

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
(ИОХ РАН)

На правах рукописи



РАССОЛОВ АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ

**Pd-Ag катализаторы с регулируемой структурой поверхности в
селективном гидрировании замещенных алкинов**

02.00.15 – Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. Стахеев А.Ю.

Москва – 2020

Содержание

Введение	5
ГЛАВА 1 Литературный обзор	10
§1.1 Неоднородность структуры активных центров металлических катализаторов как одна из основных причин низкой селективности гетерогенных катализаторов	10
§1.2 Концепция «single-site heterogeneous catalysts» как решение проблемы низкой селективности	14
1.2.1 «Моноатомные» катализаторы со структурой «single-atom»	17
1.2.2 Методы приготовления «single-atom» катализаторов	18
1.2.2.1 Химические методы приготовления	19
1.2.2.1.1 Металлоорганические комплексы	19
1.2.2.1.2 Метод совместного осаждения	20
1.2.2.1.3 Сильная электростатическая адсорбция	21
1.2.2.2 Физические методы приготовления	23
§1.3 Моноатомные сплавные катализаторы (Single-atom alloy catalysts)	28
1.3.1 Классификация моноатомных биметаллических катализаторов	32
1.3.1.1 Катализаторы, полученные нанесением атомов активного металла на поверхность неактивного компонента	32
1.3.1.2 Интерметаллические моноатомные катализаторы	35
1.3.1.3 Формирование изолированных активных центров на поверхности твердых растворов	38
1.3.2 Влияние поверхностной сегрегации на структуру активных центров	41
§1.4 Pd-Ag биметаллические катализаторы	45
1.4.1 Фазовая диаграмма Pd-Ag	45
1.4.2 Теплота образования Pd-Ag сплава	47
1.4.3 Адсорбция CO и структура поверхности Pd-Ag наночастиц	48
§1.5 Применение Pd-Ag катализаторов в процессах селективного гидрирования алкинов	50
1.5.1 Механизм селективного гидрирования алкинов	50
1.5.2 Применение Pd-Ag катализаторов в процессах селективного гидрирования	51
1.5.3 Гидрид палладия и его влияние на характеристики Pd катализаторов гидрирования	54
§1.6 Заключение	57
Глава 2 Экспериментальная часть	58
§2.1 Приготовление катализаторов	58
2.1.1 Носители	58

2.1.2 Катализаторы сравнения.....	58
2.1.3 Биметаллические Pd-Ag катализаторы.....	59
§2.2 Физико-химические методы исследования.....	60
2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия.....	60
2.2.2 Температурно-программированное восстановление водородом.....	61
2.2.3 Температурно-программированная десорбция водорода.....	61
2.2.4 Рентгенофазовый анализ.....	62
2.2.5 ИК-спектроскопия адсорбированного СО с Фурье-преобразованием.....	62
2.2.5.1 Подготовка образцов.....	62
2.2.5.2 Адсорбционно-индуцированная сегрегация.....	63
2.2.5.3 Оценка стабильности структуры катализаторов.....	63
§2.3 Исследование каталитических свойств.....	64
2.3.1 Субстраты.....	64
2.3.2 Методика проведения эксперимента.....	64
2.3.3 Обработка экспериментальных данных.....	66
2.3.3.1 Расчет кинетических характеристик процесса.....	66
Глава 3 Результаты и обсуждение.....	68
§3.1 Выбор методики синтеза Pd-Ag катализаторов с изолированными активными центрами.....	68
3.1.1 Условия образования сплавных Pd-Ag наночастиц.....	69
3.1.2 Оценка фазового состава сплавных Pd-Ag наночастиц.....	72
3.1.3 Исследование поверхностной структуры Pd-Ag наночастиц.....	73
§3.2 Структурные исследования сплавных Pd-Ag катализаторов с различным соотношением компонентов.....	75
3.2.1 Исследование методом температурно-программированного восстановления водородом.....	75
3.2.2 Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии.....	78
3.2.3 Исследование методом рентгенофазового анализа.....	81
3.2.4 Исследование образования гидрида палладия методом ТПД-Н ₂	84
3.2.5 Исследование методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО.....	88
3.2.5.1 Оценка устойчивости поверхностной структуры Pd-Ag катализаторов.....	91
3.2.5.1.1 Устойчивость в условиях адсорбционно-индуцированной сегрегации.....	91
3.2.5.1.2 Устойчивость структуры в условиях окислительно-восстановительных обработок.....	94
§3.3 Исследование каталитических характеристик Pd-Ag/Al ₂ O ₃	98

3.3.1. Селективное гидрирование дифенилацетилена.....	98
3.3.2 Селективное гидрирование 1-фенил-1-пропина.....	105
3.3.3 Селективное гидрирование фенилацетилена.....	111
§3.4 Управление структурой поверхности Pd-Ag наночастиц методом адсорбционно-индуцированной сегрегации.....	119
Выводы	125
Благодарности	127
Список сокращений и условных обозначений	128
Список литературы	130

Введение

Актуальность проблемы

Одним из наиболее распространенных классов гетерогенных катализаторов являются нанесенные металлические катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pt, Rh, Ir). Они широко используются и в промышленности, и в лабораторной практике благодаря высокой активности, термической стабильности и простоте отделения от реакционной смеси. Однако, как правило, селективность металланесенных систем по целевому продукту ниже, чем селективность гомогенных металлокомплексных катализаторов, что является их существенным недостатком.

Одной из основных причин недостаточной селективности гетерогенных катализаторов является неоднородность структуры активных центров, что обусловлено рядом факторов. Для металлических катализаторов это различная степень нуклеарности активных центров, которые могут включать в себя от одного до нескольких атомов поверхности металла. Значительную роль играет также различная степень координационной ненасыщенности атомов металла, расположенных на плоскостях, гранях и вершинах металлической частицы. В результате, каталитические превращения могут происходить на центрах различной структуры, адсорбционно-каталитические характеристики которых значительно отличаются. Как итог, реакция протекает по нескольким маршрутам, что приводит к образованию побочных продуктов и снижению селективности процесса.

Принципиальным решением проблемы повышения селективности гетерогенных катализаторов является разработка методов, позволяющих синтезировать каталитические системы с однородными активными центрами. Одним из перспективных направлений является создание катализаторов, известных в мировой литературе как «single-site catalysts», активные центры которых имеют строго определенную структуру и идентичные адсорбционно-каталитические характеристики.

Разработка методов синтеза, исследование структуры и каталитических характеристик «single-site» катализаторов в настоящий момент является одним из основных направлений в области гетерогенного катализа. В рамках этого направления все большее внимание исследователей привлекает создание гетерогенно-каталитических систем, активные центры которых состоят только из одного атома активного металла (как правило, благородного), известных как «single-atom catalysts» (SAC). Этот подход позволяет добиться высокой степени однородности активных центров, избежать участия

мультиатомных центров в протекании каталитического процесса и, тем самым, значительно увеличить его селективность.

Для создания «single-atom» катализаторов используются как традиционные методы (осаждение или соосаждение для многокомпонентных систем, введение и закрепление методом пропитки или адсорбции предшественника активного компонента, например, металлокомплекса, на носителях), так и новые методы, основанные на стабилизации моноатомных металлических частиц на поверхности оксидных носителей путем осаждения атомизированных паров металла, ионной имплантации или лазерной абляции.

Однако серьезным недостатком большинства этих методов является термодинамическая нестабильность образующейся структуры, что затрудняет регенерацию и повторное использование катализатора. В связи с этим, особый интерес представляют так называемые «single-atom alloy catalysts» на основе биметаллических наночастиц, на поверхности которых атомы активного металла изолированы друг от друга атомами неактивного компонента. В результате образуется система моноатомных активных центров, обладающих идентичными адсорбционно-каталитическими характеристиками и высокой термодинамической стабильностью. Такой подход позволяет достигнуть высокой селективности каталитической системы при сохранении возможности ее регенерации.

Цель и задачи работы

Основным объектом исследования в рамках данной работы были металнанесенные катализаторы на основе биметаллических Pd-Ag наночастиц. Этот выбор диктовался большим промышленным значением Pd-Ag катализаторов, поскольку они широко используются крупнотоннажных процессах очистки этилена и стирола от следов ацетиленовых соединений путем их гидрирования перед проведением полимеризации. В этой связи, вопрос повышения селективности Pd-Ag катализаторов гидрирования является актуальной и важной задачей. Перспективный метод решения этой задачи заключается в создании структуры «моноатомных» активных центров Pd₁ на поверхности Pd-Ag наночастиц изолированных неактивными атомами Ag.

В связи с этим **целью данной работы** явилось изучение условий формирования «single-atom» структуры моноатомных центров Pd₁ на поверхности биметаллических наночастиц и исследование их каталитических свойств в реакциях гидрирования алкиновых соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Разработать методологию синтеза нанесенных Pd-Ag катализаторов и определить условия формирования изолированных активных центров Pd₁ на поверхности биметаллических наночастиц Pd-Ag;
- Оценить стабильность образующихся поверхностных структур и ее зависимость от соотношения Pd/Ag;
- Исследовать каталитические свойства синтезированных образцов в реакциях гидрирования замещенных алкинов различной структуры (интернальных и терминальных);
- Выявить основные закономерности протекания реакции жидкофазного гидрирования на Pd-Ag катализаторов и их зависимость от структуры алкиновых соединений;
- Изучить возможность направленного регулирования структуры активных центров путем изменения соотношения Pd/Ag, а также используя метод адсорбционно-индуцированной сегрегации для достижения оптимального соотношения активность/селективность.

Научная новизна

Впервые детально исследован процесс формирования структуры изолированных активных центров Pd₁ на поверхности нанесенных биметаллических Pd-Ag катализаторов с различным соотношением Pd/Ag и определена степень ее устойчивости.

Исследована зависимость каталитических свойств синтезированных катализаторов в реакции жидкофазного селективного гидрирования замещенных алкинов от соотношения Pd/Ag и строения поверхностных активных центров. Выявлена специфика протекания реакции гидрирования интернальных и терминальных алкинов.

Предложен метод направленного регулирования структуры поверхностных активных центров и характеристик Pd-Ag катализаторов, основанный на явлении поверхностной сегрегации, индуцированной адсорбцией монооксида углерода или кислорода.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, позволяют сформулировать условия, необходимые для формирования структуры моноатомных активных центров Pd₁ на поверхности нанесенных Pd-Ag наночастиц, а также предложить на их основе методики приготовления биметаллических катализаторов, обладающих высокой селективностью в реакциях гидрирования замещенных алкинов.

Полученные по разработанным методикам катализаторы могут найти широкое применение в ряде лабораторных и промышленных процессов гидрирования, требующих использования высокоселективных катализаторов.

Положения, выносимые на защиту:

- Разработка методики синтеза нанесенных Pd-Ag катализаторов с высокоупорядоченной структурой активных центров;
- Результаты исследования условий формирования изолированных активных центров Pd₁ на поверхности биметаллических Pd-Ag наночастиц;
- Оценка стабильности структуры изолированных активных центров при проведении окислительно-восстановительных обработок и при адсорбции молекул с высокой энергией связи «Pd-адсорбат»;
- Результаты каталитических испытаний синтезированных Pd-Ag катализаторов в процессе селективного жидкофазного гидрирования замещенных алкинов различной структуры;
- Предложенный метод направленного регулирования поверхностной структуры синтезированных образцов в результате адсорбции молекул с высокой энергией связи «металл-адсорбат».

Степень достоверности

Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов анализа для исследования структуры Pd-Ag нанесенных катализаторов, проведением каталитических экспериментов на установке, оснащенной современным аналитическим оборудованием, хорошей воспроизводимостью и согласованностью полученных экспериментальных данных. Для анализа полученных результатов были использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters).

Личный вклад соискателя состоит в поиске, анализе и обобщении научной информации по известным катализаторам процессов селективного гидрирования замещенных алкинов. Соискатель самостоятельно выполнял описанные в диссертации каталитические эксперименты, а также проводил расчет параметров протекания процесса. Диссертант анализировал структуру синтезированных катализаторов с использованием спектральных методов анализа и устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических методов, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Физико-химические исследования были выполнены в результате совместных

исследований с сотрудниками Отдела структурных исследований и Центра коллективного пользования ФГБУН ИОХ РАН. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на Научной конференции гранодержателей РНФ: Фундаментальные химические исследования XXI-го века (Москва, 2016); VII Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2017); XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, 2019); Всероссийской конференции Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем ChemSci-2019 (Москва, 2019); VII Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2019); International conference “Catalysis and organic synthesis” ICCOS – 2019 (Moscow, 2019).

Публикации

По результатам проведенных исследований опубликовано 5 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и 7 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Объем и структура работы

Материал диссертации изложен на 152 страницах и состоит из введения, 3 глав (Литературный обзор, Экспериментальная часть, Результаты и обсуждение), выводов, списка сокращений и условных обозначений, а также списка литературы. Библиографический список состоит из 263 наименований.

ГЛАВА 1 Литературный обзор

§1.1 Неоднородность структуры активных центров металлических катализаторов как одна из основных причин низкой селективности гетерогенных катализаторов

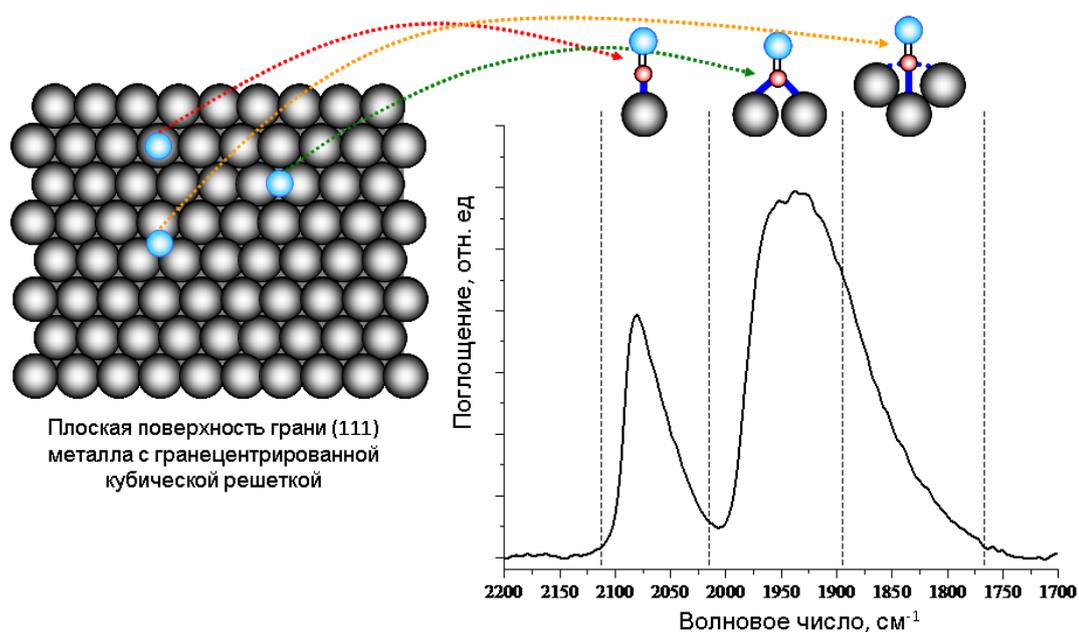
Повышение селективности гетерогенных металлнанесенных катализаторов является одной из приоритетных задач современного катализа. Высокая селективность увеличивает экономическую эффективность каталитического процесса, повышает его экологичность, способствуя снижению техногенной нагрузки на окружающую среду и минимизируя отходы крупнотоннажных производств [1-5].

Одним из основных препятствий на пути повышения селективности гетерогенных катализаторов является недостаточная степень однородности их активных центров. Существует несколько фундаментальных причин, приводящих к такой неоднородности. Для металлических катализаторов одна из основных причин заключается в том, что в состав активных центров может входить различное число поверхностных атомов металла, в результате чего их адсорбционно-каталитические характеристики существенно отличаются.

Хорошей иллюстрацией может служить адсорбция монооксида углерода на поверхности металлического катализатора. Даже в простейшем случае плоской металлической поверхности молекула CO может адсорбироваться в трех различных формах на адсорбционных центрах различной нуклеарности: на одном атоме (линейная форма адсорбированного CO), на двух соседних атомах (мостиковая форма) и на трех атомах (трехкоординированная форма) (Рис. 1-1). Различия в структуре активного центра и форме адсорбции приводят к существенным различиям в прочности связи и теплоте адсорбции молекулы CO на поверхности металла. Так, результаты расчетов энергии адсорбции различных форм CO на грани (111) монометаллического палладиевого кластера Pd₁₄₆, показывают, что в зависимости от структуры адсорбционного центра и типа адсорбции теплота адсорбции CO может увеличиваться на 0.57 эВ (55 кДж/моль) при переходе от линейной формы адсорбции на центре Pd₁ к трехкоординированному CO на центре Pd₃ (Таблица 1-1) [6]. Таким образом, линейно связанный монооксид углерода имеет существенно меньшую энергию и легче всего десорбируется с поверхности катализатора. Аналогичные результаты были получены и в работе [7].

Таблица 1-1. Расчетные значения энергии различных типов адсорбции CO согласно [6].

Положение молекулы-адсорбата	Расчетные значения энергии адсорбции CO, эВ
CO/Pd _{Линейный}	0,92
CO/Pd _{Мостиковый}	1,18
CO/Pd _{Трехкоординированный}	1,49
CO/Pd _{Реберный}	1,95
CO/Pd _{Угловой}	1,43
CO/Pd _{Выступ}	1,46

**Рисунок 1-1.** Виды адсорбции CO на поверхности металлического палладия согласно [8].

При переходе от упрощенной модели плоской поверхности металла к объемной модели металлической частицы, более приближенной к реальности, необходимо также учитывать возможность адсорбции CO на различных гранях наночастицы палладия, а также угловых и реберных атомах, имеющих различную степень координационной ненасыщенности. Как правило, для описания малых монометаллических частиц с ГЦК-структурой кристаллической решетки принимается, что они имеют форму кубооктаэдра (Рис. 1-2). Из литературы известно, что на поверхности платиновых частиц со средним размером ~ 8 нм доля атомов, расположенных на гранях (111), составляет ~ 37 %, а на гранях (100) ~ 28 %. Координационные числа (КЧ) атомов на их поверхности составляют

9 и 8, соответственно. Оставшаяся часть включает в себя грани с более высокими индексами Миллера, а также атомы с более высокой степенью координационной ненасыщенности, расположенные на ребрах ($KЧ = 7$) и вершинах наночастицы ($KЧ = 6$) [9]. Соотношение граней/ребер/углов существенно зависит от диаметра частиц: с уменьшением размера доля поверхностных атомов с высокими координационными числами уменьшается, тогда как количество угловых и реберных атомов возрастает.

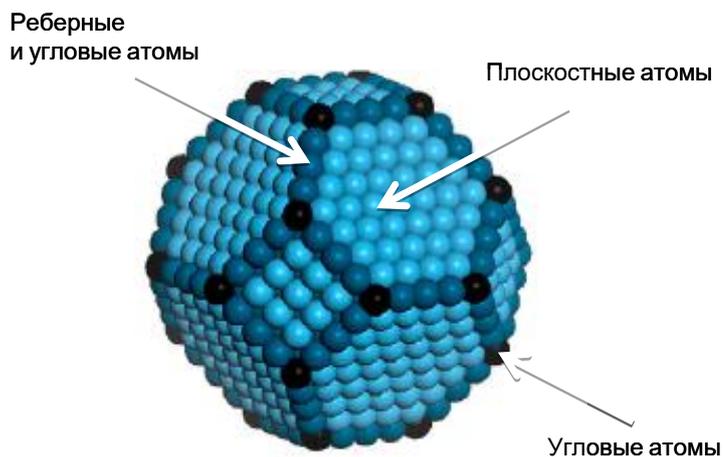


Рисунок 1-2. Расположение атомов на поверхности металлической наночастицы согласно [10].

Различная степень координационной ненасыщенности атомов металла, расположенных на плоскостях, гранях и в вершинах металлической частицы, существенно влияет на их адсорбционные и каталитические свойства. Координационные числа ($KЧ$) атомов, расположенных на ребрах и углах, заметно меньше таковых у атомов на гранях частицы, что оказывает сильное влияние на энергию адсорбции CO на этих атомах. Как видно из Таблицы 1, расчетные значения энергии адсорбированного CO на координационно-ненасыщенных атомах приближаются к величинам для трехкоординированного CO [6], и значительно превышают энергию адсорбции CO , линейно связанного с высококоординированным атомом металла, расположенным на грани ($\sim 0,92$ эВ).

Итак, существование энергетически неоднородных центров на поверхности катализатора обуславливает значительные различия в их адсорбционно-каталитических свойствах. Присутствие центров с различной структурой приводит к протеканию процесса по нескольким маршрутам, образованию побочных продуктов и, соответственно, снижению селективности катализаторов [11-13].

Так, систематическое изучение кинетики гидрирования ацетилена позволило сделать вывод о присутствии на поверхности катализатора различных форм

адсорбированного ацетилена (Рис. 1-3) и интермедиатов реакции, образующихся на активных центрах различной нуклеарности [14-16].

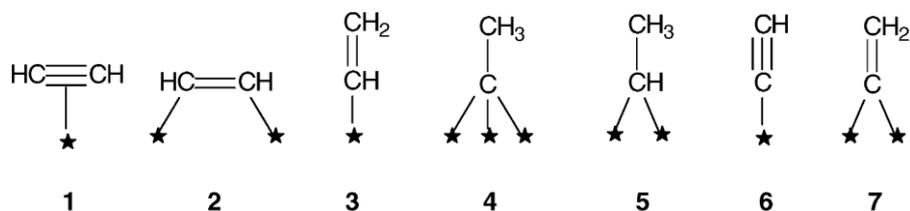


Рисунок 1-3. Различные формы адсорбированного ацетилена и интермедиаты реакции, образующиеся на поверхности гетерогенного катализатора в процессе гидрирования ацетилена согласно [17].

Первично адсорбированный в виде π -комплекса (1) ацетилен на поверхности катализатора переходит в ассоциативно хемосорбированную ди- σ -форму (2). Последующее присоединение к тройной связи атомарного водорода приводит к образованию винильного интермедиата (3), являющегося ключевой частицей в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен [17]. Вместе с тем, была установлена принципиальная возможность образования поверхностно связанных этилидина (4) и этилидена (5), играющих роль промежуточных соединений реакции гидрирования винила (3) в этан, а также диссоциативно адсорбированного ацетилена (6) и винилидена (7), которые приводят к протеканию реакций олигомеризации и циклотримеризации, соответственно [18].

§1.2 Концепция «single-site heterogeneous catalysts» как решение проблемы низкой селективности

Одним из принципиальных подходов к решению проблемы повышения селективности гетерогенных катализаторов является создание каталитических систем с высокооднородными активными центрами. Весьма перспективным направлением является разработка так называемых «одноцентровых» или «моноцентровых» катализаторов, получивших в мировой литературе название «single-site catalysts» или «single-site heterogeneous catalysts» (SSHC), активные центры которых имеют строго определенную структуру и идентичные адсорбционно-каталитические характеристики. Разработка методов синтеза и исследование структуры «single-site» катализаторов в настоящий момент являются одним из основных направлений исследований в области гетерогенного катализа. [19-22]

Сам термин одноцентровой (или моноцентровой) катализатор (single-site) впервые был предложен и получил широкое распространение после того, как была обнаружена высокая активность и селективность цирконоценовых катализаторов в реакции полимеризации олефинов [23, 24]. В отличие от катализаторов Циглера-Натта, цирконоценовые катализаторы являются отдельными металлокомплексами с упорядоченным окружением. Детальное изучение этих катализаторов привело к выявлению взаимосвязи между строением, лигандным окружением металлоцена и характеристиками получаемого полимера. Все это сделало возможным контролировать стерео- и региоселективность продуктов реакции полимеризации.

Применительно к гетерогенным катализаторам, понятие одноцентрового катализатора (single-site heterogeneous catalyst) было предложено профессором Томасом и его сотрудниками в 2005 году [8]. Согласно общей концепции к одноцентровым гетерогенным катализаторам (SSC - single-site catalyst или SSHC - single-site heterogeneous catalyst) можно отнести гетерогенные катализаторы, в которых активные центры состоят из одинакового количества атомов и имеют аналогичную структуру и пространственно изолированы друг от друга. В результате между активными центрами отсутствуют какие-либо взаимодействия, а их адсорбционно-каталитические свойства идентичны (Рис. 1-4).

Подробный обзор особенностей структуры и областей применения «одноцентровых» гетерогенных катализаторов приведен в работах [19, 25, 26].

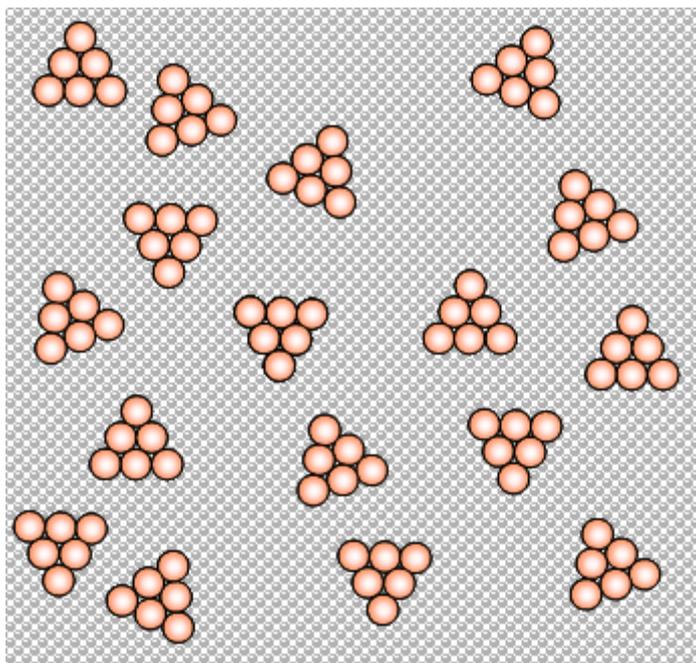


Рисунок 1-4. Структура поверхности катализаторов «single-site heterogeneous catalysts».

Катализаторы, относящиеся к категории «single-site heterogeneous catalysts» можно разделить на несколько групп [8]:

А: Катализаторы, активными центрами которых являются изолированные атомы, ионы, молекулярные комплексы или малые кластеры одинакового размера, нанесенные на носители с высокой площадью удельной поверхности (как правило, на SiO_2);

Б: Катализаторы, со структурой типа гость-хозяин, или же «ship-in-bottle», в которых изолированные каталитические центры локализованы в полостях пористого каркаса носителя и иммобилизованы благодаря стерическим ограничениям. При этом сами полости доступны для реагентов и продуктов реакции;

В: Кристаллические твердые вещества с микропористой открытой структурой (цеолиты или молекулярные сита) с диаметрами пор в диапазоне от 3,5 до 10 Å, в которых изолированные активные центры являются частью кристаллической решетки и равномерно распространены по всему объему.

Для всех трех категорий характерно существование однородных активных центров определенной структуры, которая может быть исследована как экспериментальными, так и вычислительными методами, в том числе во время проведения каталитической реакции [27].

Гетерогенные катализаторы с одиночными активными центрами обладают рядом уникальных свойств, объединяя достоинства гомогенных и гетерогенных катализаторов, к которым относятся:

1. Упрощенное отделение катализатора от продуктов реакции и возможность его повторного использования;

2. Чрезвычайно высокая селективность и возможность эффективного проведения хемо-, регио- и энантиоселективных реакций;

3. Возможность использования «зеленых» технологий, в которых применяются экологичные катализаторы и реакции, не требующие использования растворителей и токсичных реагентов (например, воздух в качестве окислителя);

4. Благодаря тому, что активные центры моноцентровых катализаторов имеют идентичную структуру, существует возможность синтеза молекулярных фрагментов, моделирующих активные центры, что позволяет проводить сравнение свойств гомогенных и гетерогенных катализаторов с идентичными активными центрами;

5. Однородность активных центров этого типа катализаторов делает также возможным использование современных вычислительных подходов (DFT — теория функционала плотности) для проведения прямых сопоставлений с экспериментом (например, с кинетикой реакции);

Весьма широкое распространение на практике получили катализаторы группы А [28, 29]. При этом наиболее многочисленную подгруппу составляют комплексы металлов, закрепленные на поверхности различных носителей. В обзоре [30], например, показана возможность нанесения металлоорганических структур на основе молибдена, вольфрама и циркония на поверхность оксида кремния для синтеза высокоэффективных гетерогенных катализаторов таких необычных реакций, как метатезис алканов и деполимеризация. Более поздние исследования позволили значительно расширить круг используемых носителей [25, 31]. Так, образование изолированных центров было установлено при нанесении активного компонента на поверхности оксидов церия [32, 33], циркония [34], титана [35, 36], алюминия [37], различных цеолитов [38] и углеродных нанотрубок [39].

Что касается металнанесенных катализаторов, то число работ, посвященных разработке методов приготовления и исследованию свойств катализаторов, представляющих собой нанесенные кластеры металла строго определенного размера, относительно невелико. Это связано как со сложностью методов приготовления, так и с термодинамической неустойчивостью малых металлических частиц, их склонностью к агрегации. Агрегация приводит к образованию термодинамически более устойчивых металлических частиц большего размера и потере главной характеристики одноцентрового катализатора – однородности его активных центров.

1.2.1 «Моноатомные» катализаторы со структурой «single-atom»

Важным шагом в развитии концепции одноцентровых гетерогенных катализаторов (single-site heterogeneous catalyst) явилось появление каталитических систем, активные центры которых состоят только из одного атома активного металла, как правило, благородного (Рис. 1-5). Катализаторы этого типа получили в зарубежной литературе название «single-atom catalyst» (SAC) [13, 40, 41] – «одноатомные» или «моноатомные» катализаторы. Структура активного центра, представляющего собой только один изолированный атом металла, позволяет достичь высокой степени однородности активных центров, избежать участия мультиатомных центров в каталитическом процессе, и значительно увеличить селективность действия катализатора.

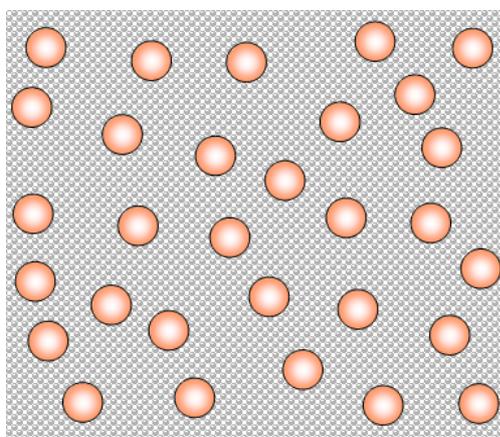


Рисунок 1-5. Поверхность катализатора со структурой «single-atom».

Важным этапом развития теории «single-atom catalysts» как с теоретической, так и с практической точки зрения стало получение нового типа катализаторов с изолированными атомами Pt, нанесенными на кристаллиты оксида железа (Pt_1/FeO_x) [40]. Именно в этой работе были предложены термины «моноатомные катализаторы» («single-atom catalysts») и «моноатомный катализ» («single-atom catalysis»), а также представлены основные признаки формирования изолированных активных центров: 100 % дисперсность активного металла и идентичность каталитических характеристик этих центров. Исследование характеристик Pt_1/FeO_x моноатомного катализатора в реакции окисления CO показало, что образец обладает чрезвычайно высокой активностью и стабильностью, и значительно превосходит коммерческий катализатор Au/Fe_2O_3 . Детальное исследование структуры катализатора и теоретические расчеты позволили установить, что эффективность действия Pt_1/FeO_x обусловлена переносом электронов с d -оболочек атомов Pt к носителю, что способствует не только стабилизации атомов на поверхности, но и значительному снижению энергии связывания CO и активационного барьера реакции.

Успешный синтез моноатомных SAC катализаторов был осуществлен и другими исследовательскими группами. Так, в работе [42] было установлено образование стабильных изолированных центров Pt-O(OH)_x в катализаторах, содержащих 0,5 % Pt на различных носителях. Наличие моноатомных Pt_1 центров обеспечило высокую активность и селективность в реакции конверсии водяного пара в интервале температур от 120 до 400 °С. В работе [33] сообщалось об успешном применении для конверсии водяного пара моноцентрового Au катализатора, который был получен методом совместного осаждения с последующим удалением избытка Au раствором NaCN. В обзорной работе [43] авторами проведен анализ механизма каталитического окисления CO до CO_2 с использованием единичных атомов Au. Несколько позднее [44] были получены $\text{Pd}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, активными центрами которых выступают отдельные атомы Pd, диспергированные по поверхности мезопористого носителя Al_2O_3 . Эти образцы показали высокую активность в реакции аэробного окисления аллиловых спиртов ($\text{TOF} \sim 4000 \text{ ч}^{-1}$), а также чрезвычайно высокую (от 91 до 99 %) селективность в образовании альдегидов, которые являются целевыми продуктами реакции.

Поскольку SACs совмещают в себе как высокую активность, так и исключительную селективность, развитие концепции изолированных активных центров способствует быстрому преодолению существенных различий между гетерогенным и гомогенным катализом [45-48]. Однако, как и в случае малых металлических кластеров, отдельные атомы металла имеют тенденцию к агрегации в более крупные агломераты, что связано с их высокой свободной поверхностной энергией. В связи с тем, что изолированные атомы металлов могут быть нестабильны в условиях синтеза и в ходе последующих обработок, приготовление гетерогенных моноатомных катализаторов является нетривиальной задачей.

1.2.2 Методы приготовления «single-atom» катализаторов

Для создания катализаторов со структурой «single-atom» используются как традиционные методы влажной химии, заключающиеся в закреплении металлокомплексов на минеральных и полимерных носителях, адсорбционном нанесении, совместном осаждении, так и физические методы, основанные на стабилизации моноатомных металлических частиц на поверхности оксидных носителей путем осаждения атомизированных паров металла, ионной имплантации или лазерной абляции [19, 49].

1.2.2.1 Химические методы приготовления

1.2.2.1.1 Металлоорганические комплексы

Методы влажной химии в различных комбинациях активно используются при приготовлении металланесенных гетерогенных катализаторов [50]. Большинство методик получения высокодисперсных металлических катализаторов включает в себя три последовательных этапа: 1) атомно-молекулярное диспергирование предшественника металла на поверхности носителя путем пропитки или ионного обмена, осаждения или совместного осаждения; 2) сушка и/или прокаливание; 3) восстановление или активация. Основные преимущества этих методов заключаются в том, что их использование не требует специального оборудования. Немаловажным является также то, что методы влажной химии широко используются в коммерческом производстве гетерогенных катализаторов.

В качестве прекурсоров, как правило, выступают соли переходных металлов или металлоорганические комплексы. Последние используются наиболее часто, поскольку имеют упорядоченную структуру и могут содержать в своем составе изолированные друг от друга атомы активных металлов. При разложении же солей переходных металлов на поверхности катализатора зачастую адсорбируются анионные группы (NO_3^- , Cl^-) [51]. Главная сложность на стадии приготовления катализаторов заключается в закреплении комплексов на поверхности носителя таким образом, чтобы предотвратить последующую агрегацию атомов металла в более крупные кластеры. На практике прочная адсорбция металлоорганических комплексов реализуется путем координации лигандов с поверхностными оксидными или гидроксильными группами подложки [8, 51-54]. При этом энергия адсорбции и природа комплексных лигандов [55] оказывают существенное влияние как на способность атомов металла к поверхностной агломерации, так и на возможность их «вымывания» с поверхности носителя в раствор («leaching»). В работе [56] представлены результаты исследования гетерогенных катализаторов с изолированными атомами активных металлов (Pd, Rh, Ru) в составе металлоорганических соединений, нанесенных на поверхность высокопористых носителей (SiO_2). Сообщается, что иммобилизация и изоляция активного центра в составе комплексов металлов являются эффективными методами создания новых каталитических структур на поверхности оксидных носителей, что дает возможность применять их в таких процессах, как эпоксидирование и метатезис олефинов. На примере Rh-содержащих катализаторов показано, что синтезированные структуры обладают высокой стабильностью, поскольку смывание активного компонента в ходе реакции составило менее 0,5 %. Данный результат,

в большинстве случаев обусловлен прочностью взаимодействия лигандов с поверхностными группами носителя и их природой.

1.2.2.1.2 Метод совместного осаждения

Одним из распространенных методов приготовления гетерогенных катализаторов является совместное осаждение. Суть метода заключается в одновременном осаждении соединений активного металла и материала носителя с последующей сушкой и прокаливанием. В ходе прокаливания вследствие термической диссоциации образуется активная фаза катализатора. При этом условия прокаливания, а именно температура, время, скорость подъема температуры, в значительной степени определяют средний размер образующихся наночастиц и характер их распределения по поверхности носителя.

В зависимости от параметров процесса можно получить равномерное распределение различных активных центров на атомно-молекулярном уровне. Однако характеристики конечных катализаторов зависят от многих факторов, в число которых входят порядок и скорость добавления растворов компонентов, эффективность перемешивания, температура и pH начального раствора. Методика совместного осаждения активно используется для изготовления SAC на основе благородных металлов. Так, в работе [57] сообщается о получении нанесенных катализаторов Au/Fe(OH)_x с моноатомным распределением активного компонента методом соосаждения из водных растворов HAuCl_4 и $\text{Fe(NO}_3)_3$ с добавлением Na_2CO_3 и последующим прокаливанием в токе воздуха при низких температурах. Содержание Au в готовых образцах варьировалось от 0,76 до 2,52 мас. %. Полученные Au_1/FeO_x катализаторы показали более высокие характеристики активность/селективность в реакции селективного окисления CO в присутствии H_2 по сравнению с коммерческими катализаторами, применяемыми в подобных процессах. Полная конверсия монооксида углерода была зафиксирована даже при температуре ниже 0 °C. В более поздней работе авторы использовали данную методику для получения Pd_1/FeO_x катализаторов [58]. Их испытания в реакции селективного окисления CO показали, что реакция успешно протекает со 100 % конверсией при температуре -15 °C. С использованием этого же метода соосаждения был приготовлен катализатор состава Pt/FeO_x [40].

Моноатомные катализаторы продемонстрировали высокую активность и эффективность не только в реакциях селективного окисления, но и в процессах получения водорода методом конверсии водяного пара (Water-gas shift, WGS). Композиции Ir_1/FeO_x с различным содержанием металла также были приготовлены методом соосаждения [59]. Их активные центры преимущественно состоят из одиночных атомов Ir, нанесенных на поверхность оксидной подложки. Катализаторы показали чрезвычайно высокую

активность в реакции WGS. Посредством детального физико-химического анализа структуры катализаторов Ir/FeO_x с высоким содержанием Ir, состоящих из отдельных атомов, субнанометровых кластеров и наночастиц, авторами установлено, что вклад отдельных атомов Ir в общую активность составляет около 70 % вне зависимости от количества активного компонента. В работе [60] осуществлено гидрирование различных замещенных нитроаренов на поверхности катализатора Pt₁/FeO_x. Активность моноатомного Pt катализатора в гидрировании 3-нитростирола составляет TOF ≈ 1500 ч⁻¹, а селективность по 3-аминостиролу близка к 99 %, что значительно превышает значения ранее известных катализаторов этого процесса. Столь высокие показатели авторы объясняют существованием на поверхности носителя положительно заряженных платиновых центров, а также отсутствием связей Pt-Pt, наличие которых способствует протеканию мультиатомной адсорбции молекул субстратов.

Таким образом, совместное осаждение является эффективным и распространенным методом синтеза моноатомных катализаторов. Однако, несмотря на простоту использования, к недостаткам данного метода можно отнести малые количества активного компонента, а также недоступность некоторой доли атомов активного металла для адсорбции молекул субстрата по причине их возможного расположения в межфазных областях агломератов и в объеме кристаллитов носителя.

1.2.2.1.3 Сильная электростатическая адсорбция

Другой распространенный способ приготовления нанесенных катализаторов с изолированными активными центрами основывается на фундаментальных исследованиях по изучению взаимодействий комплексов благородных металлов с поверхностью оксидных носителей [61]. Было установлено, что адсорбция на большинстве оксидов имеет кулоновскую природу. Процессы на границе раздела фаз оксид-раствор протекают в результате постепенного изменения pH раствора, поляризации поверхностных функциональных групп оксидов, а также последующей сорбции противоположно заряженных ионов [62, 63]. Было показано, что адсорбция комплексов на поверхности различных модификаций Al₂O₃ с разными значениями S_{БЭТ} при комнатной температуре и времени контакта 1 час имеет исключительно физическую природу.

В работе [64] рассмотрен принципиальный механизм электростатической адсорбции на поверхности оксидов кремния и алюминия (Рис. 1-6).

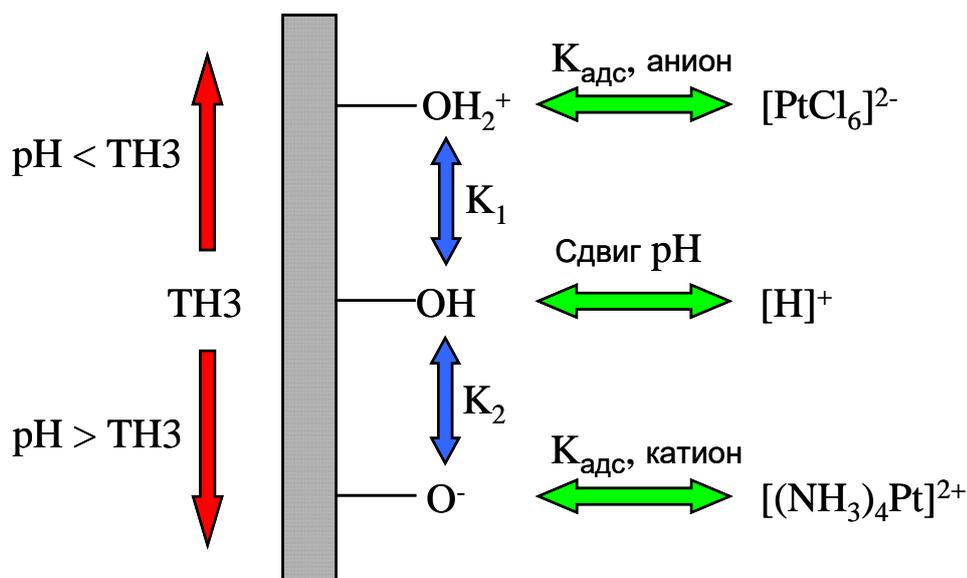


Рисунок 1-6. Механизм протекания электростатической адсорбции согласно [65].

Согласно предложенному механизму, поверхность оксидов покрывают гидроксильные группы. Для каждого из оксидов существует характеристическая величина pH , при которой его поверхность не заряжена, т.е. имеет нулевой заряд (точка нулевого заряда - ТНЗ). При взаимодействии носителя с водным раствором прекурсора OH -группы поверхности носителя протонируются (заряжаются положительно) при pH ниже значения ТНЗ или депротонируются и, таким образом, заряжаются отрицательно при $\text{pH} > \text{ТНЗ}$. Существует множество примеров, в которых оксиды, помещенные в растворы при значениях pH ниже их точки нулевого заряда, адсорбируют анионы (например, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$), тогда как при значениях pH выше нулевого заряда происходит адсорбция катионов ($\text{Pt}[(\text{NH}_3)_4]^{+2}$) [61]. При используя данного подхода для приготовления катализаторов нужно ориентироваться на диапазон значений pH носителя, при котором электростатические взаимодействия максимальны. Следует отметить, что пространственное распределение функциональных групп на подложках обычно неоднородно и наличие различных типов поверхностных дефектов оказывает существенное влияние на адсорбционное поведение комплексов металлов. Кроме того, pH раствора меняется в процессе сорбции и этот факт может оказывать существенное влияние на структуру получаемых катализаторов. Следует отметить еще один фактор – возможное изменение состава комплекса, используемого для адсорбции, при разных значениях pH .

Детальное исследование взаимосвязи условий адсорбционного нанесения и размера образующихся кластеров для катализаторов на основе Pt было проведено в работе [66]. Авторы исследовали влияние количества активного металла и температуры прокаливания

и восстановления катализаторов Pt/SiO₂ на дисперсность активного металла. Установлено, что атомная дисперсность Pt может быть достигнута при малых содержаниях металла (< 0,1 %) и восстановлении катализатора в водороде при 250 °С. Восстановление следует проводить после высушивания катализатора при 100 °С. Увеличение же температуры предварительного прокаливания приводит к агломерации атомов Pt на поверхности носителя и, варьируя температуру прокаливания, можно регулировать размеры образующихся наночастиц.

Возможность синтеза гетерогенных катализаторов с регулируемой дисперсностью активного металла методом электростатической адсорбции также показана в работе [65]. Для приготовления серии катализаторов на основе Pd, Cu, Co, Ru, Ni в качестве прекурсоров были использованы аммиачные комплексы соответствующих металлов, адсорбированные на оксиде кремния. Проведенные физико-химические исследования показали, что метод электростатической адсорбции является чрезвычайно эффективным подходом для получения катализаторов на оксидной подложке в более широком интервале концентраций активного металла в сравнении с классическим методом пропитки.

В заключении следует отметить, что основное преимущество методов влажной химии заключается в возможности синтеза гетерогенных нанесенных катализаторов с изолированными активными центрами на базе обычной синтетической лаборатории. Это делает возможным их применение и в коммерческом производстве нанесенных металлических катализаторов. Однако при этом данные методы обладают существенным недостатком, а именно, ограниченным количеством активного металла (~ 0,1 – 0,5 %) из-за высокой вероятности протекания его поверхностной агрегации. В этой связи актуальным направлением в последние годы является разработка новых методов, позволяющих синтезировать катализаторы с более высоким содержанием активного компонента.

1.2.2.2 Физические методы приготовления

Для приготовления катализаторов, активными центрами которых являются моноатомные центры или субнанометровые кластеры на поверхности различных носителей могут быть использованы различные физические методы. В большинстве случаев они используются для приготовления модельных систем.

Одним из наиболее интересных методов является масс-селективная лазерная абляция, успешно использованная для приготовления модельных катализаторов на основе

Pt [67, 68] и Pd [69, 70], нанесенных на MgO, TiO₂, SiO₂, и другие носители, а также кластеров Au на Al₂O₃ [71], TiO₂ [72] и SiO₂ [73].

Эффективность этого метода приготовления была показана в работе [74] при исследовании зависимости свойств металлических катализаторов от размера кластеров металла. Авторам удалось убедительно установить, что активность малых кластеров атомов активного металла может значительно превышать активность более крупных частиц. С использованием метода масс-селективной лазерной абляции были синтезированы кластеры Pd_n определенного размера ($1 \leq n \leq 30$), нанесенные на тонкую пленку MgO (100). Согласно полученным данным, реакция циклотримеризации ацетилена до бензола успешно протекает при температуре 300 К даже на одном атоме Pd. В случае использования более крупных кластеров ($7 \leq n \leq 30$) температура получения бензола повышается до 430 К.

В последние годы одним из перспективных является метод ионной имплантации, который широко используется в разработке и функционализации поверхностных структур на основе двумерных материалов, таких как дихалькогениды и графен [75]. Его суть заключается в легировании материала носителя атомами инертного элемента (B, N) с целью образования структурных дефектов (Рис. 1-7).

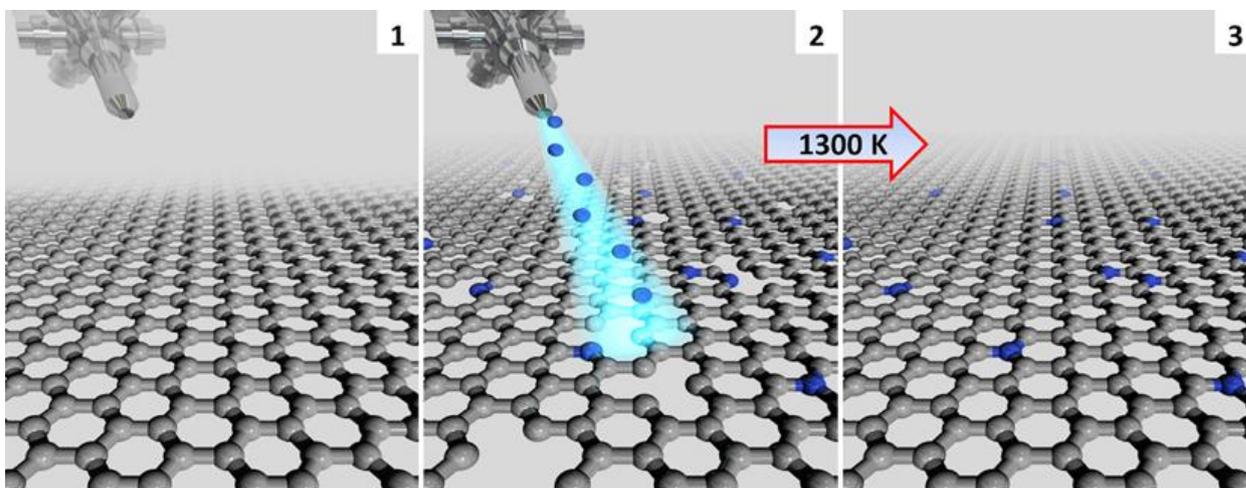


Рисунок 1-7. Модифицирование графена, нанесенного на SiC, ионами азота методом ионной имплантации согласно [75].

Сообщается о применении методики в направленном модифицировании кристаллической решетки графена атомами азота и бора. [76] Методами спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (EELS) и HAADF авторами была установлена принципиальная возможность допирования графена в интервале концентраций от 1,5 до 5 % от общего объема при низких энергиях имплантации (50 –

200 эВ). Схожие результаты по модифицированию графена, выращенного на поверхности SiC в условиях высокого вакуума, атомами азота были получены и в работе [77]. С использованием методов сканирующей туннельной электронной микроскопии (STM) и теории функционала плотности были установлены конфигурация замещения атомами азота и максимальное содержание элемента-модификатора, при котором физические свойства модифицированного графена оставались неизменными.

Другой способ получения катализаторов с изолированными активными центрами известен в литературе как атомно-слоевое осаждения (ALD — atomic layer deposition). Технология ALD была разработана для получения тонких оксидных пленок с атомарной точностью и впервые использована для получения моноатомных Pt катализаторов в 2013 году [78]. С использованием метода ALD были также приготовлены моноатомные Pd₁/графен [79] и Pd₁/Al₂O₃ [80] катализаторы. Установлено, что Pd₁/графен способен проводить гидрирование бутадиена в бутены практически со 100 % селективностью вплоть до 95 % конверсии. Авторы полагают, что столь высокая селективность связана с изменением формы адсорбции бутадиена, а также стерическим влиянием носителя при протекании реакции на изолированном атоме палладия.

