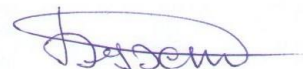


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

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»

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Новосибирск – 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Список сокращений и условных обозначений</b> .....	<b>5</b>
<b>Введение</b> .....	<b>6</b>
<b>Глава 1. Методическая часть</b> .....	<b>16</b>
<b>1.1. Подходы, используемые при проведении исследований</b> .....	<b>16</b>
<b>1.2. Методы исследования</b> .....	<b>20</b>
1.2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	20
1.2.2. Сканирующая туннельная микроскопия .....	31
1.2.3. ИК-спектроскопия .....	33
1.2.4. Масс-спектрометрия.....	37
1.2.5. Проведение вычислений методом теории функционала плотности	41
1.2.6. Просвечивающая электронная микроскопия .....	43
1.2.7. Исследование каталитических свойств в реакциях селективного гидрирования.....	43
1.2.8. Объекты исследования и материалы .....	47
<b>1.3. Заключение к Главе 1</b> .....	<b>50</b>
<b>Глава 2. Приготовление модельных биметаллических катализаторов</b> ..	<b>52</b>
<b>2.1. Выбор носителя, формирование дефектной поверхности. Высокоориентированный пиролитический графит</b> .....	<b>54</b>
<b>2.2. Нанесение металлических наночастиц на поверхность плоских носителей – Монометаллические Au/ВОПГ модельные катализаторы</b>	<b>59</b>
<b>2.3. Приготовление биметаллических модельных катализаторов на ВОПГ</b> .....	<b>64</b>
2.3.1. Биметаллические Pd-Au/ВОПГ катализаторы .....	64
2.3.2. Биметаллические модельные катализаторы на основе металлов, образующих твердые растворы замещения .....	82
2.3.3. Биметаллические модельные нанесённые PdIn/ВОПГ катализаторы – на основе металлов, образующих интерметаллические соединения. ..	110
<b>2.4. Заключение к Главе 2</b> .....	<b>122</b>
<b>Глава 3. Исследование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на биметаллических катализаторах на основе твёрдых</b>	

растворов (PdAu и PdAg) методами <i>in situ</i> РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения .....	124
<b>3.1. Исследование модельных биметаллических катализаторов на основе твёрдых растворов, в которых биметаллические наночастицы различного состава нанесены на ВОПГ, методом <i>in situ</i> РФЭС в реакции окисления СО. ....</b>	<b>125</b>
3.1.1. Реакция окисления СО на модельных PdAu/ВОПГ катализаторах: влияние реакционной среды на структуру, электронные и каталитические свойства.....	125
3.1.2. Влияние реакционной среды на структуру, электронные и каталитические свойства модельных PdAg/ВОПГ катализаторов. Реакция окисления СО на модельных PdAg/ВОПГ катализаторах.....	177
<b>3.2. Использование адсорбционно-индуцированных эффектов для «тонкой» настройки поверхности PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции гидрирования ацетилена в этилен.....</b>	<b>195</b>
3.2.1. Проверка возможности использования адсорбционно-индуцированных эффектов для «тонкой» настройки поверхности Pd-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов в реакции гидрирования ацетилена в этилен ...	197
3.2.2. Изучение адсорбционно-индуцированных эффектов для «тонкой» настройки поверхности PdAg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов в реакции гидрирования ацетилена в этилен комбинацией методов <i>in situ</i> РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения .....	204
<b>3.3. Заключение к Главе 3 .....</b>	<b>219</b>
<b>Глава 4. Исследование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на биметаллических катализаторах на основе интерметаллических соединений (PdIn) методами <i>in situ</i> РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения .....</b>	<b>221</b>
<b>4.1. Исследование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации, происходящей под воздействием O<sub>2</sub>, на модельных биметаллических PdIn/ВОПГ катализаторах методом <i>in situ</i> РФЭС..</b>	<b>221</b>
4.1.1. Приготовление и охарактеризование PdIn/ВОПГ .....	223
4.1.2. Формирование интерметаллических PdIn частиц после длительного хранения PdIn/ВОПГ катализаторов на воздухе .....	225

4.1.3. Эволюция интерметаллических PdIn частиц при их обработке в кислороде .....	233
<b>4.2. Использование адсорбционно-индуцированных эффектов для «тонкой» настройки поверхности PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена .....</b>	<b>240</b>
4.2.1. Данные ПЭМ-микроскопии .....	241
4.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....	243
4.2.3. ИК-спектроскопия адсорбированного СО в режиме диффузного отражения .....	255
4.2.4. Каталитическое тестирование .....	260
4.2.5. Обсуждение наблюдаемых закономерностей .....	266
<b>4.3. Заключение к Главе 4 .....</b>	<b>276</b>
<b>Глава 5. Обсуждение причин наблюдаемых различий проявления эффектов адсорбционно индуцированной сегрегации для двух типов биметаллических систем: на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений, а также перспектив развития данного исследования .....</b>	<b>278</b>
5.1. Воздействие СО на различные типы биметаллических частиц: на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений .....	285
5.2. Воздействие О <sub>2</sub> на различные типы биметаллических частиц: на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений .....	291
5.3. Перспективы развития данного исследования .....	293
<b>Выводы .....</b>	<b>295</b>
<b>Благодарности .....</b>	<b>298</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>300</b>

**Список сокращений и условных обозначений**

$\langle d \rangle$  – средний размер частиц;

ТФП – теория функционала плотности;

DRIFTS CO – ИК-спектроскопия диффузного отражения адсорбированного CO;

$E_{\text{кин}}$  – кинетическая энергия фотоэлектронов;

$E_{\text{св}}$  – энергия связи фотоэлектронов;

FTIR – инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием;

ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит;

ДМЭ – дифракция медленных электронов;

ИМС – интерметаллическое соединение;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

РФЭС *in situ* – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия в режиме *in situ*;

СИ – синхротронное излучение;

РФЭС СИ – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с использованием синхротронного излучения;

СВВ – сверхвысокий вакуум;

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия;

ТПВ – температурно-программируемое восстановление;

ТПД – температурно-программируемая десорбция;

ТПР – температурно-программируемая реакция;

ТВН – термическое вакуумное напыление;

ДФА – дифенилацетилен;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка;

РС – реакционная среда;

ТОР-метод – метод расчёта энергии гомотопов.

## Введение

Биметаллические наносистемы привлекают широкое внимание исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа [1-6]. Это обусловлено тем, что 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, например, как синтез винилацетата [7], низкотемпературное окисление CO [8, 9], каталитическое восстановление NO [10], прямой синтез пероксида водорода [7], селективное гидрирование ацетилена (фенилацетилена) в этилен (стирол) [11, 12] и других. Таким образом, введение в состав катализатора второго металлического компонента, наравне с размерным эффектом (подразумевающим варьирование размера нанесённых частиц металла в интервале 1-50 нм) и эффектами, связанными с взаимодействием активного компонента с носителем, является одним из основных и наиболее эффективных методов управления каталитическими характеристиками таких нанесённых систем. Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению синергических эффектов, возникающих 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 сходится 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 объемного состава наночастиц [1-14]. 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 [3, 4, 15], так и при проведении определенных предварительных обработок катализаторов в различных газовых средах [16-18]. 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. Так, например, в работе Норскова (Norskov) и соавторов [19] и обзоре Зафеиратоса (Zafeiratos) и соавторов [20] детально проанализированы факторы, определяющие состав поверхности биметаллических катализаторов в процессе адсорбции различных газов. Было также продемонстрировано [21], что адсорбционно-индуцированная сегрегация может существенным образом изменять состав поверхности наночастиц, обладающих структурой «ядро-оболочка». 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. В частности, явление адсорбционно-индуцированной сегрегации может быть использовано для управления составом внешней поверхности биметаллических частиц на основе Pd для оптимизации каталитических свойств катализаторов селективного гидрирования. Такая возможность была продемонстрирована, например, в работах [22, 23], где авторы экспериментально установили, что селективность и активность катализаторов селективного гидрирования тройной  $C\equiv C$  связи в двойную может «настраиваться» в результате адсорбции CO.

