

ФИО соискателя Бухтияров Андрей Валерьевич

Название диссертации *«Трансформация активных центров в биметаллических катализаторах под воздействием реакционной среды: эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмент управления каталитическими свойствами»*

Шифр специальности –1.4.14. – кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

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

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: [sci-secr@ioc.ac.ru](mailto:sci-secr@ioc.ac.ru)

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института  
<http://zioc.ru/>

21 февраля 2024 года

Дата приема к защите

27 февраля 2024 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

01 марта 2024 года

*На правах рукописи*



**БУХТИЯРОВ АНДРЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ**

**Трансформация активных центров в биметаллических катализаторах под воздействием реакционной среды: эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации как инструмент управления каталитическими свойствами**

1.4.14 – Кинетика и катализ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

**Максимов Антон Львович**

*Член корреспондент РАН, доктор химических наук,  
профессор, директор, ФГБУН Институт  
нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН,*

**Локтева Екатерина Сергеевна**

*Доктор химических наук, доцент, профессор  
кафедры физической химии, ФГБОУ ВО  
«Московский государственный университет им.  
М.В. Ломоносова»,*

**Турищев Сергей Юрьевич**

*Доктор физико-математических наук, доцент,  
заведующий кафедрой общей физики, ФГБОУ ВО  
«Воронежский государственный университет»*

Ведущая организация:

*ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В.  
Николаева Сибирского отделения Российской  
академии наук*

Защита состоится "04" июня 2024 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета  
24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт  
органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по  
адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru>.  
Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_\_ 2024 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по  
адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного  
совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета 24.1.092.02

кандидат химических наук



Е.А. Редина

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования.**

Биметаллические наносистемы привлекают пристальное внимание исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа, поскольку такие системы во многих случаях проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами в целом ряде важных промышленных химических процессов, таких как синтез винилацетата, низкотемпературное окисление CO, каталитическое восстановление NO, прямой синтез пероксида водорода, селективное гидрирование ацетилена в этилен и многие другие. Введение в состав катализатора второго металлического компонента является одним из основных и наиболее эффективных методов управления каталитическими характеристиками металлических катализаторов, наравне с размерными эффектами (подразумевающим варьирование размера нанесённых частиц металла в интервале 1–50 нм) и эффектами, связанными с взаимодействием активного компонента с носителем. Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению синергических эффектов, наблюдаемых при использовании биметаллических катализаторов, характер взаимного влияния компонентов может существенно отличаться для различных каталитических систем и, как следствие, с трудом поддаётся обобщению. Тем не менее, большинство исследователей сходятся во мнении, что именно изучение состава поверхности образца является ключом к пониманию роли второго компонента в биметаллических катализаторах, так как соотношение компонентов на поверхности сплава может существенно отличаться от объёмного состава наночастиц. Это связано с тем, что химический состав и структура активных центров биметаллических систем определяются не только соотношением металлов, задаваемым на стадии синтеза катализатора. Структура поверхности может существенно изменяться как под воздействием реакционной среды, т.е. непосредственно в ходе протекания каталитической реакции, так и при проведении

определенных предварительных обработок катализаторов в различных газовых средах. Необходимо отметить, что сегрегационные эффекты, связанные с обогащением поверхности наночастиц одним из компонентов при адсорбции малых молекул из газовой среды или в условиях проведения каталитического процесса, привлекают все большее внимание исследователей, работающих в этой области. Несмотря на то, что в литературе имеется значительное количество работ, посвященных исследованию сегрегационных эффектов, целенаправленному их использованию для «тонкой» настройки состава и морфологии поверхности и, соответственно, формированию различных типов активных центров в биметаллических катализаторах уделяется недостаточно внимания. Тем не менее, данный подход имеет значительный потенциал практического применения.

Таким образом, для выяснения причин проявления синергических эффектов в биметаллических катализаторах очевидна необходимость проведения детального систематического исследования каталитических свойств (активность и/или селективность) при добавлении второго компонента в монометаллические катализаторы в зависимости от структуры и химического состава поверхности. Детальное исследование эффектов, связанных с сегрегацией одного из компонентов сплава под воздействием газовых или реакционных сред, современными физико-химическими методами, позволит разработать и развить методологию управления структурой активных центров биметаллического катализатора на атомарном уровне. Для этого необходимо получить спектральную информацию о составе адсорбционного слоя на поверхности катализатора и его электронных свойствах, структурную информацию об изменении морфологии наночастиц с одновременным тестированием каталитических свойств изучаемого образца, а также одновременно осуществить управление параметрами протекания реакции (температура, парциальное давление, соотношение реагентов).

Однако, в случае «реальных» катализаторов, где частицы активного компонента нанесены на поверхность пористого носителя, их исследование физико-химическими методами в значительной степени затруднено из-за низкого содержания активного компонента, сложного состава и морфологии поверхности носителя. Одним из путей повышения информативности и достоверности данных о структуре и химическом составе поверхности активных металлов, полученных физическими методами исследования, является использование модельных систем, в которых активный компонент нанесён на планарные атомарно-гладкие носители. Изучение таких модельных катализаторов с помощью поверхностно-чувствительных методов исследования в режимах *in situ* и *operando* (РФЭС, ИК спектроскопия и т.д.) позволяет получить информацию как о структуре поверхности, так и о химическом состоянии активного компонента на поверхности в зависимости от условий обработок в различных газовых средах, а также условий проведения реакций. Для успешного проведения таких исследований важно разработать воспроизводимую методику синтеза биметаллических модельных катализаторов, позволяющую контролировать средний размер частиц и соотношение вводимых металлов.

Таким образом, детальное изучение закономерностей процессов, происходящих на поверхности модельных биметаллических катализаторов в зависимости от условий их активации под действием газовой или реакционной среды, позволит разработать методы и подходы к «тонкой» настройке поверхности «реальных» биметаллических катализаторов, что позволит целенаправленно формировать различные типы активных центров в реальных катализаторах, оптимальные для осуществления каталитических реакций.

**Целью** данной работы является разработка способов и механизмов «тонкой» настройки свойств поверхности модельных (PdMe/ВОПГ) и «реальных» биметаллических нанесенных катализаторов (PdMe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) за счет управления сегрегационными эффектами, что обеспечит достижение

максимальной активности и стабильности в реакциях селективного гидрирования тройной углерод-углеродной связи.

Для достижения поставленных целей решались следующие основные задачи:

1. Отработка методики приготовления модельных биметаллических катализаторов с заданными характеристиками, в которых сплавные или интерметаллические наночастицы различного состава нанесены на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), выявление закономерностей формирования биметаллических частиц в таких системах и определение их термической стабильности.
2. Тестирование каталитических свойств и выявление особенностей эволюции состава поверхности модельных биметаллических катализаторов PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ в реакции окисления CO методом *in situ* РФЭС в сочетании с масс-спектрометрией.
3. Выявление эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации металлов на поверхности биметаллических PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов на основе твёрдых растворов замещения методами *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного CO в режиме диффузного отражения.
4. Тестирование каталитических свойств нанесенных биметаллических PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена и выявление их зависимости от структуры активных центров, сформированных на внешней поверхности биметаллических наночастиц в результате адсорбционно-индуцированной сегрегации.
5. Выявление эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации металлов на поверхности биметаллических PdIn/ВОПГ и PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов на основе упорядоченных интерметаллидов методами *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного CO в режиме диффузного отражения.
6. Тестирование каталитических свойств нанесенных биметаллических PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции селективного гидрирования дифенилацетилена и выявление их зависимости от структуры активных

центров, сформированных на внешней поверхности биметаллических наночастиц в результате адсорбционно-индуцированной сегрегации.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Новые методики приготовления модельных биметаллических катализаторов (PdAu, PdAg, PdIn, PdCu, AgAu, AgCu, AuCu), в которых наночастицы активного компонента нанесены на поверхность ВОПГ, с заданными характеристиками – соотношение металлов, структура и размер частиц.
2. Корреляции между каталитическими свойствами модельных биметаллических PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ катализаторов в реакции окисления СО и химическим состоянием/структурой активного компонента на поверхности.
3. Закономерности протекания процесса адсорбционно-индуцированной сегрегации атомов палладия под воздействием атмосферы СО в биметаллических PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ катализаторах.
4. Методология использования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации для управления каталитическими свойствами PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена.
5. Закономерности, определяющие процесс трансформации поверхности интерметаллических PdIn катализаторов в ходе O<sub>2</sub>-индуцированной сегрегации индия в ходе «мягкой» окислительной обработки.
6. Новый подход к управлению каталитическими свойствами PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена путем «тонкой» настройки поверхности посредством O<sub>2</sub>-индуцированной сегрегации.
7. Рекомендации по модификации структуры поверхности биметаллических катализаторов и целенаправленному созданию палладиевых центров нужной геометрии и состава за счет эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации.



**Научная новизна.** Все полученные в ходе выполнения данной работы результаты являются новыми, уникальными и востребованными мировым научным сообществом как в области развития методов и подходов науки о поверхности, так и в области гетерогенного катализа.

В работе проведено систематическое исследование закономерностей формирования частиц твёрдого раствора замещения и интерметаллических наночастиц различного состава, нанесённых на поверхность модельного планарного носителя – высокоориентированного пиролитического графита. В результате впервые предложены методики приготовления таких систем с контролируемыми характеристиками (соотношение металлов, размер частиц и их структура).

Проведено исследование каталитических свойств и эволюции состава поверхности модельных биметаллических PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ катализаторов в реакции окисления CO комбинацией методов РФЭС в режиме *in situ* (*in situ* РФЭС) и масс-спектрометрии.

Впервые комбинацией методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в режиме *in situ* и ИК-спектроскопии адсорбированного CO в режиме диффузного отражения (DRIFTS CO) изучены возможности применения адсорбционно-индуцированной сегрегации для целенаправленного изменения структуры поверхности Pd-M наночастиц двух типов – с интерметаллидным сверхструктурным упорядочением (Pd-In) и обладающих структурой статистического твёрдого раствора замещения (Pd-Ag).

Получена уникальная информация о влиянии структуры активных центров, сформированных на внешней поверхности биметаллических наночастиц в результате использования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации, на каталитические свойства «реальных» биметаллических катализаторов различного типа в реакциях селективного гидрирования углеводородов.

Новизна предложенной методологии «тонкой» настройки поверхности биметаллических катализаторов заключается в том, что целенаправленное формирование активных центров реализуется не на этапе синтеза катализатора, а после его активационной обработки реакционным газом (СО или O<sub>2</sub>). Следует также отметить, что идея использования явления адсорбционно-индуцированной сегрегации в качестве инструмента целенаправленной модификации каталитических свойств является оригинальной. Таким образом, в работе полностью реализован фундаментальный подход к разработке катализаторов, заключающийся в использовании результатов детального исследования структуры активных центров, в том числе с применением модельных образцов, в качестве основы для создания методов молекулярного дизайна новых каталитических систем.