Для получения Pd₁/Al₂O₃ авторы использовали интересный метод стабилизации атомов Pd на поверхности Al₂O₃. После нанесения Pd на поверхность Al₂O₃, свободную от атомов Pd, был осажден диоксид титана. Это привело к стабилизации Pd₁ в нанополостях, образованных осажденным TiO₂. Катализатор Pd₁/Al₂O₃, стабилизированный диоксидом титана показал высокую активность в разложении метанола. К сожалению, повышение температуры прокаливания/восстановления до 200-300 °C приводит к спеканию атомов Pd и разрушению структуры моноатомных центров Pd₁. Дополнительная обработка катализатора путем повторного нанесения слоя TiO₂ увеличивает его термическую стабильность, однако снижает активность в результате блокирования части центров Pd₁.

Эффективным методом получения моноатомных катализаторов Pt₁/CeO₂ является также высокотемпературный транспорт в газовой фазе (High-temperature vapor transport). Метод может быть использован для нанесения таких металлов, оксиды которых обладают определенной летучестью при высоких температурах, как, например, платина [49, 81]. Данный метод основан на теоретических расчетах, проведенных для Pt катализаторов, согласно которым было выдвинуто предположение о возможности стабилизации отдельных атомов Pt путем нанесения их на поверхность CeO₂ [82]. Метод высокотемпературного транспорта в газовой фазе был успешно применен в получении катализатора с изолированными центрами Pt₁/CeO₂ [83]. Катализатор был синтезирован путем смешения образца Pt/La-Al₂O₃ с порошком церия и прогрева полученной смеси при

температуре $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в токе воздуха. Авторы показали, что атомы Pt могут быть перенесены на поверхность оксида церия как оксид платины PtO_2 и захвачены поверхностью CeO_2 с образованием стабильных изолированных центров Pt_1/CeO_2 . Способность диоксида церия препятствовать спеканию нанесенных металлов связана с высокой энергией взаимодействия металл-носитель. Следствием этого является способность CeO_2 стабилизировать Pt даже в атомно-диспергированном состоянии. Исследование влияния формы наночастиц оксида церия на эффективность захвата атомов Pt показало, что наночастицы в форме кубов замедляют процесс спекания Pt в более крупные агломераты, в то время как на стержнях и кристаллитах CeO_2 атомы Pt стабилизируются более эффективно и спекания практически не происходит (Рис. 1-8). Свойства синтезированных катализаторов были исследованы в реакции окисления CO до CO_2 . Результаты каталитических тестов показали, что полученный катализатор обладает чрезвычайно высокой активностью. Кроме того, было установлено, что атомы Pt оставались изолированными друг от друга и после проведения реакции.

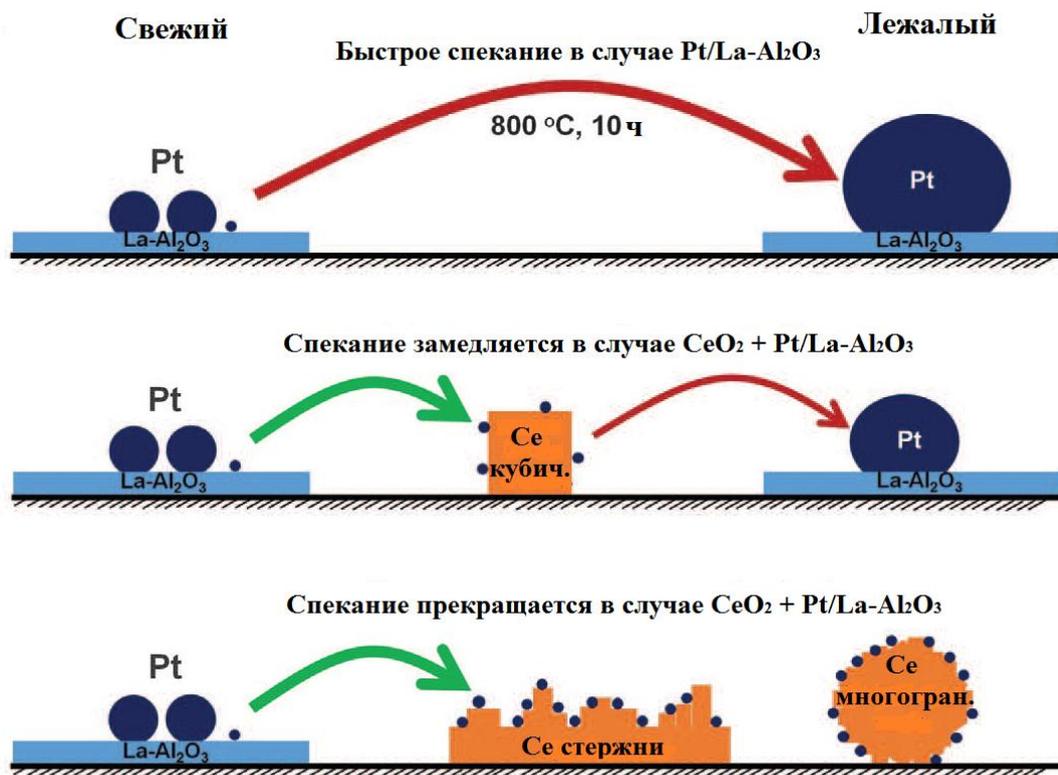


Рисунок 1-8. Процесс спекания наночастиц Pt и их захвата поверхностью оксида церия согласно [83].

Физические методы синтеза гетерогенных «single-atom» катализаторов чрезвычайно эффективны в проведении направленного синтеза композиций с изолированными активными центрами. Однако сложность методики приготовления и дорогое оборудование затрудняют их использование в промышленных масштабах. Кроме того, структура синтезируемых катализаторов обладает недостаточной термодинамической стабильностью, поскольку продолжительное воздействие высоких температур в условиях каталитических реакций неизбежно приводит к их агломерации и нарушению упорядоченности структуры активных центров. Этот эффект влечет за собой снижение селективности катализаторов и делает невозможными регенерацию и повторное использование [20, 84].

§1.3 Моноатомные сплавные катализаторы (Single-atom alloy catalysts)

Как уже было отмечено в предыдущей главе, несмотря на все преимущества моноцентровых (SSAC) или моноатомных (SAC) гетерогенных катализаторов, их основным недостатком является термодинамическая нестабильность структуры однородных активных центров. С практической точки зрения, в первую очередь, это означает, что регенерация дезактивированных катализаторов, которая, как правило, представляет собой комбинацию высокотемпературных окислительно-восстановительных обработок, приводит к агрегации активных центров. В результате необратимо теряется их однородность, что существенно ограничивает возможности применения подобных классов каталитических систем в промышленных процессах. В этой связи, проблема создания высокоселективных катализаторов со структурой однородных активных центров, обладающих высокой термодинамической стабильностью и допускающих проведение их регенерации, является актуальной и востребованной задачей.

Определенным прорывом в решении этой задачи является концепция «моноатомных» сплавных катализаторов, получивших в англоязычной литературе название «single-atom alloyed catalysts» (SAAC) [20, 41, 85-88].

Данный тип катализаторов является одним из вариантов биметаллических сплавных композиций, в которых атомы каталитически-активного металла ($M_1 = \text{Pd, Pt, Ru}$) изолированы друг от друга атомами второго компонента ($M_2 = \text{Cu, Au, Ag, Ga, In}$), который неактивен (или малоактивен) в целевом процессе. Благодаря такой «изоляции» на поверхности сплава или биметаллической наночастицы образуется система моноатомных активных центров с идентичными адсорбционно-каталитическими характеристиками и предотвращается образование мультиатомных центров. Все это приводит к тому, что степень однородности активных центров «моноатомных» сплавных катализаторов (SAAC) оказывается существенно выше, чем для обычных моно- или биметаллических катализаторов. В свою очередь, это позволяет существенно увеличить селективность их действия.

Основным условием образования и термодинамической стабильности системы изолированных моноатомных центров является более высокая энергия взаимодействия между атомами разных компонентов ($E_{M_1-M_2}$), чем между атомами индивидуальных компонентов друг с другом ($E_{M_1-M_1}$ и $E_{M_2-M_2}$):

$$2 E_{M_1-M_2} > E_{M_1-M_1} + E_{M_2-M_2}$$

Значительную роль играет также атомное соотношение компонентов в составе сплава или биметаллической наночастицы M_1/M_2 . Увеличение содержания неактивного

компонента M_2 благоприятствует «изоляции» атомов M_1 и образованию системы моноатомных активных центров.

Поскольку система моноатомных центров M_1 образуется на поверхности сплава, то существенную роль могут играть процессы поверхностной сегрегации, что связано с тем, что большей устойчивою обладает структура, поверхность которой обогащена компонентом с меньшей поверхностной энергией.

Специфика свойств моноцентровых сплавных катализаторов может быть проанализирована с точки зрения общепринятой теории катализа на сплавах, согласно которой каталитические характеристики определяются влиянием геометрического и электронного факторов на каталитические свойства [89-91]. Так, в случае биметаллического сплава, состоящего из активного и неактивного компонентов, влияние геометрического эффекта определяется изменением размера активного центра (ансамбля) в результате растворения атомов активного металла в матрице неактивного. С этой точки зрения моноцентровые сплавные катализаторы представляют собой предельный случай, когда активный ансамбль состоит только из одного атома. Данный процесс, в свою очередь, приводит к изменению размеров активных центров и их равномерному распределению по поверхности наночастицы. Помимо геометрического эффекта необходимо также учитывать влияние электронного (лигандного) эффекта, который связан с возможным изменением электронного состояния атома активного металла, окруженного атомами неактивного компонента в результате перераспределения электронной плотности между компонентами сплава [89].

Несмотря на то, что концепция «моноатомных» сплавных катализаторов была предложена лишь несколько лет назад, в научной литературе уже появились работы, которые указывают на уникальные каталитические свойства катализаторов этого типа. Так целый ряд публикаций посвящен исследованию «моноатомных» сплавных Pd катализаторов процессов селективного гидрирования алкиновых соединений (в первую очередь ацетилена) [92]. Это связано с тем, что использование катализаторов на основе Pd–Ag [93-95], Pd–Ga [94], Pd–Zn [94, 96], Pd–Au [97, 98], Pd–Fe [99] позволяет существенно увеличить селективность в образовании олефинов, являющихся продуктами парциального гидрирования алкинов. Задача исследований заключалась в определении специфических структурных и каталитических характеристик «моноатомных» систем и их отличий от классических биметаллических катализаторов. Для выяснения этого вопроса исследователи варьировали соотношение M_1/M_2 в широких пределах, добиваясь исчезновения мультиатомных центров, состоящих из нескольких атомов Pd и формированию на поверхности сплава системы моноатомных центров Pd₁, изолированных

друг от друга атомами «инертного» компонента. Экспериментальное изучение «моноатомных» сплавных катализаторов дополнялось расчетными методами исследования.

Весьма детально были изучены катализаторы на основе Pd-Cu биметаллических наночастиц. В ходе изучения свойств Pd-Cu композиций в реакции газофазного гидрирования ацетилена в смеси с этиленом методом последовательной пропитки была синтезирована серия образцов Pd-Cu/Al₂O₃ с различным соотношением Cu:Pd [100, 101]. В данном случае медь выступала в качестве инертного «разбавителя». Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО было установлено, что в случае высокого содержания медного компонента формируются изолированные «single-atom» структуры Pd₁, в которых атомы Pd полностью изолированы друг от друга атомами Cu. Авторы предполагают, что изолированные атомы палладия играют роль центров активации водорода, на которых происходит диссоциация молекул H₂. При этом сам процесс гидрирования протекает непосредственно на поверхности металлической меди. Таким образом, достигается чрезвычайно высокая селективность в образовании алкена, характерная для металлической меди, тогда как присутствие центров активации водорода Pd₁ существенно ускоряет процесс [101-103]. Аналогичные исследования для Pd-Cu/Al₂O₃ катализаторов с различным соотношением компонентов были проведены и в реакции селективного гидрирования пропина [104]. Установлено, что образец с соотношением Pd:Cu = 1:50 продемонстрировал высокую селективность по пропену ($S^{\text{en}} = 86\%$) при полной конверсии исходного субстрата в условиях близких к промышленным. При этом высокая селективность была получена без использования СО в качестве конкурентного адсорбата, что является значительным преимуществом в сравнении с коммерческими Pd-Ag катализаторами селективного гидрирования.

Весьма интересные данные о структуре и каталитических характеристиках в гидрировании ацетилена были получены китайскими учеными для «моноатомных» катализаторов Pd-Cu/SiO₂ [105]. Катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости водным раствором солей Pd(NO₃)₂ и Cu(NO₃)₂. Содержание Pd изменяли в интервале 523 – 2093 ppm при постоянном содержании Cu ~ 5 мас. %. Несмотря на столь малое содержание Pd авторам удалось доказать образование моноатомной системы Pd центров на поверхности металлических медных наночастиц используя комплекс физико-химических методов, включающий спектроскопию EXAFS, ИК-спектроскопию адсорбированного СО и микрокалориметрические измерения теплоты адсорбции C₂H₄ и H₂. Pd-Cu/SiO₂ катализаторы с изолированными активными центрами продемонстрировали высокую селективность по этилену ($\approx 85\%$) при полной конверсии

субстрата. Эти показатели значительно превосходят таковые для Pd-Ag и Pd-Au аналогов. Для обоснования полученных результатов авторами был предложен следующий механизм протекания процесса (Рис. 1-9).

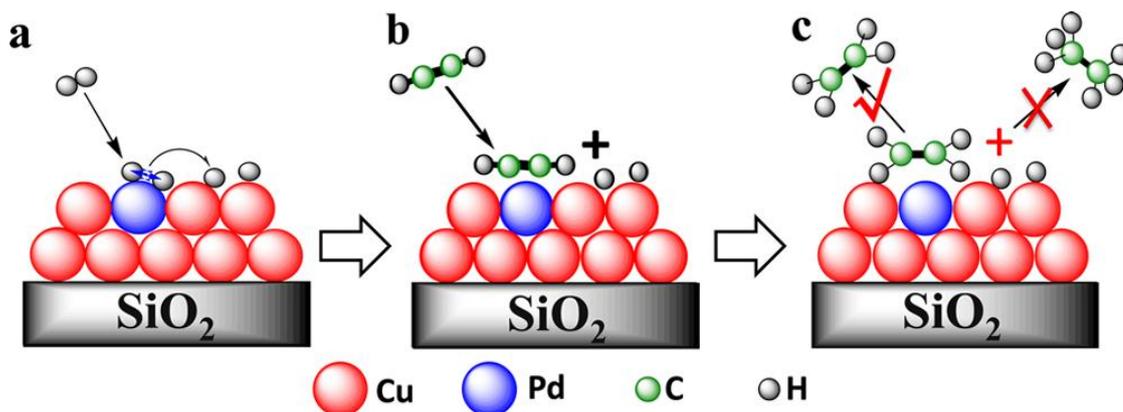


Рисунок 1-9. Механизм гидрирования ацетилена на поверхности биметаллического Pd-Cu/SiO₂ катализатора согласно [105].

Согласно данному механизму, на изолированных атомах Pd происходит диссоциативная адсорбция молекулярного H₂ (Рис. 1-9 а). Образовавшийся атомарный водород впоследствии «перетекает» по механизму спилловера на соседние атомы Cu. Сам процесс гидрирования молекулы ацетилена в этилен происходит также на центре Pd₁, а активность катализатора определяется распределением образовавшегося атомарного водорода по поверхности наночастицы (Рис. 1-9 б). Благодаря слабой адсорбции π-связанного этилена на центре Pd₁ происходит его быстрая десорбция с поверхности катализатора, что способствует значительному увеличению селективности «моноатомного» катализатора.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при формировании на поверхности наночастиц Pd-Cu системы центров Pd₁, изолированных друг от друга атомами Cu, происходит резкое увеличение селективности в гидрировании алкиновых соединений (ацетилен, пропин) до олефинов. Причиной этому может быть уменьшение теплоты адсорбции промежуточного олефина, поскольку на центрах Pd₁ олефин адсорбируется только в π-связанной форме. Альтернативное объяснение заключается в том, что изолированные центры Pd₁ играют роль центров активации (диссоциации) молекулярного водорода, тогда как сам процесс гидрирования происходит на поверхности металлической меди.

1.3.1 Классификация моноатомных биметаллических катализаторов

В зависимости от типа биметаллических систем и условий их приготовления подходы к формированию упорядоченной структуры моноатомных активных центров на их поверхности значительно различаются. В современной литературе обсуждаются три основных класса моноатомных биметаллических катализаторов:

1. Катализаторы, полученные нанесением атомов активного металла на поверхность неактивного компонента;
2. Интерметаллические моноатомные катализаторы;
3. Моноатомные катализаторы на основе твердых растворов.

1.3.1.1 Катализаторы, полученные нанесением атомов активного металла на поверхность неактивного компонента

Данный тип биметаллических катализаторов основан на использовании сплавов, образованных легированием поверхности инертного металла-носителя небольшими количествами каталитически активного элемента, как правило, благородного металла. В большинстве случаев активный металл наносится на плоскую поверхность неактивного компонента путем вакуумного напыления его атомизированных паров. Такой метод приготовления требует специализированного оборудования и позволяет получать высокоупорядоченные модельные образцы, структура и каталитические характеристики которых могут быть детально исследованы как экспериментальными, так и расчетными методами.

Одной из интенсивно изучаемых «моноатомных» модельных систем является Pd_1/Cu . Детальное исследование стадии активации водорода на поверхности изолированных Pd_1 центров, распределенных по поверхности монокристалла $Cu(111)$, было проведено в работах [106-108]. Образцы получали с использованием метода вакуумного осаждения паров палладия, после чего их структуру изучали методом сканирующей туннельной микроскопии. Проведенные теоретические расчеты показали, что изолированные атомы Pd , расположенные на поверхности $Cu(111)$, способны промотировать диссоциацию водорода с последующим спилловером атомарного водорода на носитель (Рис. 1-10).

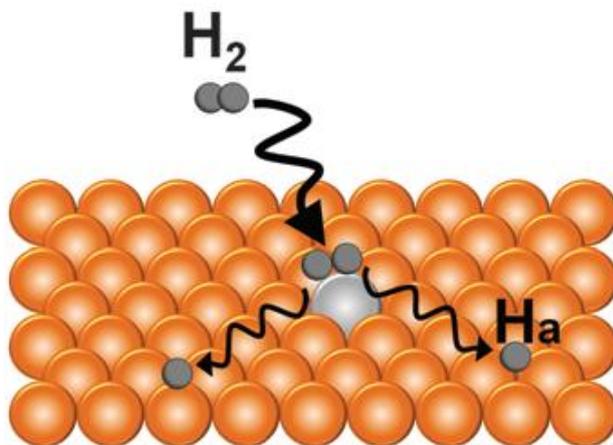


Рисунок 1-10. Схема диссоциации водорода на изолированном атоме Pd, нанесенном на поверхность Cu (111) согласно [85].

Эта стадия является одним из ключевых этапов в процессах гидрирования CO_2 и конверсии водяного пара. В случае использования Au в качестве металла-подложки эффект спилловера не наблюдался, что, предположительно, связано с более высокими энергиями адсорбции в сравнении с Cu и последующим протеканием энергетически более выгодного процесса – десорбции водорода с поверхности наночастиц катализатора. Работы, проведенные в данном направлении несколько позже, показали, что отдельные изолированные атомы Pd на поверхности Cu существенно снижают энергетический барьер как при адсорбции водорода на поверхности, так и при его последующей десорбции с поверхности Cu. Легкая диссоциация водорода на Pd центрах и слабое связывание с Cu позволяют более селективно проводить гидрирование стирола и ацетилена по сравнению с чистыми металлами [85, 109].

Данные, полученные при исследовании модельных систем, находятся в хорошем согласии с результатами исследования нанесенных катализаторов Pd-Cu/SiO₂, которые обсуждались выше [105]. Авторами, было установлено, что, как для традиционных катализаторов, так и для модельных систем, обязательным условием получения изолированных активных центров Pd₁ является значительный избыток металла-модификатора. При этом на основании анализа литературных данных показано, что модифицирование Pd атомами металлов 11 группы играет ключевую роль при создании высокоселективных катализаторов гидрирования ацетилена. Детальное исследование структуры активных центров Pd-Cu катализаторов методами рентгенофазового анализа, температурно-программированного восстановления водородом и рентгеновской абсорбционной спектроскопии позволило оптимизировать соотношение компонентов в

составе биметаллических наночастиц, а также оценить влияние температуры восстановления катализатора на изменение его каталитических характеристик [110]. Было показано, что образование сплавных наночастиц с изолированными друг от друга атомами Pd происходит при соотношении компонентов Pd:Cu = 1:40 и температуре восстановления > 250 °С.

Данные, полученные для Pd₁/Cu модельных катализаторов, положили также начало исследованиям «моноатомных» Pt катализаторов, нанесенных на поверхность Cu [109, 111]. Совокупность результатов каталитических испытаний, физико-химических исследований и теоретических расчетов позволила заключить, что процесс активации связи C–H на «моноатомных» сплавах Pt₁/Cu протекает значительно более эффективно, чем на поверхности металлической Cu. Следует также отметить высокую стабильность моноатомных катализаторов Pt₁/Cu, которая обусловлена тем, что, в отличие от монометаллических Cu систем, они не подвергаются коксованию, что, в свою очередь, характерно для металлической Pt. Аналогичные результаты были получены в работе [112]. Высокая селективность, стабильность и устойчивость к коксованию сплавных Pt/Cu катализаторов была также подтверждена и при использовании их в процессах селективного гидрирования бутадиена до бутена [113].

В заключении следует отметить, что использование модельных «моноатомных» катализаторов, полученных нанесением атомизированных паров металла на поверхность «инертного» компонента, позволяет детально изучить целый ряд фундаментальных характеристик изолированных активных центров. Возможность проведения такого исследования связана с двумя факторами:

1. Для их исследования можно использовать весь арсенал поверхностно-чувствительных методов «surface science»: фото- и Оже-электронную спектроскопию, спектроскопию ионного рассеивания, дифракцию медленных электронов и другие методы;

2. Высокая степень упорядоченности модельных систем позволяет детально исследовать механизм реакции температурно-программируемыми методами и связать полученные данные непосредственно со структурой активных центров на атомном уровне и природой интермедиатов, которые возможно определить, используя сканирующую туннельную микроскопию высокого разрешения.

К недостаткам данного подхода следует отнести то, что он неприменим для синтеза традиционных катализаторов, которые могли бы быть использованы как в лабораторных, так и в промышленных процессах.

Кроме того, получаемые методами вакуумного напыления структуры не всегда термодинамически устойчивы и могут существенно трансформироваться при повышении температуры. Так, в упоминавшейся выше работе [109] было показано, что при высокотемпературной обработке «моноатомного» катализатора Pd₁/Cu, полученного вакуумным напылением атомов Pd на поверхность металлической меди, происходит миграция атомов Pd в приповерхностные слои образца. Фактически, это процесс поверхностной сегрегации, причиной которого является более высокая поверхностная свободная энергия Pd по сравнению с Cu [114]. Из-за разницы в свободных энергиях термодинамически предпочтительной является структура, в которой атомы Pd окружены максимальным количеством атомов Cu. Это и является движущей силой диффузии атомов Pd в приповерхностный слой при повышенной температуре, когда подвижность атомов сплава становится высокой и процесс диффузии становится кинетически возможным.

1.3.1.2 Интерметаллические моноатомные катализаторы

Интерметаллические композиции представляют собой однофазные химические соединения из двух элементов (металлов) и структура их кристаллической решетки, как правило, отличается от структур компонентов, составляющих интерметаллид [115]. В результате сильных электрон-ионных взаимодействий между компонентами интерметаллида эти соединения обладают высокой степенью упорядоченности, что предполагает перспективность их использования для создания высокоселективных гетерогенных катализаторов. [116] Их потенциальные возможности и уникальные каталитические характеристики подробно рассматриваются в некоторых недавно опубликованных обзорах [116-119].

Детальные исследования структуры и процесса образования изолированных центров в составе интерметаллидов проведены для Pd-Ga и Pd-In композиций [120, 121]. Результаты квантово-химических расчетов указали на существенные различия электронных структур монометаллических Pd и биметаллических Pd-Ga катализаторов [115]. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме *in situ* показано, что поверхность биметаллических образцов содержит лишь изолированные атомы Pd, за счет чего достигается высокая селективность катализаторов в модельной реакции селективного гидрирования ацетилена. Кроме того, за счет отсутствия углеродных отложений на поверхности наночастиц каталитические характеристики этих образцов стабильны при высоких температурах в течение длительного времени. Позднее были проведены структурные исследования термической стабильности интерметаллидов Pd-Ga и Pd₃-Ga₇ и их устойчивости к

образованию карбидных и гидридных фаз [122, 123]. Установлено, что упорядоченная структура биметаллических образцов устойчива вплоть до температуры 600 К, при этом для исследуемых систем не характерно образование карбидных или гидридных фаз в предповерхностном слое. Исследуемые биметаллические Pd-Ga композиции продемонстрировали превосходные результаты в процессе гидрирования ацетилена в различных условиях в сравнении с коммерческим Pd катализатором и сплавной Pd-Ag композицией. Так, Pd-Ga образец показал 75 % селективность по этилену при 85 % конверсии субстрата, тогда как для монометаллического и Pd-Ag катализаторов этот показатель составил 17 и 49 %, соответственно. Высокая селективность и стабильность структуры Pd-Ga интерметаллических соединений обусловлены образованием изолированных активных центров Pd₁ на их поверхности, а также тем, что фаза гидроксида палладия в Pd-Ga интерметаллиде не образуется. При этом на этот процесс оказывают непосредственное влияние несколько факторов: «геометрический эффект», который способствует образованию π-связанных молекул этилена, слабо адсорбированных на поверхности изолированных атомов Pd и «электронный эффект», который способствует изменению адсорбционно-десорбционных характеристик катализаторов.

Следует отметить, что для интерметаллических моноцентровых катализаторов влияние электронного фактора может быть выражено в значительно большей степени, чем для катализаторов на основе твердых растворов замещения. Так, при исследовании катализаторов на основе Pd-Zn интерметаллида, было установлено, что формирование устойчивых интерметаллических наночастиц протекает за счет переноса заряда от атомов Pd к атомам Zn, что и приводит к образованию прочных связей между компонентами [124, 125]. Для Pd-Zn композиции методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был установлен перенос электронной плотности от атомов Pd к атомам Zn [125]. Авторы заключили, что высокая селективность по олефину в реакциях гидрирования ацетилена и фенилацетилена на этих катализаторах обусловлена совокупностью геометрического и электронного эффекта. Аналогичные данные, указывающие на значительное изменение электронной структуры атомов Pd, были получены и для Pd-Ga интерметаллического катализатора [115].

Перспективной интерметаллической композицией, активно используемой в процессах селективного гидрирования замещенных алкинов, являются Pd-In катализаторы. Так же, как и в случае Pd-Ga композиций, на поверхности биметаллических Pd-In наночастиц наблюдается образование изолированных моноатомных центров Pd₁ [126]. Методом теории функционала плотности (DFT) было установлено, что высокая селективность по этилену характерна для поверхности Pd-In (110) с изолированными

активными центрами Pd₁, окруженными атомами In. В случае поверхности Pd₃In (111) эта величина значительно ниже за счет изменения размеров и формы активного центра до тримера Pd₃. Селективность Pd-In катализатора по этилену составила 92 % при конверсии ацетилена 96 %, тогда как селективность образцов монометаллического Pd и интерметаллида Pd₃In была 15 % и 21 %, соответственно при полной конверсии исходного субстрата. Эти результаты также согласуются с данными, полученными в работе [127], где было показано, что разделение одиночных активных центров Pd₁ атомами индия увеличивает селективность в процессе газофазного гидрирования пропина. В данном случае сплавление приводит к изменению электронной структуры атомов Pd и снижению энергии связи молекул пропена с поверхностью катализатора, что, в свою очередь, способствует десорбции его молекул.

Уникальные структурные и каталитические свойства интерметаллических систем вызвали появление множества работ, посвященных изучению зависимости энергии адсорбции молекул субстратов от структуры активных центров этих соединений. Так, на примере Pt-Sn катализаторов с различным соотношением компонентов, активно используемых в реформинге углеводородов [128], дегидрировании пропана [129], селективном гидрировании [130] и производстве высокоустойчивых электродов топливных элементов [131], были проведены теоретические расчеты величин энергии адсорбции молекул ацетилена на различных поверхностях Pt-Sn интерметаллида [132]. Результаты исследований, представленные в Таблице 1-2, позволяют сделать вывод о том, что постепенное увеличение содержания олова в сплаве снижает энергию адсорбции этилена. Интересно отметить, что при достижении стехиометрического соотношения металлов происходит перераспределение компонентов сплава, что приводит к изменению формы адсорбции молекул субстрата с ди-σ адсорбированного на π-адсорбированный комплекс. Аналогичные результаты были получены и в случае гидрирования толуола.

Таблица 1-2. Энергии адсорбции этилена и толуола на различных низкоэнергетических поверхностях Pt-Sn сплавов согласно [132].

Поверхность	Энергия адсорбции	Форма адсорбции	Энергия адсорбции
	C ₂ H ₄ , эВ	C ₂ H ₄	C ₇ H ₈ , эВ
Pt (111)	-1,64	Ди-σ	-2,37
Pt ₃ Sn (111)	-1,48	Ди-σ	-1,06
Pt ₂ Sn (111)	-1,07	Ди-σ	-0,66
PtSn (110)	-0,75	π	-0,75
Pt ₂ Sn ₃ (110)	-0,73	π	-0,61
PtSn ₂ (110)	-0,36	π	-0,60

Следует, однако, отметить, что существенным недостатком интерметаллических соединений является их неустойчивость в окислительных условиях. Так, в работе [117] сообщается, что стабильность интерметаллидов определяется непосредственно комбинацией используемых металлов. В случае интерметаллидов на основе благородных металлов (Pt, Pd, и др) второй элемент соединения (Ga, Zn, In) обладает, как правило, высокой оксофильностью и легко окисляется в присутствии кислорода. В результате при хранении на воздухе поверхностная структура интерметаллического соединения легко разрушается с образованием металло-оксидной структуры, что приводит к изменению их каталитических характеристик. Чувствительность интерметаллических катализаторов к окислению затрудняет их применение в лабораторной практике органического синтеза, поскольку требует специальных мер предосторожности либо проведения восстановительной обработки *in situ* непосредственно перед проведением реакции.

1.3.1.3 Формирование изолированных активных центров на поверхности твердых растворов

Характерный для интерметаллических соединений недостаток, связанный с их оксофильностью и недостаточной устойчивостью при хранении на воздухе, может быть преодолен при использовании сплавных катализаторов на основе твердых растворов. Для этого типа биметаллических композиций могут быть использованы сочетания элементов, обладающих высокой устойчивостью в присутствии кислорода (Pd-Au, Pt-Au, Pd-Ag, Pd-Au и другие). За счет схожего электронного строения и практически идентичных размеров

атомов металлов, синтезированные катализаторы малочувствительны к поверхностному окислению и практически не теряют своей активности при длительном хранении. Поскольку при соблюдении определенных условий на поверхности твердых растворов внедрения или замещения также возможно образование системы изолированных центров, что делает перспективными системами для создания на их основе «моноатомных» сплавных катализаторов [117].

Как правило, образование изолированных центров в растворах замещения происходит за счёт встраивания атомов активного компонента (Pd, Pt и т.д.) в кристаллическую решетку неактивного (Au, Ag, Cu и т.д.) размеры атомов которого близки [133]. Близкие размеры атомов и малые содержания активного металла в сплаве приводят к образованию адсорбционных центров с идентичными каталитическими характеристиками, что позволяет получать целевые продукты с чрезвычайно высокой селективностью. Так, в работах [85, 113, 133] сообщается о получении эффективных моноатомных Pt-Cu и Pd-Cu катализаторов, применяемых в гидрировании бутадиена стирола и ацетилена, а также в дегидрировании уксусной кислоты.

Одним из эффективных способов управления составом активных центров и каталитическими свойствами твёрдых растворов является подбор оптимального соотношения компонентов. В работе [87] сообщается о получении серии Pd-Au катализаторов с различным соотношением компонентов в диапазоне от Au/Pd = 8/1 до Au/Pd = 1/4. Катализаторы были приготовлены методом ионного обмена и нанесены на поверхность коммерчески доступной смолы. Проведённые физико-химические исследования структуры синтезированных образцов методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгенофазового анализа подтвердили факт образования биметаллических сплавных наночастиц. Методами EXAFS и ИК-спектроскопии адсорбированного СО было показано, что с увеличением соотношения Au/Pd происходит постепенное изменение структуры активных центров. При этом при достижении соотношения Au/Pd $\geq 4/1$ центры адсорбции Pd_n (где n > 2) практически исчезают, что указывает на преимущественное образование изолированных центров Pd₁. Каталитические свойства синтезированных образцов оценивались в реакции сочетания по Ульману. Установлено, что Au/Pd катализаторы чрезвычайно эффективны в процессах гомосочетания арилхлоридов, арилбромидов и арилиодидов различной структуры. С уменьшением доли Pd в сплаве количество оборотов катализатора (TON) резко увеличивается (Рис. 1-11). Целевые продукты были получены за короткое время (1.5 – 6 часов) и с хорошими выходами (73 – 99 %). Необходимо отметить, что исследования

устойчивости катализаторов показали, что столь высокие показатели сохраняются на протяжении 8 циклов «реакция — регенерация».

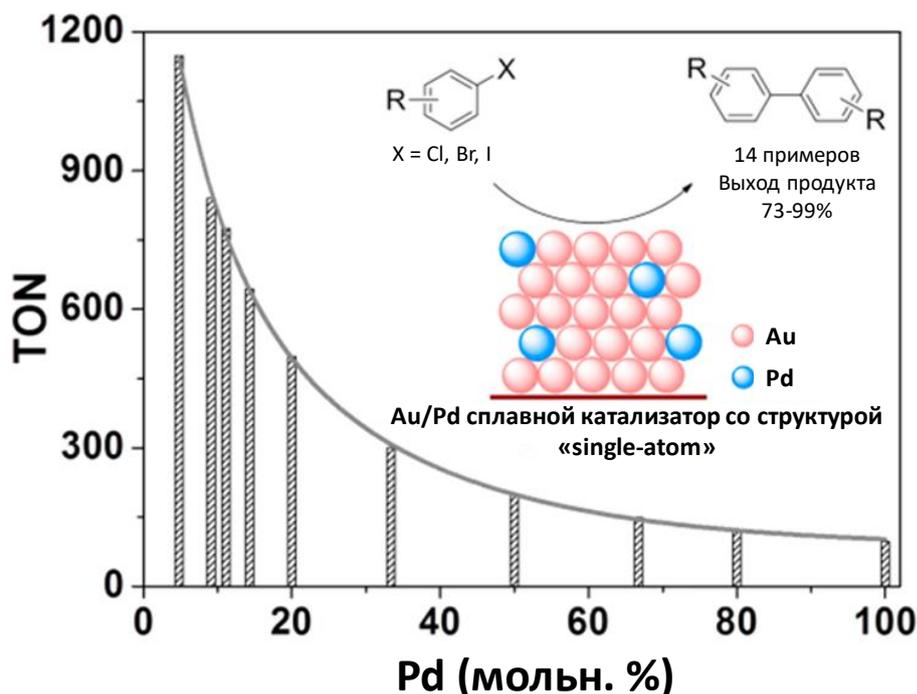


Рисунок 1-11. Зависимость активности Au/Pd катализаторов в реакции сочетания по Ульману от содержания Pd согласно [87].

В ходе исследования сплавных Pd-Au наночастиц, нанесенных на поверхность оксида кремния, было установлено, что модифицирование палладиевого катализатора золотом приводит к преимущественному формированию одиночных активных центров Pd₁, однако для этого необходим значительный избыток «инертного» компонента и поверхностная структура «моноатомных» центров Pd₁ формируется лишь при соотношении Pd/Au = 0.025 [134]. Каталитические испытания синтезированных образцов в реакции селективного гидрирования ацетилена в условиях избытка этилена показали, что с уменьшением содержания Pd наблюдается значительное увеличение селективности по этилену в сравнении с монометаллическим Pd катализатором. Было установлено, что в температурном диапазоне от 80 до 160 °C селективность сплавного катализатора выше на несколько порядков в сравнении с катализатором Pd/SiO₂. Авторы предполагают, что в случае Pd-Au катализатора это обусловлено меньшей теплотой адсорбции этилена на поверхности наночастиц. Изолирование атомов палладия золотом способствовало значительному снижению числа центров мультиатомной адсорбции, что позволило избежать побочного процесса гидрирования этилена до этана.

1.3.2 Влияние поверхностной сегрегации на структуру активных центров

Явление поверхностной сегрегации одного из компонентов биметаллического сплава может оказывать существенное влияние на состав его поверхности и, следовательно, на каталитические характеристики. Движущей силой эффекта поверхностной сегрегации является тенденция биметаллической системы к уменьшению поверхностной энергии [135, 136]. Минимум полной энергии системы может быть достигнут путем обогащения поверхности компонентом с более низкой поверхностной энергией (более низкой теплотой сублимации) [137]. В результате состав поверхности биметаллических наночастиц может значительно отличаться от ее среднего объемного состава [138]. Так, в сплавах металлов 8 и 11 групп поверхность предпочтительно заполняют атомы 11 группы, имеющие более низкую теплоту сублимации.

Как правило, работы по исследованию поверхностной сегрегации основываются на проведении теоретических (DFT) и практических экспериментов (Оже-спектроскопия) по оценке изменения состава поверхностных слоев биметаллических наночастиц относительно всего их объема в результате высокотемпературных обработок. В качестве объектов для изучения в литературе описаны Ag-Au, Pt-Cu [139, 140], Ag-Al [141], Ni-Ag [142], Ag-Pb [143], Rh-Pd, Ni-Pd, Rh-Ag [144] и Pd-Au [145] катализаторы. Для большинства сплавов было установлено, что при высоких температурах атомы компонента с меньшей поверхностной энергией (Ag) мигрировали в поверхностные слои наночастиц. Эффект сегрегации Ag на поверхности биметаллических Pd-Ag наночастиц в условиях вакуума является известным явлением, которое обусловлено существенной разницей в величинах поверхностных энергий двух металлов [146-148]. В случае Pd-Ag композиций предложенные теоретические модели сегрегации указывали на тенденцию к обогащению поверхности Pd-Ag сплава серебром. Анализ работ, посвященных экспериментальной оценке состава поверхности Pd-Ag сплавов, позволил заключить, что имеющиеся результаты носят противоречивый характер. Так, в работе [149] авторы пришли к выводу, что при высоких температурах происходит обогащение поверхности Pd компонентом, тогда как в [150] сообщается об отсутствии существенных различий между поверхностным и объемным строением биметаллических наночастиц.

В классической работе [151] выраженный эффект поверхностной сегрегации Ag установлен для ненанесенных Pd-Ag катализаторов, полученных методом соосаждения. Позднее с использованием теоретических методов расчета структуры поверхности было показано, что при температурах от 800 до 1000 К содержание атомов Au и Ag в поверхностных слоях биметаллических Pd-Au и Pd-Ag сплавных наночастиц более, чем на

25 % превосходит их содержание в объеме [145, 151-153]. В несколько меньшей степени данный эффект выражен для Cu-Pd катализаторов.

Ситуация усложняется, когда участники химической реакции могут хемосорбироваться на сплаве и реагировать с его компонентами. В этом случае компонент с большим сродством к газу (большей теплотой адсорбции) выходит на поверхность. Это явление, получившее название адсорбционно-индуцированной сегрегации (adsorbate-induced segregation), может быть использовано для управления структурой поверхности, поскольку оказывает значительное влияние на ее состав и, следовательно, на структуру активных центров и каталитические свойства [135].

Несмотря на активные исследования поверхностной сегрегации как явления, возможность использования эффекта адсорбционно-индуцированной сегрегации в качестве средства управления каталитическими свойствами в литературных источниках практически не обсуждается. В нескольких работах, посвященных изучению термодинамической стабильности биметаллических систем, было установлено, что различные адсорбаты (O_2 , CO, C_2H_2) способны оказывать непосредственное влияние на их каталитические характеристики [154, 155]. Так в условиях проведения гидрирования монооксида углерода на Pd-Cu катализаторах наблюдалось увеличение содержания поверхностных атомов Pd в результате адсорбции молекул CO, что приводило к изменению селективности процесса [155]. При этом, согласно результатам ИК-спектроскопии, процесс сопровождался изменением формы адсорбции монооксида углерода с линейной на мостиковую (адсорбция на двух соседних атомах Pd).

Несколько противоречивые данные о возможности поверхностной сегрегации менее активного компонента биметаллического сплава были получены при исследовании Pt-Cu катализаторов [156]. Авторы установили, что в результате адсорбции CO при повышенном давлении и температуре происходит обогащение поверхностного слоя биметаллических наночастиц атомами менее активного компонента (Cu). Однако благодаря высокой энергии связи Pt-CO при протекании сегрегации атомов Cu из приповерхностного слоя происходит образование стабильной высокоупорядоченной структуры CO/CuPt с изолированными активными центрами Pt₁ (Рис. 1-12).

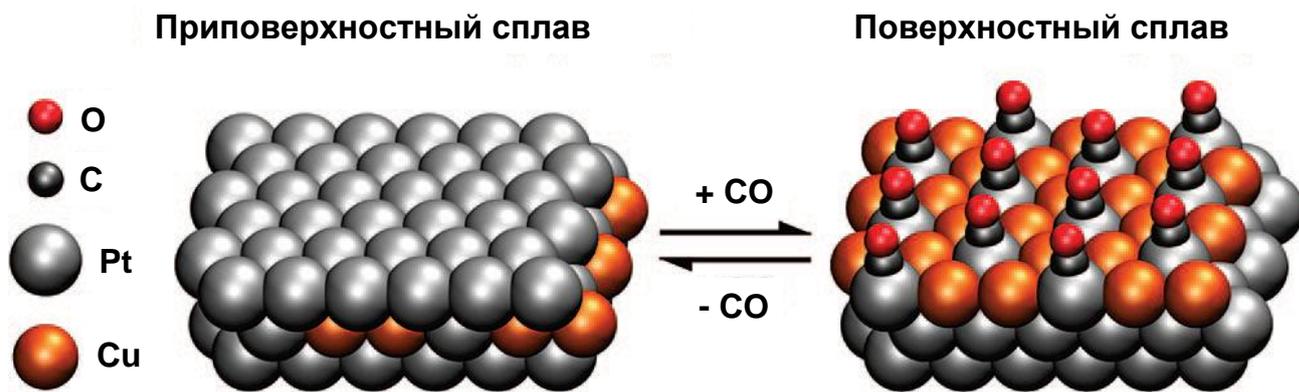


Рисунок 1-12. Схема протекания процесса индуцировано-поверхностной сегрегации на Cu-Pt сплавах согласно [156].

Полученные данные могут быть объяснены тем, что в результате образования поверхностного сплава Pt-Cu происходит значительное увеличение энергии адсорбции CO на центрах Pt₁, окруженных атомами Cu, которое, согласно результатам DFT расчетов, компенсирует уменьшение количества поверхностных атомов Pt и делает термодинамически возможной диффузию атомов Cu на поверхность.

Возможность управления каталитическими характеристикам Pd-Cu/Al₂O₃ катализаторов селективного гидрирования ацетилена была продемонстрирована в работе [157]. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO было установлено, что обработка Pd-Cu катализаторов в потоке CO способствовала увеличению доли поверхностных изолированных атомов Pd с 4 % до 5.3 %, а также появлению 5.7 % димеров Pd – Pd. При этом наблюдалось увеличение активности синтезированных образцов, поскольку температура достижения полной конверсии исходного субстрата снизилась на 20 К. Повышение активности сопровождалось некоторым уменьшением селективности по этилену, которое авторы связывают с образованием центров Pd₂.

Возможность управления структурой поверхности Pd-Ag биметаллического катализатора была установлена в [158]. Эксперименты проводились на модельной Pd-Ag системе, приготовленной путем напыления Pd на поверхность Ag. Авторы установили, что присутствие CO или обработка катализатора кислородом приводят к обогащению поверхности наночастиц палладиевым компонентом. Экспериментально сегрегация Pd наблюдается при комнатной температуре, но не при низкой температуре (< 130 К). Эта разница объясняется медленной диффузией Pd при более низких температурах. Воздействие же O₂ при температуре 300 – 400 К приводит к образованию поверхностного слоя оксида Pd. На основе теоретических расчетов установлено, что поверхностную сегрегацию Pd вызывает высокая энергия связи CO с Pd. Интересно, что поверхностная

структура, образовавшаяся в результате адсорбционно-индуцированной сегрегации, остается устойчивой даже при малом давлении CO (10^{-6} бар).

Аналогичные данные о влиянии адсорбции различных молекул (O_2 , H_2 , CO) на поверхности Pd-Ag наночастиц представлены в работах [159, 160]. Возможность контроля структуры поверхности биметаллических образцов путем обработки их в токе CO была показана и для Pd-Cu систем [157]. Данными ИК-спектроскопии адсорбированного CO подтверждается также образование изолированных активных центров в результате поверхностной сегрегации атомов серебра [161].

Анализ накопленных к настоящему моменту данных о влиянии поверхностной сегрегации и адсорбционно-индуцированных эффектах, вызванных адсорбцией различных газов, на состав поверхности биметаллических сплавов, позволяет сделать вывод о перспективности данного подхода для управления структурой активных центров и каталитическими характеристиками биметаллических катализаторов.

§1.4 Pd-Ag биметаллические катализаторы

Катализаторы Pd-Ag являются одними из представителей твердых растворов замещения. Они активно используются во многих промышленно важных реакциях [153], например, в крупнотоннажных процессах селективного газофазного гидрирования примесей ацетилена в пиролизном этилене, а также удалении следов фенилацетилена из стирола перед проведением полимеризации [162-165].

Необходимо отметить, что при использовании как в промышленности, так и в лабораторной практике Pd-Ag катализаторы представляют собой биметаллические наночастицы, нанесенные на различные носители с высокими значениями площади удельной поверхности, что обусловлено необходимостью максимального использования атомов активного металла в целевом процессе.

Кроме сплавных катализаторов, нанесенных на поверхность носителей, значительный интерес в последние годы уделяется синтезу биметаллических Pd-Ag катализаторов со структурой «ядро-оболочка». Наиболее активно эти композиции используются в электрохимическом окислении уксусной кислоты и метанола [166, 167], а также при получении водорода путем разложения уксусной кислоты [168]. Данный тип катализаторов представляет собой наноструктурированные материалы, состоящие из ядра, обогащенного по одному из компонентов сплава и оболочки, сформированной несколькими слоями атомов другого компонента. В работе [169] представлены результаты синтеза Pd-Ag сплавных катализаторов различного состава. Авторы установили, что с использованием электрохимических обработок в кислой среде происходит постепенное растворение серебра на поверхности наночастиц, что приводит к образованию ультратонкой оболочки из атомов Pd. Синтезированные структуры PdAg@Pd/C продемонстрировали чрезвычайно высокую активность и устойчивость в условиях проведения реакции каталитического восстановления кислорода. На основании ранее проведенных теоретических и экспериментальных исследований установлено, что высокая активность катализаторов обусловлена синергетическим эффектом между Pd и Ag, тогда как высокая стабильность наночастиц связана с образованием структуры «ядро-оболочка».

1.4.1 Фазовая диаграмма Pd-Ag

Согласно данным, представленным в работе [170], температура плавления чистого Ag составляет 1234,93 К, тогда как для Pd эта величина составляет 1828,00 К. Фазовая диаграмма бинарной системы Pd-Ag была впервые построена с помощью термического

анализа в 1906 году и предложена в работе [171]. Установлено, что сплавы системы Pd-Ag кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов (Рис. 1-13). Кристаллическая структура для сплавов Pd-Ag впервые была определена методом рентгенофазового анализа в работе [172] как гранецентрированная кубическая (ГЦК). При этом изменение параметров кристаллической решетки происходит линейно в зависимости от процентного содержания компонентов. Некоторое отклонение параметров кристаллических решеток твердых растворов от правила Vegarda незначительно, и обусловлено заполнением валентной 4d-орбитали.

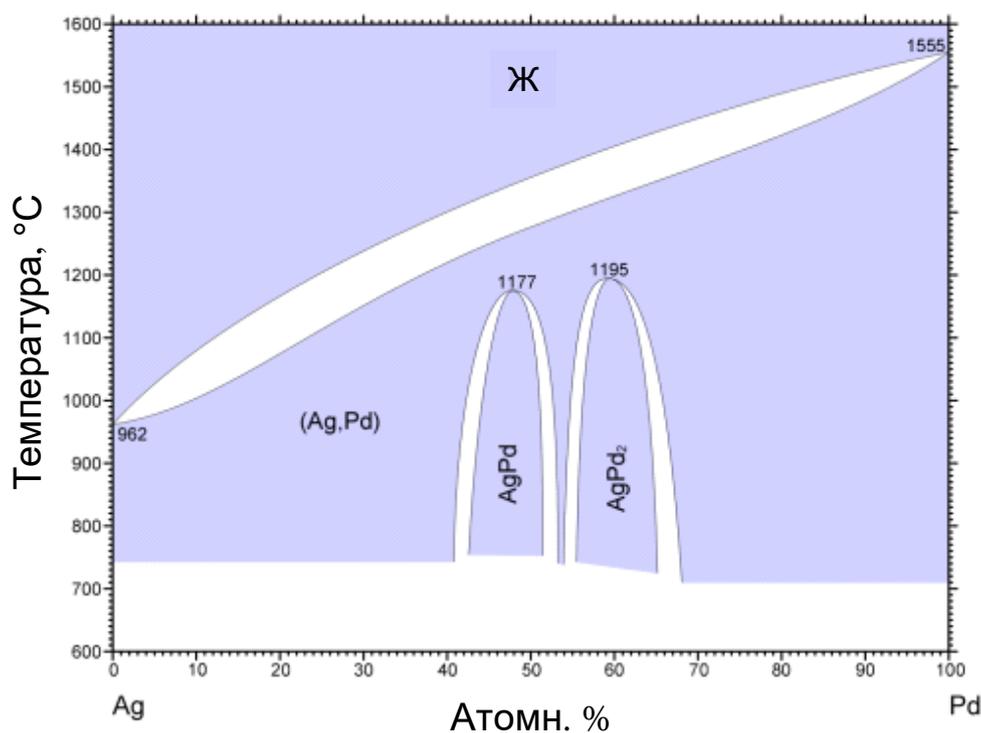


Рисунок 1-13. Фазовая диаграмма сплавов Pd-Ag согласно [173].