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. Кроме того, требуется детальное исследование эффектов, связанных с сегрегацией одного из компонентов сплава под воздействием газовых или реакционных сред, современными физико-химическими методами, что в конечном итоге 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, осуществить управление параметрами протекания реакции (температура, парциальное давление, соотношение реагентов).

Однако, в случае «реальных» катализаторов их исследование физико-химическими методами в значительной степени затруднено из-за низкого содержания активного компонента, сложного состава и морфологии поверхности частиц 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 [24-28]. Изучение таких модельных катализаторов с помощью поверхностно-чувствительных методов исследования в режимах *in situ* и *operando* (РФЭС, ИК 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 [15, 24, 25, 27]. Для успешного проведения таких исследований крайне 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 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 СО методом РФЭС *in situ* 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 СО 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 СО 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 проведены систематические исследования 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 СО комбинацией методов РФЭС в режиме *in situ* и масс-спектрометрии.

Впервые комбинацией методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в режиме *in situ* (РФЭС *in situ*) и ИК спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения 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 твердого раствора замещения (Pd-Ag).

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

Новизна использования упомянутых выше эффектов для «тонкой» настройки поверхности биметаллических катализаторов заключается в том, что целенаправленное формирование активных центров реализуется не на этапе синтеза катализатора, а на последующем этапе активационной обработки реакционным газом (СО или O<sub>2</sub>). Следует также отметить, что адсорбционно-индуцированная сегрегация компонентов биметаллических наночастиц – хорошо известное и описанное явление. Тем не менее, идея использования этого явления в качестве инструмента целенаправленной модификации каталитических свойств является оригинальной. Таким образом, полностью реализован фундаментальный подход к разработке катализаторов, заключающийся в том, что детальное исследование структуры активных центров, в том числе с использованием модельных образцов, служит основой разработки 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, грамотном комбинировании оптимальных 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 апробированы на Российских и международных конференциях, опубликованы в профильных научных журналах.

**Личный вклад автора** заключается в выборе темы и методов, 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 на базе синхротронного излучения, в том числе в режиме *in*

*situ*, проводились под руководством или с участием автора. Кроме того, автор участвовал в разработке методики проведения исследований с использованием комбинации методов *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения, 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 изложены в 21 статье, опубликованной в российских и международных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science.

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, списка сокращений и условных обозначений, пяти глав, выводов, и списка литературы. Работа изложена на 332 страницах, содержит 16 таблиц, 89 рисунков. Список литературы состоит из 275 наименований.

## Глава 1. Методическая часть

### 1.1. Подходы, используемые при проведении исследований

Использование биметаллических катализаторов – широко распространенный универсальный подход для управления комбинацией каталитических характеристик (активность, селективность, стабильность) образца. Несмотря на имеющийся большой экспериментальный материал и наличие эмпирических рекомендаций по приготовлению биметаллических катализаторов, общие механизмы синергического действия остаются не до конца выясненными.

Для достижения целей, поставленных в диссертационной работе, использовались три основных подхода:

Первый подход заключался в использовании комплекса физико-химических методов, обычно применяемых в науке о поверхности (Surface Science), для изучения модельных систем с целью получения детальной информации о закономерностях формирования активных центров на поверхности биметаллических катализаторов (перераспределение металлов и/или изменение их химического состояния) в зависимости от соотношения металлов и условий предварительной активации (обработки в различных газовых средах при варьируемой температуре и продолжительности). В качестве объектов исследования были использованы модельные катализаторы, в которых биметаллические частицы нанесены на поверхность углеродного планарного носителя – высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Известно, что в случае биметаллических катализаторов воздействие реакционной среды может приводить к изменению состава поверхности частиц с формированием активных центров под действием различных окислительных/восстановительных сред, а также непосредственно в ходе протекания реакции [8, 18, 20]. Очевидно, что при исследовании таких систем крайне важным становится проведение



экспериментов в режиме *in situ*, при давлениях реакционной среды на несколько порядков более высоких, чем в стандартных экспериментах с использованием методов исследования поверхности, обычно эффективно работающих только в условиях сверхвысокого вакуума.

Второй подход заключался в проведении сравнительного исследования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации в модельных планарных биметаллических системах двух различных типов: интерметаллических и обладающих структурой твердых растворов замещения. Следует отметить, что характер протекания сегрегационных процессов в этих двух типах каталитических систем существенно различается. Так, для интерметаллидов, например, PdIn или PdGa, эффекты сегрегации, вызванные, например, адсорбцией CO, проявляются в незначительной степени, что связано с их более высокой термодинамической стабильностью [29, 30]. Однако, при обработке кислородом при повышенной температуре происходит преимущественное окисление компонента, обладающего большим сродством к кислороду – индия и галлия, что позволяет формировать поверхностные структуры с соседствующими металлическими (Pd) и металло-оксидными доменами, а также системы «ядро-оболочка»  $M_2O_3$ -Pd ( $M=In, Ga$ ). С другой стороны, в случае, например, PdAg и PdAu биметаллических систем, для которых характерно образование непрерывного ряда твердых растворов замещения [31, 32], не проявляющих тенденции к суперструктурному упорядочению, обработка в атмосфере CO в определенном диапазоне температур приводит к обогащению их поверхности палладием с образованием одноатомных центров, а также многоатомных поверхностных кластеров  $Pd_n$ . Таким образом, активационная обработка биметаллических частиц может использоваться для «тонкой» настройки структуры поверхности и целенаправленного создания центров нужного типа, обеспечивающих оптимальный баланс каталитических свойств (активность, селективность, стабильность). Основные усилия в этой части исследования были сосредоточены на сравнительном исследовании двух

биметаллических систем – PdAg, твёрдый раствор замещения, и PdIn – интерметаллическое соединение.

Третий подход заключался в проверке возможности переноса закономерностей, найденных при исследовании модельных биметаллических катализаторов, на «реальные» нанесенные катализаторы, где наночастицы активного компонента нанесены на пористый оксидный носитель –  $Al_2O_3$  с последующим проведением исследований каталитических свойств «реальных» образцов, подвергнутых активационной предобработке в различных режимах. Сравнительный анализ данных, полученных для модельных и «реальных» катализаторов, позволил развить подходы к использованию эффектов сегрегации для контролируемого формирования различных типов активных центров на атомарном уровне на поверхности таких биметаллических систем в зависимости от условий их активации.

Основные этапы формирования и целенаправленного модифицирования активных центров на поверхности биметаллических катализаторов (как «реальных», так и модельных) изучались с использованием комплекса современных физико-химических методов, включая рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), в том числе с использованием синхротронного излучения (РФЭС СИ) и в режиме *in situ*, ИК-Фурье спектроскопии диффузного отражения адсорбированного CO (DRIFTS CO), сканирующую туннельную микроскопию (СТМ), просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР), включая энергодисперсионный анализ (EDAX). Кроме того, дополнительно привлекались методы квантово-химического моделирования.

Анализ всей совокупности получаемых с использованием описанных выше подходов данных открывает широкие возможности, как в построении детальных механизмов гетерогенных реакций, так и в выявлении природы активных центров для каждой конкретной системы «катализатор + реакционная среда». Соответственно, в результате таких исследований может быть получена важная информация, необходимая как для улучшения

существующих, так и для разработки новых катализаторов, обладающих оптимальными характеристиками (структура, размер частиц и соотношение металлов), что позволит достигать максимальной активности, стабильности и селективности в различных промышленно важных каталитических процессах.