**Практическая значимость** работы определяется тем, что разработан методологический подход и рекомендации по улучшению каталитических характеристик (активность/селективность) биметаллических катализаторов на носителях за счёт «тонкой» настройки структуры поверхности и целенаправленного создания центров нужного типа с использованием эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации. Этот метод управления каталитическими характеристиками является абсолютно безотходным и в случае промышленной реализации позволит осуществлять целенаправленную модификацию свойств катализаторов, уже загруженных в каталитический реактор, что позволит существенно повысить эффективность целого ряда промышленных процессов.

**Достоверность** результатов диссертационной работы основывается на высоком методическом уровне проведения исследований, комплексном подходе к исследованию приготовленных катализаторов, квалифицированном сочетании наиболее информативных физико-химических методов исследования, позволяющих получить необходимую информацию о составе/структуре поверхности изучаемых катализаторов, а также подборе и анализе соответствующих литературных данных и их

сопоставлении с полученными результатами. Результаты представленного в диссертационной работе исследования доложены на Российских и международных конференциях, опубликованы в профильных научных журналах.

**Личный вклад автора** заключается в выборе темы и методов исследования, постановке целей и задач, планировании и проведении экспериментальной работы, обработке данных, анализе научной литературы и результатов исследований с последующим оформлением их в виде публикаций. В частности, автор участвовал в разработке методики приготовления модельных моно- и биметаллических катализаторов, в которых наночастицы активного компонента нанесены на поверхность планарного носителя (высокоориентированный пиролитический графит) с заданными характеристиками – соотношением металлов, структурой и размером частиц. Все эксперименты по изучению модельных катализаторов с использованием метода РФЭС, в том числе на базе синхротронного излучения и в режиме *in situ*, проводились под руководством и с участием автора. Автор участвовал в разработке методики проведения исследований с использованием комбинации методов *in situ* РФЭС и DRIFTS CO, позволяющей сформулировать рекомендации для улучшения каталитических характеристик (активность/селективность/стабильность) биметаллических катализаторов за счёт «тонкой» настройки структуры поверхности и целенаправленного создания центров нужного типа с использованием эффектов адсорбционно индуцированной сегрегации. В тексте диссертации частично используются результаты, представленные в кандидатской диссертации Панафидина М.А., выполненной под руководством диссертанта.

**Публикации и апробация работы.** Основные результаты по теме диссертационной работы опубликованы в 21 статье в журналах, индексируемых в библиографических базах данных Web of Science и Scopus.

Основные результаты докладывались на Российских и международных конференциях: X International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions"

(MCR-X), October 2-6, 2016, Svetlogorsk, Kaliningrad Region, Russia; III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 22-26 мая 2017, Нижний Новгород, Россия; 6th International Congress on Operando Spectroscopy (Operando - VI), April 15-19, 2018, Malaga, Spain; Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists, May 20-23, 2018, Moscow, Russia; 5th Annual APXPS Workshop 2018, 11-14 Dec 2018, Berlin, Germany; Bridging the Gap between Model and Real Catalysis. Synchrotron Radiation in Catalysis; 5th Russian-German Seminar, June 23-26, 2019, Novosibirsk, Russia; XI International Conference "Mechanisms of Catalytic Reactions" (MCR-XI), October 7-11, 2018, Sochi, Russia; VI Всероссийская научно молодежная школа-конференция "Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии", 18-20 мая, 2020, Омск, Россия; Методы исследования состава и структуры функциональных материалов: 3-я Всероссийская научная конференция, 01-04 сентября, 2020, ИК СО РАН, Новосибирск, Россия; International Student Conference "Science and Progress-2020", November 10-12, 2020, St. Petersburg – Peterhof, Russia; First Russian-German Virtual Conference on Interdisciplinary Natural Sciences, December 10-11, 2020, Berlin, Germany; 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», May 16-19, 2021, Novosibirsk, Russia; IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 20-25 сентября, 2021, Казань, Россия; VII International School-Conference for Young Scientists "Catalysis: from Science to Industry", October 11-15, 2022, Tomsk, Russia; International Conference «Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials», 31 October - 3 November, 2022, Novosibirsk, Russia; VII Всероссийская научно молодежная школа-конференция "Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии", 16-18 мая, 2023, Омск, Россия; VII Школа молодых учёных «Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы», 2-6 октября 2023, Красноярск, Россия; Школа молодых ученых «Новые катализаторы и

каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики», 09-10 октября 2023, Томск, Россия.

### **Объём и структура диссертационной работы**

Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Работа изложена на 331 страницах, содержит 16 таблиц, 89 рисунков. Список литературы состоит из 275 наименований.

### **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, изложены научная новизна, практическая значимость, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, сведения об апробации работы.

**Первая глава** диссертации посвящена описанию методологических подходов, использованных при проведении исследований. Также в данной главе подробно обсуждаются используемые физико-химические методы исследования, оборудование и материалы. Глава состоит из трёх разделов. В первом разделе описываются подходы, использованные при проведении экспериментов. Во втором представлено описание использованных приборов, оборудования и материалов. Третий раздел представляет собой заключение к Главе, в нём обсуждаются основные особенности и обоснованность выбранных для проведения исследования подходов.

**Вторая глава** посвящена обсуждению результатов, полученных при разработке методик приготовления модельных биметаллических катализаторов (PdAu, PdAg, PdIn, PdCu, AgAu, AgCu, AuCu), в которых наночастицы активного компонента нанесены на поверхность ВОПГ, с заданными характеристиками – соотношение металлов, структура и размер частиц. Вторая глава состоит из четырёх разделов.

**В первом разделе** обсуждаются вопросы выбора носителя для приготовления модельных катализаторов, а также методология формирования дефектов на его поверхности для стабилизации наночастиц

металла. На основании анализа литературных данных обоснован выбор высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) в качестве носителя и представлены результаты изучения закономерностей формирования дефектов на его поверхности посредством её модификации бомбардировкой ионами  $Ar^+$  в зависимости от условий ее проведения. После проведения модификации при различных условиях проводилось исследование образца методом РФЭС, и затем топографии поверхности методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Модификация поверхности ВОПГ ионами  $Ar^+$  с энергией 500 эВ ( $P(Ar)=5 \times 10^{-6}$  мбар) в течение 4 сек была выбрана как наиболее перспективная для приготовления нанесённых модельных металлических катализаторов, используемых в данной работе.

*Во втором разделе* второй главы приведены результаты отработки методики приготовления монометаллических модельных образцов Au/ВОПГ. Основной целью этого этапа работы было создание воспроизводимой методики, позволяющей получать наночастицы золота с варьируемым средним размером нанесённых частиц и их узким распределением по размеру, а также различной плотностью заполнения поверхности. В результате была разработана методика, состоящая из трёх стадий:

(1) – модификация поверхности ВОПГ путём мягкого травления исходной поверхности низкоэнергетическими ионами аргона ( $U=500$  эВ,  $P(Ar)=5 \times 10^{-6}$  мбар, время варьировалось в диапазоне 2-6 сек), которое необходимо для создания дефектов на поверхности носителя – мест закрепления и стабилизации наночастиц металла;

(2) – термическое вакуумное напыление (ТВН) металла на модифицированную поверхность ВОПГ. Было установлено, что такой метод нанесения наночастиц металла обеспечивает их закрепление на дефектах поверхности и стабилизацию в отношении перемещения в латеральном направлении по поверхности, при сохранении способности наночастиц проникать в приповерхностные слои графита;

(3) – прогрев образца в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) при температуре не менее 300°C в течение 1 ч. При этом происходит «залечивание» межплоскостных дефектов и окончательная стабилизация наночастиц металла на поверхности носителя. Количество нанесённого металла варьировалось путем изменения параметров напыления (время, ток эмиссии, ускоряющее напряжение). Все приготовленные в соответствии с разработанной методикой модельные монометаллические образцы были исследованы методами РФЭС и СТМ для определения электронных свойств и морфологии нанесенных наночастиц. Установлено, что сформированные частицы золота обладают полусферической и/или усечённой полусферической формой. Такие монометаллические образцы в дальнейшем были использованы в качестве «матрицы» для напыления второго металла.

*Третий раздел* второй главы посвящён изучению закономерностей формирования биметаллических частиц различного состава на поверхности ВОПГ и созданию комплексной методологии получения модельных биметаллических систем с заданными характеристиками (размер и плотность, структура частиц, а также соотношение металлов). Эта часть работы была проведена в три этапа. На первом этапе была отработана методология получения модельной системы PdAu/ВОПГ. Полученные в ходе выполнения первого этапа результаты были использованы на втором этапе для создания методов приготовления целого ряда модельных биметаллических систем на основе твердых растворов замещения: Ag-Au, Cu-Au, Cu-Ag, Pd-Ag и Pd-Cu. На заключительном третьем этапе работы был разработан метод получения модельных систем на основе наночастиц интерметаллида PdIn, нанесённых на ВОПГ.

В первом подразделе подробно описывается разработка методики приготовления модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов с заданными характеристиками (размер и плотность, структура частиц, а также соотношение металлов).

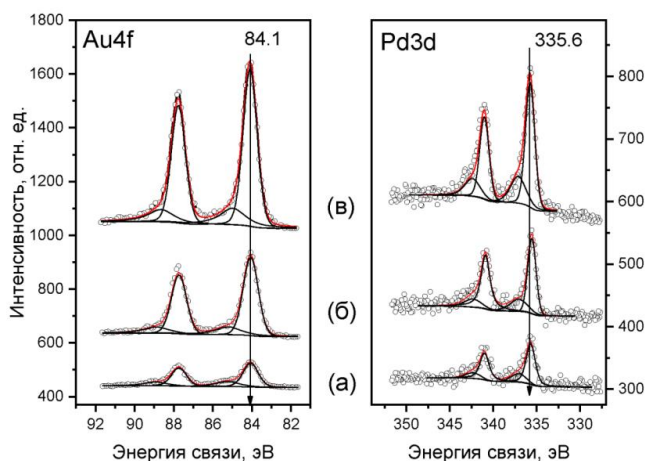
Для приготовления модельной PdAu/ВОПГ системы по разработанной ранее методике была приготовлена серия монометаллических Au/ВОПГ образцов с различными средними размерами частиц, которые в дальнейшем были использованы в качестве «матриц» для напыления второго металла – палладия. Приготовленные монометаллические образцы были изучены методами РФЭС и СТМ. Данные метода СТМ показали, что все образцы характеризуются относительно узким распределением нанесённых частиц по размерам, при этом средний размер частиц варьируется в диапазоне 5-7 нм.

