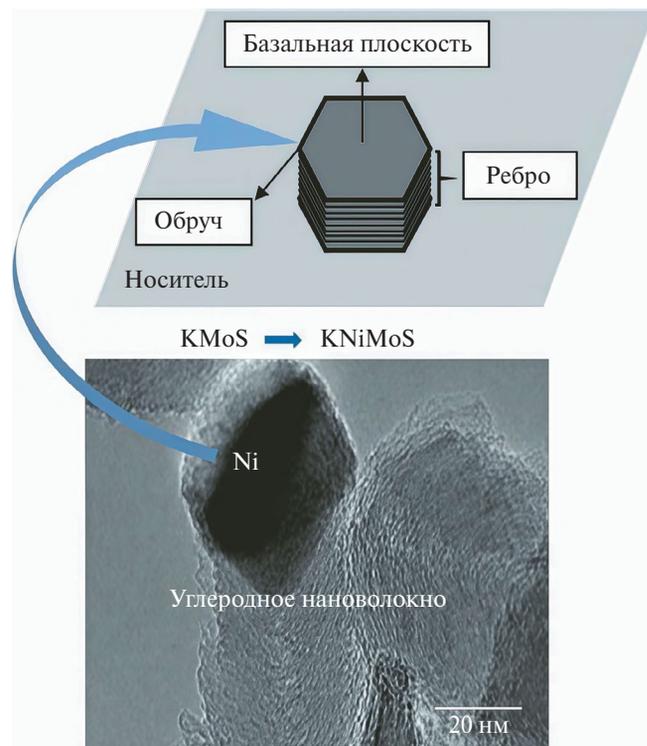


Рис. 9. Схематическое изображение перехода Ni из нановолокна слоистого углеродного носителя на ребро кристаллита сульфида молибдена с образованием каталитически активной фазы NiMoS .

и их производительность. Соответствующие данные о селективности представлены в табл. S1 (дополнительные материалы). Впервые с помощью методов РФА, ПЭМ и СЭМ было установлено, что в процессе сульфидирования оксидного прекурсора катализатора происходит внедрение никеля из углеродного волокнистого носителя в слоистую структуру сульфида молибдена с образованием каталитически активной фазы NiMoS (рис. 9). Данный факт свидетельствует о возможности миграции инкапсулированного в головках CNF никеля сквозь стенку углеродной капсулы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые экспериментально показано, что никель мигрирует сквозь стенку углеродных капсул на конце нановолокон носителя в кристаллиты активной фазы, формируя NiMoS-структуру с высокой дисперсностью кристаллитов MoS₂.

Было проведено расчетное моделирование, которое продемонстрировало, что атомы никеля могут мигрировать через подходящие дефекты с одной стороны графенового слоя, входящего в структуру такой углеродной капсулы, на другую сторону этого слоя.

Было показано, что при одновременном промотировании кобальтом и никелем ребра дисульфида молибдена термодинамически выгодно образование смешанных структур, без сегрегации промоторов.

Катализаторы на основе углеродных нановолокон продемонстрировали повышенную активность в синтезе спиртов по сравнению с аналогами на Al₂O₃, что обусловлено оптимальной доступностью краевых и угловых активных центров, ответственных за образование спиртов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00134, <https://rscf.ru/project/25-23-00134/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Осман М.И. — каталитический эксперимент, обсуждение результатов, участие в написании статьи.

Пермяков Е.А. — квантово-химические расчеты, обсуждение результатов, участие в написании статьи.

Репьёв Н.А. — синтез и характеристика катализаторов, участие в обсуждении результатов.

Максимов В.В. — обеспечение эксперимента, характеристика катализаторов.