В соответствии с описанными выше подходами могут быть сформулированы следующие этапы исследования:

1. Отработка методик приготовления биметаллических модельных катализаторов с узким распределением частиц по размерам. На всех этапах приготовления модельных образцов необходимо было охарактеризовать их набором физико-химических методов исследования поверхности (РФЭС, СТМ и др.). В результате были разработаны методики приготовления модельных биметаллических катализаторов, позволяющие контролируемо варьировать характеристики биметаллических частиц (средний размер частиц, структурные особенности, поверхностная концентрация и соотношение металлов, зарядовое состояние и др.).
2. Изучение трансформации активных центров на биметаллических модельных катализаторах непосредственно в ходе протекания реакций с использованием методов, обычно применяемых в области науки о поверхности (Surface Science).
3. Разработка и тестирование методики исследования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации в биметаллических частицах (твёрдые растворы замещения и интерметаллические) в модельных системах с применением метода РФЭС в режиме *in situ*.
4. Изучение эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации, происходящих под воздействием обработок в различных газовых средах на поверхности «реальных» каталитических систем.
5. Исследование каталитических свойств «реальных» биметаллических образцов в реакциях селективного гидрирования в зависимости от структуры

активных центров, сформированных на поверхности биметаллической наночастицы.

## 1.2. Методы исследования

### 1.2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Одним из основных методов исследования поверхности твёрдых тел является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), физические принципы которой основаны на явлении внешнего фотоэффекта. Поглощение рентгеновского излучения атомами можно рассматривать как процесс неупругого рассеяния, при котором атом поглощает фотон и эмитирует электрон.

Значения энергии принято отсчитывать от уровня Ферми образца [8]. Обычно в РФЭС спектрометре образец находится в электрическом контакте с его корпусом, так что уровни Ферми образца и спектрометра выравниваются. Уравнение сохранения энергии в таком случае описывается следующим образом:

$$h\nu = E_{\text{кин}} + E_{\text{св}} + \varphi_{\text{сп}},$$

где  $h\nu$  – энергия падающего на образец излучения (энергия рентгеновских фотонов);  $E_{\text{кин}}$  – кинетическая энергия эмитированных с поверхности образца фотоэлектронов;  $E_{\text{св}}$  – энергия связи электронов в веществе, т.е. энергия, необходимая для удаления фотоэлектрона на бесконечность при нулевой кинетической энергии;  $\varphi_{\text{сп}}$  – работа выхода электронов из материала спектрометра, которая является величиной постоянной. Таким образом, измеряя кинетическую энергию эмитированных с поверхности образца фотоэлектронов, выбитых из атома рентгеновским излучением известной энергии, можно определить значение энергии связи соответствующих электронных уровней.

Энергоанализатор спектрометра позволяет регистрировать фотоэлектроны, соответствующие определённой кинетической энергии в

диапазоне энергий от 0 до  $h\nu$ , получая, таким образом, энергетический спектр электронных состояний образца. Обычно в РФЭС в качестве источников первичного рентгеновского излучения используются трубки с Al или Mg анодом, с энергией квантов  $h\nu = 1486.6$  или  $1253.6$  эВ ( $AlK_{\alpha}$  или  $MgK_{\alpha}$  излучение, соответственно) [33, 34]. Кроме того, стоит отметить, что в настоящее время очень востребованы эксперименты, в которых в качестве источника первичного излучения используется синхротронное излучение.

Благодаря тому, что набор энергий связи различных электронных уровней является уникальным для каждого химического элемента, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является прямым и эффективным методом определения атомного состава поверхности твердого тела. Метод позволяет различать элементы, расположенные по соседству в периодической таблице [33], и является универсальным, так как позволяет исследовать состояния всех элементов, начиная с лития [35], а также проводники, диэлектрики, неорганические и органические соединения.

В основе качественного анализа в РФЭС лежит экспериментальный факт, что точное значение энергии связи электрона в атоме зависит от его химического окружения. Изменение распределения заряда в валентной оболочке атома (изменение валентности, координации, разрыв и образование связей) приводит к изменению  $E_{св}$  внутренних уровней (химическим сдвигам) [34].

Количественная информация в РФЭС-спектрах содержится в интегральной интенсивности линий (или площади фотоэлектронных пиков) [36]. Интенсивность конкретной линии, помимо концентрации соответствующего элемента, зависит от ряда факторов, включающих сечение фотоионизации  $\sigma$ , глубину выхода фотоэлектронов  $\lambda$ , чувствительность спектрометра, шероховатость или неоднородность поверхности, а также наличие сателлитной структуры (приводящей к уменьшению интенсивностей основного пика). Обычно используются относительные концентрации  $n_A/n_B$

элементов А и В в образце – атомные отношения, определяемые на основе отношения площадей линий (отношение интегральных интенсивностей  $I_A/I_B$ ), откорректированных на факторы атомной чувствительности, соответствующие той или иной линии определённого химического элемента.

Таким образом, регистрация и анализ энергетических спектров фотоэлектронов, испускаемых материалом образца под воздействием рентгеновского излучения, позволяет определить количественный элементный состав поверхности объектов исследования, химический состав (степени окисления обнаруженных элементов, идентификация функциональных групп в химических соединениях) и электронные свойства (определение уровня Ферми и работы выхода для проводящих и полупроводниковых материалов, а также тонкой структуры валентной зоны). Как уже отмечалось, с помощью метода РФЭС можно исследовать и определять в химическом соединении все элементы (кроме водорода и гелия). При этом основные требования к исследуемому образцу сводятся всего лишь к двум - вещество не должно разлагаться в вакууме и под воздействием рентгеновского излучения. Следует отметить, что этим условиям удовлетворяет большинство химических веществ.

#### **1.2.1.1. РФЭС на базе синхротронного излучения**

Использование синхротронного излучения (СИ) высокой яркости в качестве источника излучения для РФЭС позволяет возбуждать на несколько порядков большее количество фотоэлектронов, по сравнению со стандартными лабораторными источниками рентгеновского излучения (рентгеновские трубки с  $AlK_\alpha$  и  $MgK_\alpha$  излучением), что позволяет существенно сократить время измерения фотоэлектронных спектров, а также фиксировать в них незначительные изменения. Среди других важных преимуществ использования СИ необходимо отметить малую собственную энергетическую ширину излучения при использовании монохроматоров высокого разрешения, что позволяет более точно разрешать и,

соответственно, идентифицировать в спектрах элементы в различном химическом состоянии. Отдельно стоит отметить возможность варьирования энергии синхротронного излучения в широких пределах (0 – 1200 эВ при использовании решеточного монохроматора), что позволяет варьировать кинетическую энергию эмитированных фотоэлектронов, а, следовательно, и эффективную глубину анализа. В этом случае появляется возможность проведения неразрушающего анализа активного компонента изучаемой каталитической системы с разрешением по глубине.

Тем не менее, стоит отметить, что использование СИ ввиду высокой интенсивности излучения накладывает определённые ограничения на измерение непроводящих образцов, например, систем, где наночастицы металлов нанесены на оксидные носители, представляющие собой диэлектрики или полупроводники ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и другие), вследствие возникновения эффектов дифференциальной подзарядки поверхности. Это приводит к изменению положения линий непосредственно в ходе измерения, что в значительной степени затрудняет идентификацию зарядового/химического состояния элементов.