В более поздней работе при изучении межслоевых расстояний в кристаллической решетке Pd-Ag сплавов было отмечено изменение наклона зависимости параметра решетки от состава сплава при 60 % содержании Ag [174]. На основании этого было выдвинуто предположение о возможности образования интерметаллических структур в составе Pd-Ag сплавных катализаторов, соответствующих стехиометрическому составу Pd₃Ag₂ и PdAg. [173] Однако из-за близости факторов атомного рассеивания серебра и палладия авторам работы не удалось выделить промежуточные фазы методом рентгенофазового анализа. В работе [175] на основании исследований методами рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной

микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии были получены схожие результаты о формировании упорядоченной интерметаллической фазы Pd-Ag₃, параметры кристаллической решетки которой совпадают с таковыми для сплавной композиции аналогичного состава. Образование фазы установлено в условиях нагревания смесей частиц серебра и палладия до 300 °С при высоком парциальном давлении кислорода.

1.4.2 Теплота образования Pd-Ag сплава

Для оценки термодинамических свойств Pd-Ag сплавов применяются различные методы. Так, в работе [176] был использован метод ЭДС. В качестве электролита использовалась смесь расплавленных солей KCl и NaCl с небольшими добавками AgCl. Были рассчитаны величины свободной энергии смешения биметаллических Pd-Ag композиций с различным содержанием серебра в составе сплава при температуре 1000 К. Для измерения теплоты смешения Pd-Ag сплава при 915 К был также использован метод калориметрии, при этом изменения температуры проводились с использованием хромель-константановых термопар, калиброванных по точкам замерзания цинка и алюминия [177]. Было установлено, что образование сплавов характеризуется сильно отрицательными величинами энтальпии и избыточной энтропии смешения.

Позднее термодинамические свойства Pd-Ag сплавов были также исследованы методом калориметрии в жидком олове [178]. Показано, что минимальная энтальпия смешения характерна для сплава Pd_{0,4}-Ag_{0,6} и составляет -5.65 кДж/моль, тогда как для образцов Pd_{0,9}-Ag_{0,1} и Pd_{0,1}-Ag_{0,9} эта величина не превышает -1,05 и -2,6 кДж/моль, соответственно. По мнению авторов, это связано с магнитными свойствами сплава, поскольку сплавы с содержанием Pd менее 0,4 м.д. обладают свойствами диамагнетиков, тогда как для сплавов с содержанием Pd более 0,4 м.д. характерны свойства парамагнетиков. Аналогичные результаты были получены в работе [179]. Образование бинарных жидких Pd-Ag сплавов было также изучено методом капельно-калориметрического метода при температуре 1673 К для систем, содержащих до 55 ат. % Pd [180]. В качестве стандартных состояний были выбраны чистые металлы. Полученная зависимость интегральной мольной энтальпии смешения жидких сплавов от содержания Pd имеет минимум при 35 ат. % Pd, который соответствует величине $\Delta H_{\text{смеш}} = -5.44$ кДж/моль.

На основе результатов исследований термодинамических свойств Pd-Ag сплавов, проведенных в температурной области 450 – 750 К с использованием твердотельного электрохимического метода [181], был сделан вывод о том, что минимальные величины интегральной энтальпии смешения сплавов Pd-Ag также находятся в области содержаний

$\text{Ag} \approx 60$ ат. %, что согласуется с результатами других работ [178-180]. Однако минимальная величина энтальпии смешения в этом случае составила $\Delta H_{\text{смеш}} = -2,27$ кДж/моль, тогда как в работе [178] она значительно меньше ($-5,65$ кДж/моль). Эту разницу авторы связывают с проведением своих исследований в твердом состоянии и низкотемпературном диапазоне, тогда как другие эксперименты были проведены в жидких сплавах при 1200 К.

Современные исследования методами теории функционала плотности также показали, что энергия смешения при образовании наночастицы со стехиометрическим соотношением атомов компонентов сплава (например, $\text{Pd}_{70}\text{-Ag}_{30}$) невелика и составляет - 110 мэВ [182].

1.4.3 Адсорбция СО и структура поверхности Pd-Ag наночастиц

Чрезвычайно удобным и информативным методом исследования структуры поверхности Pd-Ag наночастиц и катализаторов на их основе является ИК-спектроскопия адсорбированного СО.

Поскольку форма адсорбции молекулы СО определяется совокупностью электронных и геометрических характеристик активных центров катализатора, ИК-спектроскопия адсорбированного СО позволяет получить ценную информацию об их структуре. В свою очередь, выявление взаимосвязи между структурой активных центров и адсорбционно-каталитическими характеристиками поверхностных центров позволяет определить основные параметры, влияющие на свойства катализаторов.

Так, в работе [183] представлены результаты экспериментальных исследований методом ИК-СО адсорбционных свойств Pd и Pd-Ag сплавных катализаторов с различным содержанием металла-модификатора. Установлено, что для монометаллического образца характерны все три формы адсорбции молекулы монооксида углерода: линейная, мостиковая и трехкоординированная. Необходимо отметить, что интенсивность полосы поглощения (п.п.) линейной формы адсорбции при $\sim 2060 \text{ см}^{-1}$ чрезвычайно мала, поскольку теплота адсорбции СО в мостиковой и трехкоординированной форме существенно выше, чем в линейной. Для Pd-Ag катализаторов с увеличением доли Ag в образце интенсивность п.п. линейно адсорбированного СО постепенно увеличивается и значительно превосходит таковую для монометаллического Pd, тогда как интенсивность п.п., характерных для мостиковой и мультиатомной форм, резко снижается. Кроме того, сообщается, что энергия активации при десорбции молекул СО для сплавных катализаторов (113 кДж/моль) ниже таковой для монометаллического Pd образца

(130 кДж/моль). Авторы объясняют это снижение преобладанием геометрического эффекта над электронным.

Схожие выводы были сделаны и в ходе исследований [184, 185], согласно результатам которых в диапазоне температур 250 — 340 К в случае монометаллического образца $E_{\text{дес}} = 140$ кДж/моль, а в случае Pd-Ag $E_{\text{дес}} = 112$ кДж/моль. В работах [186, 187] методами температурно-программируемой десорбции CO, спектроскопии высокого разрешения характеристических потерь энергии электронами (HREELS) и сканирующей туннельной микроскопии было установлено, что адсорбция CO невозможна на поверхностных атомах Ag и что прочность связывания CO на Pd центрах значительно уменьшается с увеличением концентрации Ag. Сопоставление с результатами сканирующей туннельной микроскопии (STM) о распределении атомов Pd и Ag в поверхностном слое показало, что эта модификация обусловлена геометрическими (ансамблевыми) эффектами, поскольку центры адсорбции Pd₃, которые предпочтительны для адсорбции CO на палладиевом катализаторе, недоступны на обогащенных по Ag сплавных катализаторах. Следовательно, структура центров адсорбции CO изменяется с увеличением содержания Ag от тримеров Pd₃ и димеров Pd₂ до мономеров Pd₁, что сопровождается последовательным ослаблением энергии адсорбции CO.

§1.5 Применение Pd-Ag катализаторов в процессах селективного гидрирования алкинов

1.5.1 Механизм селективного гидрирования алкинов

Процесс селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов активно используется в промышленности и в процессах тонкого органического синтеза [188]. Ярким примером являются многотоннажный процесс очистки пиролизного этилена от примесей ацетилена перед его направлением на полимеризацию [189]. Важным этапом при получении полистирола является очистка исходного сырья (стирола) от следовых количеств фенилацетилена, поскольку даже незначительные его примеси отравляют металлоценовые катализаторы полимеризации [97].

Кроме того, селективное гидрирование замещенных алкинов – одна из ключевых стадий синтеза многих сложных алкеновых соединений, поскольку может быть проведена с высокой регио- и стереоселективностью. Наиболее широко в этих процессах применяются гетерогенные катализаторы на основе Pd [190, 191].

Структура активных центров гетерогенных катализаторов процессов парциального гидрирования в значительной степени определяет селективность образования олефиновых соединений. Подробные исследования, проведенные на рубеже 1970-х - 1980-х годов, показали, что селективность образования алкенов невозможно интерпретировать без детального знания механизма реакции и фактического состояния поверхностных центров адсорбции [192, 193]. На основе экспериментальных результатов по изучению маршрутов протекания селективного гидрирования, был предложен общий двухстадийный механизм процесса (Рис. 1-14) [16, 18, 194].

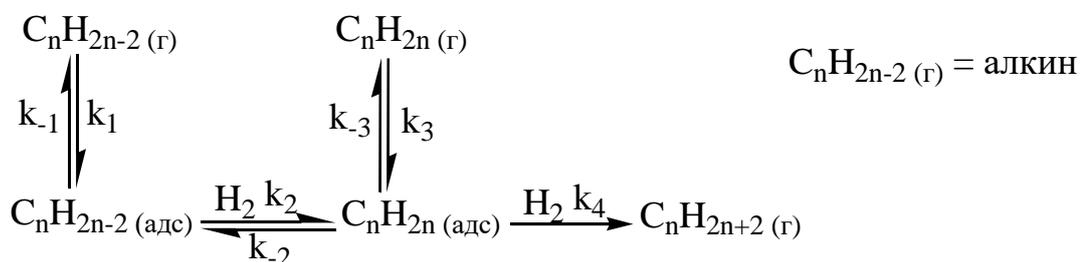


Рисунок 1-14. Механизм селективного гидрирования алкинов согласно [18].

После адсорбции молекул алкина на поверхности катализатора происходит их превращение в соответствующий олефин. Образовавшийся продукт, в свою очередь, либо десорбируется с поверхности катализатора, либо подвергается полному гидрированию до

алкана. На основе предложенного механизма авторы установили, что селективность по алкену определяется двумя факторами: термодинамическим и кинетическим.

Влияние термодинамического фактора обусловлено протеканием конкурентной адсорбции молекул исходного алкина и промежуточного олефина. В случае если коэффициент адсорбции алкина значительно превышает коэффициент адсорбции алкена ($k_1/k_{-1} \gg k_3/k_{-3}$), то прочная адсорбция алкина приводит к вытеснению молекул олефина с поверхностных активных центров катализатора и препятствует его реадсорбции, предотвращая, таким образом, нежелательную стадию гидрирования до алкана. В данном случае алкин фактически блокирует поверхность катализатора, что позволяет избежать избыточного гидрирования целевого продукта вплоть до момента исчезновения алкина из реакционной среды.

Кинетический фактор оказывает существенное влияние, когда коэффициенты адсорбции алкина и олефина отличаются незначительно и термодинамический фактор не оказывает серьезного влияния на общую кинетику процесса. В этом случае селективность процесса определяется соотношением констант скорости на первой и второй стадиях процесса (k_2 и k_4). Высокая селективность при этом достигается при условии $k_2 \gg k_4$. Интересно отметить, что в случае использования различных биметаллических сплавных катализаторов, как правило, наблюдается значительное снижение скорости реакции при переходе от первой стадии гидрирования ко второй [195]. Более детальное обсуждение влияния этих факторов на селективность монометаллических палладиевых и платиновых катализаторов на примере гидрирования ацетилена представлено в работах [194, 196, 197].

1.5.2 Применение Pd-Ag катализаторов в процессах селективного гидрирования

Как было отмечено выше, биметаллические Pd-Ag катализаторы широко используются в таких многотоннажных промышленных гидрогенизационных процессах как селективное гидрирование примесей ацетилена в пиролизном этилене и следов фенилацетилена в стироле. Это обусловлено их высокой селективностью в образовании олефинов и достаточной активностью.

Одна из первых попыток исследования каталитических характеристик «моноатомных» Pd-Ag катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена была предпринята китайскими учеными [164]. Для получения структуры изолированных центров Pd₁ на поверхности Pd-Ag биметаллических наночастиц методом совместной пропитки носителя раствором нитратов палладия и серебра была приготовлена серия Pd-Ag/SiO₂ катализаторов, содержащих 2 % Ag и малые количества Pd (0,02-0,1 %). Было

установлено, что ключевой стадией приготовления является высокотемпературное восстановление в водороде (400-550°C). Высокая температура хотя и вызывает спекание биметаллических наночастиц и некоторую потерю активности, однако способствует поверхностной сегрегации серебра и образованию «моноатомных» Pd₁ центров, изолированных друг от друга атомами Ag. Кроме того, высокотемпературное восстановление приводит к увеличению электронного взаимодействия между Ag и Pd, и возрастанию электронной плотности на атомах Pd. При адсорбции ацетилена на образовавшихся Pd₁ центрах происходит перенос избыточного заряда с атома Pd на π-разрыхляющую орбиталь ацетилена, что приводит к активации тройной связи молекулы. Кроме того, методом микрокалориметрии было показано, что теплота адсорбции этилена на биметаллическом катализаторе Pd-Ag значительно ниже, чем на его монометаллическом аналоге, что способствует увеличению селективности катализаторов, поскольку облегчает десорбцию алкена.

В результате снижения энергии активации на стадии гидрирования ацетилена на 12 кДж/моль в сравнении с монометаллическим образцом и уменьшения энергии адсорбции образующегося промежуточного продукта, полученные «моноатомные» Pd-Ag катализаторы обладают высокой селективностью (≈ 92,3 %) в процессе гидрирования примесей ацетилена в этилене. При этом отмечается, что обязательным условием для достижения высокой селективности является значительный избыток серебра [198, 199].

Положительное влияние высокотемпературной восстановительной обработки на селективность катализатора гидрирования ацетилена с существенно более высоким соотношением Pd/Ag (0,45 мас. % Pd + 0,27 мас. % Ag) было установлено и в более раннем исследовании [200]. В данном случае повышение селективности авторы связывают с увеличением подвижности атомов Pd и Ag в результате чего облегчается поверхностная сегрегация Ag, обогащение им поверхности и формирование моноатомных Pd₁ центров, изолированных друг от друга Ag-компонентом. Образование центров Pd₁ авторы доказали методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО по уменьшению интенсивности полос поглощения мостиковой и трехкоординированной форм адсорбированного СО, которое сопровождалось увеличением интенсивности полосы поглощения линейной формы.

Значительное влияние соседних атомов Ag на энергию адсорбции молекул ацетилена и этилена на атоме Pd было подтверждено результатами теоретических расчетов. Модифицирование структуры монометаллического Pd катализатора серебром не только изменяет структуру активных центров (геометрический эффект), но и увеличивает электронную плотность на d-орбитали атомов палладия, вследствие смещения

электронной плотности от атомов Ag к Pd (электронный эффект) [162, 201]. Оба эффекта приводят к снижению энергии активации в гидрировании молекул ацетилена с 32-44 кДж/моль до 26-31 кДж/моль, ускорению десорбции молекул этилена и, соответственно, росту селективности Pd-Ag катализаторов. Кроме того, авторами установлено, что рост парциального давления водорода в смеси способствует увеличению скорости реакции, но негативно сказывается на селективности как монометаллического Pd, так и Pd-Ag катализаторов. Аналогичные результаты были получены и в других работах, посвященных вопросам селективного гидрирования ацетилена [165, 202, 203].

Детальное изучение процесса гидрирования ацетилена на Pd-Ag биметаллических наночастицах позволило выявить целый ряд дополнительных механистических особенностей протекания реакции. В ряде работ было отмечено, что на изолированных Pd атомах в составе Pd-Ag сплавных катализаторов возможно протекание как диссоциативной адсорбции водорода, так и гидрирования молекулы ацетилена [202, 204]. В качестве основных факторов высокой селективности биметаллических сплавных катализаторов в парциальном гидрировании ацетилена выделяют высокую реакционную способность ацетилена при взаимодействии с молекулярным водородом и его относительно медленную десорбцию [205]. Авторы [203] полагают, что за счет сплавления Pd с Ag значительно снижается скорость диссоциации молекулярного водорода и энергия десорбции этилена, что также способствует его быстрой десорбции с поверхности и препятствует дальнейшему гидрированию.

Несмотря на то, что влияние структуры Pd-Ag наночастиц на параметры активность/селективность изучено весьма подробно, каталитические характеристики этой системы в реакции селективного жидкофазного гидрирования замещенных алкиновых соединений исследованы недостаточно. Тем не менее, в ряде публикаций сообщается о возможности использования Pd-Ag наночастиц со структурой «ядро-оболочка» в качестве катализаторов процессов жидкофазного селективного гидрирования, например, при проведении селективного гидрирования алкинов различной структуры, в числе которых октин-1, 1-фенил-1-пропин и дифенилацетилен [206]. Эксперименты проводились при комнатной температуре при давлении водорода 1 бар. Было установлено, что благодаря наличию палладиевого ядра с оболочкой из серебра целевые олефины практически во всех случаях были получены с высокими выходами и селективностью 94-98 %. Благодаря уникальной структуре синтезированных биметаллических наночастиц (Рис. 1-15) стадия избыточного гидрирования была подавлена. Кроме того, в работе показано, что катализатор может быть легко отделен от реакционной смеси и повторно использован без значительного снижения каталитических характеристик. Эффективное блокирование

атомами серебра Pd центров в составе биметаллических Pd-Ag наночастиц, нанесенных на TiO_2 , также позволило значительно увеличить селективность катализатора по олефину [207]. Высокая селективность Pd-Ag катализаторов в жидкофазном селективном гидрировании фенилацетилена, октина-1, и октина-4 была установлена в работе [208].

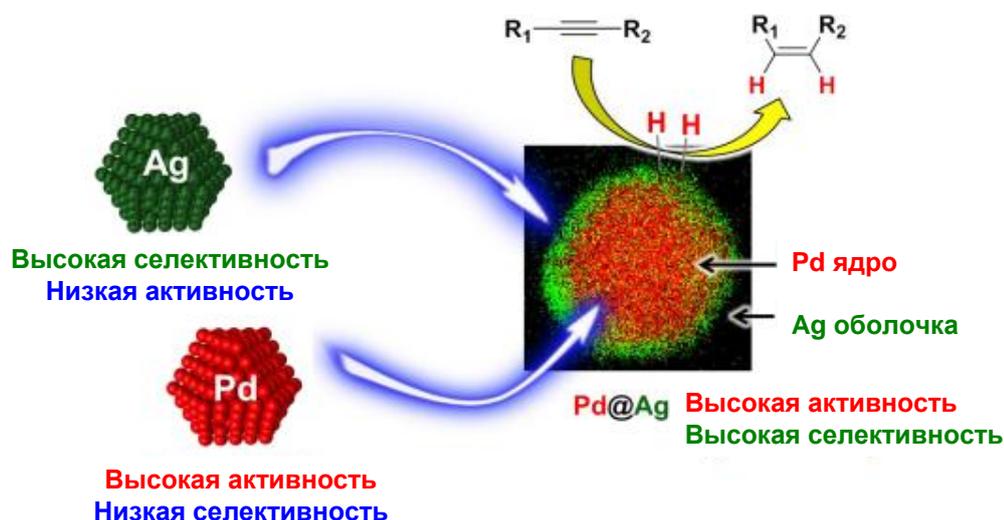


Рисунок 1-15. Проведение реакции селективного гидрирования алкинов на Pd-Ag катализаторах со структурой «ядро-оболочка», согласно [206].

В некоторых исследованиях также отмечается стабильность характеристик Pd-Ag катализаторов в парциальном гидрировании в течение длительного времени. В работе [209] была установлена возможность проведения, по меньшей мере, 5 циклов «каталитическая реакция – регенерация» без существенных потерь в селективности образца. Отмечается, что процедура регенерации должна включать в себя термическую обработку в паровоздушной смеси с последующим восстановлением в токе водорода при температуре не менее $120\text{ }^\circ\text{C}$.

1.5.3 Гидрид палладия и его влияние на характеристики Pd катализаторов гидрирования

Одной из характерных особенностей Pd катализаторов, оказывающих непосредственное влияние на их селективность в реакциях гидрирования, является способность Pd растворять в своем объеме значительное количество водорода. В результате заполнения пустот гранецентрированной кубической решетки палладия атомами водорода происходит образование двух гидридных форм палладия – $\alpha\text{-PdH}_x$ и $\beta\text{-PdH}_x$ [210].

Фаза α -PdH_x представляет собой разбавленный твердый раствор водорода в Pd ($x < 0.01$ при 20 °C). Ее образование характеризуется увеличением параметра кристаллической решетки от 3.891 до 3.894 Å, тогда как β -PdH_x является более концентрированной фазой, доля водорода в которой $x > 0,62$ в тех же условиях. При этом, как при комнатной температуре, так и в условиях высоких температур и парциального давления водорода возможен фазовый переход α -PdH_x → β -PdH_x [211]. Растворимость водорода в палладиевых катализаторах в значительной степени определяется дисперсностью наночастиц [212]. Экспериментальным путем было установлено, что с уменьшением размеров кристаллита растворимость водорода снижается [213, 214]. Также необходимо отметить, для частиц с размерами < 2 нм образование β -гидридной фазы не характерно [212].

На основании имеющихся данных принято считать, что наличие гидридных фаз отрицательно сказывается на селективности гетерогенных катализаторов [165, 189, 200, 215, 216]. В частности, для реакции селективного гидрирования непредельных углеводородов было показано, что приповерхностный гидридный водород способствует протеканию нежелательной стадии полного гидрирования [189, 203, 211, 215, 217]. В работе [203] указано на участие в процессе гидрирования ацетилена двух форм водорода: поверхностного («адсорбированного» или «селективного»), принимающего участие на стадии гидрирования алкина до алкена и приповерхностного («абсорбированного»), который вносит существенный вклад в протекание полного гидрирования. Причем, с увеличением температуры реакции до 300 °C происходит увеличение доли поверхностного водорода за счет вытеснения абсорбированного водорода, что объясняет увеличение селективности по этилену.

Селективность Pd катализатора может увеличиваться в результате образования карбида палладия. На примере монометаллического Pd катализатора было показано, что селективное гидрирование 1-пентина при низком давлении и невысоком соотношении H₂/C₅ протекает с высокой селективностью по 1-пентену в результате формирования на ранних стадиях реакции поверхностной и приповерхностной фаз карбида палладия Pd-C (Рис. 1-16), что было установлено методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и микроскопии высокого разрешения [218]. Сообщается, что формирование приповерхностной фазы карбида Pd препятствуют транспорту гидридного водорода к поверхности. Аналогичный эффект оказывает добавление Pb в состав коммерческого катализатора Линдлара 5 % Pd-Pb/CaCO₃. Так, в работе [217] сообщается, что высокая селективность этого катализатора связана с его частичным отравлением

свинцом, которое препятствует образованию гидридных фаз палладия и снижает энергию адсорбции олефина.

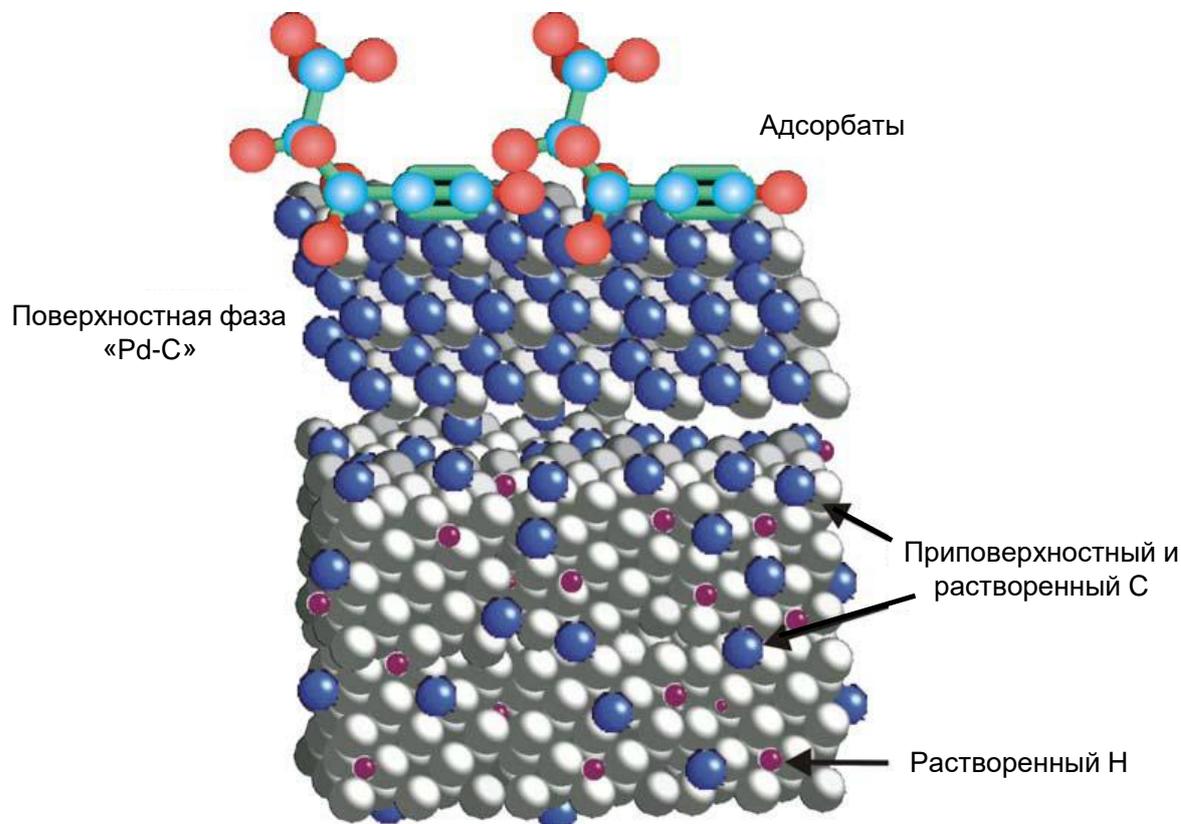


Рисунок 1-16. Модель поверхности Pd катализатора в ходе гидрирования 1-пентина согласно [218].

Одним из эффективных способов контроля образования PdH_x в палладиевых катализаторах гидрирования является сплавление с другим металлом. В частности, для палладиевых катализаторов модифицированных серебром, было отмечено, что образование биметаллического сплава приводит к снижению каталитической активности в гидрировании ацетилена, но вместе с тем и к значительному росту селективности по олефину в сравнении с монометаллическим образцом [17, 165]. Данные, полученные в работе [219], показали, что в условиях высокого парциального давления водорода в случае сплавных Pd-Ag катализаторов образование предповерхностной гидридной фазы не происходит.

Таким образом, можно заключить, что в процессах селективного гидрирования селективность Pd катализатора в значительной степени определяется его способностью формировать гидридные фазы. Использование промоторов или структурных модификаторов, в качестве которых могут выступать атомы другого металла, позволяет значительно сократить вклад неселективного гидрирования в результате подавления образования фаз PdH_x .

§1.6 Заключение

Анализ литературных данных позволяет заключить, что одним из наиболее перспективных подходов к решению проблемы повышения селективности гетерогенных катализаторов является получение катализаторов с однородными активными центрами («single-site heterogeneous catalysts»). При разработке металлнанесенных катализаторов этот подход может быть реализован с использованием «моноатомных» катализаторов, активными центрами которых являются изолированные атомы активного металла (single-atom catalysts). Структура таких активных центров может быть создана на поверхности биметаллических сплавов путем окружения («изоляции») атомов активного металла атомами металла, неактивного в каталитической реакции. «Моноатомная» структура позволяет достичь высокой степени однородности активных центров биметаллического катализатора, избежать участия мультиатомных центров в протекании целевого процесса и, тем самым, добиться его высокой селективности. Немаловажным преимуществом «моноатомных» биметаллических катализаторов является возможность их регенерации и повторного использования благодаря термодинамической устойчивости биметаллических композиций.

Значительный интерес, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения представляет создание «моноатомных» металлнанесенных катализаторов гидрирования на основе Pd-Ag биметаллического сплава. Это связано с активным использованием данных каталитических систем во многих промышленно важных реакциях, например, в крупнотоннажных процессах селективного газофазного гидрирования примесей ацетилен в пиролизном этилене, а также удалении следов фенилацетилен из стирола перед проведением полимеризации. В этой связи вопрос увеличения селективности каталитического действия стоит весьма остро. На возможность и перспективность получения системы «моноатомных» центров Pd₁ для Pd-Ag систем указывают литературные данные, полученные для аналогичных Pd-Cu и Pd-Au катализаторов. К сожалению, возможность создания структуры изолированных активных центров Pd₁ на поверхности Pd-Ag наночастиц остается до настоящего времени недостаточно исследованной. Невыясненным остается и ряд вопросов, связанных с каталитическими характеристиками «моноатомных» Pd-Ag катализаторов в реакциях гидрирования, степенью устойчивости активных центров Pd₁ как при окислительно-восстановительных регенерационных обработках, так и в присутствии молекул-адсорбатов с высокой теплотой адсорбции на Pd. На выяснение этих вопросов и было направлено настоящее исследование.

Глава 2 Экспериментальная часть

§2.1 Приготовление катализаторов

2.1.1 Носители

Для приготовления монометаллических (Pd и Ag) и биметаллических (Pd-Ag) катализаторов использовали коммерческие оксиды алюминия:

- 1) Al₂O₃ (98,9 %, PURALOX 200/55, «Sasol», Германия; S_{БЭТ} = 56 м²/г, смесь γ и δ – модификаций Al₂O₃, в дальнейшем обозначаемый как γ-Al₂O₃);
- 2) α-Al₂O₃ (99,9 %, «Alfa Aesar», США; S_{БЭТ} = 8 м²/г).

Носители предварительно прокаливали в токе воздуха (300 мл/мин) при 550 °С в течение 4 часов.

2.1.2 Катализаторы сравнения

В качестве образцов сравнения использовали коммерческий катализатор Линдлара (5 % Pd-PbO/CaCO₃, «Sigma-Aldrich», США) и две серии монометаллических катализаторов, содержащих 2 мас. % Pd или 4 мас. % Ag, нанесенных на γ-Al₂O₃ и α-Al₂O₃. Монометаллические образцы готовили пропиткой носителей по влагоемкости водными растворами солей [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ (99,995 %, «Sigma-Aldrich», США) и Ag(NO₃)₂ (≥ 99,0 %, «Sigma-Aldrich», США), соответственно. После высушивания на воздухе при комнатной температуре образцы прокаливали в токе воздуха (300 мл/мин) при 550 °С в течение 4 часов. Активацию катализаторов проводили в токе (100 мл/мин) 5 % H₂/Ar («Линде Газ Рус» Балашиха, Россия) при 550 °С в течение 3 часов, после чего охлаждали до 200 °С в токе 5 % H₂/Ar, а затем – до комнатной температуры в токе N₂ (99,999 %, «Линде Газ Рус» Балашиха, Россия). Список образцов сравнения приведен в Таблице 2-1.

Таблица 2-1. Состав и обозначение катализаторов сравнения

Состав катализатора сравнения*	Обозначение
5 % Pd-PbO/CaCO ₃	Катализатор Линдлара
2 % Pd/α-Al ₂ O ₃	Pd/α
4 % Ag/α-Al ₂ O ₃	Ag/α
2 % Pd/γ-Al ₂ O ₃	Pd/γ
4 % Ag/γ-Al ₂ O ₃	Ag/γ

* - Содержание металлов в катализаторах в мас. %

2.1.3 Биметаллические Pd-Ag катализаторы

Синтез Pd-Ag катализаторов осуществляли с использованием двух методик.

1) Пропитка раствором гетеробиметаллического комплекса

Носители (γ - и α -Al₂O₃) пропитывали раствором гетеробиметаллического комплекса PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄ в разбавленной уксусной кислоте (pH = 4) и сушили при комнатной температуре на воздухе. Активацию катализаторов проводили посредством восстановительной обработки в токе (30 мл/мин) 5 % H₂/Ar («Линде Газ Рус» Балашиха, Россия) при 550 °С в течение 1 часа. Синтезированные образцы содержали 2 мас. % Pd и 4 мас. % Ag, что было подтверждено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Список образцов приведен в Таблице 2-2.

Таблица 2-2. Состав и обозначение катализаторов, приготовленных с использованием гетеробиметаллического комплекса

Состав катализатора*	Обозначение**
2 % Pd-4 % Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag ₂ / α ГБМК
2 % Pd-4 % Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag ₂ / γ ГБМК

* - Содержание металлов в катализаторах в мас. %

** - Атомные соотношения металлов

2) Совместная пропитка раствором солей Pd и Ag

Две серии Pd-Ag катализаторов (на γ - и α -Al₂O₃), содержащих 2 мас. % Pd и 0,0625–6 мас. % Ag (Таблица 2-3), готовили методом совместной пропитки носителей азотнокислым раствором Pd(NO₃)₂ (99,9%, «Sigma-Aldrich», США) и Ag(NO₃)₂ (\geq 99,0 %, «Sigma-Aldrich», США). После пропитки образцы сушили при комнатной температуре, а затем прокаливали в токе воздуха (300 мл/мин) при 550 °С в течение 4 часов. Полученные катализаторы восстанавливали в токе (100 мл/мин) 5 % H₂/Ar («Линде Газ Рус» Балашиха, Россия) при 550 °С в течение 3 часов, охлаждали до 200 °С в токе 5 % H₂/Ar, а затем – до комнатной температуры в токе N₂ (99,999 %, «Линде Газ Рус» Балашиха, Россия).

Таблица 2-3. Состав и обозначение катализаторов, используемых в данной работе

Состав катализатора*	Обозначение в работе**	Состав катализатора*	Обозначение в работе**
2 % Pd-0.0625 % Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag _{0.03} / α	2 % Pd-0.0625 % Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag _{0.03} / γ
2 % Pd-0.125 % Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag _{0.06} / α	2 % Pd-0.125 % Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag _{0.06} / γ
2 % Pd-0.25 % Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag _{0.125} / α	2 % Pd-0.25 % Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag _{0.125} / γ
2 % Pd-0.5 % Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag _{0.25} / α	2 % Pd-0.5 % Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag _{0.25} / γ
2 % Pd-1 % Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag _{0.5} / α	2 % Pd-1 % Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag _{0.5} / γ
2 % Pd-2 % Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag ₁ / α	2 % Pd-2 % Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag ₁ / γ
2 % Pd-4 % Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag ₂ / α	2 % Pd-4 % Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag ₂ / γ
2 % Pd-6 % Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag ₃ / α	2 % Pd-6 % Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ -Ag ₃ / γ

* - Содержание металлов в катализаторах в мас. %

** - Атомные соотношения металлов

§2.2 Физико-химические методы исследования

Для изучения состава и структуры синтезированных биметаллических Pd-Ag катализаторов и образцов сравнения использовали комплекс современных физико-химических методов.

2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi HT 7700 («Hitachi», Япония). Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съемкой порошкообразный образец наносили из суспензии в изопропанол на медную сетку диаметром 3 мм, покрытую углеродной пленкой. Оптимизацию микроскопических измерений проводили в рамках методики, описанной в работе [220]. Распределение металлических наночастиц по размерам было определено на основании анализа 2–4 микрофотографий с выборкой от 250 до 300 наночастиц, расположенных на различных участках каждого из образцов. Средний размер наночастиц был рассчитан согласно формуле (1):

$$d = \sum n_i d_i / n, \quad (1)$$

где d – средний диаметр наночастиц, нм; n_i – число наночастиц с диаметром d_i ; n – общее число наночастиц.

2.2.2 Температурно-программированное восстановление водородом

Исследование катализаторов методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ- H_2) проводили на полуавтоматической проточной установке, снабженной детектором по теплопроводности (катарометром) и компьютером для сбора и обработки данных. Калибровку катарометра проводили по восстановлению CuO (99 %, «Aldrich-Chemie GmbH»).

Навеску образца (0,1–0,15 г), погружали в U-образный кварцевый реактор, по центру которого находилась термопара хромель-алюмель. Образец предварительно отдували в токе (30 мл/мин) Ar (99,999 % «Линде Газ Рус» Балашиха, Россия), нагревая от комнатной температуры до 130 °С со скоростью 10 °С/мин, после чего выдерживали при заданной температуре в течение 1 часа. Затем образец охлаждали в токе Ar до минус 100 °С с использованием смеси этанола и жидкого азота, и выдерживали при заданной температуре в токе (30 мл/мин) 5 % H_2/Ar («Линде Газ Рус» Балашиха, Россия) до установления стабильной нулевой линии (~ 40–60 мин). Восстанавливали образец в токе (30 мл/мин) 5 % H_2/Ar в режиме нагрева до 700 °С со скоростью 10 °С/мин. Для удаления из газовой фазы паров воды, образующихся в ходе реакции восстановления, между реактором и детектором устанавливали ловушку, охлаждаемую до минус 100 °С смесью этанола и жидкого азота.

2.2.3 Температурно-программированная десорбция водорода

Образование фазы гидрида палладия исследовали методом температурно-программированной десорбции водорода с использованием анализатора хемосорбции УСГА-101 (ООО «УНИСИТ», Россия), снабженном проточным кварцевым реактором, электронными регуляторами потоков газов («Bronkhorst», Нидерланды), печью, холодильником для удаления паров воды и детектором по теплопроводности. Эксперименты проводили в автоматическом режиме по заданной программе, включающей в себя три этапа: 1) предварительная обработка, 2) анализ и 3) охлаждение.

На первом этапе кварцевый реактор с навеской катализатора ($\approx 0,1$ –0,15 г) помещали в печь и подключали к газовой линии, после чего нагревали до 550 °С в токе (30 мл/мин) Ar (99,999 % «Линде Газ Рус» Балашиха) со скоростью 15 °С/мин. Образец продували аргоном при заданной температуре на протяжении 30 мин, после чего охлаждали до 30 °С и выдерживали в еще 30 мин. Затем газовый поток переключали на 5 % H_2/Ar («АО МГПЗ», Россия). На втором этапе после установления стабильной нулевой линии нагревали катализатор до 600 °С в токе 5 % H_2/Ar (30 мл/мин) со

скоростью 10 °С/мин. На заключительном этапе выполняли охлаждение до комнатной температуры в токе Ar (30 мл/мин) со скоростью 25 °С/мин.

2.2.4 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав наночастиц синтезированных катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы катализаторов и исходного носителя получены на дифрактометре ДРОН-4 (НПП «Буревестник», Россия) с использованием излучения Cu K α (Ni-фильтр, длина волны $\lambda=1,54059$ нм). Съемку вели в диапазоне углов 15–95° (2 θ) с шагом 0,02° (2 θ) и выдержкой в точке 3 сек. Кристаллографические параметры рассчитывали с использованием компьютерной программы Rietan-FP [221], реализующей метод Ритвельда.

Для определения соотношения Pd_(1-x)Ag_x в составе наночастиц использовали правило Вегарда о линейном характере зависимости параметра кристаллической решетки сплава от концентрации входящих в его состав компонентов [222, 223]:

$$a_{PdAg}(x) = a_{Pd}(1-x) + a_{Ag}(x), \quad (2)$$

где a_{Pd} и a_{Ag} – параметры кристаллических решеток чистых Pd и Ag, соответственно.

2.2.5 ИК-спектроскопия адсорбированного СО с Фурье-преобразованием

ИК-спектроскопию адсорбированного СО с Фурье-преобразованием использовали для исследования поверхностной структуры биметаллических Pd-Ag-катализаторов после сегрегации в токе СО и синтетического воздуха. ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-спектрометра Tensor 27 («Bruker», Германия), оснащенного приставкой диффузного отражения Harrick Diffuse Reflectance Kit («Harrick», Великобритания). Обработку и характеристику поверхности образцов проводили *in situ* в термостатируемой ячейке по методике, описанной ниже.

2.2.5.1 Подготовка образцов

На первом этапе навеску измельченного катализатора ($\approx 0,02$ г) помещали в ячейку приставки со стеклами из CaF₂ и нагревали в токе (30 мл/мин) Ar («Линде Газ Рус» Балашиха, Россия) до 550 °С. После чего образец подвергали восстановительной обработке смесью 5 % H₂/Ar (30 мл/мин) в течение 1 часа при 550 °С. Далее ячейку охлаждали сначала в потоке 5 % H₂/Ar до 300 °С, а затем в токе (30 мл/мин) Ar до 50 °С для регистрации фонового спектра. После этого проводили адсорбцию 0,5 % СО/He («Линде Газ Рус» Балашиха, Россия) при температуре 50 °С в течение 20 мин и осуществляли регистрацию спектров (250 сканов, разрешение 4 см⁻¹).

2.2.5.2 Адсорбционно-индуцированная сегрегация

Для проведения адсорбционно-индуцированной сегрегации предварительно восстановленный катализатор (см. раздел 2.2.5.1.) нагревали в токе Ar до 250 °С. По достижении заданной температуры образец обрабатывали при 250 °С в потоке (30 мл/мин) 30 % CO/N₂ («Линде Газ Рус» Балашиха, Россия), либо в потоке (30 мл/мин) 20 % O₂/N₂ (синтетический воздух, «Линде Газ Рус» Балашиха, Россия) в течение 1 часа. После обработок в токе CO или O₂ ячейку с образцом охлаждали до 50 °С в атмосфере Ar («Линде Газ Рус» Балашиха, Россия), переключали поток на 0,5 % CO/He («Линде Газ Рус» Балашиха, Россия) и регистрировали спектры адсорбции CO (250 сканов, разрешение 4 см⁻¹).

С целью выявления корреляций между спектральными и каталитическими данными, а также минимизации контакта образца с окружающей средой после восстановления в токе H₂/Ar, а также обработок в 30 % CO/N₂ или 20 % O₂/N₂ навеску образца выгружали из ячейки спектрометра в токе Ar и количественно переносили в каталитический реактор.

2.2.5.3 Оценка стабильности структуры катализаторов

Оценку стабильности структуры активных центров в составе Pd-Ag катализаторов проводили с использованием метода адсорбционно-индуцированной сегрегации. Навеску предварительно восстановленного образца (см. раздел 2.2.5.1.) выдерживали в токе (30 мл/мин) 0,5 % CO/He («Линде Газ Рус» Балашиха, Россия) в течение 1 часа, после чего производили регистрацию спектров. По окончании обработки ячейку с образцом охлаждали в токе (30 мл/мин) Ar до 50 °С, а затем переключали поток на 0,5 % CO/He и регистрировали спектры адсорбции CO.

Дополнительно изучали стабильность структуры биметаллических наночастиц Pd-Ag катализатора в условиях 5 циклов окислительно-восстановительной обработки, моделирующих регенерацию катализатора. Каждый цикл обработки включал в себя (1) окисление синтетическим воздухом (20 % O₂/N₂) (30 мл/мин) при 450 °С в течение 4 часов и (2) восстановление в токе 5 % H₂/Ar в течение 2 часов. Структуру катализаторов после всех циклов изучали методами ПЭМ и ИК-спектроскопии адсорбированного CO.

§2.3 Исследование каталитических свойств

2.3.1 Субстраты

В качестве субстратов были использованы коммерчески доступные алкины: дифенилацетилен (98 %, «Sigma-Aldrich»), 1-фенил-1-пропин (99 %, «Sigma-Aldrich»), фенилацетилен (98 %, «Sigma-Aldrich»). Перед каталитическими испытаниями все жидкие субстраты дополнительно очищали путем перегонки в атмосфере Ag («Линде Газ Рус» Балашиха, Россия). В качестве растворителя использовали *n*-гексан (98 %, «Merck», Германия).

2.3.2 Методика проведения эксперимента

Реакцию жидкофазного гидрирования алкинов проводили на каталитической установке автоклавного типа, оснащенной системой дозирования газов и отбора пробы, магнитной мешалкой и электронным датчиком давления (Рис. 2-1). Анализ состава реакционной смеси проводился на газовом хроматографе «Кристалл 5000» («Хроматэк», Россия), снабженном пламенно-ионизационным детектором и укомплектованном хроматографической колонкой HP5-MS (5 % фенилдиметилсилоксан) длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм.

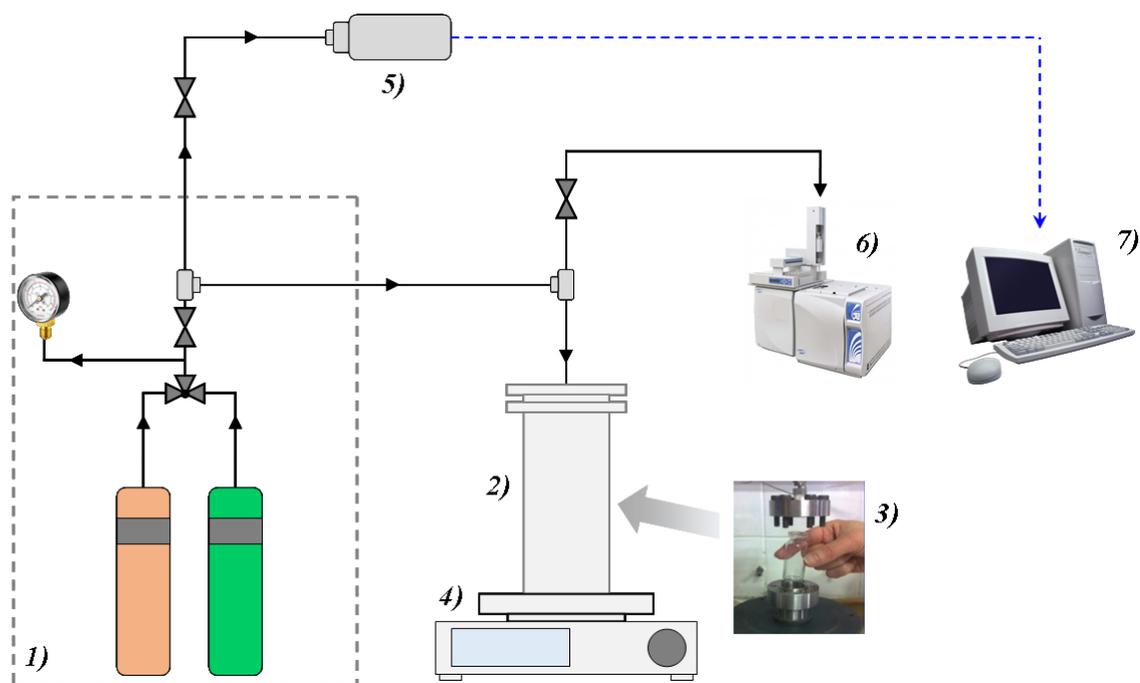


Рисунок 2-1. Схема каталитической установки гидрирования:

- 1) блок регулировки и дозирования газов; 2) автоклав; 3) стеклянный реактор;
 4) магнитная мешалка; 5) электронный датчик давления; 6) газовой хроматограф;
 7) компьютер.

В стеклянный реактор помещалась навеска катализатора (0,0015–0,020 г), разведенного 0,1 г кварца ($d_q = 50\text{--}70$ мкм, «Sigma Aldrich»), 6 мл *n*-гексан, 1 ммоль субстрата, после чего реактор загружали в автоклав, предварительно подключенный к блоку дозирования газов и электронному датчику давления. Перед проведением эксперимента все газовые линии и автоклав со стеклянным реактором тщательно продували гелием (99,995 %, «Линде Газ Рус» Балашиха, Россия) для удаления остаточного воздуха. После продувки в систему подавали водород (99,999 %, «Линде Газ Рус» Балашиха, Россия). Реакцию вели при температуре 25 °С и начальном давлении водорода 5 бар.

С целью корректного сопоставления каталитических характеристик исследуемых образцов реакцию проводили в кинетическом режиме. Для определения границ протекания процесса в кинетическом режиме была предварительно изучена зависимость скорости реакции гидрирования от интенсивности перемешивания реакционной смеси [224]. Результаты показали, что диффузионные затруднения не оказывают существенного влияния на ход реакции при увеличении частоты оборотов мешалки до 600 об./мин. В данной работе все эксперименты проводили при постоянном перемешивания со скоростью 1000 об./мин.

Установление постоянного давления водорода отслеживали по калибровочному манометру. Контроль скорости поглощения H_2 осуществляли по показаниям электронных датчиков давления, подключенных к автоклаву. Изменение состава реакционной смеси анализировали во время проведения реакции путем периодического отбора проб с их последующим анализом методом газовой хроматографии (100 мкл реакционной смеси, разбавленной 1,5 мл *n*-гексана). Перед отбором пробы прекращали перемешивание, из реакторного пространства стравливали водород и продували систему He . Отбор пробы также проводили в токе He для предотвращения доступа воздуха к реакционной смеси.

2.3.3 Обработка экспериментальных данных

2.3.3.1 Расчет кинетических характеристик процесса

В качестве параметров протекания процесса были рассчитаны величины скорости процесса и удельной каталитической активности исследуемого образца. Поскольку селективное гидрирование алкинов представляет собой две последовательные стадии:



расчет скорости реакции проводился как для первой стадии процесса (r_1), так и для второй (r_2). Величины скоростей гидрирования определяли по углу наклона касательных, проведенных к графику зависимости количества поглощенного водорода от времени реакции (Рис. 2-2) в интервале 0,2–0,6 экв. поглощенного H_2 (1-ая стадия) и 1,3–1,6 экв. (2-ая стадия). Расчет скорости поглощения водорода проводили на 1 г катализатора (ммоль H_2 /мин $\cdot \Gamma_{\text{кат}}$). Полученные таким образом скорости r_1 и r_2 находятся в хорошем согласии со значениями, рассчитанными на основании результатов газохроматографического анализа реакционных смесей: ошибка не превышает 3 %.

Оценку каталитической активности на каждом этапе реакции проводили, исходя из величины числа оборотов катализатора (TOF, s^{-1}). Поскольку в случае биметаллических Pd-Ag катализаторов определение точного количества Pd на поверхности наночастиц весьма затруднительно из-за наличия Ag, расчет TOF_1 и TOF_2 производили как соотношение количества превращенных молекул субстрата (поглощенных молекул H_2) к общему количеству Pd в катализаторе согласно формуле (3):

$$TOF_i = r_i / (60 \cdot N_{Pd}), \quad (3)$$

где r_i – скорость процесса на определенной стадии, моль H_2 /мин $\cdot \Gamma_{\text{кат}}$; N_{Pd} – общее количество Pd, ммоль.