На следующем этапе работы путём ТВН палладия на поверхность монометаллических Au/ВОПГ «матриц» были приготовлены биметаллические PdAu/ВОПГ образцы. Состав поверхности приготовленных модельных катализаторов контролировался методом РФЭС. Были приготовлены образцы с различным соотношением Au/Pd (0.8 – 1.7).

Приготовленные образцы были исследованы методом РФЭС (Рисунок 1). Полученные данные указывают на то, что золото и палладий, присутствуют на поверхности ВОПГ в двух различных состояниях, отличающихся значениями энергии связи  $Au4f_{7/2}$  и  $Pd3d_{5/2}$ . Состояния с  $E_{св}(Au4f_{7/2}) \sim 84.1$  эВ и  $E_{св}(Pd3d_{5/2}) \sim 335.6$  эВ характерны для наноразмерных металлических частиц золота и палладия, соответственно. Идентификация состояний с большими значениями энергий связи ( $E_{св}(Au4f_{7/2}) \sim 85.0$  эВ и  $E_{св}(Pd3d_{5/2}) \sim 337.0$  эВ) не столь однозначна. Необходимо отметить, что приготовление биметаллических образцов проводилось в условиях СВВ, что исключало возможность окисления металлов в процессе их нанесения. Соответственно, эти состояния не могут быть отнесены к окисленному золоту или палладию. Основываясь на приведённые в литературе данные, состояния  $Au4f_{7/2}$  и  $Pd3d_{5/2}$ , для которых характерны большие значения энергии связи, были идентифицированы как моно- (Pd или Au) или биметаллические (PdAu) частицы малых размеров, стабилизированные в дефектах поверхности планарного носителя.



Было также установлено, что при напылении Pd на монометаллические Au/ВОПГ «матрицы» образующиеся биметаллические PdAu частицы обладают структурой типа «ядро-оболочка», где в ядре преимущественно находятся атомы золота, а в оболочке – палладия.



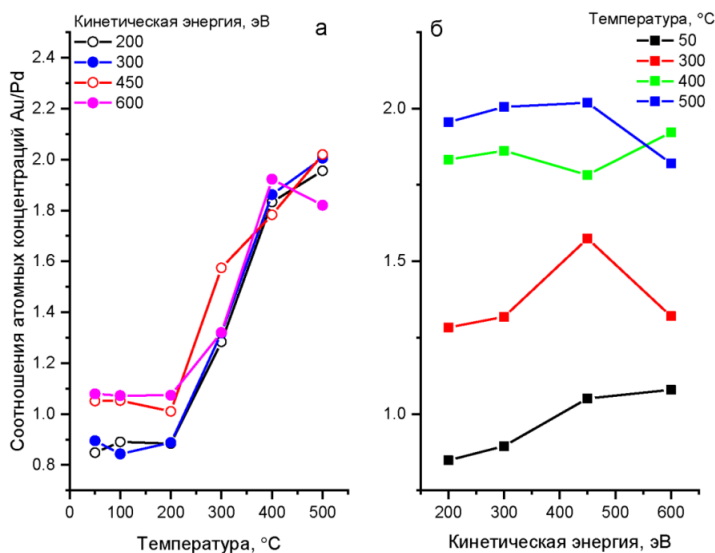
**Рисунок 1.** Фотоэлектронные спектры Au4f и Pd3d, измеренные для образцов Pd-Au/ВОПГ:  
 (а) – Au/Pd = 0.83;  
 (б) – Au/Pd = 1.4 и  
 (в) – Au/Pd = 1.7.

На следующем этапе работы на станции RGLBL Центра синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия) был исследован процесс трансформации наночастиц типа «ядро-оболочка» в сплавные, с более однородным распределением Pd и Au, происходящий при нагреве от комнатной температуры до 500°C в условиях СВВ. Использование синхротронного излучения позволило изменять глубину анализа путём варьирования энергии возбуждения, и таким образом позволяло проводить анализ распределения элементов по глубине без разрушения поверхности образца. Целью этих экспериментов было установление температуры перехода биметаллических частиц со структурой «ядро-оболочка» в сплавные.

Было установлено, что при увеличении температуры прогрева наблюдается последовательный сдвиг значений энергий связи Au4f<sub>7/2</sub> и Pd3d<sub>5/2</sub> от 84.1 эВ и 335.6 эВ, соответственно, в сторону меньших энергий. После нагрева до 500°C величина сдвига достигала 0.2 эВ и 0.35 эВ для Au4f<sub>7/2</sub> и Pd3d<sub>5/2</sub>, соответственно. Анализ полученных результатов и их сопоставление с литературными данными указывают на то, что наблюдаемые

при прогреве Pd-Au/ВОПГ модельных катализаторов сдвиги обусловлены образованием сплава палладия с золотом при  $T > 300^\circ\text{C}$ .

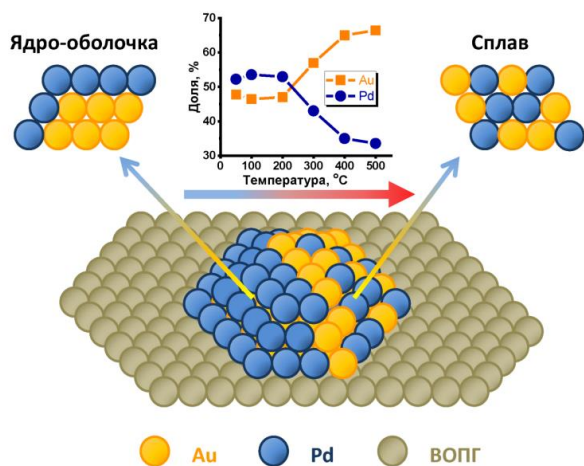
Этот вывод согласуется с данными по изменению поверхностных атомных соотношений Au/Pd в зависимости от температуры нагрева (Рисунок 2а). Так при повышении температуры прогрева образца от 200 до  $400^\circ\text{C}$  происходит увеличение отношения Au/Pd примерно в 2 раза, что также указывает на трансформацию наночастиц со структурой «ядро(Au) – оболочка(Pd)» в наночастицы PdAu сплава в этом диапазоне температур. Дальнейший нагрев образца до  $500^\circ\text{C}$  не приводит к изменению соотношения Au/Pd, из чего можно сделать вывод, что формирование сплава происходит уже при  $400^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 2.** Изменение отношения атомных концентраций Au/Pd для образца PdAu/ВОПГ ( $\text{Au/Pd} = 1.7$ ) в зависимости от: (а) - температуры нагрева и (б) - кинетической энергии фотоэлектронов (глубины анализа).

Дополнительным аргументом в пользу индуцированной прогревом трансформации частиц PdAu типа «ядро-оболочка» в сплавные является изменение соотношения атомных концентраций Au/Pd в зависимости от глубины анализа (Рисунок 2б). Из представленных данных видно, что в случае исходного образца (измеренного при  $50^\circ\text{C}$ ) соотношение Au/Pd монотонно растёт с увеличением глубины анализа. Это указывает на то, что поверхность исходного модельного биметаллического образца, до его прогрева в условиях СВВ, обогащена палладием. Прогрев модельного образца до больших температур приводит к изменению этой зависимости. За

исключением общего увеличения соотношений атомных концентраций Au/Pd, оно перестаёт зависеть от кинетической энергии фотоэлектронов, то есть от глубины анализа, что указывает на равномерное распределение атомов золота и палладия в объёме биметаллических частиц. Стоит также отметить, что зависимости, полученные из данных РФЭС после прогрева образца при 400 и 500°C, практически не отличаются. Это свидетельствует о том, что формирование PdAu сплава завершается уже при температурах до 400°C, и, соответственно, для его формирования нет необходимости нагревать исходный биметаллический образец до температуры выше 400°C. Закономерности формирования сплавных биметаллических PdAu частиц на поверхности ВОПГ схематично изображены на Рисунке 3.



**Рисунок 3.** Схематическое изображение закономерностей формирования сплавных биметаллических PdAu частиц на поверхности ВОПГ.

Таким образом, в ходе выполнения этого этапа диссертационной работы была разработана методика приготовления двух типов модельных биметаллических катализаторов PdAu/ВОПГ с близким размером частиц и одинаковым количеством нанесённых палладия и золота, но с разной структурой частиц на поверхности планарного носителя: наночастицы со структурой типа «ядро(Au)-оболочка(Pd)», которые могут быть трансформированы в наночастицы PdAu сплава. Разработанная методика позволяет контролировать целый ряд характеристик получаемых биметаллических частиц:

- 1) Плотность распределения частиц по поверхности носителя путем изменения экспозиции мягкого травления поверхности ВОПГ ионами  $Ar^+$ ;

- 2) Размер частиц в результате изменения суммарного количества вносимых металлов (Au и Pd);
- 3) Соотношение Pd и Au в биметаллической частице – путем изменения относительного количества напылённых металлов (Au и Pd);
- 4) Структуру биметаллических частиц путем варьирования температуры прогрева модельных образцов после нанесения второго металла (Pd).

Термическая стабильность обоих типов (со структурой частиц типа «ядро-оболочка» и со сплавными частицами) модельных катализаторов до 200°C позволяет использовать их для исследования влияния структуры биметаллических частиц на каталитические свойства в ряде каталитических реакций в мягких условиях ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ). При этом модельные катализаторы второго типа, содержащие сплавные PdAu наночастицы, стабильны по отношению к спеканию вплоть до 400°C, что делает возможным использовать эти модельные катализаторы и при изучении более высокотемпературных реакций.

Подходы, разработанные для получения модельной PdAu/ВОПГ системы, были использованы для изучения закономерностей формирования различных биметаллических частиц на основе металлов, образующих твердые растворы замещения (Ag-Au, Cu-Au, Cu-Ag, Pd-Ag и Pd-Cu), нанесенных на поверхность ВОПГ, а также термической стабильности полученных модельных образцов в СВВ условиях.

В результате были разработаны методики приготовления целого ряда модельных биметаллических катализаторов с контролируемыми характеристиками, такими как: размер и структура частиц, их плотность на поверхности носителя и соотношение металлов. Было установлено, что использование метода последовательного ТВН металлов на модифицированный ВОПГ позволяет получать биметаллические наночастицы типа «ядро-оболочка». Прогрев таких частиц до определённой температуры (в зависимости от комбинации металлов) в условиях СВВ приводит к формированию частиц биметаллического сплава (твёрдого

раствора замещения) – конкретные значения приведены в Таблице 1. В зависимости от комбинации используемых металлов, нанесённые биметаллические частицы отличаются различной термической стабильностью по отношению к спеканию в СВВ условиях (Таблица 1).