#### **1.2.1.2. *In situ* и *operando* исследования каталитических систем при повышенном давлении методом РФЭС**

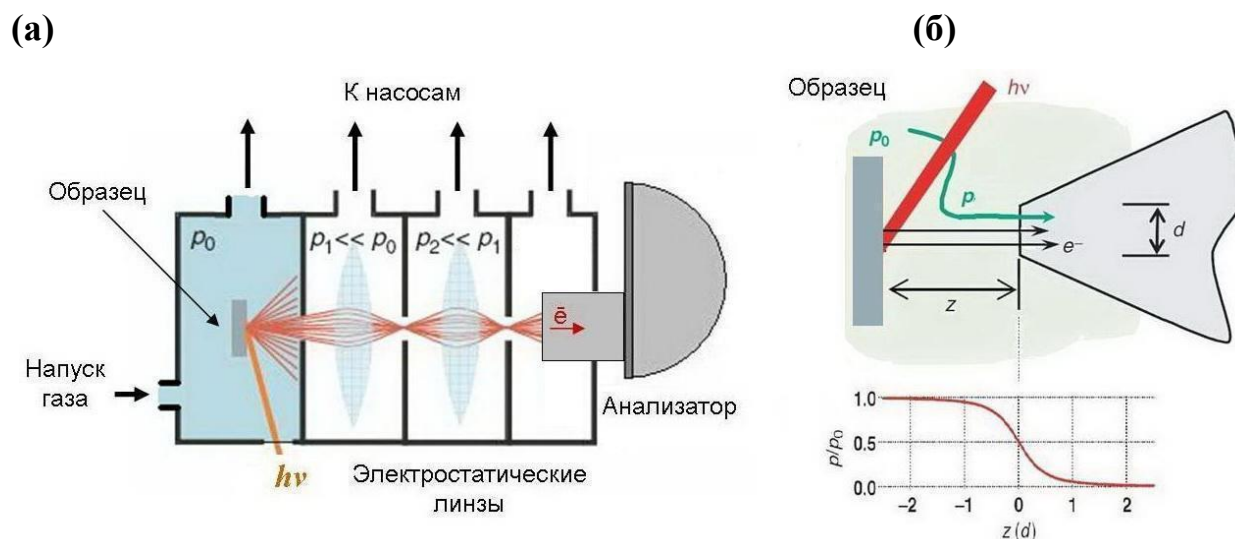
Одной из фундаментальных задач науки о поверхности в катализе является исследование функционирующего катализатора. Для этого необходимо получить спектральную информацию о составе адсорбционного слоя на поверхности катализатора, структурную информацию об изменении морфологии наночастиц с одновременным тестированием каталитических свойств изучаемого образца, осуществить управление параметрами протекания реакции (температура, парциальное давление реагентов, их соотношение в реакционной смеси). Несмотря на эффективность такого подхода, его практическая реализация имеет ряд серьезных методических трудностей, одна из которых заключается в проблеме «разрыва давлений»

или «Pressure gap», как она называется в международной литературе. Действительно, большинство физических методов исследования поверхности эффективно работают только в условиях высокого вакуума, когда скорость протекания многих каталитических реакций мала. Однако, хорошо известно, что воздействие реакционной среды может приводить к значительному изменению как морфологии, так и зарядового состояния активного компонента, а при высоких давлениях возможно появление новых легкосвязных состояний, формирующихся только в условиях реакции, что напрямую отражается на каталитических свойствах изучаемых образцов. В последнее время в области науки о поверхности (Surface Science) были разработаны новые подходы и методики, позволяющие решать вышеупомянутые методические проблемы применения физико-химических методов исследования поверхности при изучении гетерогенных каталитических систем. Так, решением проблемы «Pressure gap» является измерение спектров РФЭС в режиме *in situ* при давлениях реакционной среды на несколько порядков выше, чем в стандартных экспериментах Surface Science в комбинации с масс-спектрометрией и/или газовой хроматографией для контроля состава газовой фазы в ходе протекания реакции (режим *operando*). Использование такого подхода позволяет установить корреляцию между каталитическими свойствами и химическим состоянием/структурой активного компонента на поверхности функционирующего катализатора, а также изучить ключевые интермедиаты (адсорбаты), образующиеся на поверхности катализаторов непосредственно в ходе протекания реакции.

Основное условие для реализации таких экспериментов – это прохождение достаточного количества фотоэлектронов от образца к анализатору. Другими словами, необходимо минимизировать рассеяние фотоэлектронов при столкновении с молекулами газовой среды на пути образец – анализатор. Это достигается несколькими способами. Во-первых, использование синхротронного излучения высокой светимости позволяет



возбуждать на несколько порядков большее количество фотоэлектронов, по сравнению со стандартными лабораторными источниками рентгеновского излучения. Во-вторых, особенности конструкции спектрометра со ступенями дифференциальной откачки позволяют поддерживать перепад давления между областью над образцом и анализатором в  $10^8$  раз и минимизировать путь пролета фотоэлектронов через область высокого давления (Рисунок 1). В-третьих, использование электростатических линз позволяет фокусировать пучок фотоэлектронов внутри ступеней дифференциальной откачки, и предотвращать их дополнительное рассеяние. Изменение давления в зависимости от расстояния  $z$  до входной апертуры диаметра  $d$  представлено в нижней части Рисунка 1б. Видно, что оптимальное расстояние между образцом и входным отверстием составляет от  $2d$  до  $3d$ , при этом давление над поверхностью образца  $p$  равно давлению во всей камере  $p_0$  (регулируется оператором).



**Рисунок 1.** Схема системы дифференциальной откачки энергоанализатора с электростатическими линзами, (а); схематическое изображение области между образцом и входным отверстием первой ступени дифференциальной откачки, внизу представлено изменение давления по оси сбора фотоэлектронов в зависимости от расстояния до входного отверстия (б).

### 1.2.1.3. Описание экспериментальных установок

#### 1.2.1.3.1. Фотоэлектронный спектрометр SPECS, находящийся в ИК СО РАН

Для охарактеризования нанесённых биметаллических систем (как модельных, так и «реальных») использовался фотоэлектронный спектрометр производства фирмы SPECS (Германия), находящийся в Институте катализа СО РАН, который состоит из четырёх вакуумных камер: камеры загрузки, камеры подготовки, камеры анализатора и дополнительной камеры, оснащённой ячейкой высокого давления. Камера подготовки оснащена четырехпозиционным манипулятором (с возможностью нагрева образца электронным ударом до 800°C), аргоновой пушкой IQE 11/35 и системой напыления металлов EFM3 (Omicron, Германия). Камера анализатора оснащена полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского излучения XR-50M с двойным Al/Ag анодом, а также стандартным источником XR50 с двойным Al/Mg анодом. В камере, оснащённой ячейкой высокого давления, есть возможность проведения обработки образцов в различных газовых средах при давлениях до 1 атмосферы, в диапазоне температур 50 – 450 °C. После обработки в газовой среде образец перемещается в камеру анализатора без промежуточного контакта с атмосферой. Для измерения планарных модельных образцов использовалось характеристическое монохроматизированное излучение  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.74$  эВ, 200 Вт). Для измерения «реальных» катализаторов на  $Al_2O_3$  использовалось немонахроматизированное излучение  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6$  эВ, 150 Вт). Шкала энергий связи ( $E_{св}$ ) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней золота и меди:  $Au4f_{7/2}$  - 84.0 эВ и  $Cu2p_{3/2}$  - 932.67 эВ. Базовое давление в приборе в ходе измерений не

превышало  $5 \times 10^{-9}$  мбар. Для калибровки спектров, измеренных для модельных нанесённых катализаторов, в качестве внутреннего стандарта использовалась линия C1s ( $E_{\text{св}} = 284.5$  эВ) от углерода в составе носителя (ВОПГ) [35], а в случае «реальных» катализаторов линия Al2p ( $E_{\text{св}} = 74.5$  эВ) от алюминия в составе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [35]. Определение соотношения атомных концентраций элементов проводилось с учетом коррекции интегральных интенсивностей пиков на соответствующие коэффициенты атомной чувствительности [37]. Анализ спектров и их разложение на индивидуальные компоненты проводились с помощью программы XPSPeak 4.1 [38].