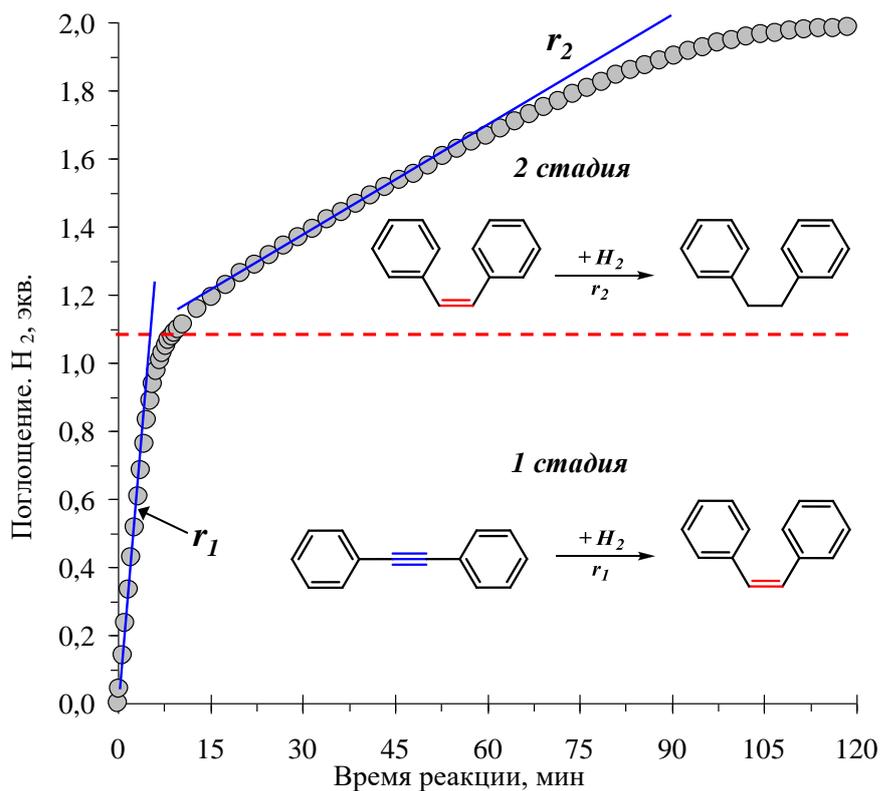


Рисунок 2-2. Определение кинетических параметров гидрирования дифенилацетилена из зависимости количества поглощенного водорода от времени на монометаллическом катализаторе Pd/ α -Al₂O₃.

Селективность катализаторов по олефину рассчитывали на основании результатов газохроматографического анализа реакционных смесей с использованием формулы (4):

$$S_{\text{=}} = n_{\text{=}} / (n_{\text{=}} - n_{\text{-}}), \quad (4)$$

где $n_{\text{=}}$ и $n_{\text{-}}$ – мольные доли образующихся олефина и алкана, соответственно.

Эффективность кинетического контроля протекания процесса оценивали по соотношению скоростей гидрирования исходного алкина и промежуточного олефина (r_1/r_2).

Глава 3 Результаты и обсуждение

Диссертационная работа посвящена разработке методики синтеза биметаллических сплавных Pd-Ag катализаторов с «single-atom» структурой активных центров Pd₁, детальному физико-химическому изучению их структуры и процесса её формирования и исследованию их каталитических свойств в реакции жидкофазного гидрирования замещенных алкинов.

§3.1 Выбор методики синтеза Pd-Ag катализаторов с изолированными активными центрами

Анализ литературных данных показывает, что формирование высокоупорядоченной структуры «single-atom» активных центров в гетерогенных биметаллических катализаторах в значительной степени зависит от методики их приготовления. Основная задача заключается в получении однородных Pd-Ag наночастиц и обеспечении условий формирования структуры «моноатомных» центров Pd₁ на их поверхности. Для решения этой задачи зачастую используются методы приготовления, требующие значительных экономических затрат и специализированного оборудования. [19, 49]

На начальном этапе настоящей работы основная задача заключалась в выборе методики и оптимизации условий синтеза Pd-Ag катализаторов с «single-atom» структурой активных центров. Для проведения сравнительных исследований образцы были приготовлены двумя методами (см. раздел 2.1.):

1) ГБМК — пропиткой носителя раствором гетеробиметаллического Pd-Ag ацетатного комплекса PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄, методика синтеза которого приведена в работе [225];

2) СППВ — совместной пропиткой носителя водным раствором нитратов палладия и серебра с последующим высокотемпературным восстановлением.

Содержание металлов в катализаторах составляло 2 мас. % Pd и 4 мас. % Ag, что было подтверждено методом атомной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP). Относительно высокое содержание металлов обусловлено необходимостью проведения комплексных структурных исследований различными физико-химическими методами.

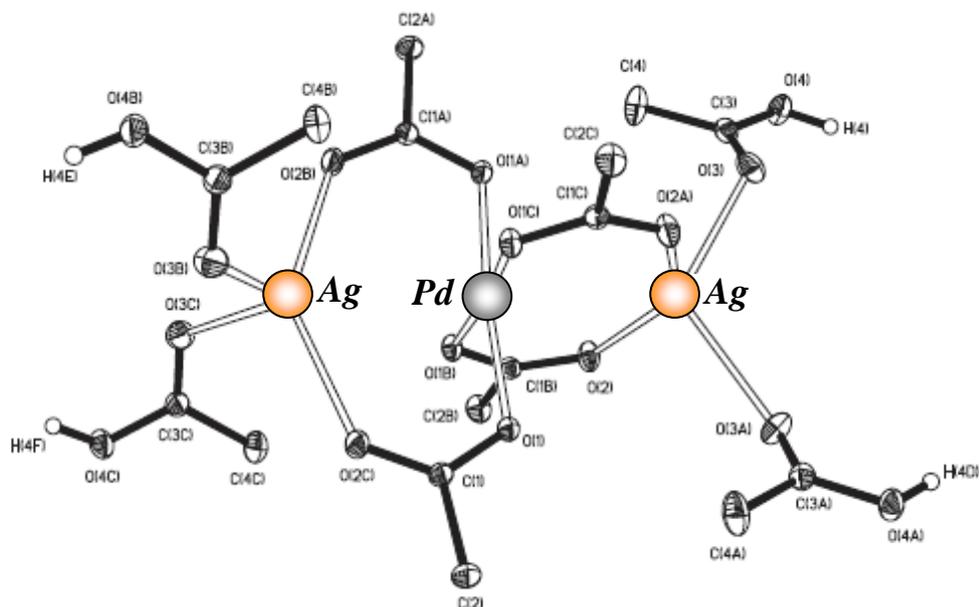


Рисунок 3-1. Структура гетеробиметаллического комплекса $\text{PdAg}_2(\text{OAc})_4(\text{HOAc})_4$ согласно [225].

Основное преимущество использования гетеробиметаллических ацетатных комплексов обусловлено тем, что в их структуре один атом Pd связан с двумя атомами Ag прочными ацетатными лигандами (Рис. 3-1). Эта связь обеспечивает постоянный тесный контакт металлов на всех стадиях приготовления катализаторов и позволяет получать биметаллические композиции высокой степени однородности [225, 226]. Однако, при использовании ГБМК состав наночастиц строго определяется соотношением Pd:Ag в исходном комплексе, что накладывает некоторые ограничения на возможность варьирования соотношения металлов в готовом катализаторе. При использовании метода совместной пропитки формирование гомогенных биметаллических наночастиц достигается путем выбора режимов пропитки и восстановительной активации.

Исследование структуры катализаторов проводилось с использованием методов температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ- H_2), рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного CO (раздел 2.2.).

3.1.1 Условия образования сплавных Pd-Ag наночастиц

Определение температуры восстановления, необходимой для формирования биметаллических частиц в Pd-Ag-катализаторах, проводили методом ТПВ- H_2 . На рисунке 3-2 представлены кривые поглощения водорода для монометаллического Pd/ α - Al_2O_3 и биметаллического Pd-Ag катализаторов, приготовленных методами ГБМК и СППВ.

Катализаторы, нанесенные на α - Al_2O_3 . Как видно из рисунка, восстановление монометаллического образца протекает в узком температурном интервале с максимумом поглощения H_2 при $5^\circ C$. Для биметаллического катализатора $Pd_1-Ag_2/\alpha-Al_2O_3$, приготовленного методом СППВ, кривая ТПВ характеризуется широким сигналом от 0 до $250^\circ C$ с двумя максимумами при 30 и $52^\circ C$, что указывает на возможное параллельное восстановление как Pd, так и Ag компонентов [227]. Аналогичный результат был получен и для Pd-Ag образца, приготовленного методом ГБМК, на кривой восстановления которого также отмечено наличие двух максимумов при 33 и $65^\circ C$.

Катализаторы, нанесенные на γ - Al_2O_3 . Для биметаллических катализаторов, приготовленных с использованием $\gamma-Al_2O_3$, наблюдается несколько иной характер образования сплавных наночастиц. Так, для Pd-Ag образца, приготовленного методом СППВ, восстановление характеризуется интенсивным поглощением в области от -5 до $120^\circ C$ с максимумом при $21^\circ C$. Для образца, приготовленного методом ГБМК, можно выделить две области поглощения водорода. Низкотемпературный пик в интервале 15 – $245^\circ C$ соответствует восстановлению преимущественно палладиевого компонента [228], тогда как поглощение водорода в интервале температур от 310 до $550^\circ C$ связано с восстановлением различных форм металлического серебра. Большая температура восстановления, вероятно, обусловлена тем, что термическое разложение исходного Pd-Ag комплекса при его нанесении поверхность $\gamma-Al_2O_3$ с высокой площадью поверхности может происходить в температурном интервале от 75 до $260^\circ C$ [225], что связано с его высокой дисперсностью. Кроме того, относительно высокая температура полного восстановления и ширина сигнала может быть следствием образования различных форм алюминатных структур при взаимодействии Ag и носителя [229].

На основании полученных данных можно заключить, температура, необходимая для полного восстановления биметаллических Pd-Ag наночастиц, зависит как от способа приготовления (ГБМК или СППВ), так и типа носителя. Для полного восстановления катализаторов, приготовленных методом ГБМК и нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$, необходима температура $\sim 550^\circ C$. Использование $\alpha-Al_2O_3$ в качестве носителя может способствовать образованию более однородных сплавных наночастиц благодаря практически одновременному восстановлению палладиевого и серебряного компонентов, которое происходит в относительно узком температурном интервале. Для обеспечения идентичности условий восстановления катализаторы, использованные в дальнейших исследованиях, восстанавливали при $550^\circ C$.

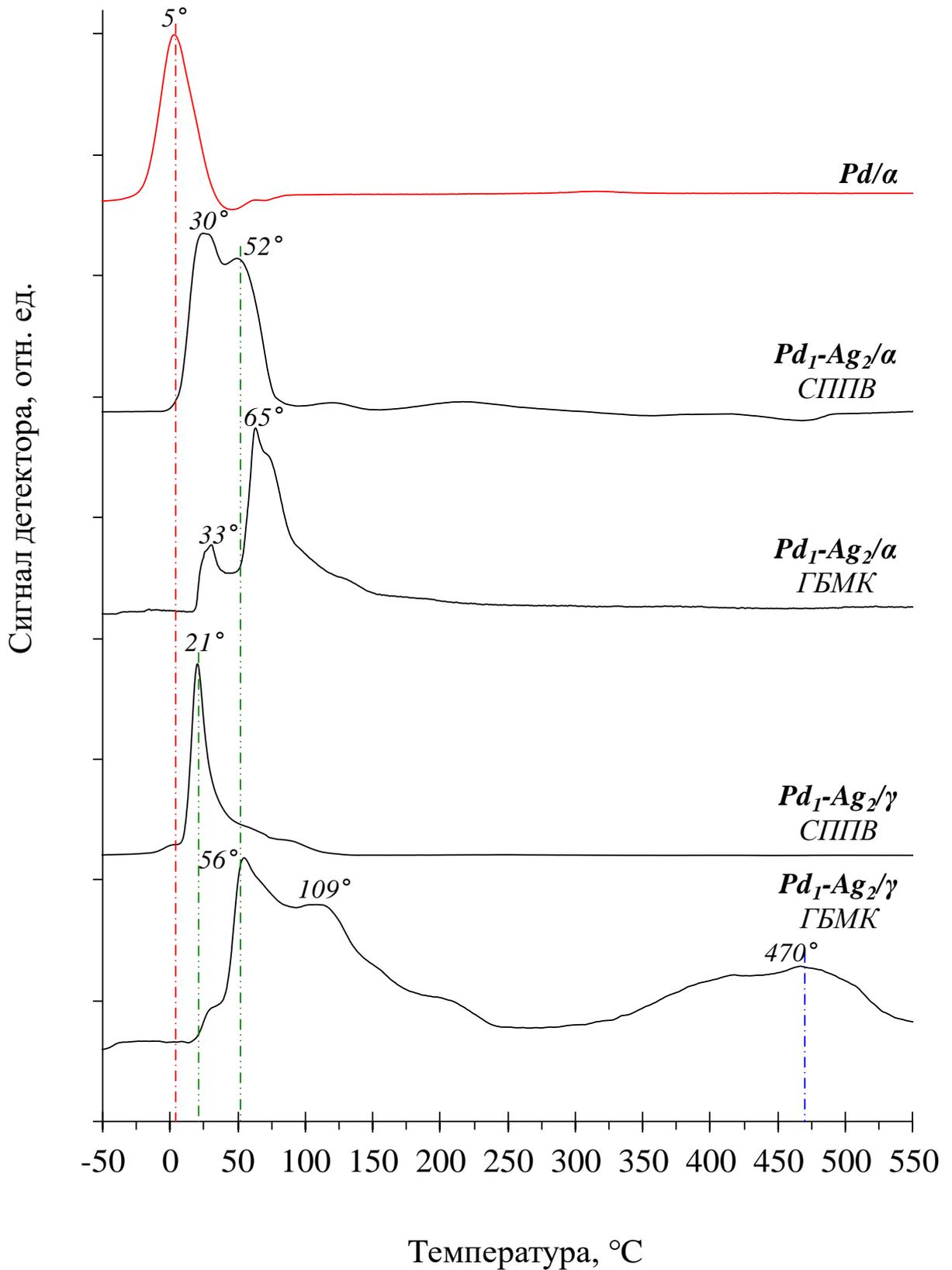


Рисунок 3-2. Кривые восстановления $Pd/\alpha-Al_2O_3$, биметаллических $Pd_1-Ag_2/\alpha-Al_2O_3$ и $Pd_1-Ag_2/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов, приготовленных методами ГБМК и СППВ.

3.1.2 Оценка фазового состава сплавных Pd-Ag наночастиц

Фазовый состав наночастиц Pd-Ag катализаторов был исследован методом рентгенофазового анализа. На рисунке 3-3 представлены дифрактограммы исходного носителя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, монометаллических катализаторов сравнения 2 % Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4 % Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и синтезированных Pd₁-Ag₂/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в диапазоне углов $2\theta = 34\text{--}50^\circ$.

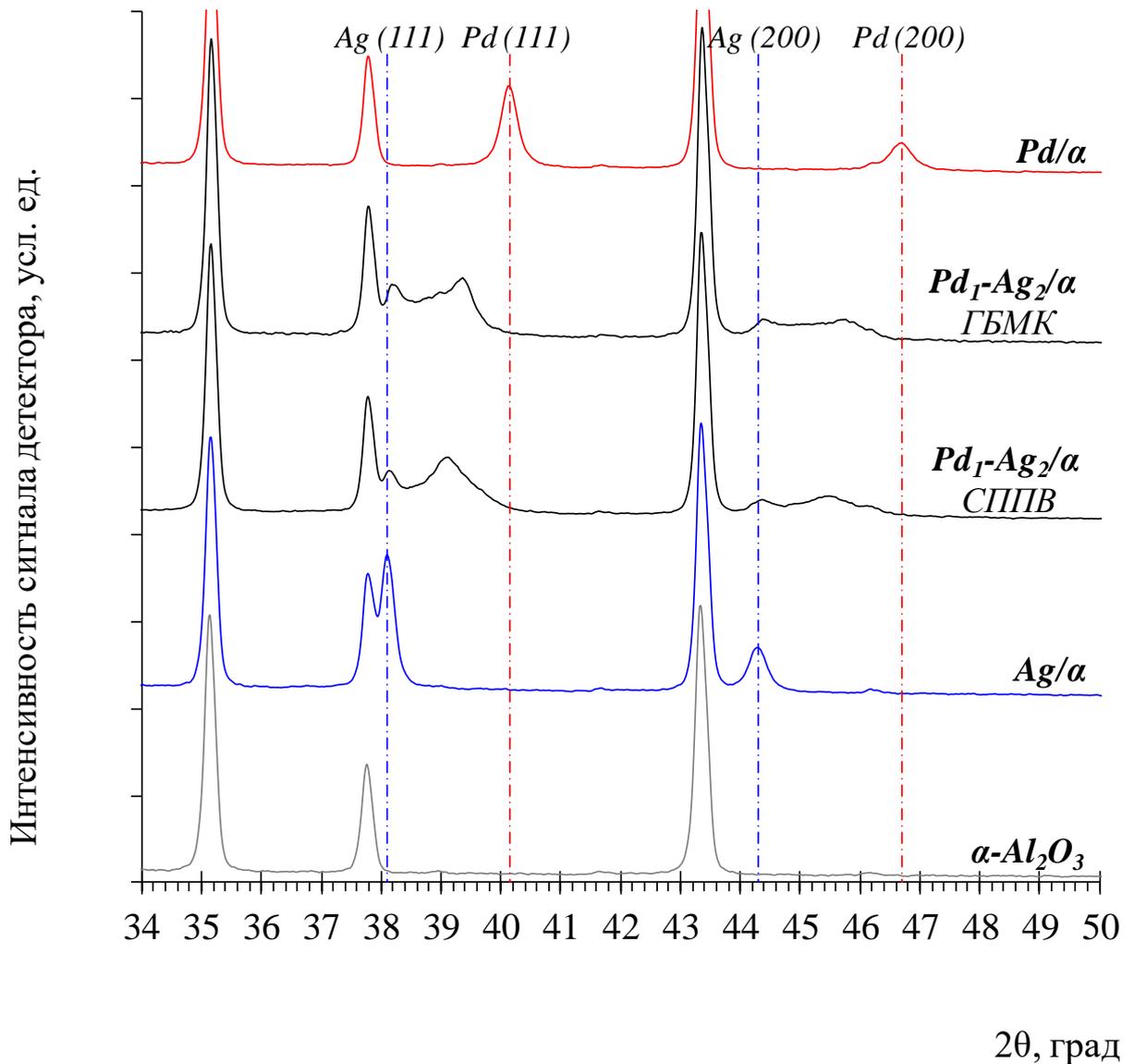


Рисунок 3-3. Дифрактограммы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, монометаллических образцов сравнения Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также биметаллических катализаторов Pd₁-Ag₂/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленных методом ГБМК и СППВ.

На дифрактограмме $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют 3 характерных пика при $2\theta = 35,1^\circ$, $37,8^\circ$, $43,4^\circ$ [230]. Для монометаллического катализатора Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ помимо сигналов

носителя наблюдаются два широких рефлекса при $2\theta = 40,2^\circ$ и $46,7^\circ$, соответствующие ГЦК решетке металлического Pd (111) и Pd (200).[231]. Для образца Ag/ α -Al₂O₃ в указанном диапазоне углов детектированы пики, относящиеся к Ag (111) ($2\theta = 38,1^\circ$) и Ag (200) ($2\theta = 44,3^\circ$) [227].

Анализ дифрактограмм биметаллических Pd-Ag-катализаторов, приготовленных методами ГБМК и СППВ, указывает на образование сплавных наночастиц (Рис. 3-3). На дифрактограммах наблюдается характерное смещение сигналов металлической фазы Pd в область углов $2\theta = 38,2-40,0^\circ$, что, по-видимому, обусловлено изменением параметров кристаллической решетки в результате образования биметаллического сплава [227]. Отсутствие сигналов, характерных для Pd (111) и Pd (200), свидетельствует о полном переходе металлического Pd в сплав, тогда как низкоинтенсивный рефлекс при $2\theta \approx 38,1^\circ$ указывает на наличие некоторой доли металлического Ag.

Согласно результатам расчетов по правилу Вегарда (см. раздел 2.2.4.) соотношение Pd:Ag в обоих случаях составило 1:1.5. Таким образом, можно заключить, что для биметаллических Pd-Ag катализаторов фазовый состав сплавных наночастиц практически не зависит от способа приготовления.

3.1.3 Исследование поверхностной структуры Pd-Ag наночастиц

Информативным методом исследования поверхностной структуры синтезированных биметаллических Pd-Ag катализаторов является ИК-спектроскопия адсорбированного СО. Метод позволяет провести детальный анализ формы адсорбции молекулы монооксида углерода и определить, таким образом, структуру активных центров катализатора [232].

Результаты проведенных исследований представлены на рисунке 3-4. Адсорбция СО на поверхности монометаллического образца Pd/ α -Al₂O₃ представлена широкой полосой поглощения (п.п.) в диапазоне волновых чисел от 2015 до 1880 см⁻¹. Согласно литературным источникам [232, 233], эти сигналы соответствуют мультиатомной адсорбции СО. Интенсивный сигнал с максимумом при 1996 см⁻¹ относится к молекулам СО, адсорбированным на двух соседних атомах Pd (мостиковая форма), тогда как плечо с максимумом при 1949 см⁻¹ соответствует трехкоординированной форме адсорбции СО [234].

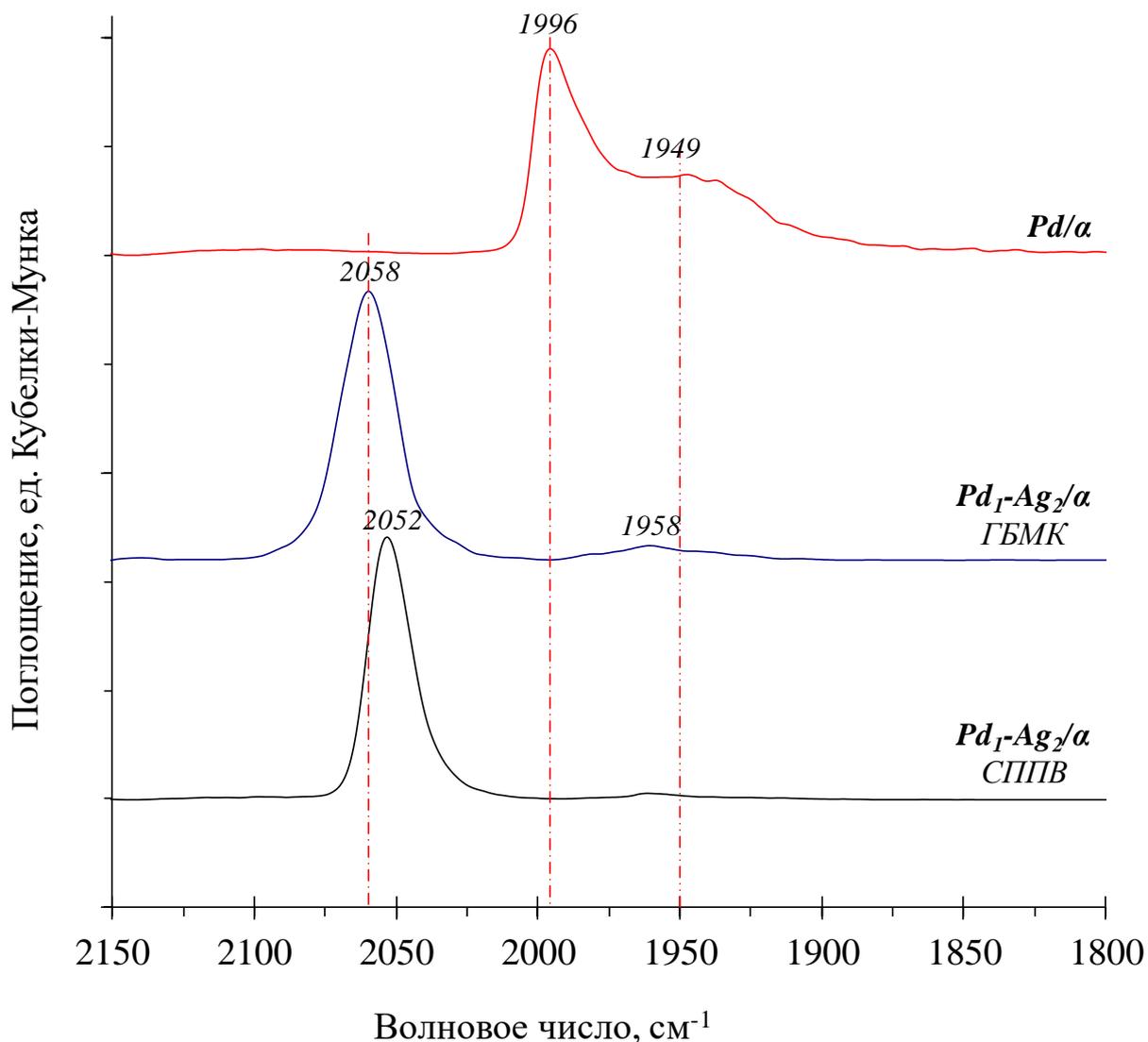


Рисунок 3-4. ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на поверхности монометаллического Pd- и биметаллических Pd₁-Ag₂/α-Al₂O₃ катализаторов, приготовленных методами СППВ и ГБМК.

Для биметаллических Pd-Ag катализаторов вне зависимости от методики приготовления в спектрах наблюдаются лишь симметричные полосы поглощения в интервале от 2100–2010 см⁻¹, характерные для молекул монооксида углерода, адсорбированных на одном атоме Pd (линейная форма адсорбции). Практически полное отсутствие полос поглощения в области 2000–1950 см⁻¹ указывает на отсутствие на поверхности синтезированных биметаллических Pd-Ag катализаторов центров мультиточечной адсорбции Pd_n (n ≥ 2). Полученные данные позволяют сделать вывод об образовании «моноатомных» активных центров Pd₁ («single-atom»), изолированных друг от друга атомами Ag, на которых возможна только одноточечная адсорбция CO в линейной форме.

Таким образом, на основании проведенных сравнительных исследований можно заключить, что биметаллические Pd-Ag наночастицы с «single-atom» структурой изолированных Pd₁ центров формируются как при использовании в качестве предшественников гетеробиметаллических Pd-Ag комплексов, так и растворов нитратов Pd и Ag. Однако неоспоримым преимуществом метода совместной пропитки нитратами индивидуальных металлов является возможность варьирования соотношения компонентов в широком интервале, а также простота приготовления пропиточных растворов. В этой связи последующие исследования проводились на образцах, приготовленных методом совместной пропитки растворами нитратов Pd и Ag.

§3.2 Структурные исследования сплавных Pd-Ag катализаторов с различным соотношением компонентов

Исследование процесса формирования изолированных активных центров Pd₁ в составе биметаллических сплавных Pd-Ag катализаторов с различным соотношением компонентов проводилось с использованием комплекса физико-химических методов анализа, в число которых входили температурно-программированное восстановление водородом, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия диффузного отражения адсорбированного CO и температурно-программируемая десорбция водорода (ТПД-H₂).

В ходе выполнения этого этапа работы были синтезированы две серии биметаллических Pd-Ag катализаторов с различным содержанием серебра, нанесенные на α -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃ (Таблица 2-3). Варьирование концентрации Ag в широких пределах позволило изучить характерные особенности процесса образования Pd-Ag наночастиц с устойчивой структурой моноатомных («single-atom») Pd₁ активных центров на их поверхности. Использование различных носителей позволило дополнительно оценить влияние площади удельной поверхности и пористой структуры на каталитические характеристики образцов.

3.2.1 Исследование методом температурно-программированного восстановления водородом

Анализ литературных данных и результатов, обсуждаемых выше, показал, что процесс формирования структуры «single-atom» на поверхности биметаллических сплавных катализаторов в значительной степени определяется условиями их приготовления, в частности, температурой восстановительной активации сплавных наночастиц. Для детального изучения процесса восстановления Pd-Ag катализаторов с различным содержанием Ag был использован метод ТПВ-H₂.

Результаты исследований моно- и биметаллических катализаторов, нанесенных на γ - Al_2O_3 , представлены на рисунке 3-5. Известно, что для палладиевых катализаторов восстановление $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ проходит в интервале температур, близких к комнатной [235]. Об этом свидетельствует сигнал поглощения водорода в диапазоне от -10 до 30 °C с максимумом при 10 °C. Необходимо отметить, что на кривой ТПВ также детектируется сигнал выделения водорода с минимумом при 60 °C (Рис. 3-5), который, вероятно, соответствует разложению фазы гидрида палладия, образовавшейся на ранних этапах восстановления палладия [236-241].

Для монометаллического образца $4\% \text{ Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ восстановление протекает в значительно более широком температурном интервале от -40 до 220 °C. Сигнал имеет асимметричную форму и ярко выраженный максимум при 102 °C, который соответствует восстановлению Ag_2O до Ag^0 [242-244]. Форма сигнала, вероятно, обусловлена формированием на поверхности носителя как небольших ($2\text{--}4$ нм), так и более крупных ($10\text{--}12$ нм) металлических наночастиц, восстановление которых происходит в высокотемпературной области от 100 до 220 °C (см. раздел 3.2.2.).

Анализ профилей ТПВ- H_2 биметаллических образцов показал, что для всех композиций характерно практически единовременное восстановление обоих компонентов в относительно узком температурном интервале от -10 до 125 °C. Все кривые характеризуются одним ярко выраженным максимумом и низкоинтенсивным плечом в области более высоких температур ($50\text{--}125$ °C). Вероятно, поглощение водорода в области $50\text{--}125$ °C связано с восстановлением части серебра, находящегося вне непосредственного контакта с Pd, восстановление которого происходит в результате спилловера атомарного водорода, активированного на Pd^0 [245]. Это предположение подтверждается тем, что с увеличением доли Ag температурный максимум смещается от 13 °C до 21 °C, а интенсивность плеча в высокотемпературной области постепенно увеличивается.

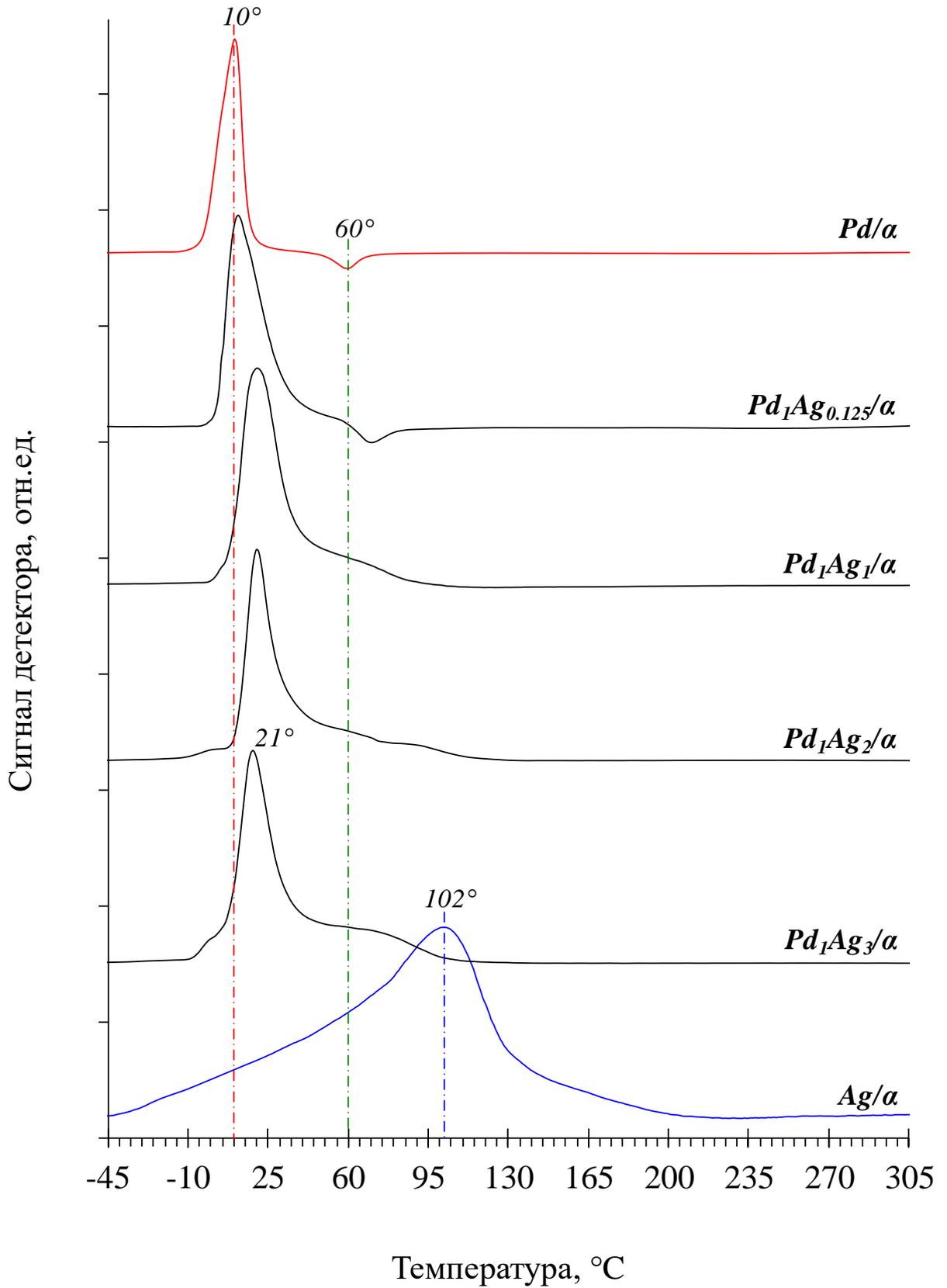


Рисунок 3-5. Температурные профили восстановления биметаллических Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ образцов с различным содержанием серебра, а также монометаллических Pd/ γ -Al₂O₃ и Ag/ γ -Al₂O₃.

Для образца с низким содержанием серебра ($\text{Pd}_1\text{-Ag}_{0.125}$), как и в случае монометаллического Pd, характерен сигнал выделения водорода («отрицательный» пик), связанный с разложением $\beta\text{-PdH}_x$ фазы. При восстановлении образцов с высоким содержанием металла-модификатора ($\text{Pd}_1\text{-Ag}_1\text{-Pd}_1\text{-Ag}_3$) этот сигнал отсутствует, что указывает на эффективное подавление образования гидридной фазы палладия при увеличении доли серебра в составе Pd-Ag наночастиц.

Расчеты количества поглощенного водорода, проведенные для биметаллических катализаторов, показали, что при малом содержании Ag ($\text{Pd}_1\text{-Ag}_{0.25}$), экспериментально полученные значения ($0,206 \text{ ммоль H}_2/\Gamma_{\text{кат}}$) соответствуют теоретическим ($0,200 \text{ ммоль H}_2/\Gamma_{\text{кат}}$). Однако с увеличением содержания Ag в образцах наблюдается некоторое расхождение теоретических и экспериментальных значений. Так, в случае образца $\text{Pd}_1\text{-Ag}_2$ количество поглощенного водорода соответствует $0,318 \text{ ммоль H}_2/\Gamma_{\text{кат}}$, что несколько меньше его теоретической величины – $0,373 \text{ ммоль H}_2/\Gamma_{\text{кат}}$. Более существенное расхождение отмечено для образца $\text{Pd}_1\text{-Ag}_3$, для которого $n \text{ H}_2^{\text{эксп}} = 0,303 \text{ ммоль H}_2/\Gamma_{\text{кат}}$, тогда как $n \text{ H}_2^{\text{теор}} = 0,466 \text{ ммоль H}_2/\Gamma_{\text{кат}}$. Наиболее вероятной причиной этого расхождения является разложение оксида серебра Ag_2O с образованием металлического серебра во время прокаливания образцов на стадии предшествующей восстановлению. В результате количество поглощенного водорода в ходе температурно-программируемого восстановления уменьшается.

Исходя из полученных данных, очевидно, что температура, необходимая для восстановления обоих компонентов сплава, должна превышать $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, для получения биметаллических наночастиц с однородной структурой и получения равновесного состава сплава необходимо обеспечить высокую подвижность атомов Pd и Ag для гомогенизации их состава [246]. С целью выполнения этого требования для восстановления Pd-Ag катализаторов была выбрана температура $550 \text{ }^\circ\text{C}$, которая превышает температуру Хюттига, принятую равной $0,3$ температуры плавления палладия как более тугоплавкого компонента.

3.2.2 Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии

Морфологические характеристики наночастиц в составе синтезированных моно- и биметаллических катализаторов были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 3-6 представлены микрофотографии образцов, приготовленных нанесением металлов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В случае монометаллического Pd наблюдается образование небольших наночастиц округлой формы со средним размером $5\text{--}7 \text{ нм}$,

равномерно распределенных по поверхности носителя (Рис. 3-6 а). На микрофотографии можно отметить участки, на которых металлические частицы практически отсутствуют, что, вероятно, связано с их спеканием на стадии приготовления.

Для биметаллических образцов, как с низким, так и с высоким содержанием серебра (Рис. 3-6 б, 3-6 в) наблюдается образование сферических наночастиц, равномерно распределенных по поверхности носителя. Для катализаторов этой серии характерно относительно узкое одномодальное распределение по размерам с максимумом при 6–8 нм. При этом с увеличением доли Ag в составе катализатора размеры наночастиц увеличиваются незначительно. Наночастицы в составе Ag-образца сравнения (Рис. 3-6 г) имеют также сферическую форму и средний размер около 9 нм.

Для катализаторов, приготовленных нанесением на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наблюдается формирование более крупных наночастиц с широким распределением по размерам. Для монометаллического образца сравнения Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (Рис. 3-7 а) наблюдаемые наночастицы имеют форму близкую к сферической и равномерно распределены на поверхности носителя. Анализ гистограммы распределения показал наличие как небольших наночастиц (4–6 нм), так и более крупных, средний размер которых составляет ≈ 16 нм. Для биметаллических сплавных катализаторов наблюдается мономодальное распределение по размерам с максимумом при 10–12 нм вне зависимости от содержания Ag в образце (Рис. 3-7 б, 3-7 в). Наночастицы также имеют форму близкую к сферической. Ag-катализатор сравнения (Рис. 3-7 г) характеризуется образованием наночастиц округлой и овальной формы со средним размером 10 нм.

Использование метода ПЭМ продемонстрировало возможность синтеза высокодисперсных сплавных Pd-Ag-наночастиц на поверхности оксида алюминия. Средний размер наночастиц в Pd-Ag/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах, приготовленных методом СППВ с последующим высокотемпературным восстановлением, составляет 4–7 нм, а в Pd-Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 10–12 нм.

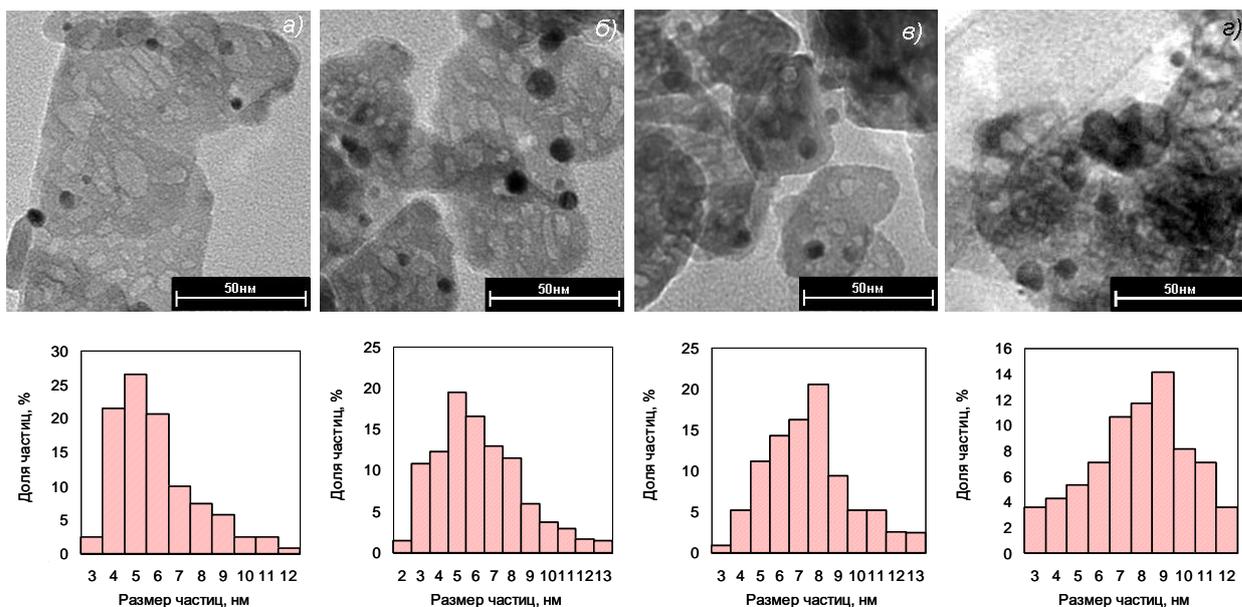


Рисунок 3-6. Микрофотографии ПЭМ и гистограммы распределения наночастиц по размерам в катализаторах: а) Pd/γ-Al₂O₃; б) Pd₁-Ag_{0.125}/γ-Al₂O₃; в) Pd₁-Ag₂/γ-Al₂O₃; г) Ag/γ-Al₂O₃.

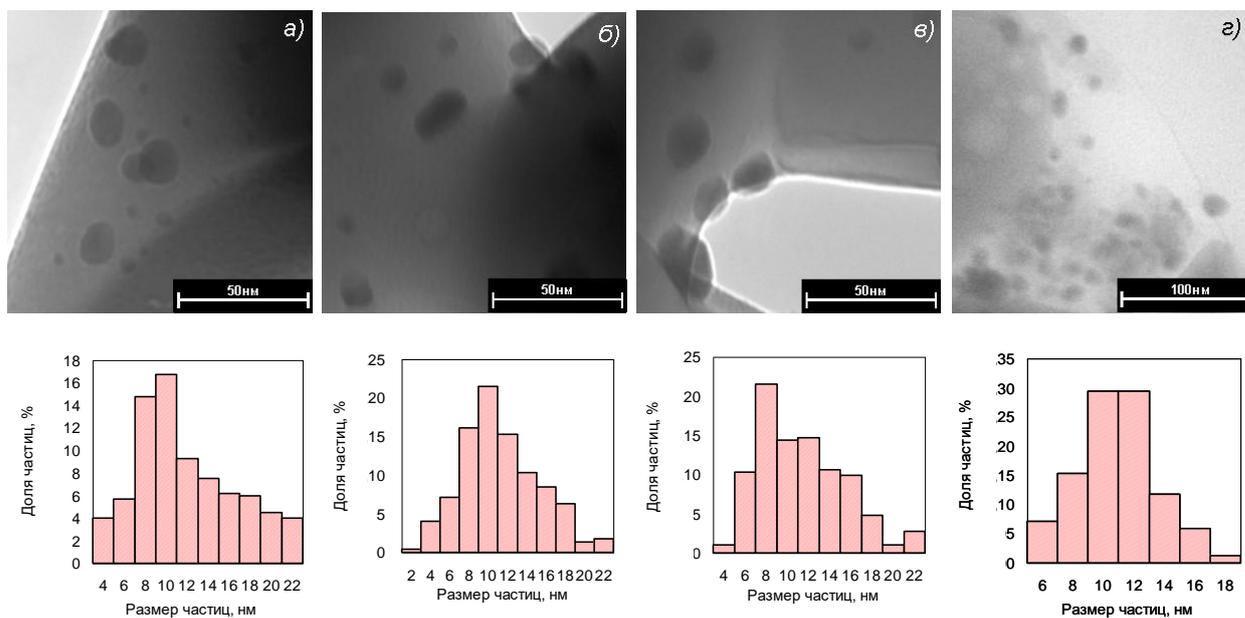


Рисунок 3-7. Микрофотографии ПЭМ и гистограммы распределения наночастиц по размерам в катализаторах: а) Pd/α-Al₂O₃; б) Pd₁-Ag_{0.25}/α-Al₂O₃; в) Pd₁-Ag₂/α-Al₂O₃; г) Ag/α-Al₂O₃.

3.2.3 Исследование методом рентгенофазового анализа

Для определения фазового состава и кристаллической структуры образовавшихся Pd-Ag наночастиц был использован метод рентгенофазового анализа. Исследования проводились для серии катализаторов, нанесенных на поверхность α -Al₂O₃. Возможность проведения исследования обусловлена спецификой кристаллической структуры α -Al₂O₃ и относительно крупным размером металлических наночастиц (10–12 нм) в этих катализаторах. Благодаря высокой степени кристалличности α -Al₂O₃, его дифракционные пики обладают малой шириной, что позволило свести к минимуму перекрытие сигналов носителя и металлических наночастиц [247, 248].

На рисунке 3-8 представлены дифрактограммы носителя α -Al₂O₃, монометаллических референсных образцов Pd/ α -Al₂O₃, Ag/ α -Al₂O₃, а также синтезированных Pd-Ag катализаторов с различным содержанием Ag в диапазоне углов $2\theta = 34$ – 50° .

На дифрактограмме исходного носителя наблюдаются дифракционные пики при $2\theta = 35,2^\circ$, $37,8^\circ$, $43,5^\circ$, характерные для α -Al₂O₃ (ICSD-10425). На дифрактограмме монометаллического Pd образца помимо сигналов носителя присутствуют также пики при $2\theta = 40,2^\circ$, $46,7^\circ$, соответствующие рефлексам ГЦК решетки металлического Pd (111) и Pd (200) (ICSD-180870), тогда как для образца Ag/ α -Al₂O₃ в указанном интервале детектируются пики при $2\theta = 38,1^\circ$ и $44,3^\circ$, относящиеся к рефлексам Ag (111) и Ag (200), соответственно (ICSD 98-018-0878) [227, 249, 250].

Анализ дифрактограмм Pd-Ag катализаторов позволяет заключить, что по мере увеличения содержания Ag происходит постепенное смещение брэгговских рефлексов, характерных для Pd⁰, в направлении меньших углов 2θ , что обусловлено изменением параметров кристаллической решетки Pd в результате замещения части атомов Pd атомами Ag при образовании биметаллического сплава [251, 252].

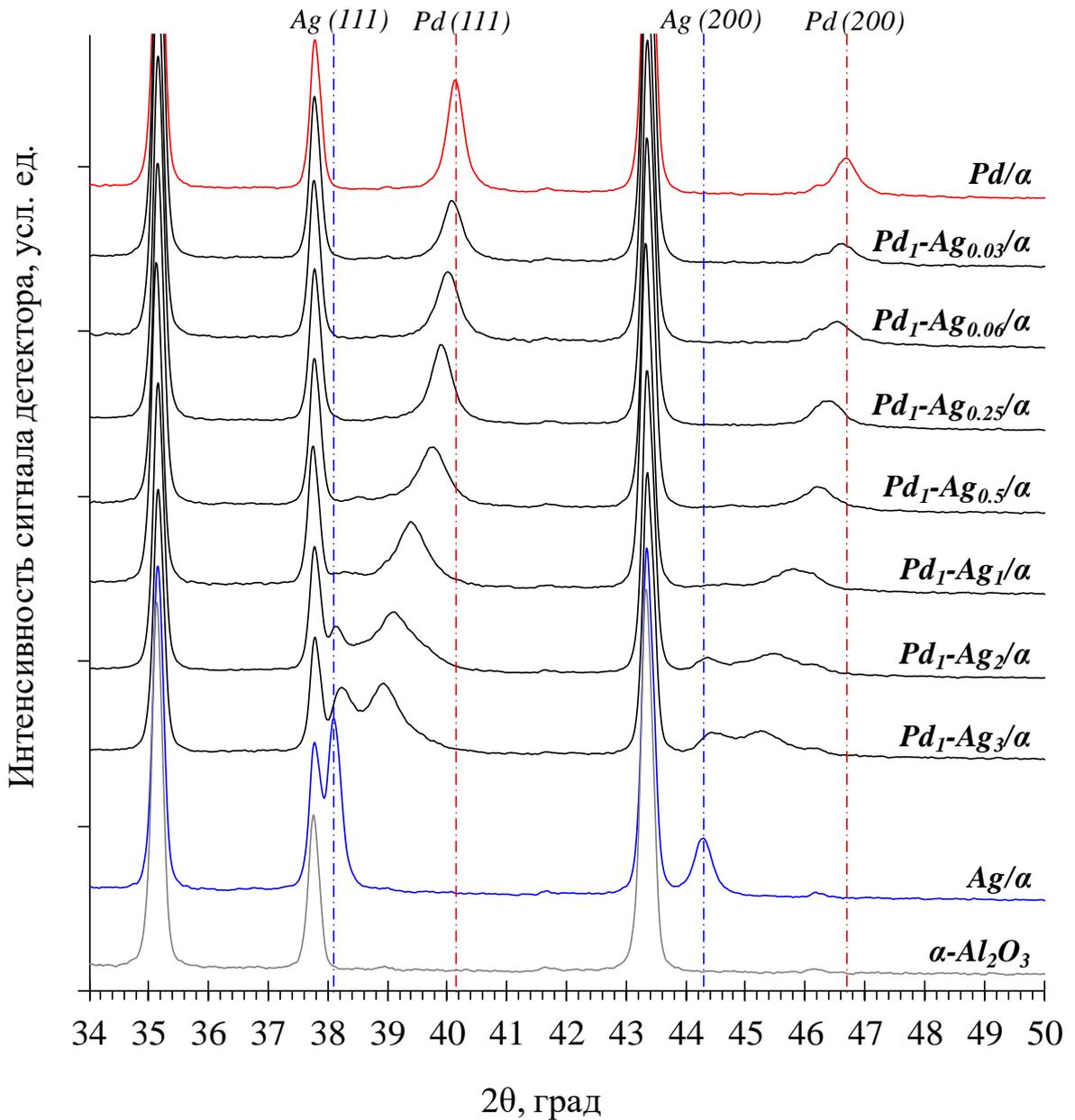


Рисунок 3-8. Дифрактограммы исходного $\alpha-Al_2O_3$, монометаллических $Pd/\alpha-Al_2O_3$, $Ag/\alpha-Al_2O_3$ катализаторов сравнения и $Pd-Ag/\alpha-Al_2O_3$ катализаторов с различным содержанием серебра.

Наблюдаемое смещение рефлекса $Pd(111)$ дает возможность количественно проанализировать состав образующихся наночастиц используя правило Вегарда [94, 223, 253]. Расчеты, проведенные для $Pd-Ag$ образцов, показали, что содержание Ag в составе наночастиц несколько ниже расчетного (Рис. 3-9, точки под пунктирной линией).

На дифрактограммах образцов с высоким содержанием Ag (расчетная доля $Ag > 0.5$) в диапазоне углов, характерных для $Pd-Ag$ сплава, наблюдаются два пика, что указывает на присутствие двух фаз $Pd-Ag$, одна из которых обогащена по Pd (пик в

области больших значений 2θ), а другая по Ag (пик в области меньших значений 2θ). Для этих образцов на рисунке 3-9 приведены данные по составу обеих фаз.