Кроме того, на примере PdAg и PdCu частиц было показано, что изменение порядка нанесения металлов не влияет на температуры формирования сплавных частиц, однако может приводить к изменению среднего размера частиц.

**Таблица 1.** Температуры образования частиц биметаллического сплава (твёрдого раствора замещения) в зависимости от комбинации нанесённых металлов и границы их термической стабильности.

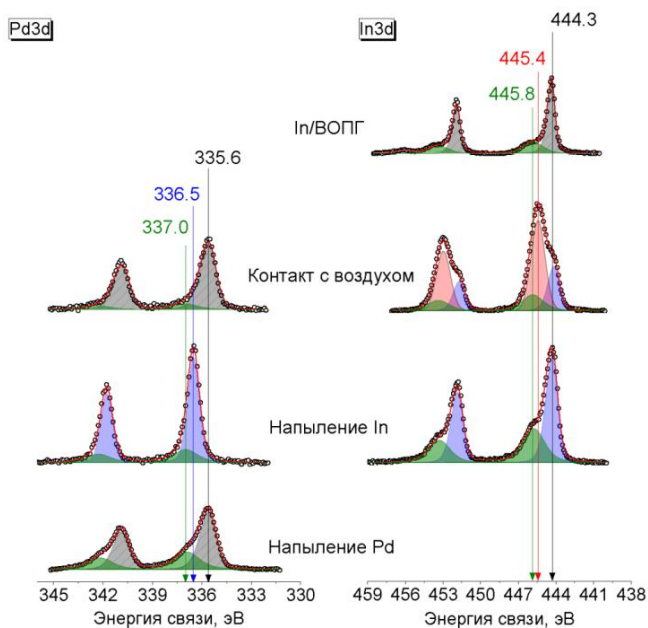
Комбинация металлов	Температура образования сплава, °С	Диапазон термической стабильности (в СВВ), °С
Pd и Au	400	25 – 450
Ag и Au	300	25 – 400
Cu и Au	250	25 – 300
Ag и Cu	250	25 – 350
Pd и Ag	400	25 – 450
Pd и Cu	450	25 – 450

В ходе выполнения работы также была разработана методология приготовления модельных катализаторов на основе наночастиц интерметаллида PdIn, нанесённых на поверхность ВОПГ, которая позволяет получать наночастицы различных интерметаллидов Pd<sub>x</sub>In<sub>y</sub> путем изменения соотношения Pd/In. Методом последовательного термического вакуумного напыления были приготовлены PdIn/ВОПГ образцы с различными соотношениями металлов (In/Pd на поверхности от 0.5 до 2). Образцы были охарактеризованы комбинацией методов РФЭС и СТМ на различных стадиях приготовления. Согласно данным СТМ, все образцы характеризовались узким распределением частиц по размерам, при этом их средний размер

находился в диапазоне 4-6 нм и лишь незначительно увеличивался с ростом соотношения In/Pd.

На Рисунке 4 в качестве примера представлены фотоэлектронные спектры регионов Pd3d и In3d, измеренные для образца PdIn/ВОПГ (In/Pd = 2.0) на всех этапах его приготовления, а также после его контакта с атмосферой. Для сравнения приведён спектр In3d, измеренный для монометаллического образца In/ВОПГ. Полученные данные указывают на то, что после первой стадии (ТВН палладия) на поверхности ВОПГ находится Pd в двух состояниях. Основная компонента с  $E_{св}$  (Pd3d<sub>5/2</sub>) ~ 335.6 эВ соответствует наночастицам палладия в металлическом состоянии. Низкоинтенсивный пик с  $E_{св}$  (Pd3d<sub>5/2</sub>) ~ 337.0 эВ, относится к наноразмерным кластерам Pd, закреплённым в дефектах, сформированных в результате модификации поверхности ВОПГ. После второй стадии – ТВН индия, значение энергии связи основного пика Pd3d<sub>5/2</sub> сдвигается в сторону больших значений на 0.9 эВ и составляет 336.5 эВ. Согласно литературным данным, такой сдвиг указывает на формирование PdIn интерметаллических соединений (ИМС). Таким образом, в случае PdIn систем образование ИМС происходит уже при напылении In на монометаллический Pd/ВОПГ без дополнительного прогрева в условиях СВВ. Таким образом, процесс формирования интерметаллических наночастиц существенно отличается от процесса формирования наночастиц на основе металлов (Pd, Au, Cu, Ag), образующих твердые растворы замещения, для которых характерно образование наночастиц со структурой «ядро-оболочка».

В фотоэлектронных спектрах In3d, измеренных для PdIn/ВОПГ образца после нанесения индия на Pd/ВОПГ (Рисунок 4), присутствует два состояния с  $E_{св}$  (In3d<sub>5/2</sub>) ~ 444.3 и 445.8 эВ. Состояние со значением энергии связи 445.8 эВ соответствует моно- и/или биметаллическим нанокластерам индия или PdIn, закреплённым в дефектах на поверхности ВОПГ.



**Рисунок 4.** Фотоэлектронные спектры регионов Pd3d и In3d, измеренные для образца PdIn/ВОПГ (In/Pd = 2.0) на всех этапах его приготовления, а также после контакта свежеприготовленного образца с атмосферой. Дополнительно для сравнения приведён спектр In3d, измеренный для реперного монометаллического образца In/ВОПГ.

Согласно данным, представленным в литературе, при образовании поверхностного PdIn интерметаллида, в фотоэлектронных спектрах In3d наблюдался лишь незначительный сдвиг положения линии In3d<sub>5/2</sub> (~ 0.1 эВ) в сторону меньших значений относительно металлического In. Таким образом, учитывая существенное изменение положения линии Pd3d, можно заключить, что уже при напылении индия на монометаллическую Pd/ВОПГ «матрицу» происходит образование PdIn ИМС или, по крайней мере, частичная диффузия атомов In в наночастицы Pd с образованием поверхностного PdIn сплава.

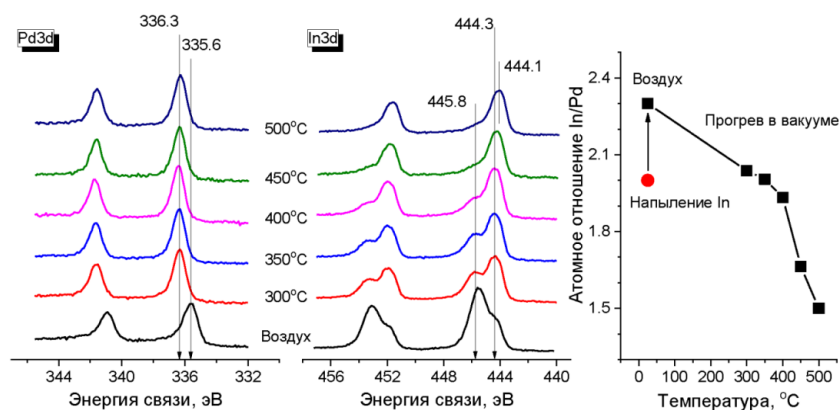
В фотоэлектронных спектрах In3d, измеренных для PdIn/ВОПГ, после контакта с атмосферой, наблюдается образование оксида индия, на что указывает формирование нового состояния с  $E_{св}$  (In3d<sub>5/2</sub>) ~ 445.4 эВ. В то же время происходит сдвиг линии Pd3d<sub>5/2</sub> в сторону меньших значений энергии связи до 335.6 эВ, которое соответствует палладию в металлическом состоянии. Наблюдаемые изменения свидетельствуют о том, что происходит уменьшение количества атомов индия в ближайшем окружении атомов Pd, в результате чего их электронное состояние становится аналогичным атомам Pd в монометаллической частице (Рисунок 4). Кроме того, происходит перераспределение металлов в частицах, которое сопровождается увеличением поверхностной концентрации индия, на что указывает рост

соотношения In/Pd. Причиной этого является сегрегация атомов индия в результате их селективного окисления воздухом и превращение интерметаллических наночастиц PdIn в структуру  $Pd^0 + InO_x$ , в которой оксид индия локализуется на поверхности наночастиц  $Pd^0$ .

Прогрев образца PdIn/ВОПГ в условиях СВВ приводит к восстановлению структуры интерметаллических наночастиц. На Рисунке 5 представлены фотоэлектронные спектры Pd3d и In3d, а также рассчитанные из них изменения соотношений атомных концентраций In/Pd для образца PdIn/ВОПГ (In/Pd = 2.0), окисленного при его хранении на воздухе, после его прогрева в СВВ условиях. При последовательном нагреве образца в диапазоне температур 300 – 500°C наблюдается восстановление структуры PdIn ИМС, на что указывает сдвиг значения энергии линии Pd3d<sub>5/2</sub> в сторону больших величин (от 335.6 до 336.3 эВ). При этом в фотоэлектронных спектрах In3d наблюдается уменьшение вклада InO<sub>x</sub> ( $E_{cb} \sim 445.8$  эВ) и одновременное увеличение интенсивности In в составе ИМС ( $E_{cb} \sim 444.3$  эВ). Окисленное состояние индия полностью исчезает в спектрах In3d при температуре выше 450°C. При этом  $E_{cb}(In3d_{5/2})$  уменьшается на  $\sim 0.2$  эВ до значения 444.1 эВ, что указывает на некоторое увеличение количества атомов In, взаимодействующих с атомами Pd. Можно предположить, что в результате происходит образование интерметаллида PdIn с более регулярной структурой.

Изменение  $E_{cb}$  Pd3d<sub>5/2</sub> и In3d<sub>5/2</sub> сопровождается уменьшением соотношения In/Pd с увеличением температуры нагрева образца, что указывает на обратное перераспределение атомов Pd и In, что также подтверждает восстановление структуры ИМС (Рисунок 5). Вывод о том, что распределение атомов In и Pd в объеме частиц становится более однородным в ходе проведения цикла окислительно-восстановительной обработки, так же подтверждается уменьшением соотношения In/Pd при 500°C. Аналогичные изменения наблюдались при последовательном прогреве в СВВ для всех приготовленных PdIn/ВОПГ образцов.





**Рисунок 5.** Фотоэлектронные спектры Pd3d и In3d, а также изменения рассчитанных из них соотношений атомных концентраций In/Pd для PdIn/ВОПГ (In/Pd = 2.0) образца, окисленного при его хранении на воздухе и после его прогрева в СВВ условиях при различных температурах.