#### **1.2.1.3.2. Российско-немецкая станция RGBL на источнике синхротронного излучения BESSY II (Берлин, Германия)**

Исследование термической стабильности приготовленных модельных биметаллических катализаторов (спекание и образование сплава), а также изменения распределения металлов по глубине частиц при их последовательном прогреве в вакууме проводилось методом РФЭС на фотоэлектронном спектрометре станции RGBL Центра синхротронного излучения BESSY II. Как уже упоминалось выше, важным преимуществом синхротронного излучения является возможность варьировать энергию возбуждающего излучения, что позволяет менять кинетическую энергию эмитированных фотоэлектронов, а, следовательно, и глубину анализа. Фотоэлектронный спектрометр станции RGBL [39] оборудован полусферическим анализатором PNOIBOS-150-2D-CCD (SPECS, Германия). Для количественных измерений, в том числе восстановления распределения элементов по глубине, спектры соответствующих линий записывались для фотоэлектронов с одинаковыми кинетическими энергиями – 200, 300, 450 и 600 эВ. В зависимости от кинетической энергии эмитированных электронов меняется глубина анализа, так как длина свободного пробега электронов ( $\lambda$ ) линейно зависит от квадратного корня из кинетической энергии [36, 40]. При

определении значений энергии связи линий использовались спектры C1s и соответствующие линии, записанные при одной и той же энергии первичного излучения  $h\nu$ . Кроме того, спектрометр оборудован камерой подготовки, которая позволяет проводить различные обработки образцов (с возможностью нагрева образца электронным ударом). Остаточное давление в спектрометре составляло  $\sim 1 \times 10^{-9}$  мбар. Определение соотношения атомных концентраций элементов проводилось с учетом коррекции интегральных интенсивностей пиков на значения сечений фотоионизации, приведённых в работе [41]. Средние значения длины свободного пробега электронов ( $\lambda$ ) в различных металлах для различных кинетических энергий (300, 450 и 600 эВ) были определены с помощью программы QUASES-IMFP-TPP2M [42] и в дальнейшем использованы при оценке глубины анализа, которая обычно принимается равной  $3 \cdot \lambda$  [36]. Значения длины свободного пробега электронов с одной и той же кинетической энергией очень близки для всех изучаемых металлов, т.е. электроны, обуславливающие интенсивности соответствующих фотоэлектронных линий эмитируются с одной и той же эффективной глубины образца. В таком случае можно не рассматривать разницу в глубине анализа для линий с различным значением энергии связи, а, соответственно, и толщину слоя того или иного элемента на поверхности. Именно этот факт является одним из важнейших преимуществ использования РФЭС на базе СИ при изучении распределения металлов по глубине (структуры частиц) в подобных биметаллических системах. Анализ спектров и их разложение на индивидуальные компоненты проводилось с помощью программы XPSPeak 4.1 [38].

#### **1.2.1.3.3. Станции ISISS и UE56/2 PGM-1 на Берлинском источнике синхротронного излучения BESSY II (Берлин, Германия)**

Все исследования модельных биметаллических катализаторов методом РФЭС в режиме *in situ*, то есть при повышенном давлении реакционной среды над образцом, проводились на станциях ISISS [43] и UE56/2 PGM-1

[44, 45] центра синхротронных исследований BESSY II. Обе станции оснащены РФЭС спектрометрами, работающими при повышенном давлении, с конфигурацией так называемого «обратного заполнения» (Back filling) [46]. Спектрометры состоят из двух камер: камеры загрузки образца и камеры анализатора, оснащённой энергоанализатором RHOIBOS 150 NAP (SPECS, Германия), который позволяет проводить измерение фотоэлектронных спектров в различных газовых средах при давлении до 20 мбар. Для проведения экспериментов модельные планарные катализаторы закреплялись на сапфировом держателе между пластинкой и прижимными пружинами из нержавеющей стали. Кроме того, камера анализатора оснащена инфракрасным лазером, который позволяет осуществлять нагрев образца (с обратной стороны) до 600 °С. Температура контролировалась с помощью термопары К-типа, закреплённой на поверхности ВОПГ. Напуск газов в аналитическую камеру осуществлялся с использованием прецизионных регуляторов расхода газов (Bronkhorst, Нидерланды). Дополнительно камера оснащена вентилем-накателем, который соединяет её с квадрупольным масс-спектрометром QME-220 (Pfeiffer, Германия) для анализа состава газовой фазы над образцом. Измерение спектров и дальнейшая обработка полученных спектральных данных проводились также, как описано выше в разделе 1.2.1.3.2.

#### **1.2.1.3.4. Фотоэлектронный спектрометр SPECS для проведения экспериментов при повышенном давлении в Венском техническом университете (Вена, Австрия)**

Все исследования «реальных» биметаллических катализаторов (нанесённых на  $Al_2O_3$ ) методом РФЭС в режиме *in situ*, то есть при повышенном давлении реакционной среды над образцом, проводились на специализированном фотоэлектронном спектрометре SPECS NAP XPS (SPECS, Германия), позволяющем проводить измерения при повышенном давлении, с конфигурацией так называемого «обратного заполнения» (Back

filling), а также держателем образца, специально разработанным для проведения каталитических измерений [47]. Спектрометр состоит из двух камер: камеры загрузки образца и камеры анализатора, оснащённой энергоанализатором PNOIBOS 150 NAP, который позволяет проводить измерение фотоэлектронных спектров в различных газовых средах при давлении до 20 мбар, а также рентгеновским монохроматором на основе изогнутого кристалла кварца  $\mu$ FOCUS-600, обеспечивающим фокусировку рентгеновского излучения ( $AlK_{\alpha}$ ,  $h\nu = 1486.74$  эВ ) на образце с размером фокусного пятна до 200 мкм, и источником XR50 NAP, специально разработанным для измерения спектров при повышенном давлении газа над образцом. Для проведения экспериментов «реальные» порошковые катализаторы прессовались в таблетку диаметром 8 мм и толщиной около 1 мм и закреплялись на кварцевом держателе между пластинкой и прижимными пружинами из нержавеющей стали. Нагрев образца осуществлялся инфракрасным лазером с обратной стороны образца. Температура контролировалась с помощью термопары S-типа. Напуск газов в аналитическую камеру осуществлялся с использованием прецизионных регуляторов расхода газов (Bronkhorst, Нидерланды). Для определения чистоты поступающих газов ( $CO$ ,  $N_2$ , ацетилена и водорода) и анализа состава газовой фазы над образцом использовали квадрупольный масс-спектрометр PrismPro (Pfeiffer, Германия), размещенный на второй ступени дифференциальной откачки анализатора РФЭС спектрометра. В этом положении масс-спектрометр анализирует состав газа, прокачиваемого через отверстие конуса энергоанализатора, расположенное непосредственно перед образцом. Таким образом, он очень чувствителен к регистрации каталитических превращений, происходящих непосредственно на поверхности исследуемого образца. Измерение спектров и дальнейшая обработка полученных спектральных данных проводились по методике, описанной выше (см. раздел 1.2.1.3.1).