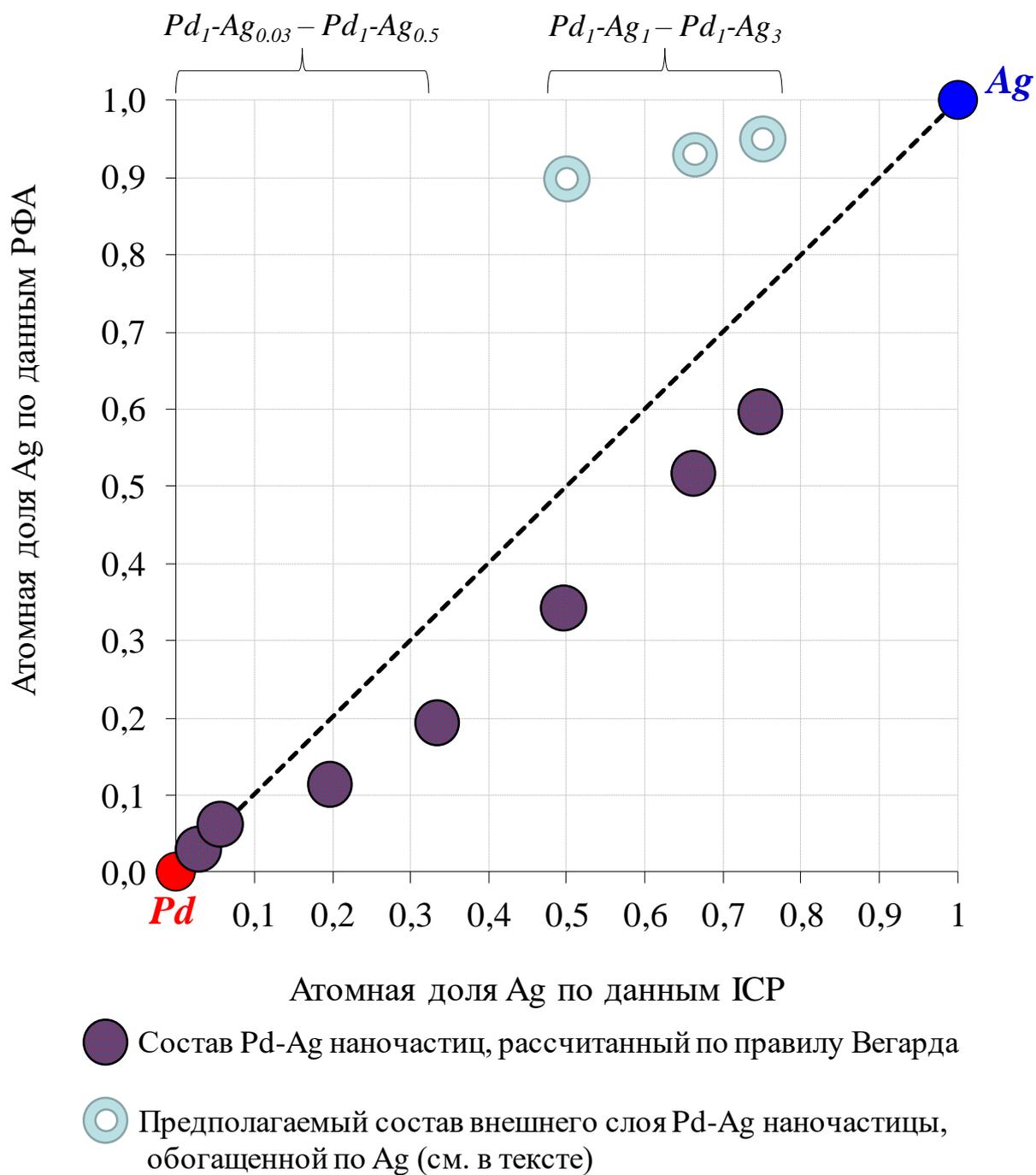


Рисунок 3-9. Расчет состава Pd-Ag наночастиц по правилу Вегарда.

Можно предложить два объяснения появлению двух пиков на дифрактограммах образцов с высоким содержанием серебра, обусловленных:

1) Формированием в сплавных катализаторах Pd-Ag наночастиц двух составов, обогащенных либо по палладию, либо по серебру;

2) Формированием в образцах с высоким содержанием Ag наночастиц со структурой «ядро-оболочка», в которых внешняя область частиц (оболочка) значительно обогащена серебром в результате его поверхностной сегрегации, тогда как в «ядре» увеличено содержание Pd. Предположительно, в образцах с низким содержанием Ag толщина внешней оболочки мала, в результате чего она остается практически недоступной для метода РФА. Однако с увеличением содержания Ag толщина внешней оболочки возрастает и ее образование приводит к появлению дополнительного пика в области углов $2\theta = 38,1\text{--}38,6^\circ$ (Рис. 3-8). Данное предположение представляется весьма вероятным и согласуется с данными, полученными методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО, которые также указывают на значительное обогащение поверхности наночастиц Ag-компонентом в результате его поверхностной сегрегации (см. раздел 3.2.5.1.1).

3.2.4 Исследование образования гидрида палладия методом ТПД-Н₂

Как уже упоминалось выше, одной из особенностей палладия является его способность накапливать в приповерхностных слоях значительное количество водорода с последующим образованием гидридных фаз PdH_x [254, 255]. Данный процесс оказывает отрицательное влияние на селективность металлического катализатора в процессах парциального гидрирования замещенных алкинов. Это связано с тем, что водород, находящийся в составе гидрида палладия, в ходе реакции мигрирует к поверхности наночастиц и способствует протеканию стадии полного гидрирования адсорбированного субстрата. Однако при образовании биметаллического соединения Pd со вторым металлом растворимость водорода значительно снижается, что позволяет избежать формирования гидридных фаз. Для проверки этого предположения Pd-Ag-катализаторы были изучены методом температурно-программированной десорбции водорода (ТПД-Н₂) (Рис. 3-10.).

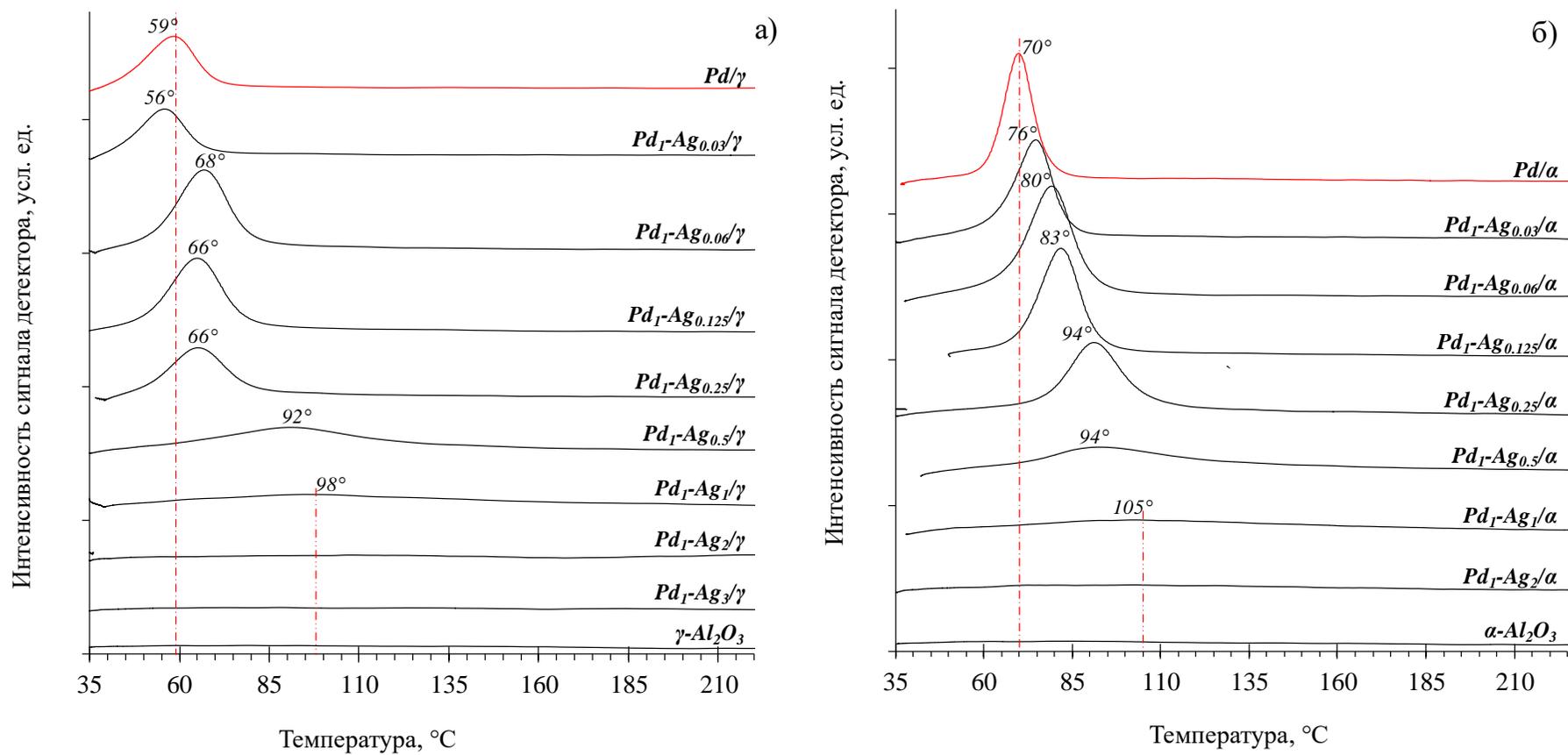


Рисунок 3-10. Кривые ТПД-Н₂ биметаллических Pd-Ag катализаторов с различным содержанием серебра, а также монометаллических Pd-образцов, нанесенных на а) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и б) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Для Pd/ γ -Al₂O₃ и биметаллических образцов Pd₁-Ag_{0.03}–Pd₁-Ag_{0.5}, обогащенных палладием, характерно образование фазы PdH_x, о чем свидетельствует сигнал десорбции водорода с максимумом в интервале 59–92 °С (Рис. 3-10 а). Снижение интенсивности этого сигнала по мере увеличения доли Ag в образце обусловлено уменьшением количества гидридной фазы, а его смещение в область более высоких температур позволяет предположить, что серебро препятствует транспорту гидридного водорода к поверхности наночастицы, что приводит к увеличению наблюдаемой температуры разложения гидридной фазы.

Для катализаторов с повышенным содержанием серебра образование гидрида палладия полностью подавляется, о чем свидетельствует исчезновение пика десорбции водорода. Этот факт наглядно продемонстрирован на рисунке 3-11 а, где представлена зависимость поглощенного водорода от содержания серебра в катализаторе [219].

Аналогичные результаты были получены для Pd-Ag/ α -Al₂O₃ катализаторов (Рис. 3-10 б) Следует отметить, что сдвиг максимума пика разложения PdH_x в образцах Pd-Ag/ α -Al₂O₃ более выражен, чем для образцов Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ (сравн. рис. 3-10 б и 3-10 а соответственно). Причина состоит, скорее всего, в образовании более крупных биметаллических наночастиц на поверхности α -Al₂O₃, что подтверждается данными ПЭМ (Рис. 3-6 и 3-7).

Таким образом, в ходе проведенных исследований было установлено, что увеличение доли Ag позволяет избежать формирования гидридной PdH_x фазы. При этом для полного эффективного подавления образования гидрида палладия необходимым условием является введение значительного избытка серебра в состав наночастиц (Рис. 3-11).

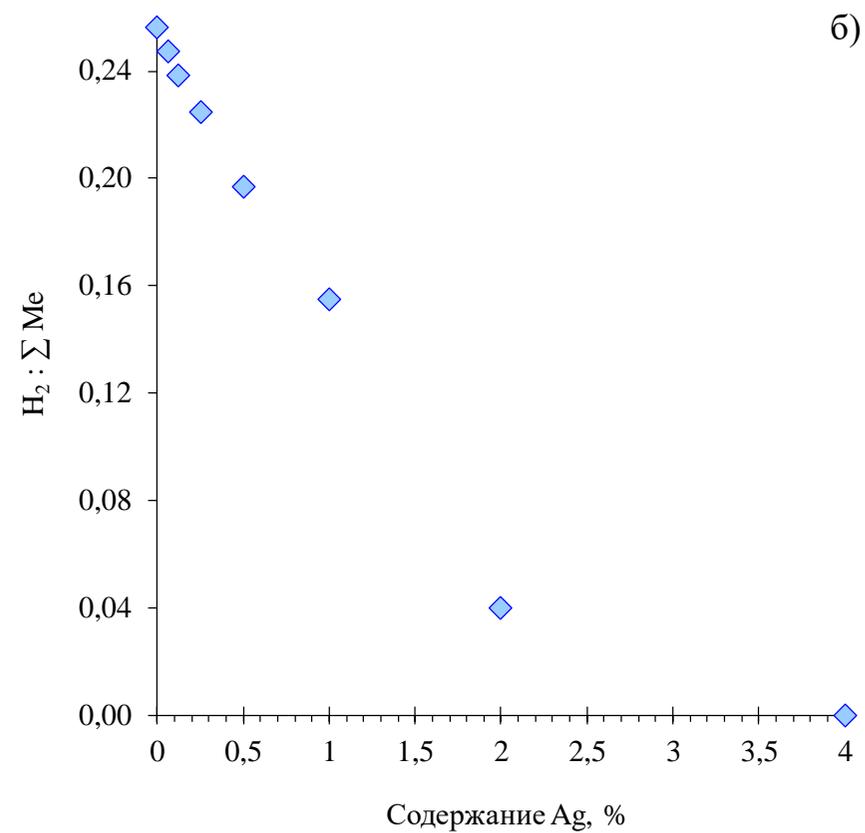
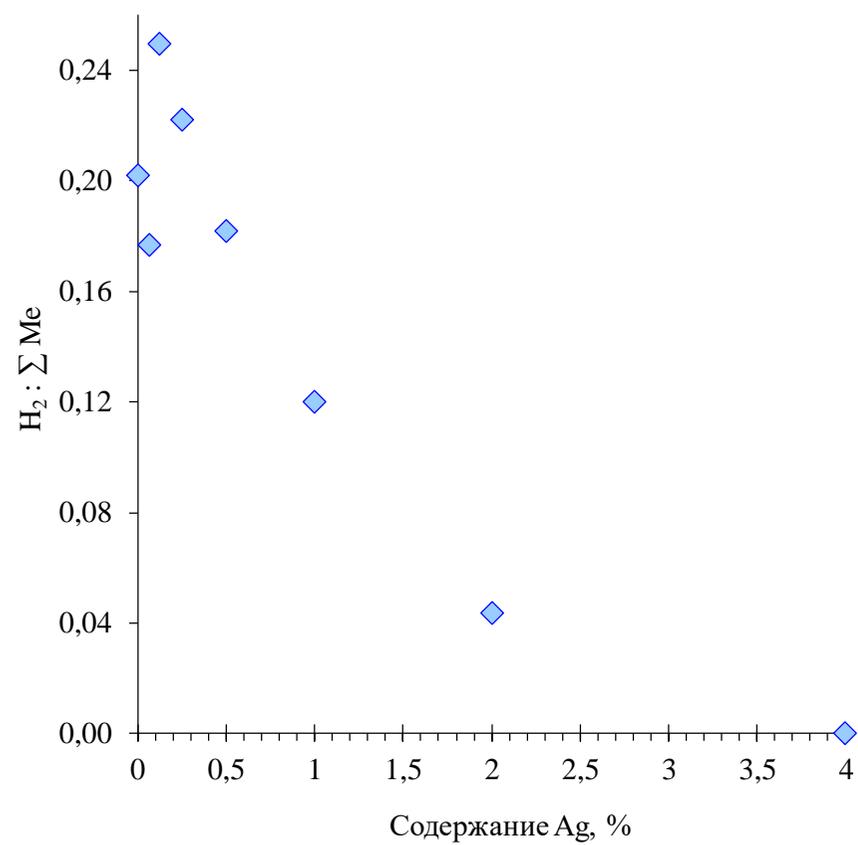


Рисунок 3-11. Изменение количества поглощенного водорода от содержания Ag (мас. %) в Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ (а) и Pd-Ag/ α -Al₂O₃ (б) катализаторах.

3.2.5 Исследование методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО

Структуру поверхности Pd и Pd-Ag наночастиц в синтезированных катализаторах исследовали методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО (Рис. 3-12).

Катализаторы, нанесенные на γ -Al₂O₃. ИК-спектр СО адсорбированного на монометаллическом катализаторе Pd/ γ -Al₂O₃ представлен на Рис. 3-12 а. В спектре присутствуют несколько полос поглощения, характерных для валентных колебаний молекул СО, адсорбированных на Pd центрах различной структуры. Низкоинтенсивная п.п. в области 2100–2050 см⁻¹ относится к колебаниям молекул СО, адсорбированных в линейной форме на одном атоме Pd. Преобладает в спектре широкая многокомпонентная п.п. в области 2030–1800 см⁻¹ соответствующая мультикоординированным формам адсорбции [232]. Интенсивная полоса с максимумом при 1990 см⁻¹ характерна для молекул СО адсорбированных на двух соседних атомах Pd (мостиковая или двухкоординированная форма). Низкоинтенсивное плечо с максимумом при 1942 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям молекулы СО, адсорбированной на центре состоящим из трех атомов Pd [234, 256, 257]. Поскольку с энергетической точки зрения адсорбция СО в двух- и трехкоординированной форме предпочтительна, интенсивность этих полос существенно превышает интенсивность полосы СО, адсорбированного в линейной форме на одном атоме Pd.

При введении небольшого количества серебра (Pd₁-Ag_{0.03}) наблюдается снижение интенсивности п.п. мультикоординированных форм адсорбции, а также некоторое увеличение интенсивности линейной формы (п.п. 2064 см⁻¹). При дальнейшем росте доли серебра (Pd₁-Ag_{0.06}) п.п. линейной формы становится преобладающей, а интенсивность мультикоординированных форм резко падает. Этот факт свидетельствует о том, что при увеличении количества Ag на поверхности Pd-Ag наночастиц резко снижается количество центров, состоящих из нескольких соседних атомов Pd, на которых возможна адсорбция молекул СО в мостиковой или трехкоординированной формах. Преобладание полосы поглощения линейной формы адсорбированного СО указывает на то, что основная доля центров адсорбции представляет собой атомы Pd, изолированные друг от друга атомами Ag (моноатомные центры Pd₁), на которых молекула СО может адсорбироваться только в линейной форме.

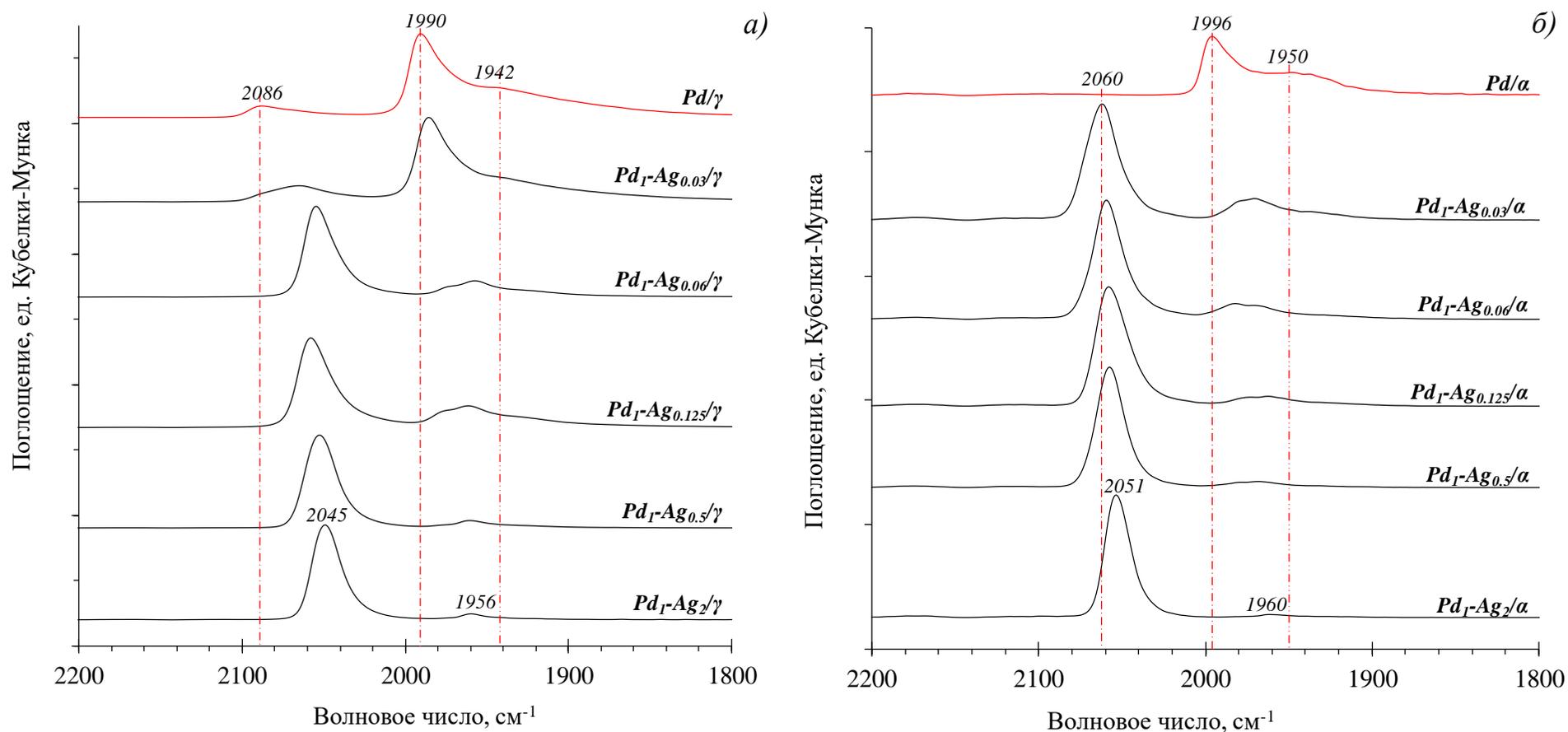


Рисунок 3-12. ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на поверхности биметаллических Pd-Ag образцов с различным содержанием серебра и монометаллических Pd-катализаторов, нанесенных на а) γ - Al_2O_3 ; б) α - Al_2O_3 .

Дальнейшее увеличение доли серебра (Pd:Ag = 1:0,5) приводит к практически полному исчезновению полос поглощения, характерных для мультикоординированных форм адсорбированного СО (в области волновых чисел ниже 2000 см^{-1}), при этом преобладает адсорбция в линейной форме с частотой валентных колебаний $2060\text{--}2050\text{ см}^{-1}$.

При увеличении доли Ag в составе Pd-Ag наночастиц интенсивность полосы линейно адсорбированного СО не только значительно увеличивается, но и смещается в область низких волновых чисел на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$. Наиболее вероятным объяснением наблюдаемого сдвига является увеличение отрицательного заряда на атомах Pd в результате смещения электронной плотности от соседних атомов серебра при образовании Pd-Ag сплава [258]. Возрастание электронной плотности на атомах Pd приводит к увеличению ее донирования на π -разрыхляющую орбиталь молекулы адсорбированного СО, что приводит к ее ослаблению и снижению частоты валентных колебаний, наблюдаемому в ИК-спектрах.

Данные ИК-спектроскопии адсорбированного СО позволяют сделать вывод о формировании поверхностной структуры моноатомных центров Pd₁ в Pd-Ag/ γ -Al₂O₃. Примечательным является тот факт, что линейная форма адсорбции СО становится преобладающей даже для образцов, доля серебра в составе которых невелика (Pd₁-Ag_{0.06} - Pd₁-Ag_{0.125}).

Наиболее вероятной причиной этого является поверхностная сегрегация серебра, характерная для Pd-Ag сплавов. Из литературы известно, что для биметаллических Pd-Ag наночастиц существует выраженная тенденция к поверхностной сегрегации Ag, что связано с тем, что теплота сублимации и поверхностная энергия Ag ниже, чем Pd [259]. Поверхностная сегрегация Ag приводит к тому, что концентрация Ag в поверхностном слое значительно превосходит его объемное содержание. В результате происходит образование структуры «ядро-оболочка» с ядром, в котором содержание серебра понижено, и поверхностным слоем (оболочкой) в котором атомное соотношение Ag/Pd значительно превосходит объемное. Обогащение поверхности Pd-Ag наночастиц серебром в результате его поверхностной сегрегации приводит к формированию «моноатомных» центров Pd₁ даже при относительно низких содержаниях Ag.

Катализаторы, нанесенные на α -Al₂O₃. При исследовании серии катализаторов, нанесенных на α -Al₂O₃, было установлено, что для Pd катализатора характерна лишь мультиатомная адсорбция СО в области $2010\text{--}1875\text{ см}^{-1}$ (Рис. 3-12 б). Модифицирование Ag способствует резкому снижению интенсивности этих п.п., а также появлению сигнала симметричной формы при 2060 см^{-1} , относящегося к линейной адсорбции монооксида

углерода. Для данной серии образцов смещение п.п. линейно адсорбированного СО с увеличением доли Ag в составе катализаторов менее выражено по сравнению с системами, нанесенными на γ -Al₂O₃, что может быть связано с относительно крупным размером сплавных наночастиц.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии было установлено, что для Pd-Ag катализаторов характерно образование сплавных наночастиц, основную долю поверхности которых занимают изолированные центры адсорбции Pd₁, формирование которых в значительной степени обусловлено процессом поверхностной сегрегации Ag. Так, постепенное увеличение доли серебра на поверхности позволяет эффективно подавлять образование центров двух- и трехкоординированной адсорбции Pd_n ($n \geq 2$).

3.2.5.1 Оценка устойчивости поверхностной структуры Pd-Ag катализаторов

Основная сложность при получении изолированных центров Pd₁ заключается в недостаточной стабильности этой структуры при адсорбции молекул с высокой энергией связи и в условиях высокотемпературных обработок. Для оценки влияния этих факторов на структуру синтезированных образцов были проведены дополнительные исследования.

3.2.5.1.1 Устойчивость в условиях адсорбционно-индуцированной сегрегации

Важным аспектом устойчивости поверхностной структуры центров Pd₁ является их стабильность при адсорбции молекул, имеющих высокую энергию взаимодействия с атомами палладия (СО, О₂). Это связано с тем, что присутствие таких молекул-адсорбатов может вызывать адсорбционно-индуцированную сегрегацию — миграцию атомов Pd на поверхность наночастиц. В свою очередь, увеличение концентрации атомов Pd на поверхности Pd-Ag наночастиц может вызвать разрушение структуры изолированных центров Pd₁, их кластерирование и образование мультиатомных центров [158, 159]. Эффективным методом оценки устойчивости поверхностной структуры является обработка катализатора в потоке СО-содержащего газа, поскольку монооксид углерода с одной стороны относится к числу молекул с высокой теплотой адсорбции (теплота адсорбции СО на поверхности Pd составляет 90-150 кДж/моль), а с другой стороны не вызывает загрязнения поверхности катализатора.

Для оценки стабильности центров Pd₁ Pd-Ag катализаторы с различным содержанием Ag обрабатывали в токе 0.5 % СО/Не в течение 30 мин при температуре 25, 50 и 150°C. Структуру поверхности контролировали методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО до и после обработки.

Было установлено, что при невысоких температурах обработки (25 и 50°C) поверхностная сегрегация Pd не происходит, что, вероятно, связано с низкой

подвижностью компонентов сплава при этих температурах. Увеличение температуры до 150 °С приводит к значительному росту интенсивности полосы поглощения мостиковой формы адсорбированного СО ($1988\text{--}1970\text{ см}^{-1}$) для образцов с относительно невысоким содержанием серебра ($\text{Pd}_1\text{-Ag}_{0.06}\text{--Pd}_1\text{-Ag}_{0.5}$), нанесенных как на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рис. 3-13 а и Рис. 3-13 б). Это указывает на протекание поверхностной сегрегации Pd и образование мультиатомных центров, на которых монооксид углерода адсорбируется в мостиковой или трехкоординированной форме.

Следует отметить, что после проведения обработки в токе СО/He п.п., относящаяся к адсорбции трехкоординированного СО (п.п. $1940\text{--}1900\text{ см}^{-1}$), наблюдается только в образцах с малым содержанием серебра, причем ее интенсивность остается низкой. По-видимому, это обусловлено тем, что в результате сегрегации Pd на поверхности наночастиц образуются преимущественно центры Pd₂ (димеры), на которых адсорбция СО возможна лишь в мостиковой форме.

Увеличение содержания серебра приводит к значительному росту стабильности структуры моноатомных центров Pd₁. Так при увеличении содержания серебра до 4 мас. % (образец Pd₁-Ag₂) адсорбция СО при 150 °С практически не приводит к росту интенсивности п.п., характерной для мультиатомной адсорбции монооксида углерода (Рис. 3-13).

Полученные данные позволяют заключить, что, хотя система «моноатомных» центров Pd₁ на поверхности Pd-Ag наночастиц образуется уже при относительно низких содержаниях серебра, однако их стабильность в присутствии молекул с высокой энергией адсорбции на Pd и при повышенных температурах оказывается недостаточной. Так для катализаторов Pd₁-Ag_{0.06}–Pd₁-Ag_{0.5} обработка в СО при 150 °С приводит к интенсивной миграции Pd на поверхность Pd-Ag наночастиц (адсорбционно-индуцированной сегрегации) и резкому росту доли мультиатомных центров Pd_n ($n \geq 2$). Для обеспечения устойчивости моноатомных центров Pd₁ необходимо увеличение доли серебра в составе наночастиц. На примере катализаторов Pd₁-Ag₂, нанесенных как на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рис. 3-13 а и Рис. 3-13 б соответственно), было установлено, что, в отличие от образцов Pd₁-Ag_{0.06}–Pd₁-Ag_{0.5}, структура моноатомных центров сохраняется даже после обработки в СО-содержащей атмосфере при 150 °С. Это свидетельствует о высокой стабильности центров Pd₁.

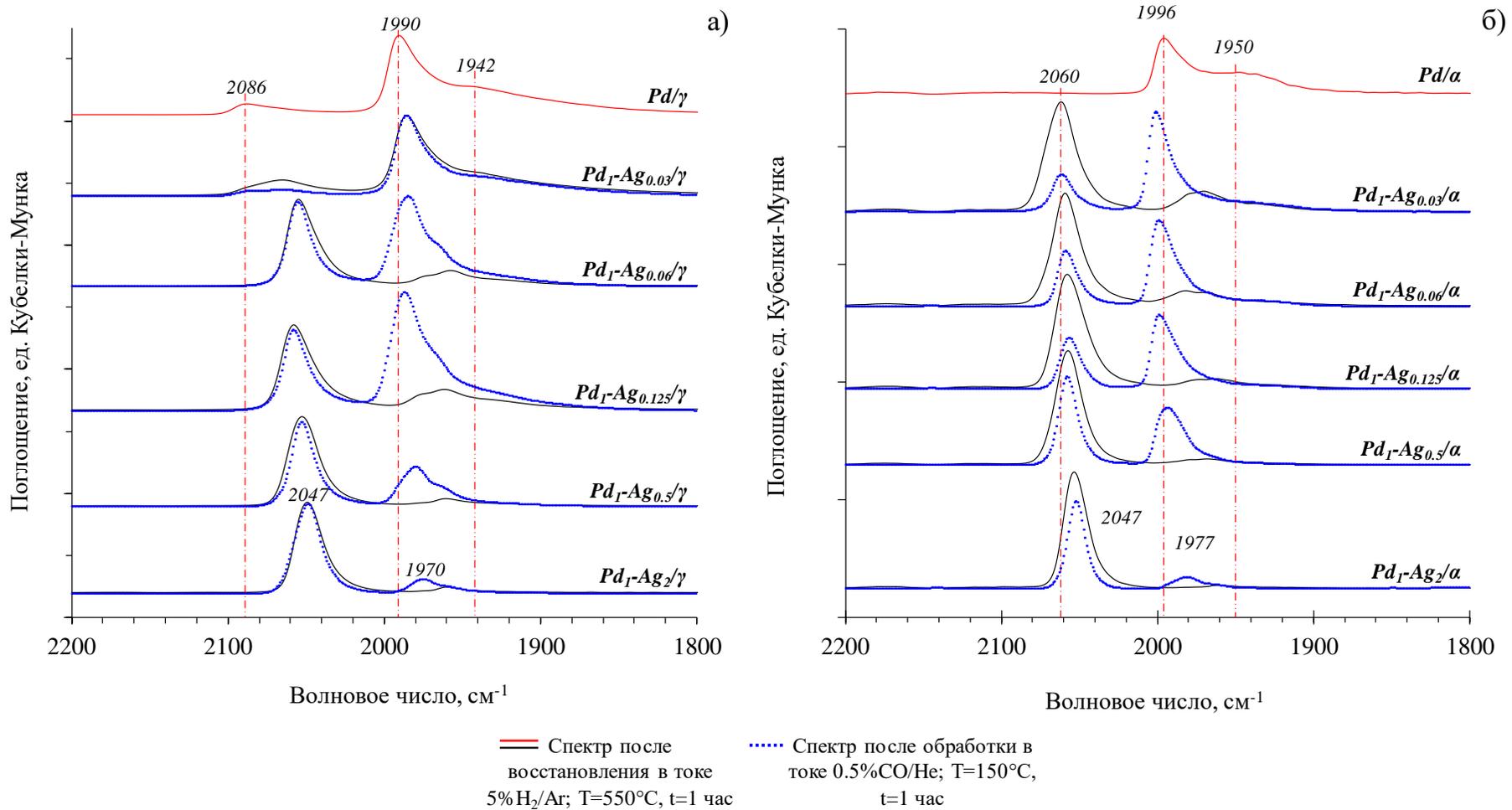


Рисунок 3-13. ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на поверхности биметаллических Pd-Ag катализаторов с различным содержанием серебра и монометаллических Pd-катализаторов, нанесенных на а) γ - Al_2O_3 и б) α - Al_2O_3 после восстановления в токе 5 % H_2/Ar и после обработки в токе 0,5 % CO/He .

3.2.5.1.2 Устойчивость структуры в условиях окислительно-восстановительных обработок

Одним из важных параметров гетерогенных катализаторов с изолированной структурой активных центров является их устойчивость в условиях окислительно-восстановительных обработок, которые применяются для регенерации дезактивированных катализаторов. В промышленности регенерацию катализаторов селективного гидрирования алкинов проводят обработкой в паровоздушных смесях при температурах 200–600 °С с последующим восстановлением в токе H_2 при 200–400 °С [200, 209, 260].

В данной работе были проведены исследования устойчивости структуры активных центров при проведении окислительно-восстановительных обработок, моделирующих регенерацию катализатора. В качестве объекта исследования был использован $Pd_1-Ag_2/\gamma-Al_2O_3$ катализатор, в котором существование изолированных Pd_1 центров в составе сплавных наночастиц подтверждено комплексом физико-химических методов.

Катализатор прошел 5 окислительно-восстановительных циклов, которые заключались в следующем: окисление в токе синтетического воздуха (20 % O_2/N_2) при 450 °С в течение 4 часов и восстановление в токе 5 % H_2/Ar при 500 °С в течение 2 часов. По окончании обработок структура образца была изучена методами ПЭМ и ИК-спектроскопии адсорбированного CO .

Было установлено, что даже после проведения 5 окислительно-восстановительных обработок дисперсность биметаллических наночастиц и характер их распределения остаются практически неизменными (Рис. 3-14).

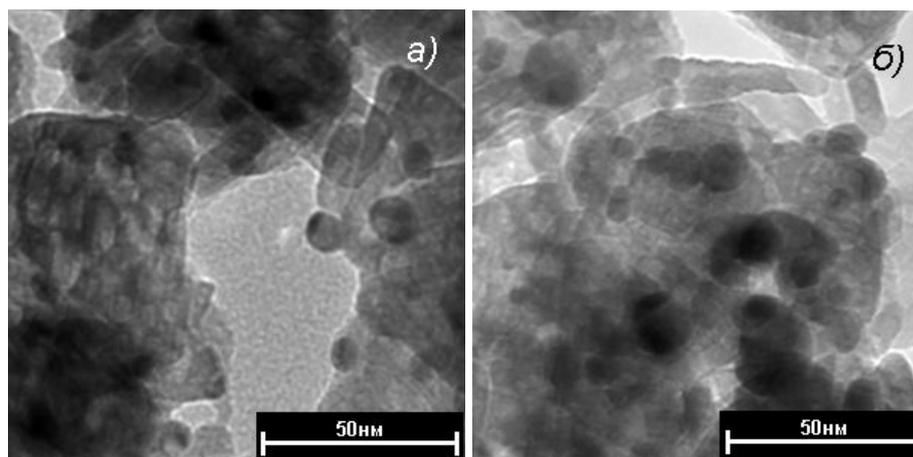


Рисунок 3-14. Микрофотографии наночастиц катализатора $Pd_1-Ag_2/\gamma-Al_2O_3$ а) до окислительно-восстановительных обработок; б) после проведения 5 циклов обработок 20 % O_2/N_2 450 °С 4 часа; 5 % H_2/Ar 500 °С 2 часа.

Структура поверхностных центров катализатора до и после проведения окислительно-восстановительных обработок была также исследована методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО (Рис. 3-15). Из приведенного рисунка хорошо видно, положение полосы поглощения линейно адсорбированного СО (2050 см^{-1}), и интенсивность полосы поглощения мостиковой формы адсорбированного СО (1962 см^{-1}) после проведения 5 окислительно-восстановительных циклов остаются неизменными.

Полученные данные позволяют заключить, что проведение 5 окислительно-восстановительных циклов не приводит к заметным изменениям характеристик поверхности, что указывает как на высокую стабильность структуры «моноатомных» центров Pd₁, так и на возможность проведения окислительно-восстановительной регенерации без ее разрушения.

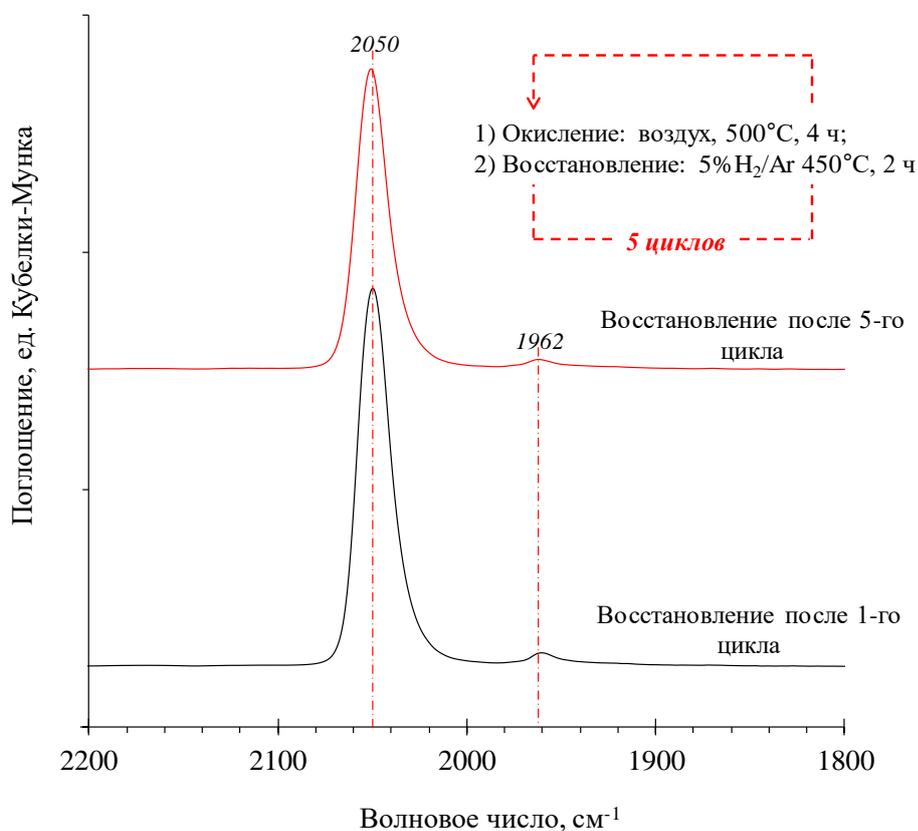


Рисунок 3-15. Исследование устойчивости Pd₁ центров в катализаторе Pd₁-Ag₂/γ-Al₂O₃ после проведения пяти последовательных циклов окислительно-восстановительных обработок.

Таким образом, проведенные физико-химические исследования структуры Pd-Ag биметаллических катализаторов, суммарные результаты которых представлены на рисунке 3-16, показали, что введение серебра в состав металлических наночастиц приводит к образованию твердого раствора Pd-Ag, состав которого соответствует содержанию Pd и Ag. Средний размер наночастиц в Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ катализаторах составляет 6–8 нм, а в Pd-Ag/ α -Al₂O₃ — 10–12 нм и при увеличении количества серебра от 0,5 до 4 мас. % остается практически постоянным.

Данные ИК-спектроскопии адсорбированного СО показывают, что формирование структуры моноатомных центров Pd₁, изолированных друг от друга атомами Ag, на поверхности Pd-Ag наночастиц происходит уже при малых содержаниях серебра (Pd₁-Ag_{0.06} – Pd₁-Ag_{0.125}). Наиболее вероятной причиной этого является образование Pd-Ag наночастиц со структурой «ядро-оболочка», оболочка которых обогащена Ag в результате поверхностной сегрегации серебра. Об этом свидетельствуют как данные ИК-спектроскопии адсорбированного СО, так и результаты рентгенофазового анализа, которые указывают на образование Pd-Ag сплава двух составов — обогащенного по Pd (вероятно состав ядра Pd-Ag наночастиц) и обогащенного по Ag (состав оболочки).

Однако исследование устойчивости Pd₁ центров в присутствии монооксида углерода показало, что при температуре 150°C в образцах с малым содержанием серебра (Pd₁-Ag_{0.06} - Pd₁-Ag_{0.5}) происходит интенсивная миграция Pd на поверхность Pd-Ag наночастиц в результате поверхностной сегрегации Pd, вызванной адсорбцией СО (адсорбционно-индуцированная сегрегация). В результате происходит образование большого количества мультиатомных центров Pd_n ($n \geq 2$) и нарушение поверхностной структуры моноатомных Pd₁ центров. Было установлено, что для обеспечения устойчивости поверхностных Pd₁ центров необходимо увеличение содержания Ag до 4 мас. % (Pd₁-Ag₂). Методом H₂-ТПД было также установлено, что при малых содержаниях серебра Pd-Ag наночастицы сохраняют способность образовывать гидрид палладия (PdH_x), и полное подавление этого процесса происходит лишь для катализаторов, содержащих 4 мас. % и более (Pd₁-Ag₂ и Pd₁-Ag₃).

Для катализатора Pd₁-Ag₂/ γ -Al₂O₃ была также доказана высокая устойчивость центров Pd₁ при проведении окислительно-восстановительных обработок, моделирующих регенерацию катализатора.

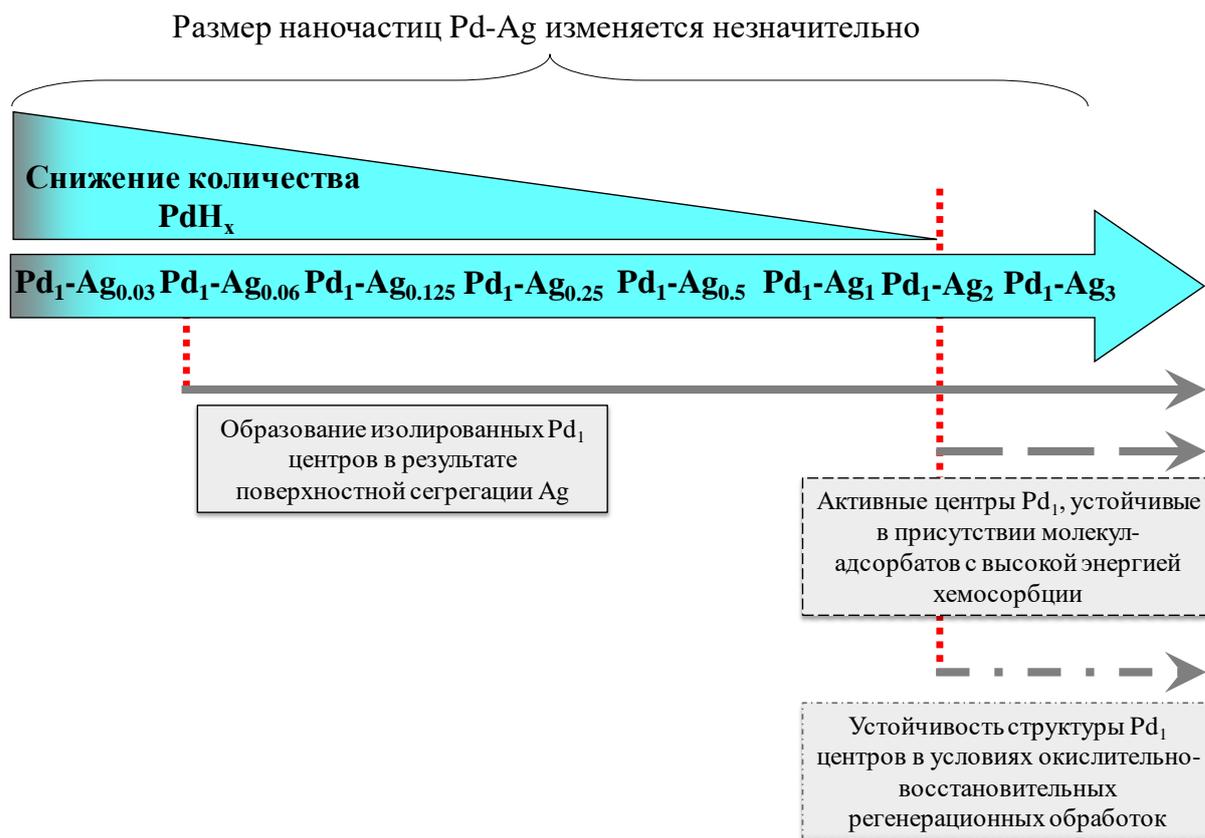


Рисунок 3-16. Общие результаты структурных исследований Pd-Ag катализаторов.

§3.3 Исследование каталитических характеристик Pd-Ag/Al₂O₃

Свойства Pd-Ag катализаторов с различным содержанием Ag были изучены в гидрировании модельных субстратов различной структуры: дифенилацетилена (интернального симметричного алкина), 1-фенил-1-пропина (интернального несимметричного алкина) и фенилацетилена (терминального алкина). Для сравнительного исследования каталитических характеристик синтезированных образцов были экспериментально определены величины скоростей гидрирования исходного алкина на первой (r_1 ммоль H₂/(мин · Γ_{кат})) и на второй (r_2 ммоль H₂/(мин · Γ_{кат})) стадиях реакции, приведенные на 1 г катализатора. Эффективность кинетического контроля реакции оценивалась по соотношению этих величин (r_1/r_2). Оценка каталитической активности проводилась по величине удельной скорости процесса для первой (TOF₁) и второй (TOF₂) стадий реакции (см. раздел 2.3.).

Одной из наиболее важных характеристик гетерогенных катализаторов в парциальном гидрировании является селективность по олефину, особенно в области высоких конверсий. В данной работе зависимость селективности образующегося олефина от конверсии исходного субстрата изучалась как для Pd-Ag катализаторов, так и для образцов сравнения, в качестве которых использовались монометаллический Pd-катализатор, а также коммерческий катализатор Линдлара (5 % Pd/CaCO₃ + Pb(CH₃COO)₂), получивший широкое применение в реакциях жидкофазного гидрирования. Газохроматографический анализ состава реакционных продуктов позволил определить зависимость селективности по целевому алкену от конверсии исходного алкинового соединения и провести расчет скоростей гидрирования промежуточного олефинового интермедиата как в присутствии ($r_{\pm}^{(+\equiv)}$), так и в отсутствие ($r_{\pm}^{(\equiv \rightarrow 0)}$) молекул исходного алкина в реакционной среде.

3.3.1. Селективное гидрирование дифенилацетилена

Активность

Кинетические кривые поглощения водорода в ходе гидрирования дифенилацетилена (ДФА) на моно- и биметаллических катализаторах, нанесенных как на γ -Al₂O₃, так и на α -Al₂O₃, приведены на рисунке 3.17 (а) и (б) соответственно. Все кинетические кривые имеют характерный излом, наблюдаемый после поглощения 1 эквивалента водорода, который объясняется замедлением скорости процесса при переходе от первой стадии (гидрирование исходного алкина в алкен) ко второй (гидрировании промежуточного алкена в соответствующий алкан). Скорости

гидрирования на первой и второй стадиях процесса, рассчитанные на основании кинетических кривых суммированы в Таблице 3-1.

Сравнение кинетических кривых и рассчитанных на их основании скоростей процесса для катализаторов с различным содержанием Ag, показало, что скорость гидрирования на монометаллическом Pd-катализаторе выше, чем на образцах, содержащих серебро, и закономерно снижается с увеличением доли Ag в составе сплавных катализаторов.

Для катализаторов, нанесенных на γ -Al₂O₃, добавление серебра приводит к почти 30-кратному снижению скорости гидрирования на первой стадии реакции с 102,8 ммоль H₂/(мин · Г_{кат}) до 3,6 ммоль H₂/(мин · Г_{кат}) (Таблица 3-1.). Однако скорость реакции на второй стадии замедляется в еще большей степени: r_2 уменьшается с 5,82 до 0,10 ммоль H₂/(мин · Г_{кат}), что приводит к увеличению величины r_1/r_2 от 17,7 до 36,7. О преимущественном замедлении реакции на второй стадии свидетельствует и значительно более резкий перелом кинетических кривых после поглощения 1 экв. H₂ (Рис. 3-17 а).

В случае катализаторов, нанесенных на α -Al₂O₃, реакция протекает медленнее, однако тенденция замедления скорости гидрирования при переходе от первой стадии реакции ко второй сохраняется. Так, для Pd/ α -Al₂O₃ $r_1 = 8,9$ ммоль H₂/(мин · Г_{кат}), $r_2 = 0,94$ ммоль H₂/(мин · Г_{кат}), тогда как в случае образца Pd₁-Ag₃/ α -Al₂O₃ $r_1 = 0,9$ ммоль H₂/(мин · Г_{кат}) и $r_2 = 0,10$ ммоль H₂/(мин · Г_{кат}).

Снижение скорости реакции, наблюдаемое при увеличении доли Ag, не может быть объяснено изменением дисперсности, поскольку размеры наночастиц в биметаллических Pd-Ag/Al₂O₃ катализаторах меняются незначительно (см. раздел 3.2.2.) Вероятнее всего этот эффект обусловлен замещением атомов Pd на поверхности наночастиц атомами Ag, которые не обладают каталитической активностью в гидрировании.