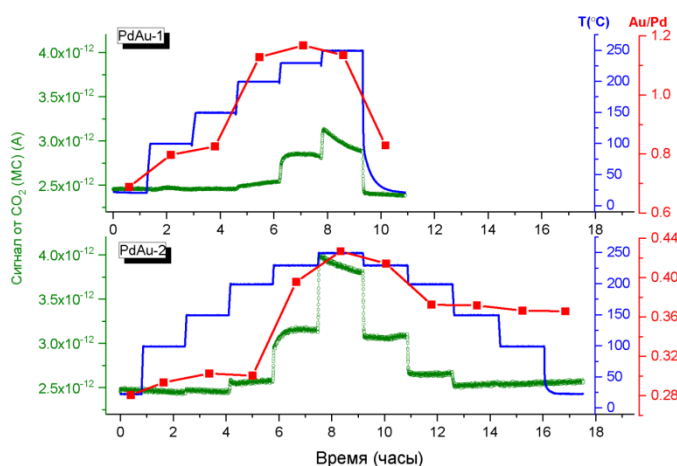
Полученные данные позволили предложить методику приготовления модельных PdIn/ВОПГ катализаторов методом последовательного напыления Pd и In. Было установлено, что уже непосредственно в ходе напыления индия на поверхность монометаллического Pd/ВОПГ образца происходит образование интерметаллида PdIn на поверхности наночастиц. Однако для получения более равномерного распределения атомов металла необходимо проведение дополнительного цикла окислительно-восстановительной обработки.

**В третьей главе** представлены результаты исследования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на биметаллических катализаторах на основе твёрдых растворов (PdAu и PdAg) методами *in situ* РФЭС и DRIFTS CO.

**Первый раздел** данной главы посвящён исследованию модельных биметаллических катализаторов на основе твёрдых растворов, в которых биметаллические частицы различного состава нанесены на ВОПГ, методом *in situ* РФЭС в реакции окисления CO. Этот раздел разбит на два подраздела, в первом представлены результаты исследования биметаллических PdAu наночастиц, нанесенных на поверхность ВОПГ, в реакции окисления CO комбинацией методов *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии. По разработанной ранее методике были приготовлены два модельных биметаллических

катализатора PdAu/ВОПГ с различным атомным отношением Au/Pd. Согласно данным СТМ, образцы характеризуются довольно узким распределением частиц по размерам при средних размерах частиц 7.8 и 5.0 нм. *In situ* РФЭС эксперименты по изучению трансформации активных центров в таких системах непосредственно в ходе реакции окисления СО проводились на фотоэлектронном спектрометре станции ISISS центра синхротронных исследований BESSY II.

На Рисунке 6 представлены масс-спектрометрические сигналы от молекулы CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), а также соотношения атомных концентраций Au/Pd в ходе цикла нагрева-охлаждения модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов в стехиометрической реакционной смеси CO+O<sub>2</sub>.



**Рисунок 6.** Масс-спектрометрические сигналы от молекулы CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), а также соотношения атомных концентраций Au/Pd для модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов в реакционной смеси CO+O<sub>2</sub>, в зависимости от температуры.

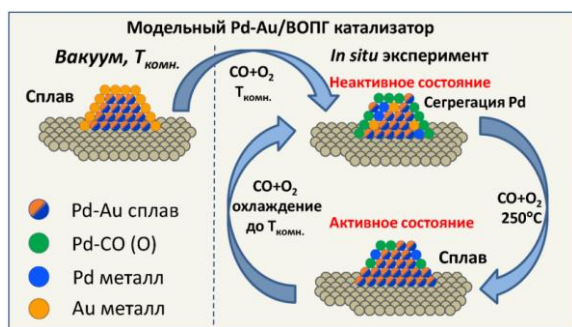
Видно, что при температуре ниже 150°C биметаллические образцы не проявляют каталитической активности в реакции окисления СО. При повышении температуры сигнал от CO<sub>2</sub> начинает расти и достигает максимума при температуре 250°C. Кроме того, в ходе нагрева обоих образцов наблюдается увеличение соотношения Au/Pd. Наблюдаемые изменения указывают на поверхностную трансформацию биметаллических частиц, происходящую под воздействием реакционной смеси. Понижение температуры приводит к уменьшению соотношения Au/Pd, что указывает на обратимый характер происходящих превращений. Данные СТМ позволили сделать вывод об устойчивости полученных биметаллических PdAu частиц к спеканию в условиях проведения *in situ* экспериментов. Эти данные

свидетельствует о том, что активные центры формируются на поверхности частиц только в условиях реакции, когда на образце протекает реакция ( $T > 150^\circ\text{C}$ ). Таким образом, можно сделать вывод, что для изучения состояния активной поверхности биметаллических PdAu частиц применение методов в режиме *in situ* является обязательным.

Анализ фотоэлектронных линий Au4f и Pd3d, измеренных в различных условиях проведения эксперимента, позволил идентифицировать различные состояния золота и палладия, образующихся на поверхности биметаллических PdAu частиц. Под воздействием реакционной смеси в диапазоне температур от комнатной до  $150^\circ\text{C}$  происходит индуцированная адсорбцией CO сегрегация атомов палладия на поверхность биметаллических PdAu частиц. Относительно высокая прочность связи Pd-CO<sub>адс</sub> делает катализатор неактивным в этом интервале температур ( $< 150^\circ\text{C}$ ) вследствие полного разрушения PdAu сплава на поверхности в ходе адсорбционно-индуцированной сегрегации Pd. Теоретические расчеты, проведенные методами теории функционала плотности и TOP, показали, что адсорбция CO уже при заполнении около 0.3 монослоя достаточна для термодинамической стабилизации структуры биметаллических частиц, где все внешние террасы (111) полностью заняты атомами Pd. В активном состоянии ( $T > 150^\circ\text{C}$ ) разложение состояния Pd-CO<sub>адс</sub> за счет десорбции CO происходит одновременно с образованием сплава PdAu на поверхности. Таким образом, можно сделать вывод, что именно поверхность сплавных PdAu частиц является активной в реакции. Схематично все наблюдаемые нами трансформации поверхности биметаллических PdAu частиц, нанесённых на поверхность ВОПГ, происходящие в реакции окисления CO, в зависимости от условий эксперимента представлены на Рисунке 7.

Основной целью следующего этапа исследования было установление корреляции между каталитической активностью этих модельных катализаторов в реакции и атомным отношением Pd/Au на поверхности. Для

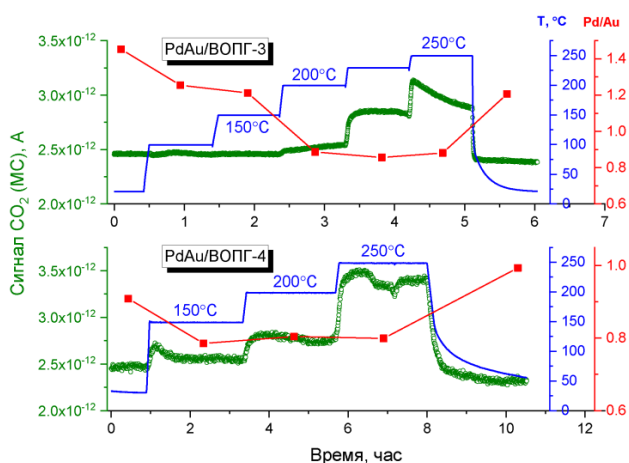
этого были приготовлены два биметаллических модельных PdAu/ВОПГ катализатора, со средним размером PdAu наночастиц 4.7 нм и 4.6 нм.



**Рисунок 7.** Схема трансформаций поверхности биметаллических PdAu частиц, нанесённых на поверхность ВОПГ, происходящих в реакции окисления CO, в зависимости от условий проведения эксперимента.

Все эксперименты по изучению трансформации активных центров в таких системах непосредственно в ходе протекания реакции окисления CO также проводились на фотоэлектронном спектрометре станции ISSS центра синхротронных исследований BESSY II. Эти модельные катализаторы отличались соотношениями атомных концентраций Pd/Au ~ 1.0 и ~ 0.75. Стоит упомянуть, что в случае образцов PdAu/ВОПГ, описанных выше, эти значения составляли ~ 1.5 и ~ 3.6, соответственно.

На Рисунке 8 представлены масс-спектрометрические сигналы от молекулы CO<sub>2</sub> (m/z= 44), а также соотношения атомных концентраций Pd/Au в ходе цикла нагрев-охлаждение модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов. Для соотношения Pd/Au наблюдаются те же закономерности, что и ранее.



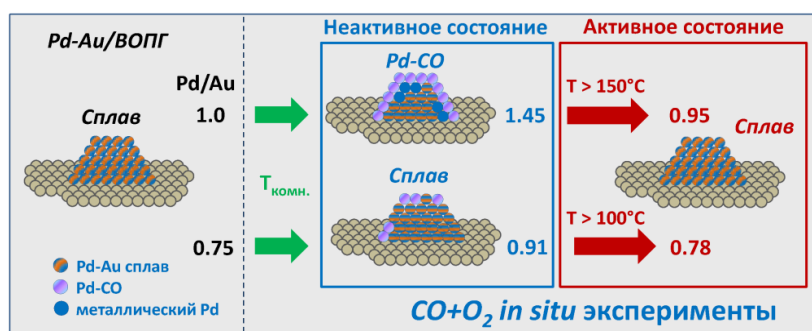
**Рисунок 8.** Масс-спектрометрические сигналы от молекулы CO<sub>2</sub> (m/z = 44), а также соотношения атомных концентраций для модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов в реакционной смеси CO+O<sub>2</sub>, в зависимости от температуры.

Следует отметить, что изменение соотношений атомных концентраций Pd/Au более выражено в случае PdAu/ВОПГ катализатора, с более высоким

исходным отношением Pd/Au, чем для второго: на 45 % и 20 %, соответственно. Так, разница соотношений Pd/Au на поверхности биметаллических частиц в этих двух биметаллических модельных катализаторах становится даже еще больше в результате СО индуцированной сегрегации атомов палладия, по сравнению с исходными образцами.

Из масс-спектрометрических данных видно, что образец PdAu/ВОПГ (Pd/Au ~ 1.0) не проявляет каталитической активности при  $T < 150^{\circ}\text{C}$ . В случае же PdAu/ВОПГ (Pd/Au ~ 0.75) катализатора образец проявляет каталитическую активность уже при температуре ~  $100^{\circ}\text{C}$ , примерно на  $50^{\circ}\text{C}$  ниже. При этом для обоих образцов наблюдается снижение соотношения атомных концентраций Pd/Au в активном состоянии, что говорит о трансформации поверхности в реакционных условиях. При охлаждении образцов до комнатной температуры Pd/Au снова увеличивается, что указывает на обратимость, происходящих на поверхности трансформаций.