## 1.2.2. Сканирующая туннельная микроскопия

### 1.2.2.1. Основные принципы

Одним из методов, активно используемых для исследования топографии поверхности планарных проводящих или полупроводниковых систем с высоким (вплоть до атомарного) разрешением в сверхвысоком вакууме, является метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), основанный на явлении электронного туннелирования – преодоления электроном потенциального барьера, образованного разрывом электрической цепи – небольшим промежутком между зондом (иглой) и поверхностью исследуемого образца. Когда между иглой и образцом прикладывается электрическое напряжение ( $U_t$ ), при уменьшении расстояния между ними до величины порядка 1 нм начинают происходить туннельные переходы электронов, т.е. наблюдается протекание так называемого «туннельного тока» ( $I_t$ ) [48, 49, 50].

Упрощенная формула для величины туннельного тока (в случае одномерного потенциального барьера) выглядит следующим образом [50, 51, 52]:

$$I_t \sim U_t \times \exp(-ad\varphi^{1/2}) \sim U_t \times \exp(-bd),$$

где  $I_t$  – туннельный ток,  $U_t$  - прикладываемое напряжение,  $d$  – ширина туннельного промежутка (расстояние между иглой и поверхностью образца),  $\varphi$  - средняя величина (высота) потенциального барьера между двумя электродами,  $a$  и  $b$  - константы. Таким образом, в простейшем случае туннельный ток экспоненциально зависит от ширины и высоты барьера. Эта экспоненциальная зависимость обуславливает высокую разрешающую способность СТМ, прежде всего, по высоте и даёт возможность достигать атомарного разрешения [51].

Существует два основных режима измерения СТМ – изображения: так называемые режимы «постоянного туннельного тока» и «постоянной высоты

зонда» [48, 50, 52, 53]. В режиме постоянного тока («топографическом») система обратной связи постоянно регистрирует туннельный ток и вносит такие корректировки в высоту иглы над поверхностью образца с помощью двигателей сканера, на котором игла закрепляется так, чтобы величина заданного туннельного тока оставалась постоянной в каждой точке измерения. Таким образом, игла всегда находится на одном и том же расстоянии от поверхности образца, а коррекция её высоты прямо отражает рельеф поверхности образца. Происходящее при этом вертикальное по отношению к плоскости сканирования перемещение пьезопривода  $\Delta z$  отражает морфологию поверхности, а изображение СТМ представляется в виде массива  $\Delta z(x, y)$  [54]. В режиме «постоянной высоты зонда» или быстрого сканирования цепь обратной связи не отслеживает профиль поверхности, т.е. положение иглы не изменяется, но при этом регистрируются изменения туннельного тока  $\Delta I$ , и строение поверхности описывается в виде массива  $\Delta I(x, y)$ . Последний режим полезен при исследовании с атомарным разрешением относительно ровных поверхностей, таких, например, как грани монокристаллов, так как при фиксированном положении иглы проще обеспечить механическую стабильность системы в целом, а изменения туннельного тока очень чувствительны к изменению туннельного промежутка  $d$ . При этом данный режим неприменим для исследования образцов с неизвестной морфологией или заведомо шероховатой поверхностью, так как велика вероятность повреждения иглы при «ударе» её о поверхность. В связи с этим, режим постоянного тока на сегодняшний день является наиболее используемым.

#### **1.2.2.2. Сканирующий туннельный микроскоп RHK 7000 VT и исследование методом СТМ**

Исследование топографии поверхности модельных биметаллических катализаторов (на ВОПГ) проводилось на высоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе UHV 7000 VT (RHK Technology, США) в режиме



постоянного тока. Прибор состоит из трёх камер: камера загрузки образца, камера подготовки и аналитическая камера. Камера подготовки оснащена четырехпозиционным манипулятором (с возможностью нагрева образца электронным ударом до 800°C и измерения температуры при помощи термопары К-типа), аргоновой пушкой IQE 11/35 (SPECS, Германия), полусферическим анализатором PNOIBOS-100-MCD-5 (SPECS, Германия), а также стандартным источником излучения с двойным Al/Mg анодом. Аналитическая камера оснащена сканером СТМ сверхвысоковакуумного типа RHK Technology SPM 100 (RHK Technology, США). При получении СТМ изображений (в аналитической камере) одновременно записывались два скана, соответствующие движению иглы микроскопа при прямом и обратном ходе сканера. Для калибровки сканера применялись стандартные образцы, которые представляют собой монокристалл кремния с индексом грани (111) с реконструкцией поверхности 7×7 и высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Обработка и анализ полученных СТМ – изображений проводились с использованием пакета управляющих программ XPMPro 2.0. Гистограммы распределения частиц по размерам были получены по результатам обработки не менее 500 частиц для каждого образца.

Расчёт среднего размера нанесённых биметаллических частиц проводился по формуле:

$$\langle d \rangle = \sum_i (d_i \times N_i) / \sum_i (N_i),$$

где  $N_i$  – это количество частиц с диаметром  $d_i$ .

### 1.2.3. ИК-спектроскопия

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является одним из наиболее часто используемых методов молекулярной спектроскопии и основана на анализе колебательных спектров молекул. ИК спектры представляют собой зависимость интенсивности пропущенного через образец инфракрасного излучения от его частоты и определяются строением молекулы, поскольку

связаны с переходами между колебательными энергетическими состояниями. Таким образом, ИК спектр состоит из набора полос поглощения, по положению и относительной интенсивности которых делается вывод о строении изучаемого образца. Поглощение излучения веществом количественно описывается законом Бугера — Ламберта — Бера, который выражается следующей формулой:

$$I(l) = I_0 \times e^{-k_\lambda l},$$

где  $I(l)$  — интенсивность света, прошедшего слой вещества толщиной  $l$ ,  $I_0$  — интенсивность света на входе в вещество,  $k_\lambda$  — показатель поглощения.

Для проведения исследований методом ИК-спектроскопии используют разные типы ИК спектрометров, которые работают в трех выделенных диапазонах инфракрасных волн: ближнем ( $\lambda = 0.74 — 2,5$  мкм,  $\nu = 14\,000 — 4000$  см<sup>-1</sup>), среднем ( $\lambda = 2.5 — 50$  мкм,  $\nu = 4000 — 400$  см<sup>-1</sup>) и дальнем ( $\lambda = 50 — 2000$  мкм,  $\nu = 400 — 10$  см<sup>-1</sup>). С помощью таких приборов измеряют интенсивность поглощения или отражения инфракрасного излучения в газообразных, жидких и твердых средах. Данные, получаемые методом ИК-спектроскопии, служат основой для хемометрического анализа и последующего определения качественного и количественного состава анализируемого вещества. При этом выделяют два основных типа спектрометров дисперсионного типа и с Фурье-преобразованием (FTIR).