Селективность

Анализ зависимости селективности в образовании целевого стилибена от конверсии исходного субстрата для Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ катализаторов показал, что селективность образцов с малым содержанием серебра (Pd₁-Ag_{0.03}-Pd₁-Ag_{0.125}) сходна с селективностью референсного монометаллического Pd/Al₂O₃ (Рис. 3-18 а). Полученный результат находится в хорошем согласии с данными ИК-спектроскопии адсорбированного СО и ТПД-H₂ и может быть связан с нестабильностью структуры моноатомных Pd₁ центров при адсорбции молекул исходного субстрата, а также с образованием значительного количества фазы гидрида PdH_x, наличие которой существенно снижает селективность катализаторов в образовании целевого продукта (см. разделы 3.2.4. и 3.2.5.).

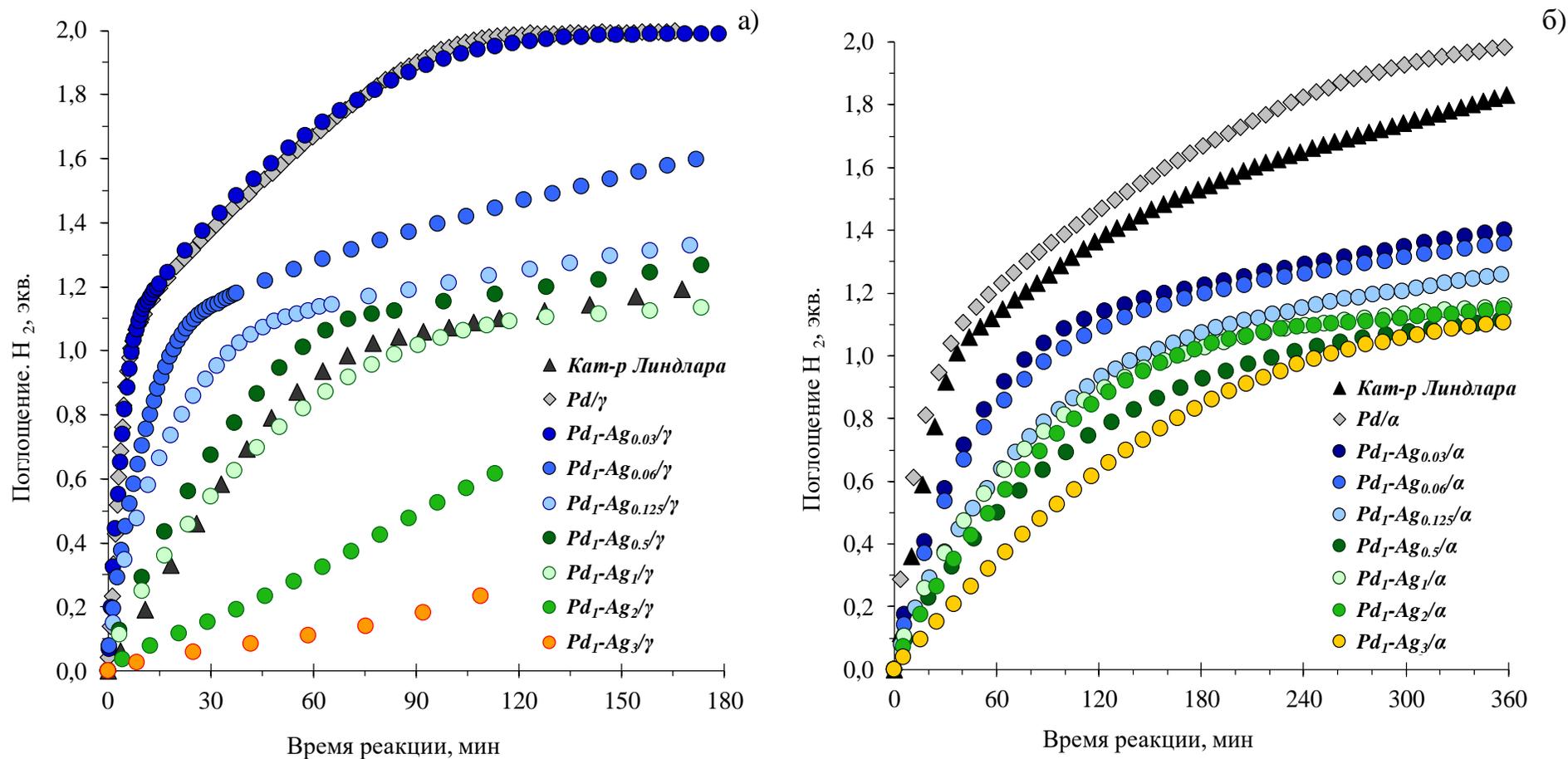


Рисунок 3-17. Кинетические профили поглощения водорода в гидрировании дифенилацетилена на биметаллических Pd-Ag катализаторах с различным содержанием серебра и на монометаллических Pd-катализаторах, нанесенных на а) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и б) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также на катализаторе Линдлара.

Таблица 3-1. Кинетические характеристики Pd-Ag/Al₂O₃ катализаторов с различным соотношением Pd:Ag, монометаллических образцов сравнения Pd/Al₂O₃ и катализатора Линдлара и в гидрировании дифенилацетилена.

Катализатор	r_1^*	r_2^*	r_1/r_2	TOF ₁ **	TOF ₂ **	S _{50%} ,% ^a	S _{90%} ,% ^a
Кат-р Линдлара ^b	5,9	0,66	9,0	0,21	0,023	97,8	94,3
Pd/α	8,9	0,94	9,5	0,53	0,06	93,5	87,9
Pd/γ	102,8	5,82	17,7	9,12	0,51	93,9	89,7
Pd ₁ -Ag _{0.03} /α	2,6	0,26	9,9	0,23	0,02	93,7	91,7
Pd ₁ -Ag _{0.03} /γ	75,2	5,44	13,8	6,67	0,48	93,6	89,4
Pd ₁ -Ag _{0.06} /α	2,0	0,25	8,0	0,17	0,02	94,8	91,1
Pd ₁ -Ag _{0.06} /γ	33,4	1,56	21,4	2,96	0,14	94,7	91,1
Pd ₁ -Ag _{0.125} /α	1,7	0,18	9,4	0,15	0,016	94,4	90,3
Pd ₁ -Ag _{0.125} /γ	17,3	0,93	18,5	1,53	0,08	94,3	90,0
Pd ₁ -Ag _{0.25} /α	0,6	0,20	2,8	0,05	0,017	94,3	90,1
Pd ₁ -Ag _{0.25} /γ	12,1	0,64	18,8	1,08	0,06	94,8	92,1
Pd ₁ -Ag _{0.5} /α	1,1	0,09	12,1	0,10	0,008	95,4	91,6
Pd ₁ -Ag _{0.5} /γ	10,1	0,83	12,2,	0,90	0,07	96,5	94,8
Pd ₁ -Ag ₁ /α	1,4	0,13	10,4	0,12	0,012	95,5	91,4
Pd ₁ -Ag ₁ /γ	7,2	0,34	21,0	0,64	0,03	97,2	95,5
Pd ₁ -Ag ₂ /α	1,3	0,12	10,7	0,11	0,010	96,1	94,4
Pd ₁ -Ag ₂ /γ	3,2	0,12	26,3	0,28	0,01	98,1	97,5
Pd ₁ -Ag ₃ /α	0,9	0,10	9,7	0,08	0,008	95,9	93,7
Pd ₁ -Ag ₃ /γ ^c	3,6	0,10	36,7	0,32	0,009	98,1	98,1

* ммоль Н₂ · Г_{кат}⁻¹ · мин⁻¹

** с⁻¹

Условия реакции: $n_{ДФА} = 1$ ммоль (178 мкл), $V_{растворителя} = 6$ мл (*n*-Гексан); $m_{кат} = 5$ мг (серия α-Al₂O₃) и 1,5 мг (серия γ-Al₂O₃); $P_{H_2} = 5$ бар, $T = 25$ °С.

^a Селективность катализатора определяли по данным ГХ анализа.

^b загрузка катализатора 2,5 мг.

^c загрузка катализатора 5 мг.

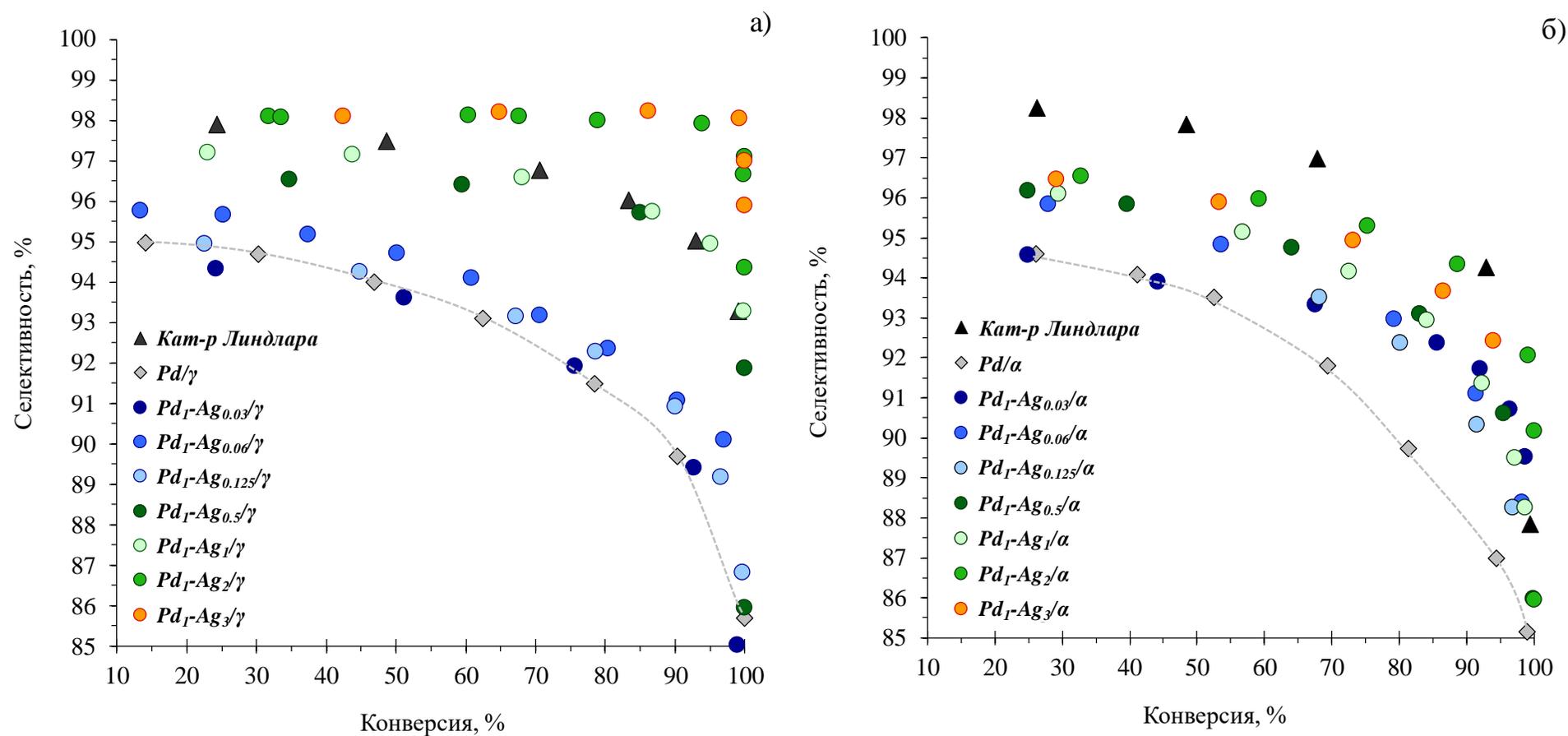


Рисунок 3-18. Зависимости селективности по алкену (стильбену) от конверсии дифенилацетилена для биметаллических Pd-Ag образцов с различным содержанием серебра и монометаллических Pd-катализаторов, нанесенных на а) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и б) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также на катализаторе Линдлара.

По мере увеличения доли серебра селективность в образовании стилибена возрастает, и для катализаторов $\text{Pd}_1\text{-Ag}_2$ и Pd_1Ag_3 наблюдается резкий скачок селективности, которая значительно превышает селективность коммерческого катализатора Линдлара во всем интервале конверсий исходного субстрата (Рис. 3-18 а, Таблица 3-1).

Для Pd-Ag катализаторов, нанесенных на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, введение даже небольшого количества Ag приводит к увеличению селективности в сравнении с монометаллическим $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образцом (Рис. 3-18 б). Так, при 90 % конверсии исходного ДФА селективность катализатора $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $S_{90\%} = 87,9\%$, а для $\text{Pd}_1\text{-Ag}_{0,03}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $S_{90\%} = 91,7\%$. При увеличении доли серебра в биметаллических катализаторах селективность по стилибену в области высоких конверсий составляет около 94 %, и не уступает показателям катализатора Линдлара. Следует отметить, что наиболее высокой селективностью обладают катализаторы, содержащие не менее 2 % серебра.

Полученные данные позволяют заключить, что для катализаторов, нанесенных как на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наблюдается значительный рост селективности при увеличении содержания серебра до 2-6 % ($\text{Pd}_1\text{-Ag}_1$, $\text{Pd}_1\text{-Ag}_2$, $\text{Pd}_1\text{-Ag}_3$). Сопоставление результатов каталитических экспериментов с данными физико-химического исследования структуры Pd-Ag катализаторов позволяет заключить, что наблюдаемый рост селективности определяют 2 фактора:

1. Образование на поверхности наночастиц Pd-Ag структуры моноатомных Pd_1 центров, изолированных друг от друга атомами Ag, устойчивой в присутствии молекул-адсорбатов с высокой теплотой адсорбции.

2. Полное подавление образование фазы гидрида палладия PdH_x .

Анализ влияния термодинамического и кинетического факторов на селективность

Известно, что одна из основных причин высокой селективности в гидрировании тройной связи заключается в том, что алкиновый углеводород адсорбируется на поверхности катализатора прочнее, чем олефин. До тех пор, пока алкин присутствует в реакционной смеси, гидрирование олефина в алкан практически не происходит (термодинамический фактор). Удобным критерием оценки влияния термодинамического фактора на селективность может служить соотношение скоростей гидрирования промежуточного олефинового интермедиата в присутствии ($r_{\equiv}^{(+\equiv)}$) и в отсутствие ($r_{\equiv}^{(\equiv \rightarrow 0)}$) молекул исходного алкина в реакционной среде.

В случае гидрирования ДФА оценить влияние термодинамического фактора можно по скорости образования продукта полного гидрирования (дифенилэтана) в присутствии ДФА в реакционной среде (Рис. 3-19). Хорошо видно, что при проведении реакции на Pd/ α -Al₂O₃ катализаторе, дифенилэтан детектируется в заметных количествах даже при малых степенях конверсии ДФА и на момент полного гидрирования алкина (после 10 мин проведения реакции) концентрация алкана превышает 10 %.

Расчет скорости образования продукта полного гидрирования (дифенилэтана) также показывает, что скорость гидрирования промежуточного алкена лишь незначительно меняется после исчезновения ДФА из реакционной среды. Так, скорость образования дифенилэтана на первой стадии гидрирования (в присутствии ДФА) составляет $r_{\text{=}}^{(+\rightleftharpoons)} = 4,9$ ммоль/(мин · $\Gamma_{\text{кат}}$), а после его исчезновения из реакционной среды ее величина возрастает лишь до $r_{\text{=}}^{(\rightleftharpoons \rightarrow 0)} = 5,6$ ммоль/(мин · $\Gamma_{\text{кат}}$).

Схожие результаты были получены для катализатора Pd₁-Ag₂/ γ -Al₂O₃, для которого скорость образования алкана практически не зависит от наличия в реакционной среде молекул исходного субстрата. Так, $r_{\text{=}}^{(+\rightleftharpoons)} = 0,103$ ммоль/(мин · $\Gamma_{\text{кат}}$), тогда как $r_{\text{=}}^{(\rightleftharpoons \rightarrow 0)} = 0,12$ ммоль/(мин · $\Gamma_{\text{кат}}$).

Полученные данные позволяют заключить, что в случае ДФА теплоты адсорбции исходного алкина и промежуточного олефина отличаются незначительно и алкин практически не блокирует поверхность для адсорбции промежуточного олефинового соединения.

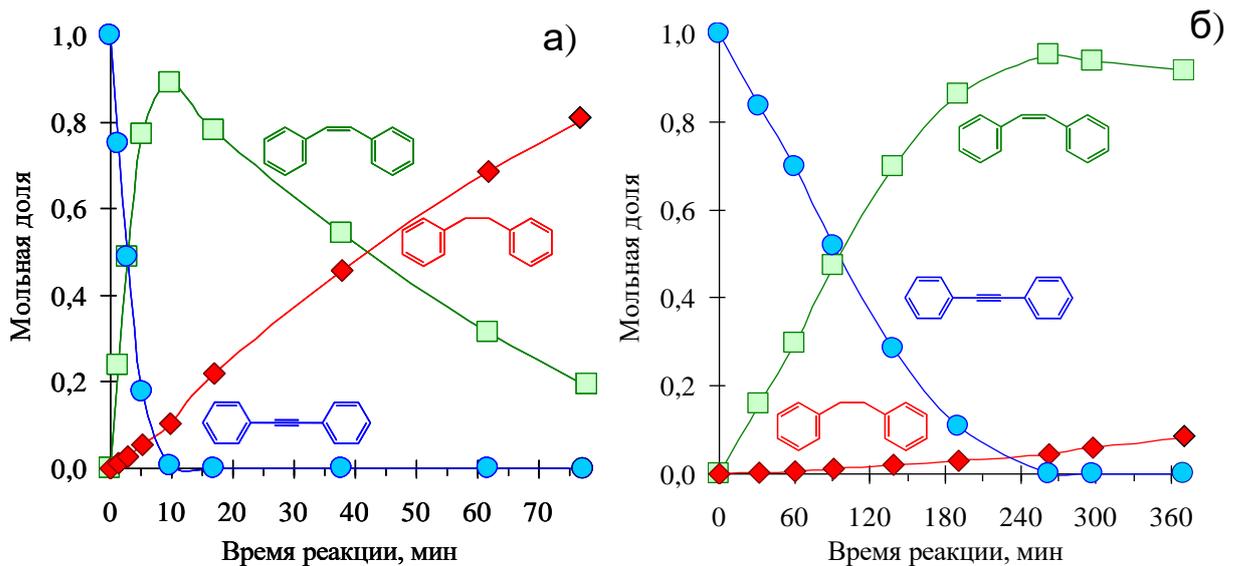


Рисунок 3-19. Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования дифенилацетилена на катализаторах: а) Pd/ γ -Al₂O₃; б) Pd₁-Ag₂/ γ -Al₂O₃.

Таким образом, в гидрировании дифенилацетилена влияние конкурентной адсорбции исходного алкина и промежуточного алкена на каталитические свойства исследуемых образцов незначительно (термодинамический фактор). Увеличение селективности по стилибену, наблюдаемое для образцов, обогащенных серебром, определяется преимущественным замедлением скорости второй стадии процесса (кинетический фактор). На это также указывает тот факт, что рост селективности сопровождается резким увеличением соотношения r_1/r_2 вследствие преимущественного снижения скорости второй стадии процесса (r_2). Учитывая данные физико-химического исследования можно заключить, что этот эффект обусловлен формированием изолированных центров Pd₁ на поверхности биметаллических Pd-Ag наночастиц, скорость гидрирования стилибена на которых существенно ниже по сравнению со скоростью гидрирования исходного дифенилацетилена.

3.3.2 Селективное гидрирование 1-фенил-1-пропина

Активность

Исследование каталитических характеристик Pd-Ag-катализаторов в гидрировании 1-фенил-1-пропина (ФП) выявило закономерности, аналогичные полученным для ДФА. Увеличение доли Ag в составе сплавных наночастиц приводит к значительному снижению каталитической активности (Рис. 3-20). Так, для образцов, нанесенных на γ -Al₂O₃, скорость гидрирования на первой стадии реакции снижается в 16 раз с 81,5 до 5,1 ммоль H₂/(мин · Г_{кат}) (Таблица 3-2). Еще более значительное снижение скорости реакции наблюдается при переходе ко второй стадии реакции (гидрирование промежуточного олефинового соединения в алкан): величина r_2 снижается более, чем в 80 раз (с 68,9 до 0,79 ммоль/(мин · Г_{кат})). При этом соотношение скоростей гидрирования на первой и второй стадиях процесса (r_1/r_2) увеличивается с 1,2 до 6,5, что предполагает существенное влияние кинетического фактора на протекание реакции.

Следует также отметить, что для катализаторов с устойчивой структурой моноатомных центров Pd₁ (образцы Pd₁-Ag₂, Pd₁-Ag₃) на кинетической кривой поглощения водорода появляется характерный «перелом» после завершения стадии гидрирования ФП (Рис. 3-20 а). Появление этого «перелома» также указывает на преимущественное замедление скорости реакции на 2-й стадии гидрирования промежуточного 1-фенил-1-пропена.

На Pd-Ag/ α -Al₂O₃ катализаторах гидрирование ФП протекает значительно медленнее из-за существенно большего размера наночастиц Pd-Ag, однако тенденция

снижения активности катализатора с увеличением содержания Ag сохраняется. Сохраняется и тенденция преимущественного замедления скорости гидрирования алкена по сравнению с исходным алкином. Так скорость на первой стадии реакции r_1 снижается в 8 раз, а на второй — почти в 15 раз в сравнении с Pd/ α -Al₂O₃ катализатором (Таблица 3-2).

Селективность

Зависимости селективности в образовании целевого алкена от конверсии исходного ФП для Pd-Ag катализаторов, нанесенных на γ -Al₂O₃, приведены на рисунке 3-21 а, а рассчитанные на их основе величины селективности при конверсии ФП 50 и 90 % суммированы Таблице 3-2. Сравнение селективности в образовании целевого алкенового соединения для Pd-Ag катализаторов с различным содержанием Ag показало, что с увеличением содержания серебра происходит систематическое увеличение селективности катализаторов (Рис. 3-21 а). Наибольшей селективностью, как и в гидрировании ДФА, обладают катализаторы с содержанием Ag ≥ 4 мас. % (образцы Pd₁-Ag₂, Pd₁-Ag₃). Эти катализаторы продемонстрировали чрезвычайно высокую селективность (> 94 %) во всем интервале конверсий исходного ФП. Особо следует отметить, что селективность этих образцов в области высоких конверсий ФП существенно превосходит селективность коммерческого катализатора Линдлара, для которого при 90 % конверсии ФП $S_{90\%}$ не превышает 86 % (Рис. 3-21, Таблица 3-2).

Селективность Pd-Ag/ α -Al₂O₃ катализаторов, нанесенных на α -Al₂O₃, также увеличивается с ростом доли Ag-компонента и достигает ~ 87 % при конверсии ФП равной 90 % для катализаторов Pd₁-Ag₂, Pd₁-Ag₃ (Таблица 3-2), что не уступает селективности коммерческого катализатора Линдлара (85,9%). Как и для катализаторов, нанесенных на γ -Al₂O₃, максимальной селективностью в образовании 1-фенил-1-пропена обладают катализаторы, для которых характерно образование устойчивой структуры изолированных Pd₁ центров на поверхности биметаллических наночастиц (Pd₁-Ag₂, Pd₁-Ag₃).

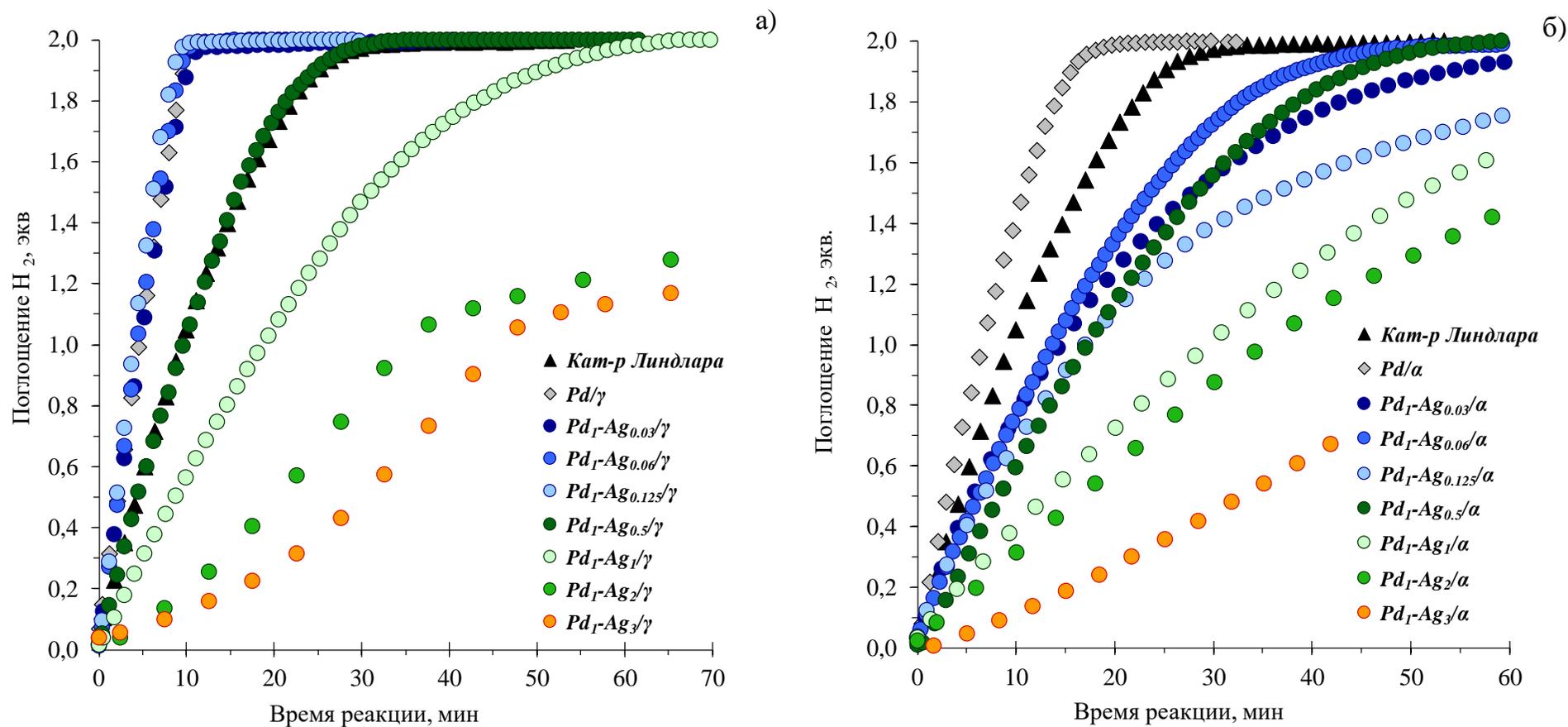


Рисунок 3-20. Кинетические профили поглощения водорода в гидрировании 1-фенил-1-пропина на биметаллических Pd-Ag катализаторах с различным содержанием серебра и на монометаллических Pd-катализаторах, нанесенных на а) γ -Al₂O₃ и б) α -Al₂O₃, а также на катализаторе Линдлара.

Таблица 3-2. Кинетические характеристики Pd-Ag/Al₂O₃ катализаторов с различным соотношением Pd:Ag, монометаллических образцов сравнения Pd/Al₂O₃, а также катализатора Линдлара в гидрировании 1-фенил-1-пропина.

Катализатор	r_1^*	r_2^*	r_1/r_2	TOF ₁ **	TOF ₂ **	S _{50%} ,% ^a	S _{90%} ,% ^a
Кат-р Линдлара	11,2	5,93	1,9	0,4	0,21	95,4	85,9
Pd/ α	15,4	5,44	2,8	0,9	0,32	74,9	62,5
Pd/ γ	81,5	68,87	1,2	7,2	6,11	84,1	73,1
Pd ₁ -Ag _{0.03} / α	8,1	3,07	2,6	0,7	0,27	82,0	67,5
Pd ₁ -Ag _{0.03} / γ	85,2	66,72	1,3	7,6	5,92	85,1	73,5
Pd ₁ -Ag _{0.06} / α	7,5	3,61	2,1	0,7	0,32	82,2	72,1
Pd ₁ -Ag _{0.06} / γ	93,9	66,27	1,4	8,3	5,88	87,1	75,9
Pd ₁ -Ag _{0.125} / α	6,2	2,62	2,4	0,6	0,23	84,8	72,5
Pd ₁ -Ag _{0.125} / γ	105,3	78,44	1,3	9,3	6,96	85,5	78,5
Pd ₁ -Ag _{0.25} / α	5,9	2,91	2,0	0,06	0,03	86,1	74,4
Pd ₁ -Ag _{0.25} / γ	66,4	41,43	1,6	5,9	3,67	88,2	79,7
Pd ₁ -Ag _{0.5} / α	6,3	3,22	1,9	0,3	0,29	89,3	81,9
Pd ₁ -Ag _{0.5} / γ	43,2	23,08	1,9	3,8	2,05	92,3	84,7
Pd ₁ -Ag ₁ / α	3,4	1,68	2,0	0,3	0,15	89,9	82,5
Pd ₁ -Ag ₁ / γ	22,0	12,14	1,8	1,9	1,08	91,2	85,9
Pd ₁ -Ag ₂ / α	2,8	1,50	1,9	0,3	0,13	90,8	86,8
Pd ₁ -Ag ₂ / γ ^b	6,6	1,20	5,5	0,6	0,11	95,9	94,1
Pd ₁ -Ag ₃ / α	1,8	1,00	1,8	0,2	0,09	89,4	87,2
Pd ₁ -Ag ₃ / γ ^b	5,1	0,79	6,5	0,5	0,07	96,4	95,7

* ммоль Н₂ · Г_{кат}⁻¹ · мин⁻¹

** с⁻¹

Условия реакции: $n_{\text{ФП}} = 1$ ммоль (125 мкл), $V_{\text{растворителя}} = 6$ мл (*n*-гексан); $m_{\text{кат}} = 10$ мг (катализатор Линдлара и серия α -Al₂O₃) и 2,5 мг (серия γ -Al₂O₃); $P_{\text{H}_2} = 5$ бар, $T = 25$ °С.

^a Селективность катализатора определяли по данным ГХ анализа.

^b загрузка катализатора 5 мг

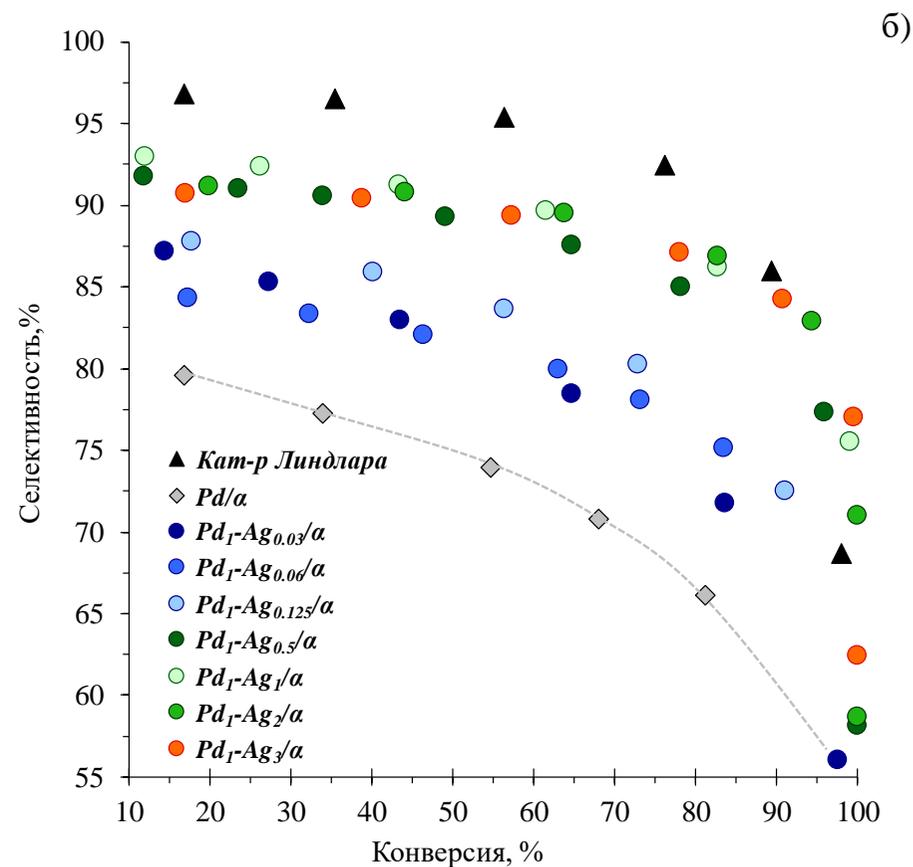
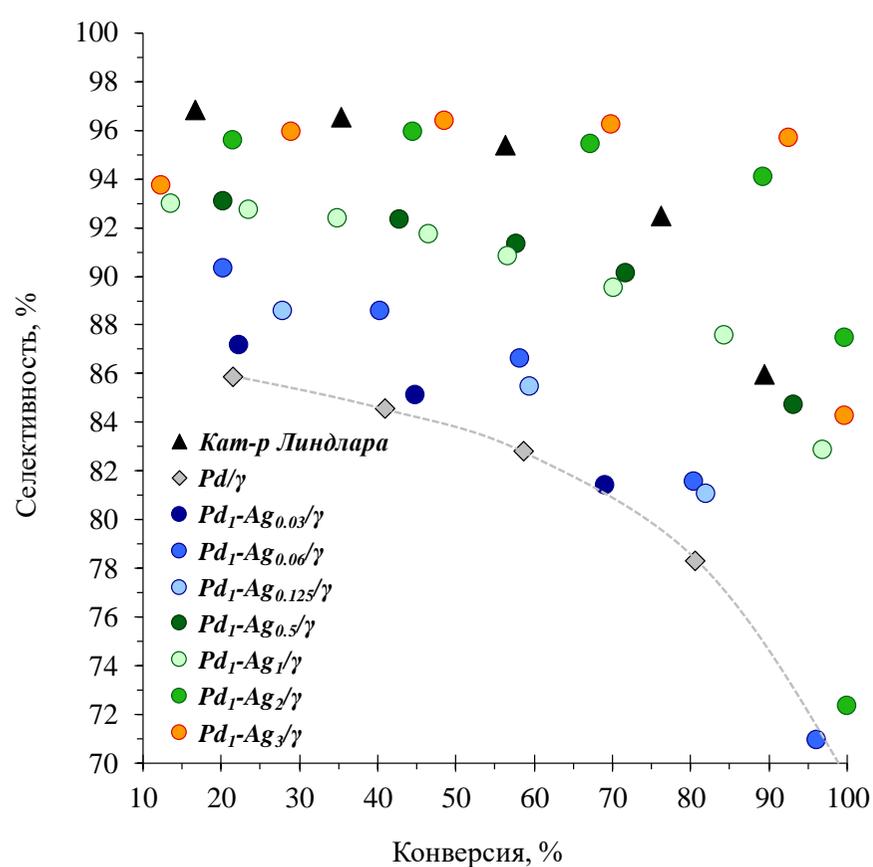


Рисунок 3-21. Зависимости селективности по алкену (1-фенил-1-пропену) от конверсии 1-фенил-1-пропина для биметаллических Pd-Ag образцов с различным содержанием серебра и монометаллических Pd-катализаторов, нанесенных на а) γ -Al₂O₃ и б) α -Al₂O₃, а также на катализаторе Линдлара.

Анализ влияния термодинамического и кинетического факторов на селективность

Анализ зависимости состава продуктов реакции от времени (Рис. 3-22) показывает, что, в отличие от реакции гидрирования ДФА, в гидрировании ФП термодинамический фактор оказывает заметное влияние протекание процесса, поскольку образование продукта полного гидрирования (1-фенил-1-пропана) заметно ускоряется после исчезновения 1-фенил-1-пропина из реакционной среды.

Так, при проведении гидрирования на монометаллическом катализаторе $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рис. 3-22 а) скорость образования 1-фенил-1-пропана увеличивается почти в 3,8 раза от 16,4 до 63,3 ммоль/(мин · $\Gamma_{\text{кат}}$). Это свидетельствует о протекании конкурентной адсорбции 1-фенил-1-пропина и 1-фенил-1-пропена. Аналогичный эффект наблюдается и при проведении гидрирования на биметаллическом $\text{Pd}_1\text{-Ag}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В этом случае скорость образования продукта полного гидрирования возрастает в 3,1 раза от 0,38 до 1,18 ммоль/(мин · $\Gamma_{\text{кат}}$). Следует, однако, отметить, что введение серебра в состав наночастиц не оказывает влияния на термодинамический фактор, поскольку и при проведении гидрирования на биметаллическом $\text{Pd}_1\text{-Ag}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ скорость образования продукта полного гидрирования также увеличивается в 3,1 раза от 0,38 до 1,18 ммоль/(мин · $\Gamma_{\text{кат}}$).

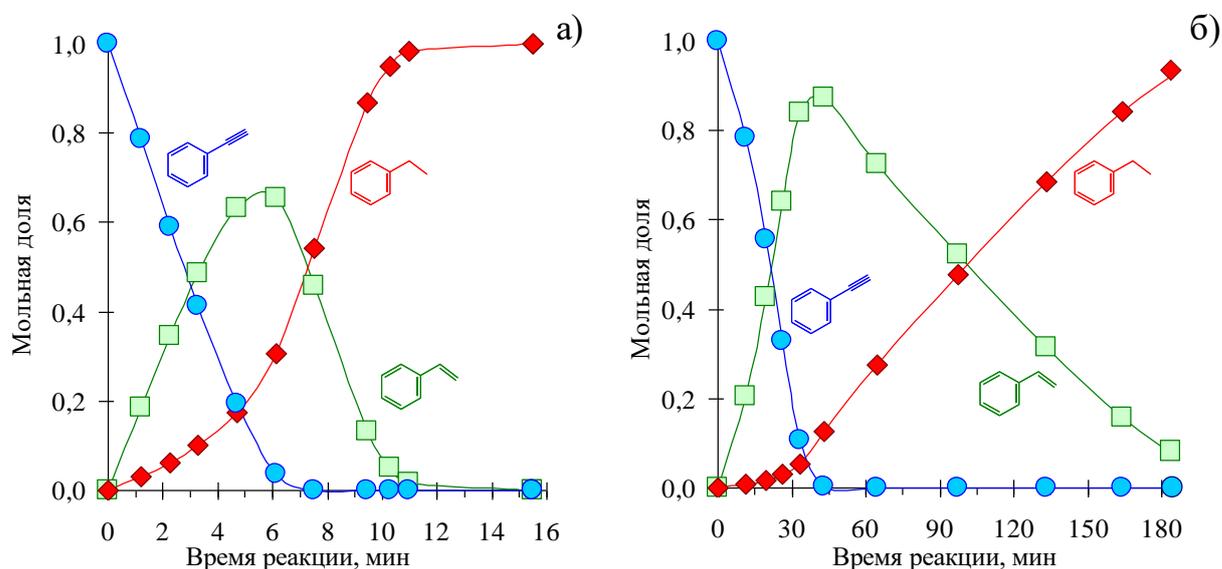


Рисунок 3-22. Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования 1-фенил-1-пропина на катализаторах: а) $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; б) $\text{Pd}_1\text{-Ag}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Анализ скоростей образования продуктов реакции позволяет заключить, что наблюдаемое увеличение селективности Pd-Ag катализаторов связано (как и в случае

гидрирования ДФА) со снижением скорости гидрирования промежуточного алкена, т.е. кинетическим фактором. Это подтверждается детальным анализом кинетики процесса, который показывает, что для монометаллического Pd/ γ -Al₂O₃ соотношение скоростей гидрирования 1-фенил-1-пропина (67,7 ммоль/(мин · Г_{кат})) и 1-фенил-1-пропена (16,7 ммоль/(мин · Г_{кат})) на первой стадии процесса равно ~ 4,1. Для биметаллического Pd₁-Ag₂/ γ -Al₂O₃ скорости гидрирования 1-фенил-1-пропина и 1-фенил-1-пропена на первой стадии составляют 6,1 и 0,37 ммоль/(мин · Г_{кат}) соответственно, а их соотношение равно ~ 16,5. Столь высокое соотношение скоростей указывает на преимущественное замедление 2-й стадии реакции (гидрирование целевого 1-фенил-1-пропена) на Pd-Ag катализаторах.

3.3.3 Селективное гидрирование фенилацетилена

Активность

В гидрировании фенилацетилена (ФА) на Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ катализаторах, как и в случае гидрирования интернальных алкинов, с ростом доли серебра в составе биметаллических катализаторов наблюдается снижение каталитической активности, как на первой, так и на второй стадиях гидрирования: r_1 снижается от 69,8 до 1,4 ммоль/(мин · Г_{кат}), r_2 — с 53,6 до 0,7 ммоль/(мин · Г_{кат}) (Рис. 3-23 а, Таблица 3-3). При этом практически не меняется величина r_1/r_2 (Таблица 3-3) и на кинетической кривой поглощения водорода не появляется характерного «перелома» при переходе от первой ко второй стадии процесса, наблюдавшегося при гидрировании интернальных алкинов (см. Рис. 3-17 и 3-20). Как показал кинетический анализ выходов продуктов реакции, это связано с тем, что при гидрировании фенилацетилена на протекание реакции значительное влияние оказывает конкурентная адсорбция фенилацетилена и стирола (термодинамический фактор, см. далее). В результате после завершения гидрирования фенилацетилена и его исчезновения из реакционной среды резко ускоряется гидрирование стирола (см. Рис. 3-25).

Аналогичный результат получен и для серии Pd-Ag/ α -Al₂O₃ катализаторов (Рис. 3-23 б). Как и для катализаторов, нанесенных на γ -Al₂O₃, при увеличении количества Ag происходит снижение скорости гидрирования на первой стадии (r_1) с 18,3 до 2,5 ммоль/(мин · Г_{кат}) и на второй (r_2) с 17,6 до 1,78 ммоль/(мин · Г_{кат}). Снижение скорости гидрирования также не сопровождается изменением соотношения скоростей r_1/r_2 .

Селективность

Анализ зависимости селективности в образовании стирола от конверсии исходного фенилацетилена показал, что в области низких конверсий ($< 40\%$) как монометаллический Pd, так и сплавные Pd-Ag-образцы демонстрируют схожую селективность ($\approx 97\%$), вне зависимости от природы используемого носителя (Рис. 3-24). Это несколько отличается от закономерностей, наблюдаемых в гидрировании интернальных алкинов, для которых увеличение селективности наблюдалось даже при низких конверсиях исходного алкина (Рис. 3-18 и 3-21).

С увеличением конверсии фенилацетилена, в области высоких конверсий ($> 50\%$) более высокая селективность Pd-Ag катализаторов становится очевидной. Анализ зависимости селективности от доли Ag показывает, что для катализаторов Pd₁-Ag₂ и Pd₁-Ag₃, нанесенных на γ -Al₂O₃, наблюдается резкий рост селективности (Рис. 3-24 а). Несколько менее выражена эта тенденция для катализаторов, нанесенных на α -Al₂O₃ (Рис. 3.24 б).

Сопоставление с результатами физико-химического исследования структуры катализаторов позволяет заключить, что высокая селективность образцов Pd₁-Ag₂ и Pd₁-Ag₃, наиболее вероятно, связана с формированием в них устойчивой структуры моноатомных активных центров Pd₁, изолированных атомами серебра.

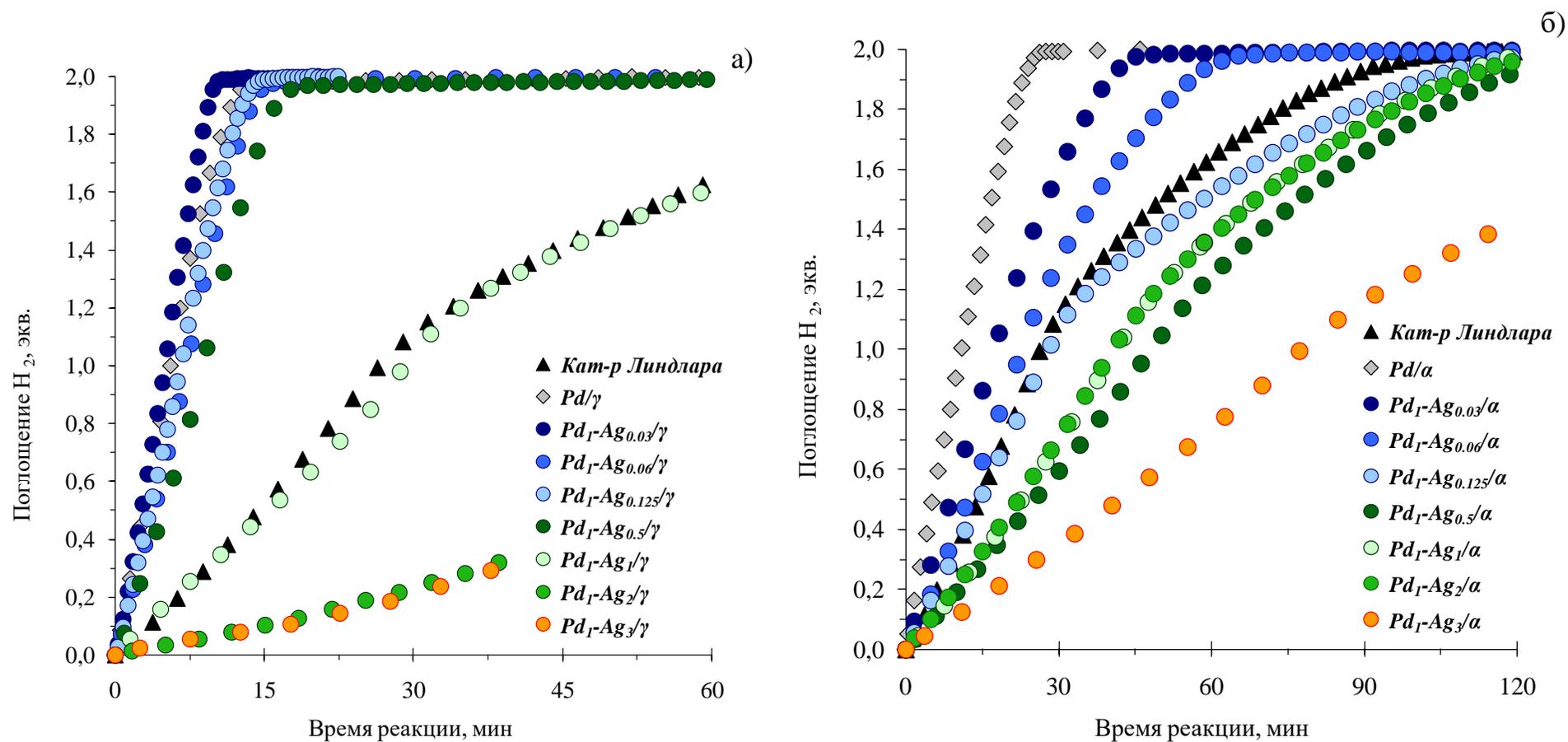


Рисунок 3-23. Кинетические профили поглощения водорода в гидрировании фенилацетилена на биметаллических Pd-Ag катализаторах с различным содержанием серебра и на монометаллических Pd-катализаторах, нанесенных на а) γ -Al₂O₃ и б) α -Al₂O₃, а также на катализаторе Линдлара.

Таблица 3-3. Кинетические характеристики синтезированных Pd-Ag/Al₂O₃ катализаторов с различным соотношением Pd:Ag, монометаллических образцов сравнения Pd/Al₂O₃ и катализатора Линдлара в гидрировании фенилацетилена.

Катализатор	r_1^*	r_2^*	r_1/r_2	TOF ₁ **	TOF ₂ **	S _{50%} ,% ^a	S _{90%} ,% ^a
Кат-р Линдлара	14,8	4,8	3,1	0,53	0,17	98,6	97,9
Pd/ α	18,3	17,6	1,0	1,08	1,04	96,5	89,7
Pd/ γ	69,8	53,6	1,3	6,19	4,76	96,9	91,5
Pd ₁ -Ag _{0.03} / α	11,4	9,4	1,2	1,01	0,84	97,3	93,8
Pd ₁ -Ag _{0.03} / γ	78,8	77,4	1,0	6,99	6,87	97,1	92,5
Pd ₁ -Ag _{0.06} / α	8,8	7,8	1,1	0,78	0,70	97,3	95,1
Pd ₁ -Ag _{0.06} / γ	55,3	42,9	1,3	4,91	3,81	97,2	92,4
Pd ₁ -Ag _{0.125} / α	7,1	2,7	2,7	0,63	0,24	97,5	94,9
Pd ₁ -Ag _{0.125} / γ	60,6	43,7	1,4	5,37	3,88	97,1	92,4
Pd ₁ -Ag _{0.25} / α	6,8	2,3	2,9	0,60	0,20	97,5	95,1
Pd ₁ -Ag _{0.25} / γ	60,3	50,7	1,2	5,35	4,50	97,3	92,7
Pd ₁ -Ag _{0.5} / α	4,1	3,26	1,2	0,36	0,29	97,7	96,1
Pd ₁ -Ag _{0.5} / γ ^b	21,8	23,5	0,9	1,93	2,08	97,9	95,2
Pd ₁ -Ag ₁ / α	4,1	3,23	1,3	0,36	0,29	97,6	95,2
Pd ₁ -Ag ₁ / γ	13,1	5,8	2,3	1,16	0,51	97,7	95,8
Pd ₁ -Ag ₂ / α	5,1	3,88	1,3	0,45	0,34	97,7	95,6
Pd ₁ -Ag ₂ / γ ^b	2,9	1,5	2,0	0,26	0,13	97,9	96,9
Pd ₁ -Ag ₃ / α	2,5	1,78	1,4	0,22	0,16	97,8	95,5
Pd ₁ -Ag ₃ / γ ^c	1,4	0,7	1,9	0,12	0,06	97,8	97,1

* ммоль Н₂ · Г_{кат}⁻¹ · мин⁻¹

** с⁻¹

Условия реакции: $n_{\text{ФА}} = 1$ ммоль (110 мкл), $V_{\text{растворителя}} = 6$ мл (*n*-гексан); $m_{\text{кат}} = 5$ мг (катализатор Линдлара и серия α -Al₂O₃) и 2,5 мг (серия γ -Al₂O₃); $P_{\text{H}_2} = 5$ бар, $T = 25^\circ\text{C}$.

^a Селективность катализатора определяли по данным ГХ анализа.