В результате анализ данных, полученных комбинацией методов *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии, показал, что активность модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов в реакции окисления СО зависит от изначального соотношения Pd/Au, сформированного на стадии приготовления катализаторов (Рисунок 9). Воздействие реакционной смеси  $\text{CO} + \text{O}_2$  при комнатной температуре в случае обоих образцов приводит к сегрегации атомов палладия, обогащающей поверхность биметаллических PdAu частиц палладием в результате адсорбции СО.



**Рисунок 9.** Схематическое изображение превращений, происходящих на поверхности PdAu частиц, в ходе протекания реакции окисления СО в зависимости от исходного соотношения металлов.

Показано, что эффективность такой сегрегации зависит от исходного соотношения Pd/Au на поверхности катализатора. Меньшая эффективность СО-индуцированной сегрегации атомов Pd, наблюдаемая в случае PdAu/ВОПГ (Pd/Au ~ 0.75) катализатора, может объясняться меньшей энергией адсорбции СО на частицах, сформированных на его поверхности. В активном состоянии, в случае PdAu/ВОПГ (Pd/Au ~ 1.0) катализатора (при 200°C и выше) разложение состояния Pd-CO<sub>адс</sub> в результате десорбции СО происходит одновременно с образованием PdAu сплава, в то время как в случае образца с меньшим содержанием палладия заметная доля сплава PdAu присутствует в реакционной смеси на поверхности даже при комнатной температуре, вероятно, из-за меньшей энергии адсорбции СО и/или недостаточного количества доступных атомов палладия, необходимых для того, чтобы полностью покрыть поверхность частиц и сформировать состояние Pd-CO<sub>адс</sub>, дезактивирующее катализатор. Различие в активности этих двух катализаторов, в основном, определяется наличием и/или более высокой концентрацией специфических активных центров палладия на поверхности биметаллических частиц с более низким соотношением Pd/Au. Обратимость температурных изменений состава поверхности биметаллических PdAu частиц (их структуры и химического состава) однозначно указывает на то, что специфические центры палладия, обеспечивающие максимальную активность, формируются на поверхности частиц непосредственно в ходе протекания реакции.

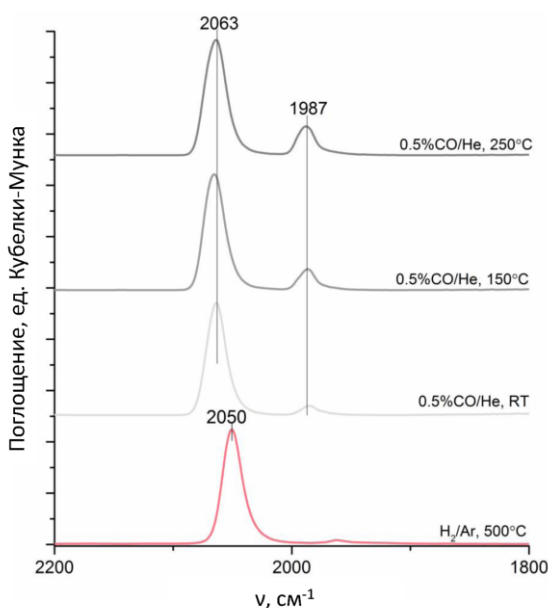
Аналогичные эксперименты по изучению влияния реакционной среды на структуру, электронные и каталитические свойства в реакции окисления СО были проведены для модельных PdAg/ВОПГ катализаторов. В результате было показано, что в случае PdAg/ВОПГ катализаторов, также как и в PdAu/ВОПГ, под воздействием реакционной среды уже при комнатной температуре наблюдается сегрегация атомов палладия, индуцированная адсорбцией молекул СО. Однако, в отличие от PdAu биметаллических

частиц, увеличение температуры до 150°C приводит к усилению данного эффекта. Также как и для PdAu/ВОПГ образцов, в активном состоянии (при температуре выше 150°C) одновременно с разложением состояния Pd-CO за счет десорбции CO, происходит образование PdAg сплава. Таким образом, можно сделать вывод, что именно поверхность сплавных PdAg частиц является активной в реакции окисления CO.

В результате эксперименты с модельными биметаллическими катализаторами показали, что структурой активных центров биметаллических катализаторов (PdAu и PdAg) можно управлять путем изменения соотношения металлов на стадии синтеза, температурой пост синтетической прокали, а также использования сегрегационных эффектов, индуцированных адсорбцией CO.

**Второй раздел** третьей главы посвящён использованию эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации для «тонкой» настройки поверхности «реальных» PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, в том числе изучению влияния этих эффектов на их каталитические свойства в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. На первом этапе продемонстрирована возможность использования, описанного выше подхода, для улучшения свойств PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. Для поиска корреляций между спектроскопическими данными о структуре поверхности PdAg<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O катализатора и его каталитическими характеристиками были использованы методы DRIFTS CO и РФЭС. Показано, что полная конверсия ацетилена в случае свежевосстановленного образца достигается при ~150°C, в то время как в случае образца, предобработанного в CO, это значение достигается уже при 125°C, что свидетельствует о значительном увеличении его каталитической активности. Стоит отметить, что значение селективности по этилену одинаково для обоих образцов. Это указывает на то, что активность биметаллического PdAg катализатора может быть улучшена за счет индуцированной CO сегрегации атомов палладия с сохранением высокой

селективности по этилену. Полученные данные свидетельствуют о том, что наблюдаемое увеличение каталитической активности связано с обогащением поверхности биметаллических PdAg частиц атомами палладия и частичной трансформацией изолированных центров Pd<sub>1</sub> в димеры Pd-Pd за счет СО-индуцированной сегрегации. Следует отметить, что сегрегация приводит к образованию только Pd<sub>2</sub> активных центров, не наблюдается образования больших ансамблей из трех и более соседних атомов Pd (Рисунок 10), которые могут привести к значительному снижению селективности катализатора по этилену. Эти результаты показывают, что СО-индуцированная сегрегация может быть использована в качестве перспективного инструмента для «тонкой» настройки структуры поверхности и, как следствие, каталитических характеристик биметаллических PdAg катализаторов.



**Рисунок 10.** ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО, измеренные для PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, после восстановления в H<sub>2</sub>, а также обработок в СО при различных температурах.

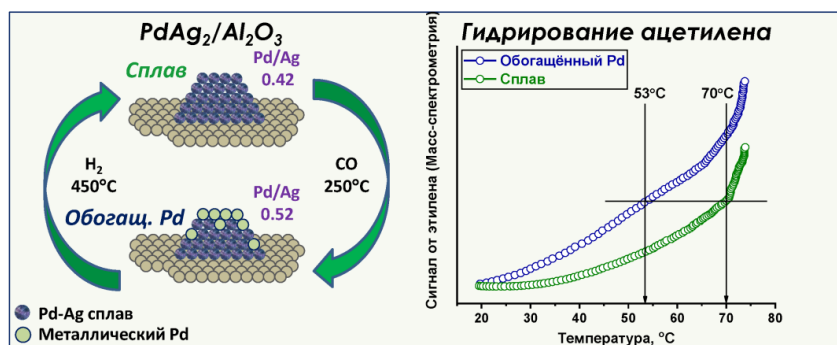
Следующий этап выполнения диссертационной работы посвящён изучению закономерностей, связанных с СО-индуцированной сегрегацией палладия, и разработке практических рекомендаций по «тонкой» настройке структуры поверхности PdAg наночастиц для улучшения их каталитических характеристик в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. Для этого нами была использована комбинация методов РФЭС в режиме *in situ* и



масс-спектрометрии для сравнения структуры поверхности и химического состава биметаллических PdAg наночастиц для свежевосстановленного биметаллического катализатора PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также предобработанного в СО непосредственно в условиях протекания реакции.

Применение метода *in situ* РФЭС для изучения PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора показало, что его обработка в СО приводит к значительной сегрегации атомов Pd на поверхность биметаллических частиц уже при комнатной температуре. Соотношение атомных концентраций Pd/Ag при этом увеличивается практически на 25 %, сегрегационные эффекты ещё более усиливаются при повышении температуры обработки катализатора до 250°C. Такая специфическая конфигурация PdAg наночастиц, поверхность которых обогащена атомами палладия, является весьма стабильной и в отсутствие СО. Лишь высокотемпературная восстановительная обработка в водороде при 450°C возвращает структуру поверхности наночастиц в исходное состояние.

Катализатор PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в котором поверхность PdAg наночастиц обогащена атомами Pd вследствие СО-индуцированной сегрегации, в используемых условиях проявляет бóльшую каталитическую активность в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен, по сравнению со свежевосстановленным образцом, при этом селективность по целевому продукту составляет 100%. Важно отметить, что модифицированная поверхность остаётся стабильной в условиях протекания реакции. Корреляция каталитических свойств с изменениями поверхности PdAg катализатора, происходящими в результате СО-индуцированной сегрегации, схематично изображена на Рисунке 11. Полученные результаты ясно демонстрируют, что эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации могут быть использованы в качестве эффективного инструмента «тонкой» настройки поверхности биметаллических PdAg катализаторов и, управления их каталитическими характеристиками благодаря контролируемому формированию Pd<sub>2</sub> активных центров.



**Рисунок 11.** Схематичное изображение корреляции каталитических свойств с изменениями поверхности PdAg катализатора, происходящими в результате CO-индуцированной сегрегации.

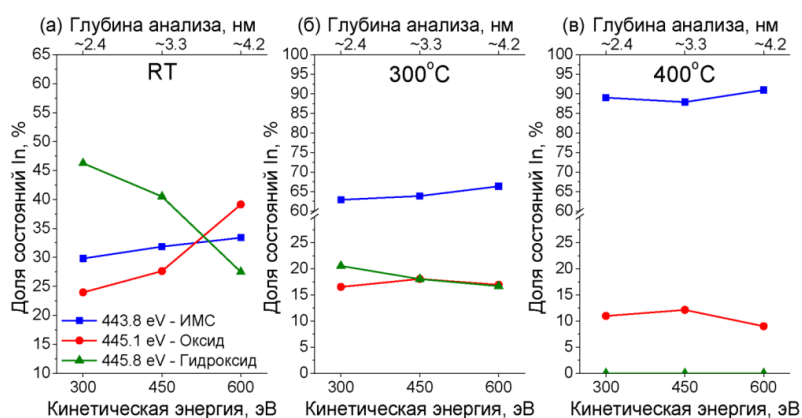
В **четвёртой главе** представлены результаты исследования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на биметаллических катализаторах на основе интерметаллических соединений (PdIn) методами *in situ* РФЭС и DRIFTS CO. Представленный материал состоит из двух разделов.