Коган В.М. — концептуализация, обсуждение результатов, участие в написании статьи, руководитель работ по гранту РФФ № 25-23-00134, <https://rscf.ru/project/25-23-00134/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chu S., Majumdar A.* // *Nature*. 2012. V. 488. P. 294. <https://doi.org/10.1038/nature11475>
2. *Surisetty V.R., Dalai A.K., Kozinski J.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 404. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.021>
3. *Surisetty V.R., Eswaramoorthi I., Dalai A.K.* // *Fuel*. 2012. V. 96. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.054>
4. *Yang Y., Qi X., Wang X., Lv D., Yu F., Zhong L., Wang H., Sun Y.H.* // *Catal. Today*. 2016. V. 270. P. 101. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.06.014>
5. *Kohl A., Linsmeier C., Taglauer E., Knozinger H.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 4639. <https://doi.org/10.1039/B103225A>
6. *Hosseinia S.A., Taeba A., Feyzia F., Yari pour F.* // *Catal. Commun.* 2004. V. 5. P. 137. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2003.11.013>
7. *Burch R., Hayes M.J.* // *J. Catal.* 1997. V. 165. P. 249. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1482>
8. *Muramatsu A., Tatsumi T., Tominaga H.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 1334. <https://doi.org/10.1021/j100182a058>
9. *Hensley J.E., Pylypenko S., Ruddy D.A.* // *J. Catal.* 2014. V. 309. P. 199. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.10.001>
10. *Da Silva R.J.G., Claassens-Dekker P., de Mattos Carvalho A.C.S., Sanseverino A.M., Quitete C.P.B., Szklo A., Sousa-Aguiar E.F.* // *J. Environ. Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 4. P. 2148. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.09.006>
11. *Liakakou E.T., Heracleous E., Triantafyllidis K.S., Lemonidou A.A.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 165. P. 296. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.027>
12. *Bremmer G.M., van Haandel L., Hensen E.J.M., Frenken J.W.M., Kooyman P.J.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2019. V. 243. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.014>
13. *Kamorin M.A., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Eliseev O.L., Lapidus A.L., Kogan V.M.* // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. P. 311. <https://doi.org/10.1134/S0023158418030084>

14. *Dipheko T.D., Osman M.E., Permyakov E.A., Maximov V.V., Ponkratova Y.Y., Dorokhov V.S., Cherednichenko A.G., Kogan V.M.* // *J. Phys. Chem. C*. 2024. V. 128. № 28. P. 11507. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c01872>
15. *Osman M.E., Maximov V.V., Dorokhov V.S., Mukhin V.M., Sheshko T.F., Kooyman P.J., Kogan V.M.* // *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 1321. <https://doi.org/10.3390/catal11111321>
16. *Osman M.E., Maximov V.V., Dipheko T.D., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Nikulshin P.A., Kogan V.M.* // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 24. P. 21346. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03082>
17. *Osman M.E., Maximov V.V., Dipheko T.D., Permyakov E.A., Sheshko T.F., Cherednichenko A.G., Kogan V.M.* // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 4. P. 510. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.07.026>
18. *Osman M.E., Dipheko T.D., Maximov V.V., Sheshko T.F., Trusova E.A., Cherednichenko A.G., Kogan V.M.* // *Chem. Eng. Commun.* 2022. V. 210. № 9. P. 1508. <https://doi.org/10.1080/00986445.2022.2116323>
19. *Dipheko T.D., Maximov V.V., Osman M.E., Eliseev O.L., Cherednichenko A.G., Sheshko T.F., Kogan V.M.* // *Catalysts*. 2022. V. 12. № 12. P. 1497. <https://doi.org/10.3390/catal12121497>
20. *Dipheko T.D., Maximov V.V., Osman M.E., Permyakov E.A., Mozhaev A.V., Nikulshin P.A., Cherednichenko A.G., Kogan V.M.* // *Fuel*. 2022. V. 330. P. 125512. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125512>
21. *Dipheko T.D., Maximov V.V., Permyakov E.A., Osman M.E., Cherednichenko A.G., Kogan V.M.* // *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2022. V. 42. P. 290. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2022.09.004>
22. *Al-Fatesh A.S., Fakeeha A.H., Khan W.U., Ibrahim A.A., He S., Seshan K.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2016. V. 41. P. 22932. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.027>
23. *Majewska J., Michalkiewicz B.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2016. V. 41. P. 8668. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.097>
24. *Rastegarpanah A., Meshkani F., Rezaei M.* // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. V. 42. P. 16476. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.044>
25. *Kuvshinova G.G., Popov M.V., Tonkodubov S.E., Kuvshinov D.G.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. P. 1777. <https://doi.org/10.1134/S1070427216110070>
26. *Shen Y., Lua A.C.* // *J. Power Sources*. 2015. V. 280. P. 467. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.057>
27. *Osman M.E., Dipheko T.D., Maximov V.V., Popov M.V., Nikulshin P.A., Mozhaev A.V., Kogan V.M.* // *Energy Fuels*. 2024, V. 38. № 9. P. 8103. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c00590>
28. *Sing K.S.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T.* // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. P. 603. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
29. *Bannwarth C., Caldeweyher E., Ehlert S., Hansen A., Pracht P., Seibert J., Spicher S., Grimme S.* // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2020. V. 11. e01493. <https://doi.org/10.1002/wcms.1493>
30. *Bannwarth C., Ehlert S., Grimme S.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2019. V. 15. P. 1652. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b01176>
31. *Grimme S.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2019. V. 15. P. 2847. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00143>
32. *Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2003. V. 247. P. 51. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00080-2)
33. *Liu X., Zhao L., Li Y., Fang K., Wu M.* // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 525. <https://doi.org/10.3390/catal9060525>
34. *Besenbacher F., Brorson M., Clausen B.S., Helveg S., Hinnemann B., Kibsgaard J., Lauritsen J.V., Moses P.G., Nørskov J.K., Topsøe H.* // *Catal. Today*. 2008. V. 130. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.08.009>
35. *Krebs E., Silvi B., Raybaud P.* // *Catal. Today*. 2008. V. 130. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.081>
36. *Klimov O.V., Nadeina K.A., Dik P.P., Koryakina G.I., Pereyina V.Yu., Kazakov M.O., Budukva S.V., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Kochubey D.I., Noskov A.S.* // *Catal. Today*. 2016. V. 271. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.004>
37. *Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Buongiorno Nardelli M., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., et al.* // *J. Phys. Condens. Matter*. 2017. V. 29. P. 465901. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>
38. *Liang W., Yan H., Chen C., Lin D., Tan K., Feng X., Liu Y., Chen X., Yang C., Shan H.* // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 890. <https://doi.org/10.3390/catal10080890>
39. *Goldsmith B.R., Sanderson E.D., Ouyang R., Li W.X.* // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 9588. <https://doi.org/10.1021/jp502201f>
40. *Nasrullayev N.M.* // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* 2005. V. 35. P. 565. <https://doi.org/10.1080/15533170500199042>
41. *Krashennnikov A.V., Lehtinen P.O., Foster A.S., Pyykko P., Nieminen R.M.* // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 126807. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.126807>
42. *Lauritsen J.V., Kibsgaard J., Olesen G.H., Moses P.G., Hinnemann B., Helveg S., Nørskov J.K., Clausen B.S., Topsøe H., Lægsgaard E., Besenbacher F.* // *J. Catal.* 2007. V. 249. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.04.013>
43. *Kogan V.M., Nikulshin P.A., Rozhdestvenskaya N.A.* // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.016>