^b загрузка катализатора 5 мг

^c загрузка катализатора 10 мг

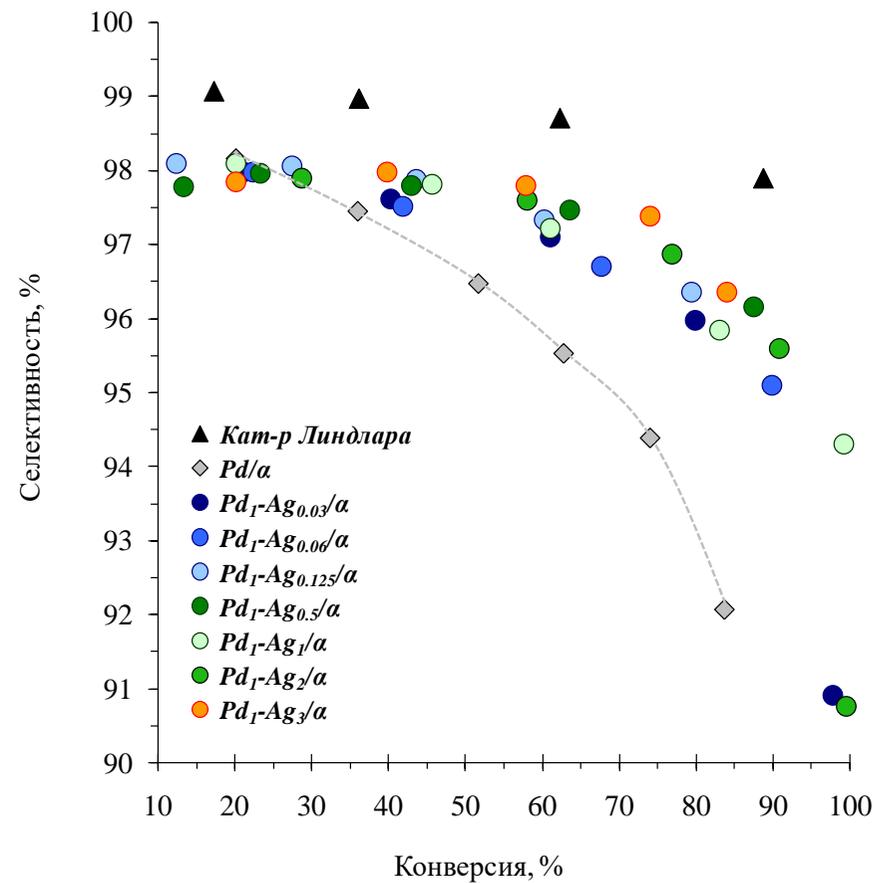
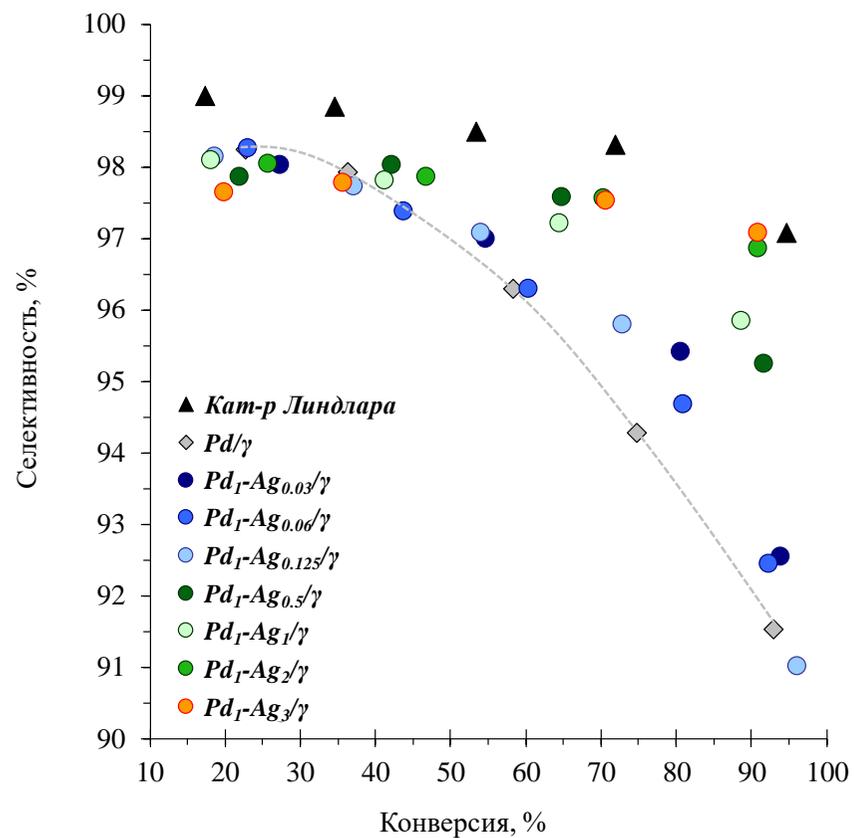


Рисунок 3-24. Зависимости селективности по алкену (стиролу) от конверсии фенилацетилена для биметаллических Pd-Ag образцов с различным содержанием серебра и монометаллических Pd-катализаторов, нанесенных на а) γ -Al₂O₃ и б) α -Al₂O₃, а также на катализаторе Линдлара.

Анализ влияния термодинамического и кинетического факторов на селективность

В отличие от гидрирования интернальных алкинов, в гидрировании ФА термодинамический фактор оказывает значительное влияние на селективность катализаторов (Рис. 3-25). Хорошо видно, что до тех пор, пока ФА присутствует в реакционной смеси, скорость образования алкана на Pd-катализаторе незначительна, а на Pd-Ag-катализаторе гидрирование до алкана не происходит даже при низких концентрациях фенилацетилена: расчетные значения скоростей $r_{\text{с}}^{(+\equiv)}$ составили 4,9 и 0,1 ммоль/(мин · $\Gamma_{\text{кат}}$), соответственно. Это наблюдение позволяет сделать вывод, что за счет более высокой теплоты адсорбции ФА практически полностью блокирует активные центры катализатора, препятствуя адсорбции промежуточного стирола и его гидрированию. Однако после исчезновения ФА из реакционной среды наблюдается резкое увеличение скорости образования алкана ($r_{\text{с}}^{(\equiv \rightarrow 0)}$) как на катализаторе сравнения (52,9 ммоль/(мин · $\Gamma_{\text{кат}}$)), так и на сплавном образце (1,4 ммоль/(мин · $\Gamma_{\text{кат}}$)).

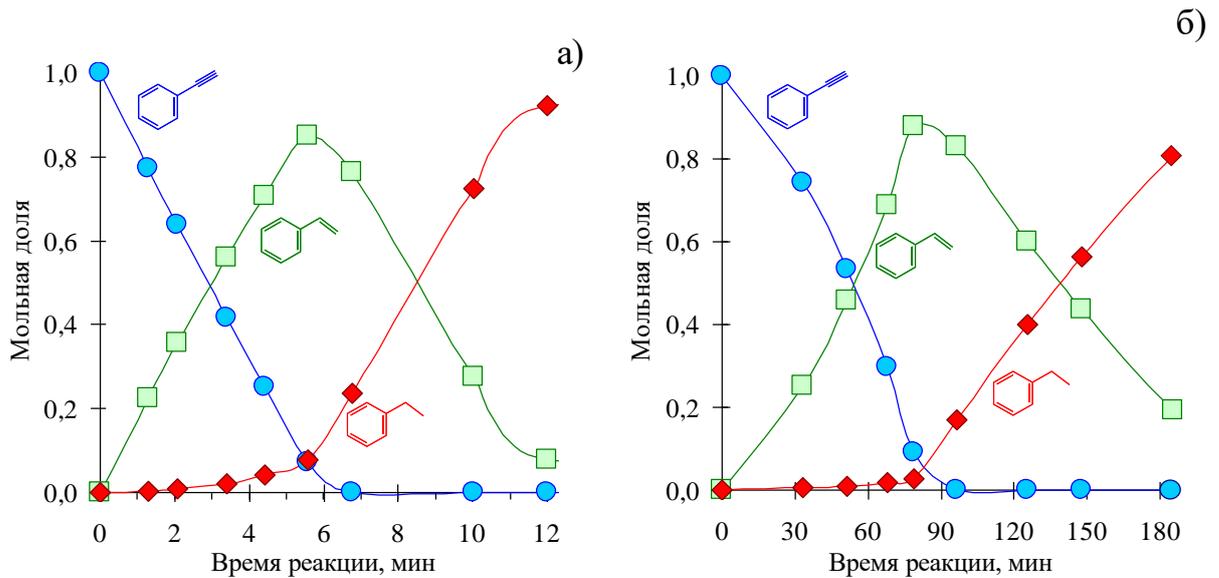


Рисунок 3-25. Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования фенилацетилена на катализаторах: а) Pd/γ-Al₂O₃; б) Pd₁-Ag₂/α-Al₂O₃.

Таким образом, в гидрировании фенилацетилена значительное влияние на селективность оказывает термодинамический фактор, действие которого определяется конкурентной адсорбцией молекул исходного субстрата и образовавшегося олефина.

Исследование каталитических свойств биметаллических Pd-Ag катализаторов с различным содержанием Ag позволило выявить ряд закономерностей, связывающих их структуру с параметрами активность/селективность.

Результаты каталитических экспериментов показали, что как биметаллические Pd-Ag, так и референсные монометаллические Pd катализаторы, приготовленные с использованием в качестве носителя γ -Al₂O₃, обладают в 5-10 раз более высокой активностью, чем катализаторы, приготовленные с использованием α -Al₂O₃. Причиной более высокой активности катализаторов Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ является меньший размер металлических наночастиц и более высокая дисперсность металла. Так, согласно данным электронной микроскопии средний размер наночастиц металла в образцах Pd-Ag/ γ -Al₂O₃ составляет 4–7 нм, а в Pd-Ag/ α -Al₂O₃ — 10–12 нм.

Сравнение активности Pd-Ag катализаторов с различным содержанием Ag в гидрировании различных субстратов показало, что скорость реакции закономерно снижается с увеличением количества Ag в 7–10 раз на катализаторах Pd-Ag/ α -Al₂O₃ и в 15-40 раз на катализаторах Pd-Ag/ γ -Al₂O₃. Поскольку данные электронной микроскопии показывают, что при увеличении количества серебра средний размер Pd-Ag наночастиц в этих катализаторах меняется незначительно, наиболее вероятной причиной наблюдаемого снижения активности является замещение высокоактивных атомов Pd на поверхности Pd-Ag наночастиц атомами Ag, активность которых в реакции гидрирования незначительна.

Исследование зависимости селективности Pd-Ag катализаторов от доли серебра в составе Pd-Ag биметаллических наночастиц позволило установить, что в гидрировании всех субстратов селективность в образовании целевых алкеновых соединений закономерно возрастает с увеличением количества Ag. Было установлено, что в гидрировании всех изученных субстратов резкий рост селективности наблюдается при переходе от катализаторов с меньшим количеством Ag к катализаторам состава Pd₁-Ag₂ и Pd₁-Ag₃. Сопоставляя полученные данные с результатами структурного исследования, можно сделать вывод, что наблюдаемое скачкообразное увеличение селективности связано с двумя факторами:

(1) образованием на поверхности наночастиц Pd-Ag структуры моноатомных центров Pd₁, изолированных друг от друга неактивными атомами Ag, обладающей высокой устойчивостью в присутствии адсорбатов с высокой теплотой адсорбции;

(2) полным подавлением образования гидрида палладия (PdH_x) и исчезновением гидридного водорода из состава наночастиц Pd-Ag.

Сопоставление закономерностей гидрирования алкиновых соединений различной структуры (интернальных – ДФА и ФП, и терминального фенилацетилена) позволило сделать вывод, что наибольшее выраженный эффект увеличения селективности на Pd-Ag катализаторах достигается для интернальных алкинов (дифенилацетилена и 1-фенил-1-пропина). В гидрировании этих субстратов образование устойчивой структуры

моноатомных Pd₁ центров приводит к увеличению селективности в образовании целевого алкенового соединения до 98 и 95 % соответственно при конверсии исходного субстрата 90 %. В результате селективность Pd-Ag катализаторов превышает селективность коммерческого катализатора Линдлара. Кроме увеличения селективности, для Pd-Ag катализаторов также наблюдается снижение скорости реакции после завершения стадии гидрирования исходного алкина, что значительно облегчает кинетический контроль над протеканием процесса. В гидрировании терминального фенилацетилена Pd-Ag катализаторы также показывают высокую селективность в образовании стирола (97 % при конверсии фенилацетилена 90 %).

Сравнение кинетических зависимостей образования продуктов реакции гидрирования, а также зависимости селективности по целевому алкену от конверсии исходного алкинового соединения позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемые различия связаны с влиянием термодинамического и кинетического факторов на кинетику процесса. Было установлено, что в гидрировании интернальных алкинов влияние конкурентной адсорбции алкин-алкен (термодинамический фактор) на протекание процесса невелико и его кинетика контролируется в основном соотношением скоростей гидрирования алкинового и алкенового соединений (кинетический фактор). В отличие от интернальных алкинов, когда на гидрирование фенилацетилена значительное влияние оказывает термодинамический фактор.

§3.4 Управление структурой поверхности Pd-Ag наночастиц методом адсорбционно-индуцированной сегрегации

На заключительном этапе работы была изучена возможность направленного регулирования структуры поверхности и каталитических характеристик Pd-Ag биметаллического катализатора с использованием метода адсорбционно-индуцированной поверхностной сегрегации. Процесс адсорбционно-индуцированной сегрегации основан на миграции одного из компонентов биметаллического сплава на поверхность сплава в результате взаимодействия этого компонента с молекулами, обладающими высокой теплотой адсорбции на данном компоненте [135]. Для сплавов на основе Pd процессом его поверхностной сегрегации можно управлять путем адсорбции таких молекул-адсорбатов как CO и O₂, однако возможность использования этого метода для управления каталитическими свойствами Pd-Ag катализаторов до настоящего времени остается не изученной [261].

В качестве объекта исследования был использован катализатор Pd₁-Ag₂/γ-Al₂O₃, поскольку для этого образца было установлено формирование стабильной структуры изолированных моноатомных центров Pd₁ на поверхности Pd-Ag наночастиц, а также наблюдается полное отсутствие в структуре катализатора гидридных фаз палладия. Совокупность этих факторов обуславливает высокую селективность катализатора в гидрировании интернальных алкинов.

Адсорбционно-индуцированную сегрегацию Pd проводили путем обработки предварительно восстановленного катализатора в потоке 30 % CO/N₂ или 20 % O₂/N₂ в течение 1 часа при температуре 250 °С (см. раздел.2.2.5.2).

Влияние адсорбционно-индуцированной сегрегации на структуру поверхности

Изучение изменений поверхностной структуры катализаторов в результате проведенной адсорбционно-индуцированной сегрегации проводили методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO. Результаты исследований представлены на рисунке 3-26.

Для референсного образца Pd/γ-Al₂O₃, восстановленного в токе H₂/Ar, наблюдаются две широкие полосы поглощения: п.п. в диапазоне от 2120 до 2030 см⁻¹ с максимумом при 2090 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям молекул CO, адсорбированным в линейной форме, а широкая полоса в диапазоне 2010–1800 см⁻¹ с максимумами 1977 см⁻¹ и 1930 см⁻¹ относится к двух- и трех-координированным формам адсорбции монооксида углерода соответственно.

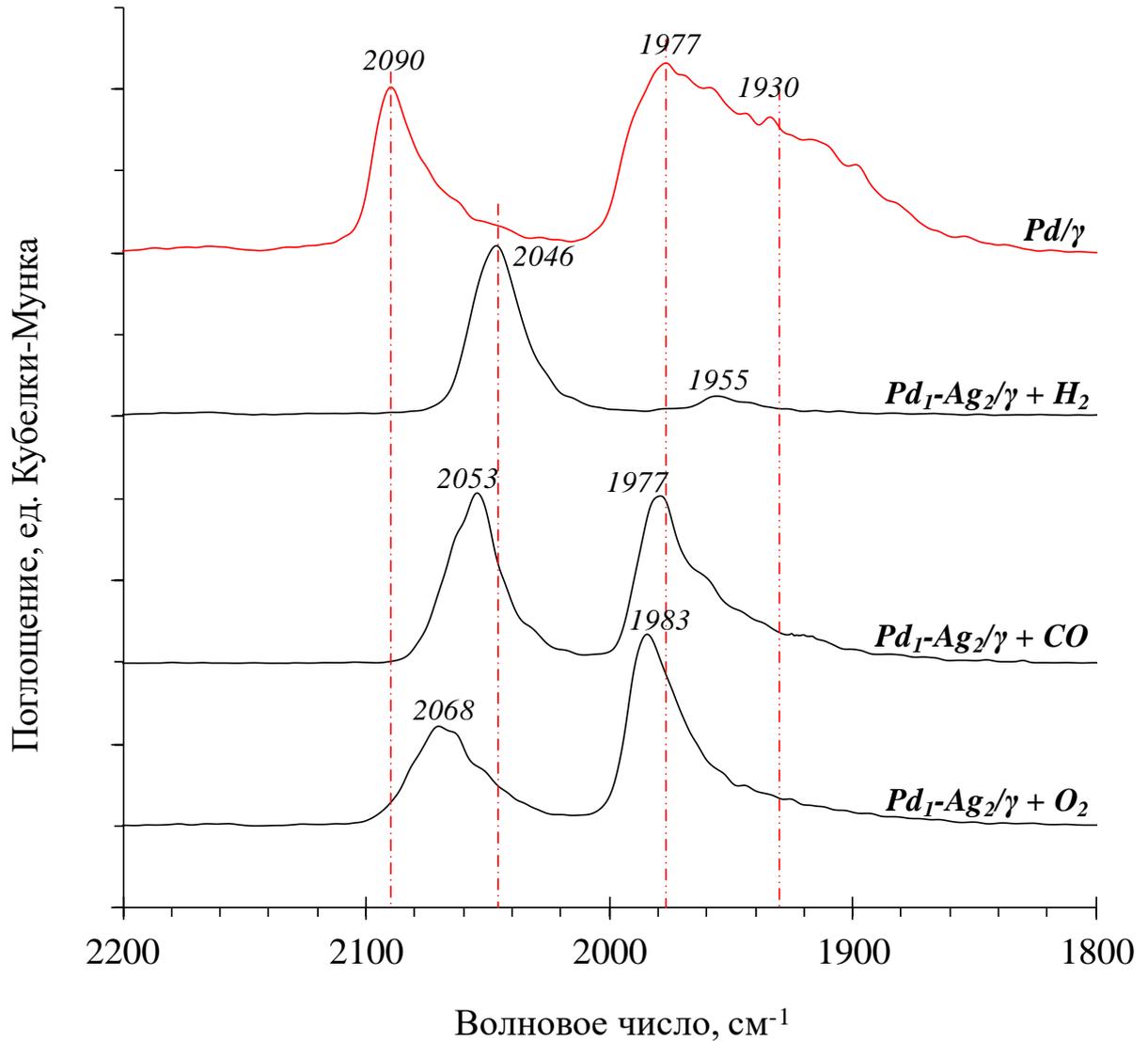


Рисунок 3-26. ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на катализаторе сравнения $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, на восстановленном образце $\text{Pd}_1\text{-Ag}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также на $\text{Pd}_1\text{-Ag}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после проведения обработок в токе 30 % CO/N_2 или 20 % O_2/N_2 .

Для восстановленного $\text{Pd}_1\text{-Ag}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора до проведения адсорбционно-индуцированной сегрегации ($\text{Pd}_1\text{-Ag}_2/\gamma + \text{H}_2$) в ИК-спектре наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 2046 cm^{-1} , которая соответствует адсорбции CO в линейной форме [262]. Отсутствие п.п., характерных для мультикоординированных форм адсорбции CO, указывает на преобладание на поверхности биметаллических наночастиц изолированных активных центров Pd_1 , на которых возможна адсорбция CO только в линейной форме.

Обработка катализатора в токе 30 % CO/N_2 приводит к значительным изменениям структуры его поверхности ($\text{Pd}_1\text{-Ag}_2/\gamma + \text{CO}$). В спектре катализатора наблюдается

появление интенсивной п.п. мостиковой формы адсорбированного СО (полоса поглощения с максимумом при 1977 см^{-1}), интенсивность которой сравнима с интенсивностью п.п. линейной формы. Появление этой полосы указывает на образование димерных центров Pd₂, а практически полное отсутствие полос поглощения в области более низких частот – на отсутствие центров более высокой нуклеарности, на которых возможна адсорбция СО в трех-координированной форме. Также наблюдается некоторое смещение п.п. линейной формы адсорбции СО на $\sim 7\text{ см}^{-1}$ в область больших волновых чисел (2052 см^{-1}).

Обработка катализатора в токе 20 % O₂/N₂ приводит к еще более значительным изменениям поверхностной структуры биметаллического образца (Pd₁-Ag₂/γ + СО). В ИК-спектре наблюдается пик с максимумом при 1983 см^{-1} , относящимся к многоцентровой адсорбции СО на Pd. При этом его интенсивность существенно превосходит интенсивность п.п. линейно адсорбированного СО. Значительно более выражен и сдвиг п.п. линейно адсорбированного СО, максимум которой (2068 см^{-1}) смещен более, чем на 20 см^{-1} в область больших волновых чисел относительно положения п.п. СО, адсорбированного на исходном катализаторе (2046 см^{-1}).

Полученные результаты указывают на то, что проведение адсорбционно-индуцированной сегрегации Pd приводит к частичной трансформации изолированных центров Pd₁ в мультиатомные Pd_n ($n \geq 2$) в результате увеличения поверхностной концентрации Pd. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее для катализаторов Pd-Cu/Al₂O₃ [157, 263]. Кроме возникновения центров мультиатомной адсорбции, происходит также изменение электронного состояния Pd центров, о чем свидетельствует смещение полосы поглощения линейно адсорбированного СО. Ее сдвиг в область более высоких частот указывает на некоторое уменьшение электронной плотности на атомах Pd, что также может быть связано с кластерированием атомов Pd и замещением части соседних атомов Ag на Pd.

Влияние адсорбционно-индуцированной сегрегации на каталитические свойства

Активность

Каталитические свойства Pd₁-Ag₂/γ-Al₂O₃ после проведения адсорбционно-индуцированной сегрегации оценивали на примере реакции жидкофазного гидрирования ДФА. Анализ кинетики реакции (Рис. 3-27 а и Таблица 3-4) показывает, что максимальная скорость гидрирования ДФА наблюдается при проведении реакции на монометаллическом Pd катализаторе.

Активность исходного Pd₁-Ag₂/γ-Al₂O₃ существенно ниже, чем активность монометаллического катализатора, о чем свидетельствует более низкая скорость гидрирования исходного ДФА (r_1): 15,1 и 3,06 ммоль Н₂/(мин · Γ_{кат}) соответственно

(Таблица 3-4). Для Pd₁-Ag₂/γ-Al₂O₃ характерен также ярко выраженный перегиб кинетической кривой в области поглощения 1 экв. Н₂. В целом, полученные данные хорошо согласуются с результатами исследования каталитических свойств Pd-Ag катализаторов, приведенных в разделе 3.3.

Обработка в СО приводит к заметному росту каталитической активности Pd₁-Ag₂/γ-Al₂O₃. На это указывает практически двукратное увеличение скорости гидрирования на первой стадии r_1 – от 3,06 до 6,72 ммоль Н₂/(мин · Γ_{кат}).

Еще большее воздействие на активность катализатора оказывает поверхностная сегрегация палладия после обработки в О₂: r_1 при этом возрастает до ~ 8,4 моль Н₂ · мин/(мин · Γ_{кат}). Сопоставление с результатами ИК-спектроскопии адсорбированного СО позволяет сделать вывод, что рост активности, наблюдаемый после проведения СО - и О₂-индуцированной сегрегации, происходит, вероятно, в результате увеличения количества активных центров на поверхности Pd-Ag наночастиц в результате сегрегации Pd и трансформации части моноатомных центров Pd₁ в мультиатомные Pd_n, которые могут обладать большей активностью [157].

Селективность

Сравнительная оценка селективности в образовании стиблена на Pd/Al₂O₃ и Pd₁-Ag₂/Al₂O₃ катализаторах до и после адсорбционно-индуцированной сегрегации (Рис. 3-27 б) показала, что самой высокой селективностью (95,6 % при конверсии ДФА равной 90 %) обладает исходный Pd₁-Ag₂/Al₂O₃ катализатор.

Обработка катализатора в токе СО практически не оказывает влияния на селективность, которая для СО-обработанного катализатора составляет 95,4 %. Однако проведение адсорбционно-индуцированной сегрегации в присутствии О₂ приводит к заметному уменьшению селективности до 93,9 %.

Сопоставление этих результатов с данными ИК-спектроскопии позволяет заключить, что снижение селективности вызвано трансформацией значительной части моноатомных центров Pd₁ в мультиатомные центры Pd_n ($n \geq 2$) и изменением электронного состояния атомов Pd, о чем свидетельствует сдвиг максимума полосы поглощения линейно адсорбированного СО в область высоких частот более чем на 20 см⁻¹ по сравнению с исходным катализатором.

Тем не менее, анализ полученных спектральных и каталитических данных показывает, что проведение мягкой адсорбционно-индуцированной сегрегации в среде СО позволяет существенно (более, чем в 2 раза) увеличить активность катализатора без заметной потери его селективности.

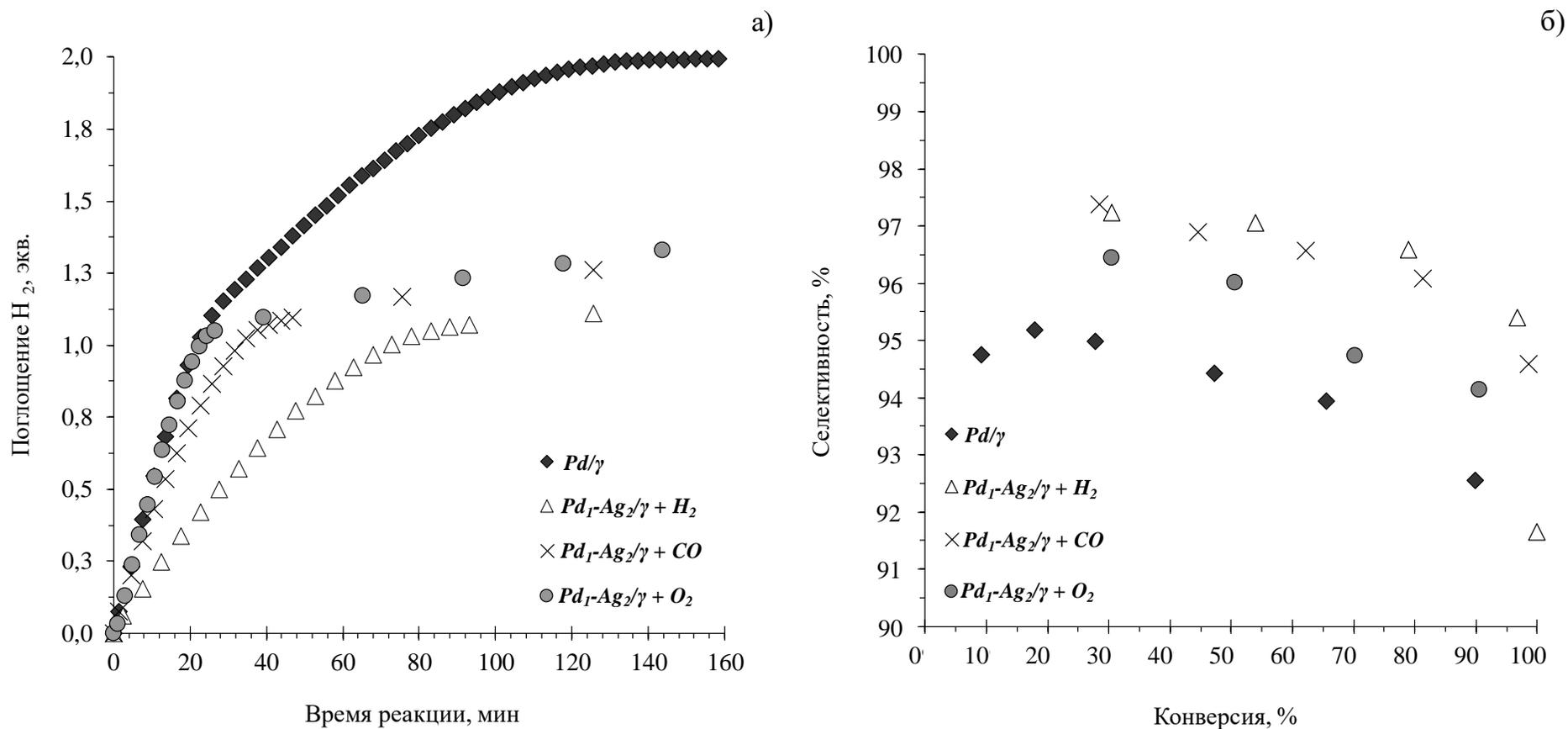


Рисунок 3-27. Кинетические профили поглощения водорода (а) в гидрировании дифенилацетилена и зависимости селективности по дифенилэтилену от конверсии дифенилацетилена (б) для катализатора сравнения $Pd/\gamma-Al_2O_3$, биметаллического восстановленного $Pd_1-Ag_2/\gamma-Al_2O_3$, а также на $Pd_1-Ag_2/\gamma-Al_2O_3$ после проведения обработок в токе 30 % CO/N_2 или 20 % O_2/N_2 .

Таблица 3-4. Результаты каталитических испытаний Pd/ γ -Al₂O₃ и Pd₁-Ag₂/ γ -Al₂O₃ после проведения различных обработок.

Обработка	r_1^*	r_2^*	TOF ₁ **	TOF ₂ **	r_1/r_2	S _{50%} ,% ^a	S _{90%} ,% ^a
Pd₁-Ag₂/γ-Al₂O₃							
Исходный	3,06	0,08	0,54	0,013	40,7	97,1	95,6
CO/N ₂	6,72	0,13	1,19	0,023	52,2	96,9	95,4
O ₂	8,37	0,16	1,49	0,028	53,4	96,1	93,9
Pd/γ-Al₂O₃							
Исходный	15,1	3,70	5,38	1,31	4,10	93,2	92,7

* ммоль Н₂ · Г_{кат}⁻¹ · мин⁻¹
 ** с⁻¹

Выводы

1. Впервые с использованием комплекса физико-химических методов (ИК-спектроскопия адсорбированного СО, Н₂-ТПВ, Н₂-ТПД, электронная микроскопия, РФА), исследован процесс формирования моноатомных Pd₁ центров, изолированных друг от друга атомами серебра, на поверхности нанесенных биметаллических Pd-Ag наночастиц с различным атомным соотношением Ag/Pd. Установлено, что в результате поверхностной сегрегации Ag интенсивное образование центров Pd₁ происходит уже при небольших содержаниях Ag (Ag/Pd = 0,03/1), а при атомном соотношении Ag/Pd > 0,125/1 центры Pd₁ остаются практически единственным типом поверхностных центров.
2. Определена степень устойчивости структуры моноатомных Pd₁ центров в биметаллических Pd-Ag катализаторах. Установлено, что увеличение нуклеарности Pd центров на поверхности наночастиц может происходить в результате адсорбции молекул, образующих прочную связь с атомами Pd (на примере адсорбции СО), приводящей к поверхностной сегрегации Pd. При температурах, не превышающих 50 °С поверхностная структура моноатомных центров Pd₁ остается стабильной, однако при увеличении температуры до 150 °С наблюдается рост количества мультиатомных центров Pd_n (n ≥ 2). Показано, что устойчивость поверхностной структуры изолированных центров Pd₁ может быть обеспечена увеличением содержания серебра до соотношений Ag/Pd ≥ 2/1. Циклические окислительно-восстановительные обработки при 500 °С не приводят к нарушению степени изолированности моноатомных центров Pd₁ и агрегации Pd в мультитатомные поверхностные кластеры, что делает возможным регенерацию и повторное использование моноатомных Pd-Ag катализаторов.
3. Исследование зависимости процесса образования гидроксида палладия (Pd_xH_y) от соотношения Ag/Pd показало, что с увеличением содержания серебра происходит уменьшение количества образующегося гидроксида и для катализаторов с соотношением Ag/Pd ≥ 2/1 образование гидроксида полностью подавляется.
4. Исследованы каталитические характеристики Pd-Ag катализаторов в жидкофазном гидрировании замещенных алкинов различного строения (интернальных дифенилацетилена и 1-фенил-1-пропина и терминального фенилацетилена).

Установлено, что «моноатомные» катализаторы, активными центрами которых являются центры Pd₁ (Ag/Pd > 1/1), обладают чрезвычайно высокой селективностью в образовании алкенов при гидрировании интернальных алкиновых соединений, превышающей селективность коммерческого катализатора Линдлара.

5. Впервые показана возможность направленного регулирования структуры активных центров и каталитических характеристик нанесенных Pd-Ag наночастиц путем поверхностной сегрегации Pd индуцированной адсорбцией CO и O₂ при повышенных температурах и высоком парциальном давлении адсорбатов (250 °C, 200-300 мбар). Для катализатора Pd₁-Ag₂/Al₂O₃ показано, что в результате обработки в CO происходит увеличение числа поверхностных центров Pd₁ и образование димерных центров Pd₂, приводящее к 2-3 кратному увеличению активности Pd-Ag катализаторов в жидкофазном гидрировании дифенилацетилена без снижения селективности по целевому алкену. Обработка в O₂ вызывает более интенсивную миграцию Pd на поверхность Pd-Ag наночастиц, в результате чего активность увеличивается в 5-6 раз, однако при этом происходит некоторое снижение селективности.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю проф., д.х.н. Стахееву Александру Юрьевичу за предоставленную тему работы, а также за неоценимую помощь и поддержку в ходе выполнения данного исследования.

Автор благодарит членов Лаборатории № 35 — к.х.н. Брагину Галину Олеговну, к.х.н. Машковского Игоря Сергеевича, н.с. Баёву Галину Николаевну, к.х.н. Мытареву Алину Игоревну и Маркова Павла Викторовича за внимание и интерес к работе, а также за ценные рекомендации по ее выполнению.

Автор выражает благодарность д.х.н. Варгафтику Михаилу Натановичу и к.х.н. Якушеву Илье Аркадьевичу за предоставление гетеробиметаллических PdAg-комплексов для приготовления катализаторов, к.х.н. Пенцаку Евгению Олеговичу за исследование образцов методом ПЭМ, к.х.н. Капустину Геннадию Ивановичу за исследование образцов методом ТПВ-Н₂, к.х.н. Смирновой Надежде Сергеевне за исследование образцов методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО, а также Казакову Александру Вениаминовичу за исследование катализаторов методом РФА.

Список сокращений и условных обозначений

ALD (atomic layer deposition)	атомно-слоевое осаждение
DFT (density functional theory)	теория функционала плотности
EELS (electron energy loss spectroscopy)	спектроскопия характеристических потерь энергии электронами
EXAFS (extended X-ray absorption fine structure)	протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения
HAADF (high-angle annular dark field)	режим центрированного (кольцевого) темного поля при больших углах
HREELS (High resolution electron energy loss spectroscopy)	спектроскопия высокого разрешения характеристических потерь энергии электронами
ICP-MS	метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой
PdH_x	гидрид палладия
$r_{=}^{(+\equiv)}$	скорость гидрирования олефина в присутствии алкина
$r_{=}^{(\rightleftharpoons 0)}$	скорость гидрирования олефина в отсутствие алкина
r_1	скорость реакции на первой стадии
r_1/r_2	соотношение скоростей гидрирования на первой и на второй стадиях
r_2	скорость реакции на второй стадии
$S_{50\%}, \%$	селективность при 50 % конверсии исходного субстрата
$S_{90\%}, \%$	селективность при 90 % конверсии исходного субстрата
SAAC (single-atom alloyed catalysts)	моноатомные сплавные катализаторы
SAC (single-atom catalysts)	моноатомные катализаторы
SSH (single-site heterogeneous catalysts)	моноцентровые гетерогенные катализаторы
STM (scanning tunneling microscope)	сканирующая туннельная электронная микроскопия

S^{en}	селективность по алкену
TOF (turnover frequency)	частота оборотов катализатора
TON (turnover number)	число оборотов катализатора
WGS (water-gas shift reaction)	конверсия водяного пара
$\Delta H_{\text{смеш}}$	теплота смешения
ГБМК	гетеробиметаллические комплексы
ГЦК	гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка
ДФА	дифенилацетилен
ИК-СО	инфракрасная спектроскопия адсорбированного СО
КЧ	координационное число
п.п.	полоса поглощения
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РФА	рентгенофазовый анализ
СППВ	совместная пропитка по влагоемкости
ТПВ- H_2	температурно-программированное восстановление водородом
ТПД- H_2	температурно-программированная десорбция водорода
ФА	фенилацетилен
ФП	1-фенил-1-пропин
ЭДС	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Список литературы

1. Marshall S. T., O'Brien M., Oetter B., Corpuz A., Richards R. M., Schwartz D. K., Medlin J. W. Controlled selectivity for palladium catalysts using self-assembled monolayers // *Nature Materials*. – 2010. – Т. 9, № 10. – С. 853-858.
2. Chen G., Xu C., Huang X., Ye J., Gu L., Li G., Tang Z., Wu B., Yang H., Zhao Z., Zhou Z., Fu G., Zheng N. Interfacial electronic effects control the reaction selectivity of platinum catalysts // *Nature Materials*. – 2016. – Т. 15, № 5. – С. 564-569.
3. Chan C. W., Mahadi A. H., Li M. M., Corbos E. C., Tang C., Jones G., Kuo W. C., Cookson J., Brown C. M., Bishop P. T., Tsang S. C. Interstitial modification of palladium nanoparticles with boron atoms as a green catalyst for selective hydrogenation // *Nature Communications*. – 2014. – Т. 5. – С. 5787.
4. McKenna F. M., Wells R. P., Anderson J. A. Enhanced selectivity in acetylene hydrogenation by ligand modified Pd/TiO₂ catalysts // *Chemical Communications*. – 2011. – Т. 47, № 8. – С. 2351-2353.
5. Марков П. В., Брагина Г. О., Баева Г. Н., Машковский И. С., Рассолов А. В., Якушев И. А., Варгафтик М. Н., Стахеев А. Ю. Нанесенные катализаторы жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов на основе Pd-In-наночастиц: 2. Каталитические свойства // *Кинетика и катализ*. – 2016. – Т. 57, № 5. – С. 629-635.
6. Yudanov I. V., Sahnoun R., Neyman K. M., Rösch N., Hoffmann J., Schauer mann S., Johánek V., Unterhalt H., Rupprechter G., Libuda J., Freund H.-J. CO Adsorption on Pd Nanoparticles: Density Functional and Vibrational Spectroscopy Studies // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Т. 107, № 1. – С. 255-264.
7. Mancera L. A., Behm R. J., Gross A. Structure and local reactivity of PdAg/Pd(111) surface alloys // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Т. 15, № 5. – С. 1497-508.
8. Thomas J. M., Raja R., Lewis D. W. Single-site heterogeneous catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Т. 44, № 40. – С. 6456-6482.
9. Бухтияров В. И., Слинко М. Г. Металлические наносистемы в катализе // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70, № 2. – С. 167-181.
10. Lentz C., Jand S. P., Melke J., Roth C., Kaghazchi P. DRIFTS study of CO adsorption on Pt nanoparticles supported by DFT calculations // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2017. – Т. 426. – С. 1-9.

11. Liu Y., Tsunoyama H., Akita T., Xie S., Tsukuda T. Aerobic Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Size-Controlled Au Clusters on Hydroxyapatite: Size Effect in the Sub-2 nm Regime // *ACS Catalysis*. – 2010. – T. 1, № 1. – C. 2-6.
12. Corma A., Concepcion P., Boronat M., Sabater M. J., Navas J., Yacaman M. J., Larios E., Posadas A., Lopez-Quintela M. A., Buceta D., Mendoza E., Guilera G., Mayoral A. Exceptional oxidation activity with size-controlled supported gold clusters of low atomicity // *Nature Chemistry*. – 2013. – T. 5, № 9. – C. 775-781.
13. Yang X. F., Wang A., Qiao B., Li J., Liu J., Zhang T. Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis // *Accounts of Chemical Research*. – 2013. – T. 46, № 8. – C. 1740-1748.
14. Taylor G., Thomson S., Webb G. The adsorption and retention of hydrocarbons by alumina-supported palladium catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1968. – T. 12, № 2. – C. 150-156.
15. Al-Ammar A. S., Webb G. Hydrogenation of acetylene over supported metal catalysts. Part 1.—Adsorption of [14C]acetylene and [14C]ethylene on silica supported rhodium, iridium and palladium and alumina supported palladium // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1978. – T. 74. – C. 195-205.
16. Guo X. C., Madix R. J. Selective Hydrogenation and H-D Exchange of Unsaturated Hydrocarbons on Pd(100)-P(1×1)-H(D) // *Journal of Catalysis*. – 1995. – T. 155, № 2. – C. 336-344.
17. Zhang Q., Li J., Liu X., Zhu Q. Synergetic effect of Pd and Ag dispersed on Al₂O₃ in the selective hydrogenation of acetylene // *Applied Catalysis A: General*. – 2000. – T. 197, № 2. – C. 221-228.
18. Molnár Á., Sárkány A., Varga M. Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – T. 173, № 1-2. – C. 185-221.
19. Liu J. Catalysis by Supported Single Metal Atoms // *ACS Catalysis*. – 2017. – T. 7, № 1. – C. 34-59.
20. Flytzani-Stephanopoulos M. Supported metal catalysts at the single-atom limit – A viewpoint // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2017. – T. 38, № 9. – C. 1432-1442.
21. Mitchell S., Vorobyeva E., Perez-Ramirez J. The Multifaceted Reactivity of Single-Atom Heterogeneous Catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – T. 57, № 47. – C. 15316-15329.
22. Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles // *Chem Rev*. – 2018. – T. 118, № 10. – C. 4981-5079.
23. Andresen A., Cordes H.-G., Herwig J., Kaminsky W., Merck A., Mottweiler R., Pein J., Sinn H., Vollmer H.-J. Halogen-Free Soluble Ziegler Catalysts for the Polymerization of Ethylene.

- Control of Molecular Weight by Choice of Temperature // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1976. – T. 15, № 10. – C. 630-632.
24. Sinn H., Kaminsky W. *Ziegler-Natta Catalysis // Advances in Organometallic Chemistry*. – 1980. – T. 18. – C. 99-149.
25. Thomas J. M. The concept, reality and utility of single-site heterogeneous catalysts (SSHCs) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – T. 16, № 17. – C. 7647-7661.
26. Pelletier J. D., Basset J. M. Catalysis by Design: Well-Defined Single-Site Heterogeneous Catalysts // *Accounts of Chemical Research*. – 2016. – T. 49, № 4. – C. 664-677.
27. Thomas J. M. Design, Synthesis, and In Situ Characterization of New Solid Catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – T. 38, № 24. – C. 3589-3628.
28. Nicholas C. P., Ahn H., Marks T. J. Synthesis, spectroscopy, and catalytic properties of cationic organozirconium adsorbates on "super acidic" sulfated alumina. "Single-site" heterogeneous catalysts with virtually 100 active sites // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – T. 125, № 14. – C. 4325-4331.
29. Ahn H., Nicholas C. P., Marks T. J. Surface Organozirconium Electrophiles Activated by Chemisorption on "Super Acidic" Sulfated Zirconia as Hydrogenation and Polymerization Catalysts. A Synthetic, Structural, and Mechanistic Catalytic Study // *Organometallics*. – 2002. – T. 21, № 9. – C. 1788-1806.
30. Coperet C., Chabanas M., Petroff Saint-Arroman R., Basset J. M. Homogeneous and heterogeneous catalysis: bridging the gap through surface organometallic chemistry // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2003. – T. 42, № 2. – C. 156-181.
31. Flytzani-Stephanopoulos M., Gates B. C. Atomically dispersed supported metal catalysts // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. – 2012. – T. 3. – C. 545-574.
32. Fu Q., Deng W., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. Activity and stability of low-content gold–cerium oxide catalysts for the water–gas shift reaction // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – T. 56, № 1-2. – C. 57-68.
33. Fu Q., Saltsburg H., Flytzani-Stephanopoulos M. Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts // *Science*. – 2003. – T. 301, № 5635. – C. 935-938.
34. Pigos J. M., Brooks C. J., Jacobs G., Davis B. H. Low temperature water–gas shift: The effect of alkali doping on the CH bond of formate over Pt/ZrO₂ catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – T. 328, № 1. – C. 14-26.
35. Yang M., Allard L. F., Flytzani-Stephanopoulos M. Atomically dispersed Au-(OH)_x species bound on titania catalyze the low-temperature water-gas shift reaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135, № 10. – C. 3768-3771.

36. Zhu X., Shen M., Lobban L. L., Mallinson R. G. Structural effects of Na promotion for high water gas shift activity on Pt–Na/TiO₂ // *Journal of Catalysis*. – 2011. – T. 278, № 1. – C. 123-132.
37. Zhai Y., Pierre D., Si R., Deng W., Ferrin P., Nilekar A. U., Peng G., Herron J. A., Bell D. C., Saltsburg H., Mavrikakis M., Flytzani-Stephanopoulos M. Alkali-stabilized Pt-OH_x species catalyze low-temperature water-gas shift reactions // *Science*. – 2010. – T. 329, № 5999. – C. 1633-1636.
38. Yang M., Li S., Wang Y., Herron J. A., Xu Y., Allard L. F., Lee S., Huang J., Mavrikakis M., Flytzani-Stephanopoulos M. Catalytically active Au-O(OH)_x-species stabilized by alkali ions on zeolites and mesoporous oxides // *Science*. – 2014. – T. 346, № 6216. – C. 1498-1501.
39. Zugic B., Bell D. C., Flytzani-Stephanopoulos M. Activation of carbon-supported platinum catalysts by sodium for the low-temperature water-gas shift reaction // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – T. 144. – C. 243-251.
40. Qiao B., Wang A., Yang X., Allard L. F., Jiang Z., Cui Y., Liu J., Li J., Zhang T. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x // *Nature Chemistry*. – 2011. – T. 3, № 8. – C. 634-641.
41. Wang L., Huang L., Liang F., Liu S., Wang Y., Zhang H. Preparation, characterization and catalytic performance of single-atom catalysts // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2017. – T. 38, № 9. – C. 1528-1539.
42. Yang M., Liu J., Lee S., Zugic B., Huang J., Allard L. F., Flytzani-Stephanopoulos M. A common single-site Pt(II)-O(OH)_x- species stabilized by sodium on "active" and "inert" supports catalyzes the water-gas shift reaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137, № 10. – C. 3470-3473.
43. Bohme D. K., Schwarz H. Gas-phase catalysis by atomic and cluster metal ions: the ultimate single-site catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – T. 44, № 16. – C. 2336-2354.
44. Hackett S. F., Brydson R. M., Gass M. H., Harvey I., Newman A. D., Wilson K., Lee A. F. High-activity, single-site mesoporous Pd/Al₂O₃ catalysts for selective aerobic oxidation of allylic alcohols // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – T. 46, № 45. – C. 8593-8596.
45. Liang S., Hao C., Shi Y. The Power of Single-Atom Catalysis // *ChemCatChem*. – 2015. – T. 7, № 17. – C. 2559-2567.
46. Lang R., Li T., Matsumura D., Miao S., Ren Y., Cui Y. T., Tan Y., Qiao B., Li L., Wang A., Wang X., Zhang T. Hydroformylation of Olefins by a Rhodium Single-Atom Catalyst with Activity Comparable to RhCl(PPh₃)₃ // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – T. 55, № 52. – C. 16054-16058.

47. Liu P., Zhao Y., Qin R., Mo S., Chen G., Gu L., Chevrier D. M., Zhang P., Guo Q., Zang D., Wu B., Fu G., Zheng N. Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts // *Science*. – 2016. – T. 352, № 6287. – C. 797-801.
48. Chen F., Jiang X., Zhang L., Lang R., Qiao B. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2018. – T. 39, № 5. – C. 893-898.
49. Han B., Lang R., Qiao B., Wang A., Zhang T. Highlights of the major progress in single-atom catalysis in 2015 and 2016 // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2017. – T. 38, № 9. – C. 1498-1507.
50. Pinna F. Supported metal catalysts preparation // *Catalysis Today*. – 1998. – T. 41, № 1-3. – C. 129-137.
51. Guzman J., Gates B. C. Supported molecular catalysts: metal complexes and clusters on oxides and zeolites // *Dalton Transactions*. – 2003. № 17. – C. 3303-3318.
52. Zhang X., Shi H., Xu B. Q. Catalysis by gold: isolated surface Au³⁺ ions are active sites for selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Au/ZrO₂ catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – T. 44, № 43. – C. 7132-7135.
53. Lu J., Aydin C., Browning N. D., Gates B. C. Imaging isolated gold atom catalytic sites in zeolite NaY // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – T. 51, № 24. – C. 5842-5846.
54. Gates B. C. Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis // *Chemical Reviews*. – 1995. – T. 95, № 3. – C. 511-522.
55. Serna P., Gates B. C. Molecular metal catalysts on supports: organometallic chemistry meets surface science // *Accounts of Chemical Research*. – 2014. – T. 47, № 8. – C. 2612-2620.
56. Tada M., Muratsugu S. Site-Isolated Heterogeneous Catalysts // *Heterogeneous Catalysts for Clean Technology*. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. – C. 173-191.
57. Qiao B., Deng Y. Highly effective ferric hydroxide supported gold catalyst for selective oxidation of CO in the presence of H₂ // *Chemical Communications*. – 2003. № 17. – C. 2192-2193.
58. Qiao B., Liu L., Zhang J., Deng Y. Preparation of highly effective ferric hydroxide supported noble metal catalysts for CO oxidations: From gold to palladium // *Journal of Catalysis*. – 2009. – T. 261, № 2. – C. 241-244.
59. Lin J., Wang A., Qiao B., Liu X., Yang X., Wang X., Liang J., Li J., Liu J., Zhang T. Remarkable performance of Ir₁/FeO_x single-atom catalyst in water gas shift reaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – T. 135, № 41. – C. 15314-15317.
60. Wei H., Liu X., Wang A., Zhang L., Qiao B., Yang X., Huang Y., Miao S., Liu J., Zhang T. FeO_x-supported platinum single-atom and pseudo-single-atom catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitroarenes // *Nature Communications*. – 2014. – T. 5. – C. 5634.