**Первый раздел** посвящён исследованию эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации, происходящей под воздействием O<sub>2</sub>, в модельных катализаторах на основе интерметаллида PdIn, где частицы нанесены на ВОПГ, методом *in situ* РФЭС на базе синхротронного излучения. Основная цель заключалась в выяснении структуры частиц, состава и химического состояния их поверхности после длительного хранения на воздухе, а также изучении эволюции PdIn наночастиц при их обработке в O<sub>2</sub> в субмиллибарном диапазоне давлений, при повышенной температуре. Для этого, по разработанной ранее методике была приготовлена серия PdIn/ВОПГ биметаллических катализаторов с различным соотношением атомных концентраций In/Pd от 0.3 до 1.0. Для всех образцов характерно узкое распределение частиц по размерам с близким средним размером ~ 4 нм.

Эксперименты по изучению формирования интерметаллических PdIn частиц после хранения образцов на воздухе, при их нагреве от комнатной температуры до 500°C в условиях СВВ проводились на станции RGBL центра синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия). Целью

этих экспериментов было установление температуры формирования интерметаллических частиц из окисленных при хранении на воздухе. Было показано, что при хранении образцов PdIn/ВОПГ на воздухе происходит сегрегация индия на поверхность PdIn ИМС частиц, в виде оксида и гидроксида, причём гидроксид расположен в поверхностных слоях наночастиц. При этом палладий на поверхности образцов преимущественно находится в состоянии Pd<sup>0</sup>.

На Рисунке 12, в качестве примера представлены доли различных состояний индия, вносящие вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров In3d, измеренных для образца PdIn/ВОПГ (In/Pd ~ 0.5) в исходном состоянии, а также после его прогрева в условиях СВВ при температурах 300°C и 400°C, в зависимости от глубины анализа. Видно, что после нагрева образца в СВВ до 300°C вклад состояния индия в составе PdIn ИМС увеличивается с ~ 32 % до ~ 64 %, при этом оно равномерно распределено по глубине наночастицы. Гидроксид индия (E<sub>св</sub> ~ 445.8 эВ), значительно падает (до ~ 18%), что свидетельствует о его частичном разложении, сопровождающемся частичным восстановлением индия. Вклад состояния с E<sub>св</sub> ~ 445.1 эВ, соответствующего оксиду индия, также падает и составляет ~ 17%, при этом его доля не зависит от глубины анализа.

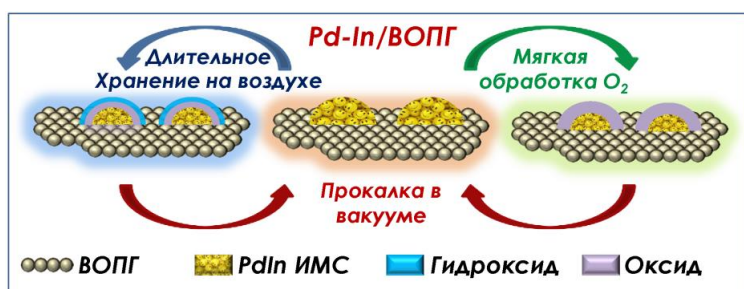


**Рисунок 12.** Доли различных состояний индия, вносящие вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров In3d, измеренных для исходного (а) образца PdIn/ВОПГ (In/Pd ~ 0.5), а также после его прогрева в СВВ условиях при температурах 300°C (б) и 400°C (в), в зависимости от эффективной глубины анализа.

Однородное распределение оксида индия по глубине позволяет предположить, что при нагреве образца до 300°C гидроксид индия переходит в оксид. После прогрева образца при температуре 400°C наблюдается дальнейший рост вклада от индия в составе ИМС ~ до 90%. В то же время в спектре In3d полностью исчезает сигнал от гидроксида индия, что свидетельствует о его полном разложении. Пик с  $E_{св}$  445.1 эВ можно отнести к индию в составе моно- (In) или биметаллических (PdIn) частиц малых размеров, закрепленных в дефектах на поверхности ВОПГ.

Далее была изучена эволюция частиц катализатора при их обработке в  $O_2$  в субмиллибарном диапазоне давлений при повышенной температуре с целью получения детальной информации о процессах сегрегации, происходящих при обработке PdIn/ВОПГ образцов в кислороде. Для этого проводились *in situ* эксперименты с помощью метода РФЭС на станции UE56/2 PGM-1 центра синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия). Было показано, что окислительная обработка в  $O_2$  (0.25 мбар) при 150°C приводит к сегрегации индия (атомное отношение In/Pd увеличивается), при этом образующийся оксид  $InO_x$  равномерно распределён по глубине PdIn частицы. В то же время, обработка в  $O_2$  при температуре 200°C приводит к обогащению поверхности частиц этим оксидом. Таким образом, можно предположить, что обработка в кислороде при 150°C приводит к частичному превращению PdIn ИМС в  $Pd^0$  и  $InO_x$ , сопровождающегося преобразованием изолированных центров  $Pd_1$  в центры  $Pd_n$ . Обработка PdIn образцов в более жестких окислительных условиях (длительное хранение на воздухе или обработка в  $O_2$  при более высоких температурах или давлениях) приводит к образованию поверхностного оксида и/или гидроксида индия, которые блокируют активную поверхность биметаллических частиц. Эволюция формирования интерметаллических PdIn частиц на поверхности ВОПГ в зависимости от обработок схематично изображена на Рисунке 13.

Таким образом, на примере PdIn/ВОПГ модельных катализаторов продемонстрировано, что эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации, вызванные обработкой таких систем в кислороде, можно использовать для изменения состава поверхности путем варьирования как давления кислорода, так и температуры обработки. Таким образом, этот подход может быть использован для целенаправленной настройки структуры поверхности PdIn катализаторов с целью достижения наилучших каталитических свойств в той или иной реакции.

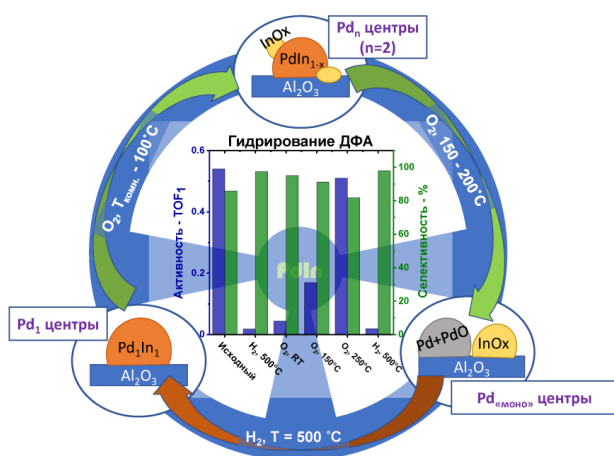


**Рисунок 13.** Схематическое изображение эволюции формирования интерметаллических PdIn частиц на поверхности ВОПГ в зависимости от обработок.

**Второй раздел** четвёртой главы посвящён применению эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации для «тонкой» настройки поверхности «реальных» PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, в том числе изучению влияния этих эффектов на их каталитические свойства в реакции жидкофазного селективного гидрирования дифенилацетилена (ДФА). Для сопоставления спектроскопических данных о структуре поверхности PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора с его каталитическими характеристиками были использованы методы DRITS CO и РФЭС, в том числе в режиме *in situ*. Каталитические свойства PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после различных обработок были изучены в реакции жидкофазного гидрирования ДФА.

Структуру поверхности приготовленного катализатора модифицировали путем серии последовательных окислительно-восстановительных обработок. Детальный анализ данных, полученных при изучении PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора комбинацией методов РФЭС *in situ* и DRITS CO, позволил выделить несколько хорошо выраженных стадий трансформации наночастиц PdIn при восстановительных и окислительных

обработках в зависимости от температуры. Схематичное изображение эволюции палладиевых центров на поверхности PdIn частиц нанесённых на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости условий обработки приведено на Рисунке 14. Восстановленный при  $500^\circ\text{C}$  в  $\text{H}_2$  катализатор обеспечивает рекордно высокую селективность по стильбену (около 98%), однако обладает низкой активностью ввиду того, что на поверхности упорядоченной ИМС структуры  $\text{In}_1\text{Pd}_1$  наночастиц преобладают моноатомные  $\text{Pd}_1$  центры. Напротив, полностью окисленное состояние катализатора, на поверхности которого преобладают многоатомные  $\text{Pd}_n$  центры, образующиеся в результате окисления и сегрегации индия на поверхность, проявляет высокую активность в реакции при относительно низкой селективности. Использование «мягкой» окислительной обработки, которая приводит лишь к частичному разложению PdIn ИМС структуры частиц, является эффективным инструментом для предобработки поверхности для достижения оптимальных каталитических характеристик (активности и селективности) катализатора.



**Рисунок 14.** Схематичное изображение эволюции палладиевых центров на поверхности PdIn частиц нанесённых на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости условий обработки.

В пятой главе обсуждаются причины наблюдаемых различий проявления эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации для двух типов биметаллических систем: на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений, а также перспективы развития этого направления исследований. Основными различиями в характере протекания адсорбционно-индуцированных процессов между этими двумя системами

(PdIn и PdAg), является их различная термодинамическая стабильность и отсутствие/наличие структурной упорядоченности атомов.

Результаты, представленные в данной диссертационной работе, демонстрируют, что предварительная обработка PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в токе CO при 250°C позволяет значительно увеличить каталитическую активность такой системы в реакции селективного гидрирования ацетилена без потери селективности. При этом такое изменение каталитических характеристик связано с сегрегацией атомов палладия на поверхность биметаллических PdAg частиц, которая приводит к образованию димерных Pd-Pd центров.

Стабильность PdIn по отношению к адсорбции CO связана не только со структурной упорядоченностью интерметаллида, но и понижением энергии адсорбции CO на его поверхности или, другими словами, ослаблением взаимодействия между CO и палладием, по сравнению с тем, что наблюдается в монометаллическом палладии или твёрдых растворах замещения типа PdAu или PdAg. Не стоит забывать и о «кинетической» устойчивости интерметаллических структур к сегрегационным процессам, которая обычно определяется диффузионными барьерами. Связь между атомами Pd и In в ИМС носит преимущественно ковалентный характер, поэтому для диффузии к поверхности, атомы Pd должны преодолевать достаточно высокий активационный барьер, связанный с необходимостью разрыва Pd–In связей, имеющих при этом выраженный ковалентный характер.