### 1.2.3.1 Дисперсионная ИК-спектроскопия

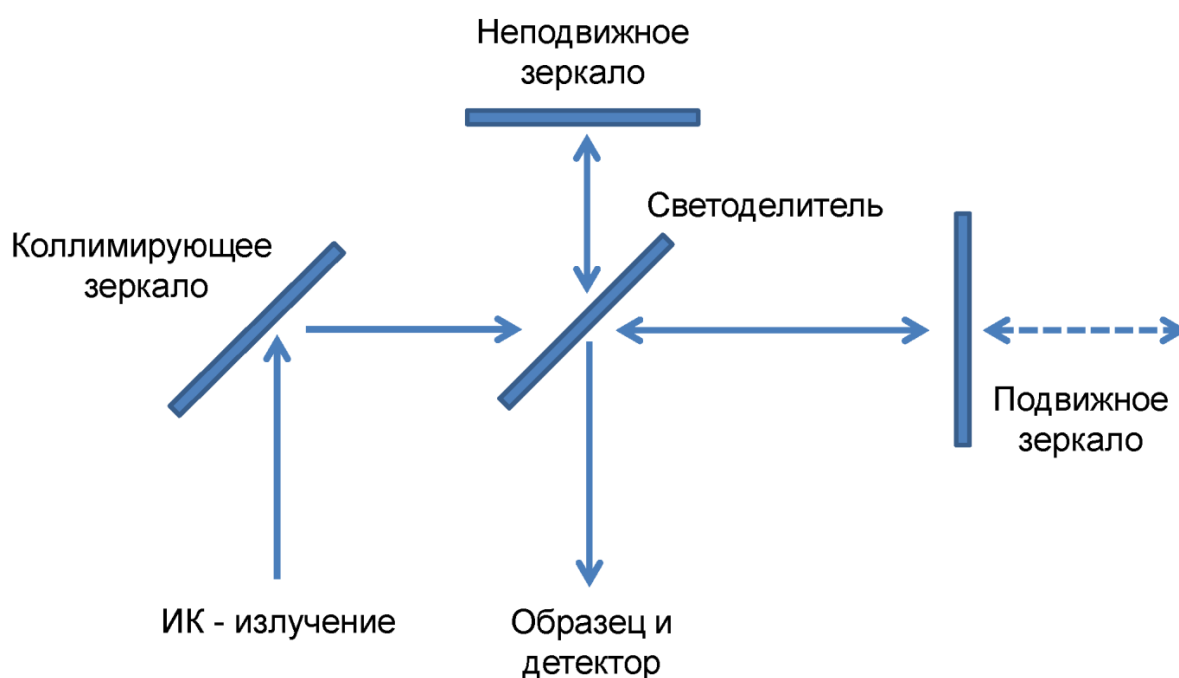
Типичный дисперсионный ИК-спектрометр устроен следующим образом. Излучение от полихроматического источника проходит через кювету с образцом, а затем попадает на монохроматор (в качестве которого обычно используют призму или дифракционную решётку), на котором происходит разложение излучения в спектр. Далее ИК излучение, разложенное в спектр, проходит через узкую щель, позволяющую выбрать необходимый спектральный диапазон, после чего оно попадает на детектор, определяющий его интенсивность. Поворачивая призму или дифракционную

решётку, можно варьировать длину волны, проходящего через щель излучения, и, таким образом, получать спектр.

### 1.2.3.2. ИК- спектроскопия с Фурье-преобразованием (FTIR)

В отличие от дисперсионного спектрометра, спектрометр FTIR позволяет одновременно измерять сигналы во всём частотном диапазоне, что позволяет значительно снизить время записи спектра, а также получить высокое спектральное разрешение и улучшить соотношение сигнал/шум [55]. Ключевым элементом FTIR-спектрометра является оптическое устройство, называемое интерферометром, которое измеряет интерференционный сигнал двух пучков исследуемого излучения с переменной оптической разностью хода этих пучков. В настоящее время наиболее распространенным типом является интерферометр Майкельсона. На Рисунке 2 представлена оптическая схема интерферометра Майкельсона. Инфракрасное излучение собирается коллимирующим зеркалом и, таким образом, становится параллельным. Затем коллимированное ИК-излучение попадает на светоделитель (beam splitter), где излучение делится таким образом, что его часть пропускается на неподвижное зеркало, а оставшаяся часть отражается на подвижное зеркало. Как пропущенный, так и отраженный пучки далее отражаются соответствующими зеркалами (неподвижным и подвижным) и возвращаются на светоделитель с разностью хода  $\delta$ . В зависимости от длины волны ИК-излучения и  $\delta$ , отраженные лучи интерферируют конструктивно (синфазно) или деструктивно (антифазно). Затем рекомбинированный пучок выходит из интерферометра, взаимодействует с образцом и достигает детектора. Интенсивность луча измеряется как функция  $\delta$  для получения так называемой интерферограммы. Когда  $\delta$  равно нулю (нет разности хода), измеренная интенсивность максимальна, поскольку все длины волн ИК-излучения совпадают по фазе и возникает конструктивная интерференция. При изменении  $\delta$  интенсивность интерферограммы быстро падает ввиду возникновения частично или полностью деструктивной интерференции.

Функцией интерферометра является оптическое преобразование спектра ИК-излучения в интерферограмму. Эта интерферограмма измеряется ИК-детектором и преобразуется в спектр с помощью преобразования Фурье. Таким образом, каждое отдельное сканирование интерферометра может генерировать целый спектр. А соотношение сигнал/шум увеличивается с количеством сканирований. Кроме того, стоит отметить, что FTIR-спектрометры обычно работают в однолучевом режиме, когда поочерёдно записываются два спектра – с образцом и без него, а разность этих спектров в результате даёт спектр поглощения образца.



**Рисунок 2.** Оптическая схема интерферометра Майкельсона.

### 1.2.3.3. Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения (DRIFTS)

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье в режиме диффузного отражения (DRIFTS) — это особый метод отбора проб на отражение, который используется для измерения высококачественных спектров гетерогенных систем, порошков или твердых веществ, имеющих неровную поверхность, которые очень трудно анализировать в геометрии пропускания. Диффузное отражение наблюдается на шероховатой поверхности и, соответственно, не является направленным, поэтому в таких

спектрометрах используются эллипсоидные зеркала, одно из которых фокусирует ИК-излучение на образец, а второе «собирает» отражённый свет и направляет его на детектор.

Спектроскопия адсорбированного СО в режиме диффузного отражения может быть эффективно использована для изучения поверхностного состава/структуры центров в биметаллических катализаторах путём анализа спектральных характеристик молекулы-зонда. Это обусловлено тем, что в зависимости от типа адсорбции молекулы СО на поверхности катализатора (линейная, мостиковая или трёх-координированная) наблюдаются характерные сдвиги колебаний.

#### **1.2.3.4. ИК-спектрометр диффузного отражения СО**

Исследование «реальных» биметаллических катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения (DRIFTS СО) проводили на ИК-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия), оснащённого специализированной приставкой для записи спектров диффузного отражения в режиме *in situ* – Harrick Diffuse Reflectance Kit (Harrick Scientific Products, Inc., Великобритания) и МСТ-детектором. При проведении экспериментов навеску «реального» биметаллического катализатора помещали в термостатированную ячейку со стеклами из  $\text{CaF}_2$  и предварительно нагревали в токе Ar до  $550^\circ\text{C}$ , после чего образец восстанавливали в токе 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  в течение 1 часа. Затем образец сначала охлаждали до  $300^\circ\text{C}$  в токе 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  и потом до  $50^\circ\text{C}$  в токе Ar, после чего проводилось измерение фонового спектра. Измерение спектров адсорбированного СО осуществляли в течение 20 мин при  $50^\circ\text{C}$  в токе 0.5 об. % СО/He (250-500 сканов, с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ ).

#### **1.2.4. Масс-спектрометрия**

Масс-спектрометрия является эффективным методом исследования химического состава газовой фазы, а также строения и термодинамических свойств вещества. Метод основан на принципе разделения ионов различных

веществ по соотношению масса/заряд. Зависимость движения ионов в электромагнитном поле зависит от их скорости и массы, и в нерелятивистском случае может быть записана в виде следующего уравнения [56]:

$$m \frac{dv}{dt} = zeE + \frac{qe}{c} [vH],$$

где  $m$  – масса иона,  $e$  – заряд электрона,  $z$  – заряд иона,  $c$  – скорость света в вакууме,  $v$  – скорость иона,  $E$  и  $H$  – электрическое и магнитное поля, соответственно.