61. Brunelle J. P. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides // *Pure and Applied Chemistry*. – 1978. – T. 50, № 9-10. – C. 1211-1229.
62. Regalbuto J. R., Agashe K., Navada A., Bricker M. L., Chen Q. A Scientific Description of Pt Adsorption onto Alumina // *Preparation of Catalysts VII, Proceedings of the 7th International Symposium on Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, 1998*. – C. 147-156.
63. Regalbuto J. R., Navada A., Shadid S., Bricker M. L., Chen Q. An Experimental Verification of the Physical Nature of Pt Adsorption onto Alumina // *Journal of Catalysis*. – 1999. – T. 184, № 2. – C. 335-348.
64. Schreier M. A fundamental study of Pt tetraammine impregnation of silica 1. The electrostatic nature of platinum adsorption // *Journal of Catalysis*. – 2004. – T. 225, № 1. – C. 190-202.
65. Jiao L., Regalbuto J. R. The synthesis of highly dispersed noble and base metals on silica via strong electrostatic adsorption: I. Amorphous silica // *Journal of Catalysis*. – 2008. – T. 260, № 2. – C. 329-341.
66. Miller J. A fundamental study of platinum tetraammine impregnation of silica 2. The effect of method of preparation, loading, and calcination temperature on (reduced) particle size // *Journal of Catalysis*. – 2004. – T. 225, № 1. – C. 203-212.
67. Crampton A. S., Rotzer M. D., Schweinberger F. F., Yoon B., Landman U., Heiz U. Controlling Ethylene Hydrogenation Reactivity on Pt₁₃ Clusters by Varying the Stoichiometry of the Amorphous Silica Support // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2016. – T. 55, № 31. – C. 8953-8957.
68. Watanabe Y., Wu X., Hirata H., Isomura N. Size-dependent catalytic activity and geometries of size-selected Pt clusters on TiO₂(110) surfaces // *Catalysis Science & Technology*. – 2011. – T. 1, № 8. – C. 1490-1495.
69. Kaden W. E., Kunkel W. A., Roberts F. S., Kane M., Anderson S. L. CO adsorption and desorption on size-selected Pd_n/TiO₂(110) model catalysts: size dependence of binding sites and energies, and support-mediated adsorption // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2012. – T. 136, № 20. – C. 204705.
70. Lee S., Lee B., Mehmood F., Seifert S., Libera J. A., Elam J. W., Greeley J., Zapol P., Curtiss L. A., Pellin M. J., Stair P. C., Winans R. E., Vajda S. Oxidative Decomposition of Methanol on Subnanometer Palladium Clusters: The Effect of Catalyst Size and Support Composition // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – T. 114, № 23. – C. 10342-10348.
71. Lee S., Molina L. M., Lopez M. J., Alonso J. A., Hammer B., Lee B., Seifert S., Winans R. E., Elam J. W., Pellin M. J., Vajda S. Selective propene epoxidation on immobilized Au₆₋₁₀ clusters:

the effect of hydrogen and water on activity and selectivity // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – T. 48, № 8. – C. 1467-1471.

72. Lee S., Fan C., Wu T., Anderson S. L. Cluster size effects on CO oxidation activity, adsorbate affinity, and temporal behavior of model Au_n/TiO₂ catalysts // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2005. – T. 123, № 12. – C. 124710-124723.

73. Lim D. C., Dietsche R., Ganteför G., Kim Y. D. Size-selected Au clusters deposited on SiO₂/Si: Stability of clusters under ambient pressure and elevated temperatures // *Applied Surface Science*. – 2009. – T. 256, № 4. – C. 1148-1151.

74. Abbet S., Sanchez A., Heiz U., Schneider W. D., Ferrari A. M., Pacchioni G., Rösch N. Acetylene Cyclotrimerization on Supported Size-Selected Pd_n Clusters (1 ≤ n ≤ 30): One Atom Is Enough! // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – T. 122, № 14. – C. 3453-3457.

75. Telychko M., Mutombo P., Ondracek M., Hapala P., Bocquet F. C., Kolorenc J., Vondracek M., Jelinek P., Svec M. Achieving high-quality single-atom nitrogen doping of graphene/SiC(0001) by ion implantation and subsequent thermal stabilization // *ACS Nano*. – 2014. – T. 8, № 7. – C. 7318-7324.

76. Bangert U., Pierce W., Kepaptsoglou D. M., Ramasse Q., Zan R., Gass M. H., Van den Berg J. A., Boothroyd C. B., Amani J., Hofsass H. Ion implantation of graphene-toward IC compatible technologies // *Nano Letters*. – 2013. – T. 13, № 10. – C. 4902-4907.

77. Joucken F., Tison Y., Lagoute J., Dumont J., Cabosart D., Zheng B., Repain V., Chacon C., Girard Y., Botello-Méndez A. R., Rousset S., Sporken R., Charlier J.-C., Henrard L. Localized state and charge transfer in nitrogen-doped graphene // *Physical Review B*. – 2012. – T. 85, № 16. – C. 161408.

78. Sun S., Zhang G., Gauquelin N., Chen N., Zhou J., Yang S., Chen W., Meng X., Geng D., Banis M. N., Li R., Ye S., Knights S., Botton G. A., Sham T.-K., Sun X. Single-atom Catalysis Using Pt/Graphene Achieved through Atomic Layer Deposition // *Scientific Reports*. – 2013. – T. 3, № 1. – C. 1775.

79. Yan H., Cheng H., Yi H., Lin Y., Yao T., Wang C., Li J., Wei S., Lu J. Single-Atom Pd₁/Graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – T. 137, № 33. – C. 10484-10487.

80. Piernavieja-Hermida M., Lu Z., White A., Low K. B., Wu T., Elam J. W., Wu Z., Lei Y. Towards ALD thin film stabilized single-atom Pd₁ catalysts // *Nanoscale*. – 2016. – T. 8, № 33. – C. 15348-15356.

81. Yu-Yao Y., Kummer J. Low-concentration supported precious metal catalysts prepared by thermal transport // *Journal of Catalysis*. – 1987. – T. 106, № 1. – C. 307-312.

82. Dvorak F., Farnesi Camellone M., Tovt A., Tran N. D., Negreiros F. R., Vorokhta M., Skala T., Matolinova I., Myslivecek J., Matolin V., Fabris S. Creating single-atom Pt-ceria catalysts by surface step decoration // *Nature Communications*. – 2016. – Т. 7. – С. 10801.
83. Jones J., Xiong H., DeLaRiva A. T., Peterson E. J., Pham H., Challa S. R., Qi G., Oh S., Wiebenga M. H., Pereira Hernandez X. I., Wang Y., Datye A. K. Thermally stable single-atom platinum-on-ceria catalysts via atom trapping // *Science*. – 2016. – Т. 353, № 6295. – С. 150-154.
84. Gates B. C., Flytzani-Stephanopoulos M., Dixon D. A., Katz A. Atomically dispersed supported metal catalysts: perspectives and suggestions for future research // *Catalysis Science & Technology*. – 2017. – Т. 7, № 19. – С. 4259-4275.
85. Kyriakou G., Boucher M. B., Jewell A. D., Lewis E. A., Lawton T. J., Baber A. E., Tierney H. L., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E. C. Isolated metal atom geometries as a strategy for selective heterogeneous hydrogenations // *Science*. – 2012. – Т. 335, № 6073. – С. 1209-1212.
86. Zhang H., Watanabe T., Okumura M., Haruta M., Toshima N. Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster // *Nature Materials*. – 2012. – Т. 11, № 1. – С. 49-52.
87. Zhang L., Wang A., Miller J. T., Liu X., Yang X., Wang W., Li L., Huang Y., Mou C.-Y., Zhang T. Efficient and Durable Au Alloyed Pd Single-Atom Catalyst for the Ullmann Reaction of Aryl Chlorides in Water // *ACS Catalysis*. – 2014. – Т. 4, № 5. – С. 1546-1553.
88. Vile G., Albani D., Nachtegaal M., Chen Z., Dontsova D., Antonietti M., Lopez N., Perez-Ramirez J. A stable single-site palladium catalyst for hydrogenations // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Т. 54, № 38. – С. 11265-11269.
89. Ponec V. Selectivity in Catalysis by Alloys // *Catalysis Reviews*. – 1975. – Т. 11, № 1. – С. 41-70.
90. Sachtler W. M. H., Santen R. A. V. Surface Composition and Selectivity of Alloy Catalysts // *Advances in Catalysis*. – 1977. – Т. 26. – С. 69-119.
91. Sachtler W. M. H. Chemisorption Complexes on Alloy Surfaces // *Catalysis Reviews*. – 1976. – Т. 14, № 1. – С. 193-210.
92. Anderson J., Mellor J., Wells R. Pd catalysed hexyne hydrogenation modified by Bi and by Pb // *Journal of Catalysis*. – 2009. – Т. 261, № 2. – С. 208-216.
93. Чесноков В. В., Чичкань А. С., Исмагилов З. Р. Свойства Pd–Ag/C-катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена // *Кинетика и катализ*. – 2017. – Т. 58, № 5. – С. 662-667.
94. Глыздова Д. В., Смирнова Н. С., Леонтьева Н. Н., Герасимов Е. Ю., Просвирин И. П., Вершинин В. И., Шляпин Д. А., Цырульников П. Г. Синтез и исследование нанесенных на сибунит Pd–Ga-, Pd–Zn- и Pd–Ag-катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена // *Кинетика и катализ*. – 2017. – Т. 58, № 2. – С. 152-158.

95. Wang K., Li G., Wu C., Sui X., Wang Q., He J. Effects of Ag Atomic Segregation from Different Planes on the Size-Dependent Melting of Ag–Pd Clusters // *Journal of Cluster Science*. – 2016. – Т. 27, № 1. – С. 55-62.
96. Okhlopkova L. B., Cherepanova S. V., Prosvirin I. P., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R. Semihydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol on Pd-Zn nanoalloys: Effect of composition and heterogenization // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Т. 549. – С. 245-253.
97. Николаев С. А., Кротова И. Н. Парциальное гидрирование фенилацетилена на золото- и палладийсодержащих катализаторах // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53, № 6. – С. 442-448.
98. Concepción P., García S., Hernández-Garrido J. C., Calvino J. J., Corma A. A promoting effect of dilution of Pd sites due to gold surface segregation under reaction conditions on supported Pd–Au catalysts for the selective hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene // *Catalysis Today*. – 2016. – Т. 259. – С. 213-221.
99. Shesterkina A. A., Kirichenko O. A., Kozlova L. M., Kapustin G. I., Mishin I. V., Strelkova A. A., Kustov L. M. Liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene to styrene on silica-supported Pd–Fe nanoparticles // *Mendeleev Communications*. – 2016. – Т. 26, № 3. – С. 228-230.
100. McCue A. J., Shepherd A. M., Anderson J. A. Optimisation of preparation method for Pd doped Cu/Al₂O₃ catalysts for selective acetylene hydrogenation // *Catalysis Science & Technology*. – 2015. – Т. 5, № 5. – С. 2880-2890.
101. Zhang R., Zhang J., Zhao B., He L., Wang A., Wang B. Insight into the Effects of Cu Component and the Promoter on the Selectivity and Activity for Efficient Removal of Acetylene from Ethylene on Cu-Based Catalyst // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Т. 121, № 50. – С. 27936-27949.
102. McCue A. J., McRitchie C. J., Shepherd A. M., Anderson J. A. Cu/Al₂O₃ catalysts modified with Pd for selective acetylene hydrogenation // *Journal of Catalysis*. – 2014. – Т. 319. – С. 127-135.
103. Yang K., Yang B. Surface restructuring of Cu-based single-atom alloy catalysts under reaction conditions: the essential role of adsorbates // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Т. 19, № 27. – С. 18010-18017.
104. McCue A. J., Gibson A., Anderson J. A. Palladium assisted copper/alumina catalysts for the selective hydrogenation of propyne, propadiene and propene mixed feeds // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Т. 285. – С. 384-391.
105. Pei G. X., Liu X. Y., Yang X., Zhang L., Wang A., Li L., Wang H., Wang X., Zhang T. Performance of Cu-Alloyed Pd Single-Atom Catalyst for Semihydrogenation of Acetylene under Simulated Front-End Conditions // *ACS Catalysis*. – 2017. – Т. 7, № 2. – С. 1491-1500.

106. Tierney H. L., Baber A. E., Kitchin J. R., Sykes E. C. Hydrogen dissociation and spillover on individual isolated palladium atoms // *Physical Review Letters*. – 2009. – T. 103, № 24. – C. 246102.
107. Tierney H. L., Baber A. E., Sykes E. C. H. Atomic-Scale Imaging and Electronic Structure Determination of Catalytic Sites on Pd/Cu Near Surface Alloys // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – T. 113, № 17. – C. 7246-7250.
108. Bellisario D. O., Han J. W., Tierney H. L., Baber A. E., Sholl D. S., Sykes E. C. H. Importance of Kinetics in Surface Alloying: A Comparison of the Diffusion Pathways of Pd and Ag Atoms on Cu(111) // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – T. 113, № 29. – C. 12863-12869.
109. Giannakakis G., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E. C. H. Single-Atom Alloys as a Reductionist Approach to the Rational Design of Heterogeneous Catalysts // *Accounts of Chemical Research*. – 2019. – T. 52, № 1. – C. 237-247.
110. Pei G., Liu X., Chai M., Wang A., Zhang T. Isolation of Pd atoms by Cu for semi-hydrogenation of acetylene: Effects of Cu loading // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2017. – T. 38, № 9. – C. 1540-1548.
111. Marcinkowski M. D., Darby M. T., Liu J., Wimble J. M., Lucci F. R., Lee S., Michaelides A., Flytzani-Stephanopoulos M., Stamatakis M., Sykes E. C. H. Pt/Cu single-atom alloys as coke-resistant catalysts for efficient C-H activation // *Nature Chemistry*. – 2018. – T. 10, № 3. – C. 325-332.
112. Liu J., Lucci F. R., Yang M., Lee S., Marcinkowski M. D., Therrien A. J., Williams C. T., Sykes E. C., Flytzani-Stephanopoulos M. Tackling CO Poisoning with Single-Atom Alloy Catalysts // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – T. 138, № 20. – C. 6396-6399.
113. Lucci F. R., Liu J., Marcinkowski M. D., Yang M., Allard L. F., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E. C. Selective hydrogenation of 1,3-butadiene on platinum-copper alloys at the single-atom limit // *Nature Communications*. – 2015. – T. 6. – C. 8550.
114. Vitos L., Ruban A. V., Skriver H. L., Kollár J. The surface energy of metals // *Surface Science*. – 1998. – T. 411, № 1-2. – C. 186-202.
115. Kovnir K., Armbrüster M., Teschner D., Venkov T. V., Jentoft F. C., Knop-Gericke A., Grin Y., Schlögl R. A new approach to well-defined, stable and site-isolated catalysts // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2007. – T. 8, № 5. – C. 420-427.
116. Dasgupta A., Rioux R. M. Intermetallics in catalysis: An exciting subset of multimetallic catalysts // *Catalysis Today*. – 2019. – T. 330. – C. 2-15.

117. Furukawa S., Komatsu T. Intermetallic Compounds: Promising Inorganic Materials for Well-Structured and Electronically Modified Reaction Environments for Efficient Catalysis // *ACS Catalysis*. – 2016. – T. 7, № 1. – C. 735-765.
118. Marakatti V. S., Peter S. C. Synthetically tuned electronic and geometrical properties of intermetallic compounds as effective heterogeneous catalysts // *Progress in Solid State Chemistry*. – 2018. – T. 52. – C. 1-30.
119. Armbruster M., Schlogl R., Grin Y. Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis—a quickly developing field // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2014. – T. 15, № 3. – C. 034803.
120. Wencka M., Hahne M., Kocjan A., Vrtnik S., Koželj P., Korže D., Jagličić Z., Sorić M., Popčević P., Ivkov J., Smontara A., Gille P., Jurga S., Tomeš P., Paschen S., Ormeci A., Armbrüster M., Grin Y., Dolinšek J. Physical properties of the InPd intermetallic catalyst // *Intermetallics*. – 2014. – T. 55. – C. 56-65.
121. Kovnir K., Osswald J., Armbrüster M., Teschner D., Weinberg G., Wild U., Knop-Gericke A., Ressler T., Grin Y., Schlögl R. Etching of the intermetallic compounds PdGa and Pd₃Ga₇: An effective way to increase catalytic activity? // *Journal of Catalysis*. – 2009. – T. 264, № 2. – C. 93-103.
122. Osswald J., Giedigkeit R., Jentoft R., Armbruster M., Girgsdies F., Kovnir K., Ressler T., Grin Y., Schlogl R. Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene Part I: Preparation and structural investigation under reaction conditions // *Journal of Catalysis*. – 2008. – T. 258, № 1. – C. 210-218.
123. Osswald J., Kovnir K., Armbruster M., Giedigkeit R., Jentoft R., Wild U., Grin Y., Schlogl R. Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene Part II: Surface characterization and catalytic performance // *Journal of Catalysis*. – 2008. – T. 258, № 1. – C. 219-227.
124. Bahruji H., Bowker M., Hutchings G., Dimitratos N., Wells P., Gibson E., Jones W., Brookes C., Morgan D., Lalev G. Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol // *Journal of Catalysis*. – 2016. – T. 343. – C. 133-146.
125. Wang Z., Yang L., Zhang R., Li L., Cheng Z., Zhou Z. Selective hydrogenation of phenylacetylene over bimetallic Pd–Cu/Al₂O₃ and Pd–Zn/Al₂O₃ catalysts // *Catalysis Today*. – 2016. – T. 264. – C. 37-43.
126. Feng Q., Zhao S., Wang Y., Dong J., Chen W., He D., Wang D., Yang J., Zhu Y., Zhu H., Gu L., Li Z., Liu Y., Yu R., Li J., Li Y. Isolated Single-Atom Pd Sites in Intermetallic Nanostructures: High Catalytic Selectivity for Semihydrogenation of Alkynes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – T. 139, № 21. – C. 7294-7301.

127. Burueva D. B., Kovtunov K. V., Bukhtiyarov A. V., Barskiy D. A., Prosvirin I. P., Mashkovsky I. S., Baeva G. N., Bukhtiyarov V. I., Stakheev A. Y., Koptyug I. V. Selective Single-Site Pd-In Hydrogenation Catalyst for Production of Enhanced Magnetic Resonance Signals using Parahydrogen // *Chemistry - A European Journal*. – 2018. – T. 24, № 11. – C. 2547-2553.
128. Rahimpour M. R., Jafari M., Iranshahi D. Progress in catalytic naphtha reforming process: A review // *Applied Energy*. – 2013. – T. 109. – C. 79-93.
129. Sattler J. J., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B. M. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides // *Chemical Reviews*. – 2014. – T. 114, № 20. – C. 10613-10653.
130. Zhao H., Koel B. Hydrogenation of 1,3-butadiene on two ordered Sn/Pt(111) surface alloys // *Journal of Catalysis*. – 2005. – T. 234, № 1. – C. 24-32.
131. Gasteiger H. A., Markovic N. M., Ross P. N. Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on a Well-Characterized Pt₃Sn Electrode Surface // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – T. 99, № 22. – C. 8945-8949.
132. Meyer R. J., Zhang Q., Kryczka A., Gomez C., Todorovic R. Perturbation of Reactivity with Geometry: How Far Can We Go? // *ACS Catalysis*. – 2017. – T. 8, № 1. – C. 566-570.
133. Marcinkowski M. D., Liu J., Murphy C. J., Liriano M. L., Wasio N. A., Lucci F. R., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E. C. H. Selective Formic Acid Dehydrogenation on Pt-Cu Single-Atom Alloys // *ACS Catalysis*. – 2016. – T. 7, № 1. – C. 413-420.
134. Pei G. X., Liu X. Y., Wang A., Li L., Huang Y., Zhang T., Lee J. W., Jang B. W. L., Mou C.-Y. Promotional effect of Pd single atoms on Au nanoparticles supported on silica for the selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene // *New Journal of Chemistry*. – 2014. – T. 38, № 5. – C. 2043-2051.
135. Zafeiratos S., Piccinin S., Teschner D. Alloys in catalysis: phase separation and surface segregation phenomena in response to the reactive environment // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – T. 2, № 9. – C. 1787-1801.
136. Seah M. Quantitative prediction of surface segregation // *Journal of Catalysis*. – 1979. – T. 57, № 3. – C. 450-457.
137. Kim H. Y., Kim H. G., Kim D. H., Lee H. M. Overstabilization of the Metastable Structure of Isolated Ag-Pd Bimetallic Clusters // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – T. 112, № 44. – C. 17138-17142.
138. Sachtler W., Dorgelo G. The surface of copper-nickel alloy films 1. Work function and phase composition // *Journal of Catalysis*. – 1965. – T. 4, № 6. – C. 654-664.

139. Kelley M. J., Swartzfager D. G., Sundaram V. S. Surface segregation in the Ag–Au and Pt–Cu systems // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1979. – T. 16, № 2. – C. 664-667.
140. Masao Y., Kuniaki W., Toshiro Y. An AES study of surface segregation of Ag–Au alloys with ion bombardment and annealing // *Surface Science*. – 1978. – T. 77, № 3. – C. 615-625.
141. Dirks A. G. Surface Segregation and Precipitation Phenomena in Ag–Al Alloys // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1980. – T. 127, № 9. – C. 2043-2046.
142. Fine J., Andreadis T. D., Davarya F. Measurement of time-dependent sputter-induced silver segregation at the surface of a Ni–Ag ion beam mixed solid // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 1983. – T. 209-210. – C. 521-530.
143. Rolland A., Bernardini J., Barthes-Labrousse M. G. Vapour deposition of lead on Ag(111) and equilibrium surface segregation from Ag–Pb(111) solid solutions: A leed-aes comparative study // *Surface Science*. – 1984. – T. 143, № 2-3. – C. 579-590.
144. Yang L., Raeker T. J., DePristo A. E. Surface segregation in bimetallic clusters: Predictions using a molecular dynamics/Monte Carlo corrected effective medium theory // *Surface Science*. – 1993. – T. 290, № 1-2. – C. 195-205.
145. Foiles S. M. Summary Abstract: Calculation of the surface segregation of Pd–Cu, Pd–Ag, and Pd–Au alloys // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1987. – T. 5, № 4. – C. 889-891.
146. Ruban A. V., Skriver H. L., Nørskov J. K. Surface segregation energies in transition-metal alloys // *Physical Review B*. – 1999. – T. 59, № 24. – C. 15990-16000.
147. Ropo M., Kokko K., Vitos L., Kollár J. Segregation at the PdAg(111) surface: Electronic structure calculations // *Physical Review B*. – 2005. – T. 71, № 4. – C. 045411.
148. Ropo M. Ab initio study of the geometric dependence of AgPd surface segregation // *Physical Review B*. – 2006. – T. 74, № 19. – C. 195401-1.
149. Moss R., Thomas D. H. The oxidation of ethylene over evaporated palladium–silver alloy films II. Variation of activity with catalyst composition // *Journal of Catalysis*. – 1967. – T. 8, № 2. – C. 162-172.
150. Christmann K. The preparation and surface characterization of epitaxially grown palladium alloys // *Thin Solid Films*. – 1977. – T. 46, № 3. – C. 249-266.
151. Kuijers F., Ponec V. The surface composition of Pd–Ag alloys // *Journal of Catalysis*. – 1979. – T. 60, № 1. – C. 100-109.
152. Anton R., Eggers H., Veletas J. Auger electron spectroscopy investigations of segregation in Au–Pd and Ag–Pd alloy thin films // *Thin Solid Films*. – 1993. – T. 226, № 1. – C. 39-47.

153. Reniers F., Jardinier-Offergeld M., Bouillon F. Auger electron spectroscopy study of the surface segregation in silver-palladium alloys // *Surface and Interface Analysis*. – 1991. – T. 17, № 6. – C. 343-351.
154. Vignola E., Steinmann S. N., Vandegehuchte B. D., Curulla D., Sautet P. C₂H₂-Induced Surface Restructuring of Pd–Ag Catalysts: Insights from Theoretical Modeling // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – T. 120, № 46. – C. 26320-26327.
155. Anderson J. A., Fernández-García M., Haller G. L. Surface and Bulk Characterisation of Metallic Phases Present during CO Hydrogenation over Pd–Cu/KL Zeolite Catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1996. – T. 164, № 2. – C. 477-483.
156. Andersson K. J., Calle-Vallejo F., Rossmeisl J., Chorkendorff I. Adsorption-driven surface segregation of the less reactive alloy component // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – T. 131, № 6. – C. 2404-2407.
157. McCue A. J., Anderson J. A. CO induced surface segregation as a means of improving surface composition and enhancing performance of CuPd bimetallic catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2015. – T. 329. – C. 538-546.
158. van Spronsen M. A., Daunmu K., O'Connor C. R., Egle T., Kersell H., Oliver-Meseguer J., Salmeron M. B., Madix R. J., Sautet P., Friend C. M. Dynamics of Surface Alloys: Rearrangement of Pd/Ag(111) Induced by CO and O₂ // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – T. 123, № 13. – C. 8312-8323.
159. Svenum I. H., Herron J. A., Mavrikakis M., Venvik H. J. Adsorbate-induced segregation in a PdAg membrane model system: Pd₃Ag(111) // *Catalysis Today*. – 2012. – T. 193, № 1. – C. 111-119.
160. Zea H., Lester K., Datye A. K., Rightor E., Gulotty R., Waterman W., Smith M. The influence of Pd–Ag catalyst restructuring on the activation energy for ethylene hydrogenation in ethylene–acetylene mixtures // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – T. 282, № 1-2. – C. 237-245.
161. Khan N. A., Uhl A., Shaikhutdinov S., Freund H. J. Alumina supported model Pd–Ag catalysts: A combined STM, XPS, TPD and IRAS study // *Surface Science*. – 2006. – T. 600, № 9. – C. 1849-1853.
162. Huang D. C., Chang K. H., Pong W. F., Tseng P. K., Hung K. J., Huang W. F. Effect of Ag-promotion on Pd catalysts by XANES // *Catalysis Letters*. – 1998. – T. 53, № 3/4. – C. 155-159.
163. Praserttham P., Ngamsom B., Bogdanchikova N., Phatanasri S., Pramothana M. Effect of the pretreatment with oxygen and/or oxygen-containing compounds on the catalytic performance of Pd–Ag/Al₂O₃ for acetylene hydrogenation // *Applied Catalysis A: General*. – 2002. – T. 230, № 1-2. – C. 41-51.

164. Pei G. X., Liu X. Y., Wang A., Lee A. F., Isaacs M. A., Li L., Pan X., Yang X., Wang X., Tai Z., Wilson K., Zhang T. Ag Alloyed Pd Single-Atom Catalysts for Efficient Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in Excess Ethylene // *ACS Catalysis*. – 2015. – Т. 5, № 6. – С. 3717-3725.
165. Yang B., Burch R., Hardacre C., Headdock G., Hu P. Influence of surface structures, subsurface carbon and hydrogen, and surface alloying on the activity and selectivity of acetylene hydrogenation on Pd surfaces: A density functional theory study // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Т. 305. – С. 264-276.
166. Liu D., Xie M., Wang C., Liao L., Qiu L., Ma J., Huang H., Long R., Jiang J., Xiong Y. Pd-Ag alloy hollow nanostructures with interatomic charge polarization for enhanced electrocatalytic formic acid oxidation // *Nano Research*. – 2016. – Т. 9, № 6. – С. 1590-1599.
167. Huang L., Yang J., Wu M., Shi Z., Lin Z., Kang X., Chen S. PdAg@Pd core-shell nanotubes: Superior catalytic performance towards electrochemical oxidation of formic acid and methanol // *Journal of Power Sources*. – 2018. – Т. 398. – С. 201-208.
168. Tedsree K., Li T., Jones S., Chan C. W., Yu K. M., Bagot P. A., Marquis E. A., Smith G. D., Tsang S. C. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst // *Nature Nanotechnology*. – 2011. – Т. 6, № 5. – С. 302-307.
169. Lu Y., Jiang Y., Gao X., Wang X., Chen W. Highly Active and Durable PdAg@Pd Core-Shell Nanoparticles as Fuel-Cell Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2016. – Т. 33, № 8. – С. 560-568.
170. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements // *Calphad*. – 1991. – Т. 15, № 4. – С. 317-425.
171. Ruer R. Über die Legierungen des Palladiums mit Silber // *Zeitschrift für anorganische Chemie*. – 1906. – Т. 51, № 1. – С. 315-319.
172. McKeehan L. W. The Crystal Structure of Silver-Palladium and Silver-Gold Alloys // *Physical Review*. – 1922. – Т. 20, № 5. – С. 424-432.
173. Савицкий Е. М., Правовеков Н. Л. Фазы Курнакова в системе палладий-серебро // *Журнал неорганической химии*. – 1961. – Т. 6, № 2. – С. 499-501.
174. Coles B. R. The lattice spacings of nickel copper and palladium silver alloys // *The Journal of the Institute of Metals*. – 1956. – Т. 84. – С. 346-348.
175. Garino T., Rodriguez M. Behavior of Silver and Palladium Mixtures during Heating // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – Т. 83, № 11. – С. 2709-2714.
176. Pratt J. N. The thermodynamic properties of silver-palladium alloys // *Transactions of the Faraday Society*. – 1960. – Т. 56. – С. 975-987.
177. Oriani R., Murphy W. K. Thermodynamics of ordering alloys—IV Heats of formation of some alloys of transition metals // *Acta Metallurgica*. – 1962. – Т. 10, № 9. – С. 879-885.

178. Chan J. P., Hultgren R. The thermodynamic properties of silver + palladium alloys // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1969. – Т. 1, № 1. – С. 45-50.
179. Myles K. M. Thermodynamic properties of solid palladium-silver alloys // *Acta Metallurgica*. – 1965. – Т. 13, № 2. – С. 109-113.
180. Luef C., Paul A., Flandorfer H., Kodentsov A., Ipser H. Enthalpies of mixing of metallic systems relevant for lead-free soldering: Ag–Pd and Ag–Pd–Sn // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – Т. 391, № 1-2. – С. 67-76.
181. Feng D., Taskinen P. Thermodynamic properties of silver–palladium alloys determined by a solid state electrochemical method // *Journal of Materials Science*. – 2014. – Т. 49, № 16. – С. 5790-5798.
182. Kozlov S. M., Kovacs G., Ferrando R., Neyman K. M. How to determine accurate chemical ordering in several nanometer large bimetallic crystallites from electronic structure calculations // *Chemical Science*. – 2015. – Т. 6, № 7. – С. 3868-3880.
183. Somanoto Y., Sachtler W. Infrared spectra of carbon monoxide adsorbed on supported palladium and palladium-silver alloys // *Journal of Catalysis*. – 1974. – Т. 32, № 2. – С. 315-324.
184. Kok G. A., Noordermeer A., Nieuwenhuys B. E. Effect of alloying on the adsorption of CO on palladium; A comparison of the behaviour of PdAg(111), PdCu(111) and Pd(111) surfaces // *Surface Science*. – 1985. – Т. 152-153. – С. 505-512.
185. Noordermeer A., Kok G. A., Nieuwenhuys B. E. A comparative study of the behaviour of the PdAg(111) and Pd(111) surfaces towards the interaction with hydrogen and carbon monoxide // *Surface Science*. – 1986. – Т. 165, № 2-3. – С. 375-392.
186. Ma Y., Diemant T., Bansmann J., Behm R. J. The interaction of CO with PdAg/Pd(111) surface alloys--a case study of ensemble effects on a bimetallic surface // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Т. 13, № 22. – С. 10741-10754.
187. Ma Y., Bansmann J., Diemant T., Behm R. J. Formation, stability and CO adsorption properties of PdAg/Pd(111) surface alloys // *Surface Science*. – 2009. – Т. 603, № 7. – С. 1046-1054.
188. Анаников В. П., Хемчян Л. Л., Иванова Ю. В., Бухтияров В. И., Сорокин А. М., Просвирин И. П., Вацадзе С. З., Медведько А. В., Нуриев В. Н., Дильман А. Д., Левин В. В., Коптюг И. В., Ковтунов К. В., Живонитко В. В., Лихолобов В. А., Романенко А. В., Симонов П. А., Ненайденко В. Г., Шматова О. И., Музалевский В. М., Нечаев М. С., Асаченко А. Ф., Морозов О. С., Джеваков П. Б., Осипов С. Н., Воробьева Д. В., Топчий М. А., Зотова М. А., Пономаренко С. А., Борщев О. В., Лупоносов Ю. Н., Ремпель А. А., Валеева А. А., Стахеев А. Ю., Турова О. В., Машковский И. С., Сысолятин С. В., Малыхин В. В., Бухтиярова Г. А., Терентьев А. О., Крылов И. Б. Развитие методологии современного

селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // *Успехи химии*. – 2014. – Т. 83, № 10. – С. 885-985.

189. Николаев С. А., Занавескин Л. Н., Смирнов В. В., Аверьянов В. А., Занавескин К. Л. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практический и теоретический аспекты // *Успехи химии*. – 2009. – Т. 78, № 3. – С. 248-265.

190. Blaser H.-U., Indolese A., Schnyder A., Steiner H., Studer M. Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – Т. 173, № 1-2. – С. 3-18.

191. Coq B., Figueras F. Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalyst performance // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2001. – Т. 173, № 1-2. – С. 117-134.

192. McGown W., Kemball C., Whan D. A. Hydrogenation of acetylene in excess ethylene on an alumina-supported palladium catalyst at atmospheric pressure in a spinning basket reactor // *Journal of Catalysis*. – 1978. – Т. 51, № 2. – С. 173-184.

193. Al-Ammar A. S., Webb G. Hydrogenation of acetylene over supported metal catalysts. Part 3.—[14C]tracer studies of the effects of added ethylene and carbon monoxide on the reaction catalysed by silica-supported palladium, rhodium and iridium // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1979. – Т. 75, № 0. – С. 1900-1911.

194. Bond G. C., Dowden D. A., Mackenzie N. The selective hydrogenation of acetylene // *Transactions of the Faraday Society*. – 1958. – Т. 54. – С. 1537-1546.

195. Aduriz H., Bodnariuk P., Coq B., Figueras F. Alumina-supported bimetallics of palladium alloyed with germanium, tin, lead, or antimony from organometallic precursors I. Preparation and characterization // *Journal of Catalysis*. – 1989. – Т. 119, № 1. – С. 97-107.

196. Bond G. C., Wells P. B. The hydrogenation of acetylene I. The reaction of acetylene with hydrogen catalyzed by alumina-supported platinum // *Journal of Catalysis*. – 1965. – Т. 4, № 2. – С. 211-219.

197. Bond G. C. *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons* // *Fundamental and Applied Catalysis* / Twigg M. V., Spencer M. S. – New York: Springer, 2005.

198. Skriver H. L., Rosengaard N. M. Surface energy and work function of elemental metals // *Physical Review B*. – 1992. – Т. 46, № 11. – С. 7157-7168.

199. Tang J., Deng L., Deng H., Xiao S., Zhang X., Hu W. Surface Segregation and Chemical Ordering Patterns of Ag–Pd Nanoalloys: Energetic Factors, Nanoscale Effects, and Catalytic Implication // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Т. 118, № 48. – С. 27850-27860.

200. Jin Y., Datye A. K., Rightor E., Gulotty R., Waterman W., Smith M., Holbrook M., Maj J., Blackson J. The Influence of Catalyst Restructuring on the Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene // *Journal of Catalysis*. – 2001. – T. 203, № 2. – C. 292-306.
201. Mei D., Neurock M., Smith C. M. Hydrogenation of acetylene–ethylene mixtures over Pd and Pd–Ag alloys: First-principles-based kinetic Monte Carlo simulations // *Journal of Catalysis*. – 2009. – T. 268, № 2. – C. 181-195.
202. Sheth P. A., Neurock M., Smith C. M. First-principles analysis of the effects of alloying Pd with Ag for the catalytic hydrogenation of acetylene-ethylene mixtures // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – T. 109, № 25. – C. 12449-12466.
203. Khan N. A., Shaikhutdinov S., Freund H. J. Acetylene and Ethylene Hydrogenation on Alumina Supported Pd-Ag Model Catalysts // *Catalysis Letters*. – 2006. – T. 108, № 3-4. – C. 159-164.
204. Liu D. DFT study of selective hydrogenation of acetylene to ethylene on Pd doping Ag nanoclusters // *Applied Surface Science*. – 2016. – T. 386. – C. 125-137.
205. Gislason J., Xia W., Sellers H. Selective Hydrogenation of Acetylene in an Ethylene Rich Flow: Results of Kinetic Simulations // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2002. – T. 106, № 5. – C. 767-774.
206. Mitsudome T., Urayama T., Yamazaki K., Maehara Y., Yamasaki J., Gohara K., Maeno Z., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. Design of Core-Pd/Shell-Ag Nanocomposite Catalyst for Selective Semihydrogenation of Alkynes // *ACS Catalysis*. – 2016. – T. 6, № 2. – C. 666-670.
207. Han Y., Peng D., Xu Z., Wan H., Zheng S., Zhu D. TiO₂ supported Pd@Ag as highly selective catalysts for hydrogenation of acetylene in excess ethylene // *Chemical Communications*. – 2013. – T. 49, № 75. – C. 8350-8352.
208. Karakhanov E. A., Maximov A. L., Zolotukhina A. V., Yatmanova N., Rosenberg E. Alkyne hydrogenation using Pd-Ag hybrid nanocatalysts in surface-immobilized dendrimers // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2015. – T. 29, № 11. – C. 777-784.
209. Pachulski A., Schödel R., Claus P. Performance and regeneration studies of Pd–Ag/Al₂O₃ catalysts for the selective hydrogenation of acetylene // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – T. 400, № 1-2. – C. 14-24.
210. Safarik D. J., Schwarz R. B., Paglieri S. N., Quintana R. L., Tuggle D. G., Byler D. D. Composition dependence of the elastic constants of beta-phase and (alpha+beta)-phase PdH_x // *Ultrasonics*. – 2010. – T. 50, № 2. – C. 155-160.
211. Borodziński A., Bond G. C. Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts. Part 1. Effect of Changes to the Catalyst During Reaction // *Catalysis Reviews*. – 2006. – T. 48, № 2. – C. 91-144.

212. Palczewska W. Catalytic Reactivity of Hydrogen on Palladium and Nickel Hydride Phases // *Advances in Catalysis*. – 1975. – Т. 24. – С. 245-291.
213. Tew M. W., Miller J. T., van Bokhoven J. A. Particle Size Effect of Hydride Formation and Surface Hydrogen Adsorption of Nanosized Palladium Catalysts: L₃ Edge vs K Edge X-ray Absorption Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Т. 113, № 34. – С. 15140-15147.
214. Boudart M., Hwang H. S. Solubility of hydrogen in small particles of palladium // *Journal of Catalysis*. – 1975. – Т. 39, № 1. – С. 44-52.
215. Teschner D., Borsodi J., Wootsch A., Revay Z., Havecker M., Knop-Gericke A., Jackson S. D., Schlogl R. The roles of subsurface carbon and hydrogen in palladium-catalyzed alkyne hydrogenation // *Science*. – 2008. – Т. 320, № 5872. – С. 86-89.
216. Gigola C. E., Aduriz H. R., Bodnariuk P. Particle size effect in the hydrogenation of acetylene under industrial conditions // *Applied Catalysis*. – 1986. – Т. 27, № 1. – С. 133-144.
217. Armbrüster M., Behrens M., Cinquini F., Föttinger K., Grin Y., Haghofer A., Klötzer B., Knop-Gericke A., Lorenz H., Ota A., Penner S., Prinz J., Rameshan C., Révay Z., Rosenthal D., Rupprechter G., Sautet P., Schlögl R., Shao L., Szentmiklósi L., Teschner D., Torres D., Wagner R., Widmer R., Wowsnick G. How to Control the Selectivity of Palladium-based Catalysts in Hydrogenation Reactions: The Role of Subsurface Chemistry // *ChemCatChem*. – 2012. – Т. 4, № 8. – С. 1048-1063.
218. Teschner D., Vass E., Havecker M., Zafeiratos S., Schnorch P., Sauer H., Knopgericke A., Schlogl R., Chamam M., Wootsch A. Alkyne hydrogenation over Pd catalysts: A new paradigm // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Т. 242, № 1. – С. 26-37.
219. González S., Neyman K. M., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., Illas F. On the Promoting Role of Ag in Selective Hydrogenation Reactions over Pd–Ag Bimetallic Catalysts: A Theoretical Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Т. 111, № 18. – С. 6852-6856.
220. Качала В. В., Хемчян Л. Л., Кашин А. С., Орлов Н. В., А.А. Г., Залесский С. С., Анаников В. П. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии // *Успехи химии*. – 2013. – Т. 82, № 7. – С. 648-685.
221. Izumi F., Momma K. Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction // *Solid State Phenomena*. – 2007. – Т. 130. – С. 15-20.
222. Denton A. R., Ashcroft N. W. Vegard's law // *Physical Review A*. – 1991. – Т. 43, № 6. – С. 3161-3164.

223. Турко Г. А., Иванова А. С., Плясова Л. М., Литвак Г. С., Рогов В. А. Синтез и исследование систем Ce-Zr-Y-La-O со структурой флюорита // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46, № 6. – С. 932-939.
224. Марков П. В., Брагина Г. О., Баева Г. Н., Ткаченко О. П., Машковский И. С., Якушев И. А., Козицына Н. Ю., Варгафтик М. Н., Стахеев А. Ю. Pd–Cu-катализаторы из ацетатных комплексов в жидкофазном гидрировании дифенилацетилена // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56, № 5. – С. 599-605.
225. Kozitsyna N. Y., Nefedov S. E., Klyagina A. P., Markov A. A., Dobrokhotova Z. V., Velikodny Y. A., Kochubey D. I., Zyubina T. S., Gekhman A. E., Vargaftik M. N., Moiseev I. I. Novel heterometallic palladium–silver complex // Inorganica Chimica Acta. – 2011. – Т. 370, № 1. – С. 382-387.
226. Kozitsyna N. Y., Nefedov S. E., Dolgushin F. M., Cherkashina N. V., Vargaftik M. N., Moiseev I. I. Heterodimetallic Pd^{II}-based carboxylate-bridged complexes: Synthesis and structure of single-crystalline Pd^{II}–M (M=Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Nd^{III}, Eu^{III}, Ce^{IV}) acetates // Inorganica Chimica Acta. – 2006. – Т. 359, № 7. – С. 2072-2086.
227. Бондарчук И. С., Мамонтов Г. В. Роль PdAg-интерфейса в биметаллических катализаторах Pd–Ag/SiO₂ в низкотемпературном окислении СО // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56, № 3. – С. 382-388.
228. Марков П. В., Брагина Г. О., Баева Г. Н., Ткаченко О. П., Машковский И. С., Якушев И. А., Варгафтик М. Н., Стахеев А. Ю. Нанесенные катализаторы жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов на основе Pd–In-наночастиц: 1. Процесс формирования и структура // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57, № 5. – С. 621-628.
229. Садохина Н. А., Прохорова А. Ф., Квон Р. И., Машковский И. С., Брагина Г. О., Баева Г. Н., Бухтияров В. И., Стахеев А. Ю. Зависимость каталитической активности Ag/Al₂O₃ от концентрации Ag в условиях селективного восстановления NO_x н-гексаном в присутствии H₂ // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, № 1. – С. 110-119.
230. Kerdkool P., Niyomwas S. Preparation of Steel Pipe Lined Fe-Al Intermetallic-TiB₂- Al₂O₃ Composite by Centrifugal-SHS Process // Procedia Engineering. – 2012. – Т. 32. – С. 642-648.
231. Yan B., Wang C., Xu H., Zhang K., Li S., Du Y. Facile Synthesis of a Porous Pd/Cu Alloy and its Enhanced Performance toward Methanol and Formic Acid Electrooxidation // ChemPlusChem. – 2017. – Т. 82, № 8. – С. 1121-1128.
232. Hadjiivanov K. I., Vayssilov G. N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule // Advances in Catalysis. – 2002. – Т. 47. – С. 307-511.

233. Sitthisa S., Pham T., Prasomsri T., Sooknoi T., Mallinson R. G., Resasco D. E. Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd–Cu/SiO₂ catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2011. – T. 280, № 1. – C. 17-27.
234. Lear T., Marshall R., Lopez-Sanchez J. A., Jackson S. D., Klapotke T. M., Baumer M., Rupprechter G., Freund H. J., Lennon D. The application of infrared spectroscopy to probe the surface morphology of alumina-supported palladium catalysts // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – T. 123, № 17. – C. 174706.
235. Iwasa N., Takezawa N. New supported Pd and Pt alloy catalysts for steam reforming and dehydrogenation of methanol // *Topics in Catalysis*. – 2003. – T. 22, № 3/4. – C. 215-224.
236. Fagherazzi G., Benedetti A., Polizzi S., Di Mario A., Pinna F., Signoretto M., Pernicone N. Structural investigation on the stoichiometry of β -PdH_x in Pd/SiO₂ catalysts as a function of metal dispersion // *Catalysis Letters*. – 1995. – T. 32, № 3-4. – C. 293-303.
237. Amorim C., Keane M. A. Palladium supported on structured and nonstructured carbon: a consideration of Pd particle size and the nature of reactive hydrogen // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – T. 322, № 1. – C. 196-208.
238. Chandra Shekar S., Krishna Murthy J., Kanta Rao P., Rama Rao K. S. Pd supported on fluorinated carbon covered alumina (FCCA) a high performance catalyst in the hydrodechlorination of dichlorodifluoromethane // *Catalysis Communications*. – 2003. – T. 4, № 2. – C. 39-44.
239. Ngamsom B., Bogdanchikova N., Borja M. A., Praserthdam P. Characterisations of Pd–Ag/Al₂O₃ catalysts for selective acetylene hydrogenation: effect of pretreatment with NO and N₂O // *Catalysis Communications*. – 2004. – T. 5, № 5. – C. 243-248.
240. Gu J., Wang S., He Z., Han Y., Zhang J. Direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen over activated-carbon-supported Pd–Ag alloy catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – T. 6, № 3. – C. 809-817.
241. Odoom-Wubah T., Li Q., Adilov I., Huang J., Li Q. Towards efficient Pd/Mn₃O₄ catalyst with enhanced acidic sites and low temperature reducibility for Benzene abatement // *Molecular Catalysis*. – 2019. – T. 477. – C. 110558.
242. Jabłońska M., Nocuń M., Bidzińska E. Silver–Alumina Catalysts for Low-Temperature Methanol Incineration // *Catalysis Letters*. – 2016. – T. 146, № 5. – C. 937-944.
243. Jabłońska M., Beale A. M., Nocuń M., Palkovits R. Ag-Cu based catalysts for the selective ammonia oxidation into nitrogen and water vapour // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – T. 232. – C. 275-287.

244. Kay Lup A. N., Abnisa F., Wan Daud W. M. A., Aroua M. K. Temperature-programmed reduction of silver(I) oxide using a titania-supported silver catalyst under a H₂ atmosphere // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2019. – Т. 66, № 11. – С. 1-13.
245. Розанов В. В., Крылов О. В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе // *Успехи химии*. – 1997. – Т. 66, № 2. – С. 117-130.
246. *Heterogeneous catalysis in practice*. / Satterfield C. N.: McGraw-Hill Book Company, 1980.
247. Li Z., Wu K., Cao J., Wang Y. Controlled synthesis of α -Al₂O₃ via the hydrothermal-pyrolysis method // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – Т. 207. – С. 012004.
248. Matori K. A., Wah L. C., Hashim M., Ismail I., Zaid M. H. Phase transformations of alpha-alumina made from waste aluminum via a precipitation technique // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2012. – Т. 13, № 12. – С. 16812-16821.
249. Liu X., Dai C., Wu D., Fisher A., Liu Z., Cheng D. Facile Synthesis of PdAgCo Trimetallic Nanoparticles for Formic Acid Electrochemical Oxidation // *Chemistry Letters*. – 2016. – Т. 45, № 7. – С. 732-734.
250. Benipal N., Qi J., Liu Q., Li W. Carbon nanotube supported PdAg nanoparticles for electrocatalytic oxidation of glycerol in anion exchange membrane fuel cells // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Т. 210. – С. 121-130.
251. Mandal K., Bhattacharjee D., Dasgupta S. Synthesis of nanoporous PdAg nanoalloy for hydrogen generation from formic acid at room temperature // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – Т. 40, № 14. – С. 4786-4793.
252. Bin D., Yang B., Zhang K., Wang C., Wang J., Zhong J., Feng Y., Guo J., Du Y. Design of PdAg Hollow Nanoflowers through Galvanic Replacement and Their Application for Ethanol Electrooxidation // *Chemistry - A European Journal*. – 2016. – Т. 22, № 46. – С. 1-7.
253. Дроздов Ю. Н., Дроздов М. Н., Данильцев В. М., Хрыкин О. И., Юнин П. А. Анализ состава твердых растворов (Al,Ga)As методами вторично-ионной масс-спектрометрии и рентгеновской дифрактометрии // *Физика и техника полупроводников*. – 2012. – Т. 46, № 11. – С. 1419-1423.
254. Johansson M., Skúlason E., Nielsen G., Murphy S., Nielsen R. M., Chorkendorff I. Hydrogen adsorption on palladium and palladium hydride at 1bar // *Surface Science*. – 2010. – Т. 604, № 7-8. – С. 718-729.
255. Hsu D. K., Leisure R. G. Elastic constants of palladium and β -phase palladium hydride between 4 and 300 K // *Physical Review B*. – 1979. – Т. 20, № 4. – С. 1339-1344.

256. Cabilla G. C., Bonivardi A. L., Baltanás M. A. Characterization by CO/FTIR spectroscopy of Pd/silica catalysts and its correlation with syn-gas conversion // *Catalysis Letters*. – 1998. – T. 55, № 3/4. – C. 147-156.
257. Agostini G., Pellegrini R., Leofanti G., Bertinetti L., Bertarione S., Groppo E., Zecchina A., Lamberti C. Determination of the Particle Size, Available Surface Area, and Nature of Exposed Sites for Silica–Alumina-Supported Pd Nanoparticles: A Multitechnical Approach // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – T. 113, № 24. – C. 10485-10492.
258. Primet M. Infrared spectra of carbon monoxide adsorbed on silica-supported PdAg alloys // *Journal of Catalysis*. – 1976. – T. 44, № 2. – C. 324-327.
259. Wouda P. T., Schmid M., Nieuwenhuys B. E., Varga P. STM study of the (111) and (100) surfaces of PdAg // *Surface Science*. – 1998. – T. 417, № 2-3. – C. 292-300.
260. Liu R. J., Crozier P. A., Smith C. M., Hucul D. A., Blackson J., Salaita G. Metal sintering mechanisms and regeneration of palladium/alumina hydrogenation catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – T. 282, № 1-2. – C. 111-121.
261. Karski S., Witonska I., Rogowski J., Goluchowska J. Interaction between Pd and Ag on the surface of silica // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – T. 240, № 1-2. – C. 155-163.
262. Lee J. H., Kim S. K., Ahn I. Y., Kim W.-J., Moon S. H. Performance of Pd–Ag/Al₂O₃ catalysts prepared by the selective deposition of Ag onto Pd in acetylene hydrogenation // *Catalysis Communications*. – 2011. – T. 12, № 13. – C. 1251-1254.
263. McCue A. J., Anderson J. A. Recent advances in selective acetylene hydrogenation using palladium containing catalysts // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2015. – T. 9, № 2. – C. 142-153.