44. Permyakov E.A., Dorokhov V.S., Maximov V.V., Nikulshin P.A., Pimerzin A.A., Kogan V.M. // Catal. Today. 2018. V. 305. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.041>
45. Liu C., Cui X.Y., Song Y.H., Zhu M.L., Liu Z.T., Liu Z.W. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 1112. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801588>
46. Maximov V.V., Permyakov E., Dorokhov V., Wang Y., Kooyman P.J., Kogan V.M. // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 1443. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901698>
47. Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Nikulshin P.A., Maximov V.V., Kogan V.M. // J. Catal. 2016. V. 344. P. 841. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.08.005>

Effect of Migration of Nickel of Carbon Nanofiber Support into Active Phase of Molybdenum Disulfide Based Catalyst of Alcohol Synthesis

M. E. Osman^{1, *}, E. A. Permyakov^{1, **}, N. A. Repyov^{1, 2}, V. V. Maximov¹, and V. M. Kogan¹

¹*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky Prosp., 47, Moscow, 119991 Russia*

²*Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory 1/3, Moscow, 119991 Russia*

Fibrous carbon produced by catalytic decomposition of methane and containing minor amount of Ni was tested as a support for molybdenum disulfide-based catalysts for reductive conversion of CO into alcohols. It was established for the first time using method of X-ray diffraction, transmission and scanning microscopy that during sulfidation of catalyst precursor nickel, encapsulated in carbon, integrates into layered molybdenum disulfide crystallites, becoming part of the catalytically active Ni–(Co)–Mo–S phase.

Keywords: CoMoS, NiMoS, alcohol synthesis, synthesis gas, catalyst synthesis

FOUNDING

The study was founded by RSF grant № 25-23-00134, <https://rscf.ru/project/25-23-00134/>.