Обработка PdIn ИМС кислородом при повышенной температуре приводит к преимущественному окислению компонента, обладающего большим сродством к кислороду: индия, что позволяет формировать поверхностные структуры с соседствующими металлическими (Pd) и металл-оксидными доменами, а также системы со структурой типа «ядро-оболочка» – In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd. Происходит разрушение структуры интерметаллида, при этом, структурные изменения затрагивают как поверхность, так и объём частицы,

за счёт обеднения ИМС по индию. В таком случае, очевидно, что для сохранения активности такой «окисленной» системы в реакциях селективного гидрирования  $C\equiv C$  связи важно, чтобы в условиях проведения обработки не происходило окисление металла, отвечающего за активность в целевой реакции – палладия, а также избыточного обогащения поверхности ИМС оксидом индия, блокирующего доступ реагентов к Pd центрам. Таким образом, очевидно, что для достижения оптимальных каталитических характеристик необходимо тщательно подбирать условия окислительной обработки.

### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Разработана оригинальная методика приготовления модельных биметаллических катализаторов, в которых наночастицы активного компонента (PdAu, PdAg, PdIn, PdCu, AgAu, AgCu, AuCu) нанесены на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Методика заключается в предварительном формировании дефектов на поверхности ВОПГ, последовательном термическом вакуумном напылении металлов и прогреве в вакууме. Определены условия, обеспечивающие формирование наночастиц твердых растворов (сплавов) и интерметаллических соединений (PdIn) с заданными характеристиками (состав, размер, форма).
2. Выявлены особенности процесса адсорбционно-индуцированной сегрегации атомов палладия под воздействием атмосферы CO в биметаллических PdAu и PdAg частицах, нанесенных на ВОПГ. Определены факторы, позволяющие управлять процессом и направленно изменять структуру активных центров на поверхности наночастиц.
3. Установлен характер зависимости каталитических свойств модельных биметаллических PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ катализаторов окисления CO от процессов трансформации структуры биметаллических наночастиц в условиях реакции. Показано, что их каталитическая активность в реакции обеспечивается образованием твердого раствора замещения, а избыточное



обогащение поверхности наночастиц атомами Pd может приводить к дезактивации катализатора в низкотемпературной области ( $T_{\text{реакции}} < 150^{\circ}\text{C}$ ) в результате прочного связывания Pd адсорбированным CO. Снижение соотношения Pd/Au(Ag) позволяет минимизировать этот негативный эффект и избежать дезактивации катализаторов.

4. Комбинацией методов *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного CO в режиме диффузного отражения установлен эффект обогащения поверхности PdAg наночастиц атомами Pd в результате их адсорбционно-индуцированной сегрегации под воздействием CO на поверхности нанесенных биметаллических PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов селективного гидрирования ацетилена. Регулирование степени воздействия CO позволяет проводить «тонкую» настройку структуры активных центров и увеличивать каталитическую активность при сохранении селективности по этилену. Показано, что структура активных центров сохраняет стабильность в условиях протекания реакции гидрирования ацетилена.

5. Установлено, что процесс адсорбционно-индуцированной сегрегации для управления структурой поверхности интерметаллических PdIn катализаторов протекает в кислородсодержащей атмосфере. Движущей силой адсорбционно-индуцированной сегрегации при этом является селективное окисление индия, что приводит к формированию на поверхности биметаллических наночастиц мультиатомных Pd<sub>n</sub> центров. Показано, что варьирование условий обработки (давление кислорода и температура) позволяет управлять структурой активных центров биметаллических PdIn наночастиц.

6. С использованием комплекса методов, включающего *in situ* РФЭС, ИК-спектроскопию адсорбированного CO в режиме диффузного отражения и просвечивающую электронную микроскопию сверхвысокого разрешения установлено, что «тонкая» настройка поверхности интерметаллических PdIn катализаторов с помощью O<sub>2</sub>-индуцированной сегрегации обеспечивает инструмент управления каталитическими свойствами (соотношение

активность-селективность) в реакциях жидкофазного гидрирования замещенных алкинов.

7. Предложена комплексная методология управления структурой активных центров Pd-содержащих биметаллических катализаторов, основанная на совместном использовании адсорбционно-индуцированной поверхностной сегрегации палладия и оптимизации состава биметаллических наночастиц. Определены причины наблюдаемых различий проявления эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации для двух типов биметаллических систем: на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений.

### **Список основных работ, опубликованных по теме диссертации**

1. Kalinkin A.V., Smirnov M.Y., Bukhtiyarov A.V., Bukhtiyarov V.I. XPS Study of Gold Oxidation with Nitrogen Dioxide in Model Au/C Samples // *Kinet. Catal.* – 2015. – V. 56. – P. 796-800.
2. Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. XPS/STM Study of Model Bimetallic Pd–Au/HOPG Catalysts // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – V. 367. – P. 214-221.
3. Smirnov M.Y., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy to Evaluate Size of Metal Nanoparticles in the Model Au/C Samples // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V.120. – P.10419-10426.
4. Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. Thermal Stability of Ag–Au, Cu–Au, and Ag–Cu Bimetallic Nanoparticles Supported on Highly Oriented Pyrolytic Graphite // *Kinet. Catal.* – 2016. – V.57. – P. 704-711.
5. Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Klyushin A.Yu., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I. In situ formation of the active sites in Pd–Au bimetallic nanocatalysts for CO oxidation: NAP (near ambient pressure) XPS and MS study // *Faraday Discuss.* – 2018. – V. 208 – P. 255-268.
6. Mamatkulov M., Yudanov I.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Neyman K.M. Pd Segregation on the Surface of Bimetallic PdAu Nanoparticles Induced by Low Coverage of Adsorbed CO // *J. Phys. Chem. C.* – 2018. – V. 123. – P. 8037–8046.
7. Nartova A.V., Bukhtiyarov A.V., Kvon R.I., Makarov E.M., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. Atomic scale structural defects in the graphite layer for model catalysis // *Surf. Sci.* – 2018. – V. 677. – P. 90–92.

8. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I. Model Bimetallic Pd–Ag/HOPG Catalysts: An XPS and STM Study // *Kinet. Catal.* – 2018. – V. 59. – P. 776-785.
9. Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P. V., Baeva G.N., Bragina G.O., Bukhtiyarov A. V., Prosvirin I.P., Stakheev A.Y. Tuning the surface structure and catalytic performance of PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in selective liquid-phase hydrogenation by mild oxidative-reductive treatments // *Mend. Comm.* – 2018. – V. 28. – № 6. – P. 603–605.
10. Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I. Using Sr-XPS to Study the Preparation Features of M-Au/HOPG Model Catalysts (M = Pd, Ag, Cu) // *Journal of Structural Chemistry.* – 2019. – V. 60. – P. 45-52.
11. Markov P.V., Bukhtiyarov A.V., Mashkovskii I.S., Smirnova N.S., Prosvirin I.P., Vinokurov Z.S., Panafidin M.A., Baeva G.N., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y. PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Intermetallic Catalyst: Structure and Catalytic Characteristics in Selective Hydrogenation of Acetylene // *Kinet. Catal.* – 2019. – V. 60. – P. 842-850.
12. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Klyushin A.Y., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I. Pd–Cu/HOPG and Pd–Ag/HOPG Model Catalysts in CO and Methanol Oxidations at Submillibar Pressures // *Kinet. Catal.* – 2019. – V. 60. – P. 832-841.
13. Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Panafidin M.A., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y. CO-Induced Segregation as an Efficient Tool to Control the Surface Composition and Catalytic Performance of PdAg<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst // *Mend. Comm.* – 2019. – V. 29. – P. 547-549.
14. Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Chetyrin I.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Smirnova N.S., Markov P.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I. Intermetallic Pd-In/HOPG Model Catalysts: Reversible Tuning the Surface Structure by O<sub>2</sub>-Induced Segregation // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – V. 525. – P. 146493:1-8.
15. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Klyushin A.Y., Knop-Gericke A., Smirnova N.S., Markov P.V., Mashkovsky I.S., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I. SRPES and STM Data for the Model Bimetallic Pd-In/HOPG Catalysts: Effects of Mild Post-Synthesis Oxidative Treatments // *Data in Brief.* – 2021. – V, 39. – P. 107626:1-9.
16. Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Panafidin M.A., Fedorov A.Y., Klyushin A.Y., Knop-Gericke A., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. Near-Ambient

- Pressure XPS and MS Study of CO Oxidation over Model Pd-Au/HOPG Catalysts: The Effect of the Metal Ratio // *Nanomaterials*. – 2021. – V. 11. – P. 3292:1-15.
17. Smirnova N.S., Mashkovsky I.S., Markov P.V., Bukhtiyarov A.V., Baeva G.N., Falsig H., Stakheev A.Y. Local Structure of Pd<sub>1</sub> Single Sites on the Surface of PdIn Intermetallic Nanoparticles: A Combined DFT and CO-DRIFTS Study // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – P. 1376: 1-10.
  18. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Klyushin A.Y., Knop-Gericke A., Smirnova N.S., Markov P.V., Mashkovsky I.S., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y., Bukhtiyarov V.I. A Mild Post-Synthesis Oxidative Treatment of Pd-In/HOPG Bimetallic Catalysts as a Tool of Their Surface Structure Fine Tuning // *Appl. Surf. Sci.* – 2022. – V. 571. – P. 151350:1-10.
  19. Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Mashkovsky I.S., Markov P.V., Rassolov A.V., Smirnova N.S., Baeva G.N., Rameshan C., Rameshan R., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. Boosting the Activity of PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supported Catalysts towards the Selective Acetylene Hydrogenation by Means of CO-Induced Segregation: A Combined NAP XPS and Mass-Spectrometry Study // *Appl. Surf. Sci.* – 2022. – V. 604. – P. 154497:1-7.
  20. Bukhtiyarov A.V., Panafidin M.A., Prosvirin I.P., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Rameshan C., Gerasimov E.Y., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y. Deliberate Control of the Structure-Specific Active Sites in PdIn Bimetallic Catalysts Using Adsorbate Induced Segregation effects // *Appl. Surf. Sci.* – 2023. – V. 608. – P. 155086:1-13.
  21. Panafidin M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I. Adaptivity of Depth Distribution of Two Metals in Pd-Ag/HOPG Catalyst to External Conditions in the Course of Mild CO Oxidation // *Surf. and Interf.* - 2023. - V.41. – P. 103255:1-10.

**БУХТИЯРОВ Андрей Валерьевич**

**Трансформация активных центров в биметаллических катализаторах  
под воздействием реакционной среды: эффекты адсорбционно-  
индуцированной сегрегации как инструмент управления  
каталитическими свойствами**

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора химических наук.

Подписано в печать \_\_. \_\_. \_\_\_\_\_. Заказ № \_\_\_\_.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>