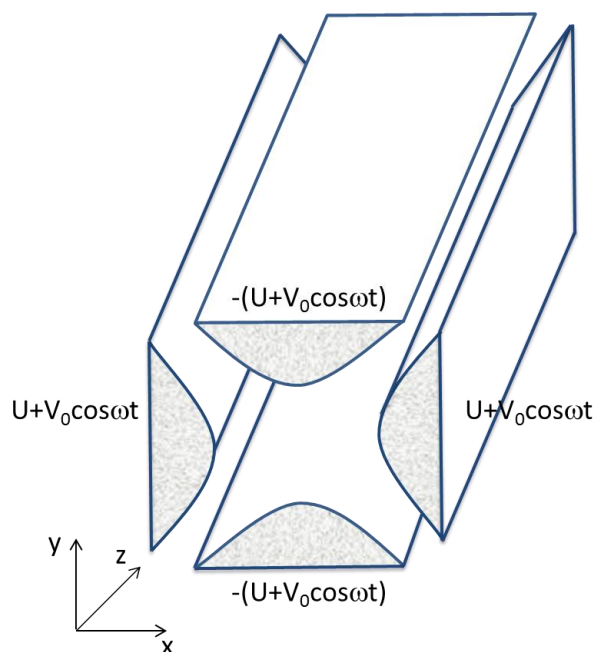
Из представленного уравнения видно, что движение иона в магнитном и электрическом полях зависит от соотношения его массы ( $m$ ) и заряда ( $z$ ), выражение  $M = m/z$ , которое для удобства обычно называют массой иона. Для ионизации частиц исследуемого вещества обычно используют ионный источник (катод), который эмитирует электроны с энергией 70–100 эВ. Эти электроны при столкновении с молекулами исследуемого вещества (электронный удар) выбивают электроны с их энергетических оболочек и превращают незаряженные молекулы в ионы [56].

В общем виде различают два типа масс-спектрометров: статические и динамические. К статическим масс-спектрометрам, в которых электрическое и магнитное поля не зависят от времени, относятся электростатические, магнитные и циклоидальные масс-спектрометры. К динамическим масс-спектрометрам, в которых временная зависимость электрического и/или магнитного полей имеет принципиальное значение, относятся радиочастотные, времяпролетные, квадрупольные и омегатронные. Несмотря на то, что все указанные выше масс-спектрометры доступны в настоящее время, наиболее универсальными и поэтому часто используемыми являются квадрупольные масс-спектрометры [57].

Обычно квадрупольный анализатор, используемый в таких масс-спектрометрах, представляет собой четыре параллельно и симметрично расположенных монополя – электрода в виде стержней, которые имеют

гиперболическое сечение. Ускоренные в направлении  $z$  ионизированные молекулы в данном случае двигаются между электродами, испытывая колебания по осям  $x$  и  $y$ , к которым прикладывается постоянное напряжение  $U$  и дополнительное переменное высокочастотное напряжение  $V_0 \cos \omega t$ , создающее таким образом осциллирующее поле (Рисунок 3). При этом амплитуда колебаний возрастает без изменения направления движения, в результате чего ионы молекул, чьи амплитуды достигают достаточно высоких значений, нейтрализуются при столкновении с электродами, а ионы с определенным значением массы иона ( $M = m/z$ ) попадают на детектор. Путем изменения значений  $V$ ,  $U$  или  $\omega$  получают зависимость ионного тока от отношения  $m/z$ , причем величина ионного тока пропорциональна концентрации молекул соответствующего вещества в газовой фазе. Это позволяет проводить не только качественный, но и количественный химический анализ газовой фазы [57].

В качестве основных параметров масс-спектрометров выделяют диапазон анализируемых масс, диапазон рабочих давлений, разрешающую способность и относительную чувствительность. Диапазоны рабочих давлений и анализируемых масс обычно приводятся в виде абсолютных величин. Чувствительность масс-спектрометра определяется как отношение тока, который создается ионами определенной массы газа, к парциальному давлению этого газа в ионном источнике. Минимальное парциальное давление определяется минимальным током, который можно зарегистрировать, и называется порогом чувствительности. Разрешающая способность определяется возможностью разделения ионов с близкими молекулярными массами и соответствует отношению массы иона ( $M$ ) к наименьшему разрешаемому изменению этой величины  $\Delta M = \Delta m/z$ .



**Рисунок 3.** Схематическое изображение квадрупольного масс-спектрометра.

Для изучения процессов, протекающих в газовой фазе, обычно используют методы температурно-программируемой десорбции (ТПД) и температурно-программированной реакции (ТПР). Для экспериментов, в которых изучается поведение нанесённых биметаллических модельных катализаторов в смеси газов  $\text{CO}+\text{O}_2$ , методом РФЭС в режиме *in situ*, необходимо использовать метод ТПР. Однако при этом не стоит забывать о ряде методических ограничений, которые могут возникать при проведении таких экспериментов. Одним из основных ограничений является тот факт, что целевая реакция может параллельно протекать на горячем катоде масс-спектрометра. При этом в случае планарных модельных образцов, где частицы активного компонента нанесены на ВОПГ, содержание активных центров на поверхности меньше примерно на 4 порядка, в сравнении с образцами, нанесёнными на реальные носители. Из-за этого вклад в сигнал ТПР спектров от реакции, протекающей на поверхности таких катализаторов, вполне может быть сравним с вкладом от реакции, протекающей на катоде масс-спектрометра. Другое ограничение заключается в том, что время контакта смеси газов с поверхностью образца относительно мало из-за того,



что мы имеем дело с проточным реактором, так как ячейка высокого давления постоянно откачивается. Дополнительная трудность - непостоянство скорости откачки или подачи газов, из-за чего происходит колебание фонового сигнала от масс-спектрометра на величину порядка 5%. Таким образом, если вклад в ТПР спектры от реакции, протекающей на образце, составляет меньше 5%, становится невозможным выделить её из колебаний фона. Поэтому для повышения чувствительности масс-спектрометра в случае проведения РФЭС исследований в режиме *in situ*, он часто устанавливается на одну из ступеней дифференциальной откачки анализатора энергий фотоэлектронов, что позволяет анализировать газовую фазу, сформированную на поверхности образца. Кроме того, всегда необходимо проводить реперные эксперименты с чистым носителем (без каталитически активного компонента) для получения информации о протекании реакции на горячем катоде масс-спектрометра и различных частях окружения образца (держатели, термопары, элементы нагрева и т.д.).

### **1.2.5. Проведение вычислений методом теории функционала плотности**

Существует множество методов решения уравнения Шредингера для многоэлектронных систем, основанных на разложении волновой функции по детерминантам Слейтера. Однако эти методы требуют огромных вычислительных ресурсов, что делает их применение для крупных систем крайне затруднительным.

Теория функционала плотности (ТФП) (density functional theory – DFT) – квантово-механический метод, который используется для исследования электронной структуры многоэлектронных систем [58]. При применении этой теории свойства многоэлектронной системы могут быть определены при помощи функционала электронной плотности, зависящей от трех пространственных координат.

Расчёты методом теории функционала плотности были выполнены в программном пакете VASP с использованием PAW псевдопотенциала и

корреляционно-обменного функционала PBE [59, 60]. Оптимизация структур выполнялась методом сопряженных градиентов. Для определения энергетических дескрипторов в топологическом выражении (см. Главу 3) энергия обрезки составляла 250.9 эВ при размере элементарной ячейки  $25 \times 25 \times 25 \text{ \AA}^3$ , в результате чего расстояние между периодически повторяющимися биметаллическими частицами, состоящими из 201 атома, составляло  $\geq 8 \text{ \AA}$ . Использование таких параметров (менее точных, чем используемые обычно при проведении расчетов методом ТФП наночастиц металлов) для определения энергетических дескрипторов, как было показано в работах [61, 62], обеспечивает достаточную точность. Для расчетов адсорбции СО на биметаллических наночастицах энергия обрезки составляла 415 эВ при размере элементарной ячейки  $30 \times 30 \times 30 \text{ \AA}^3$ , а релаксации структур выполнялись до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не становились меньше, чем 0.01 эВ. Энергию адсорбции СО рассчитывали следующим образом:

$$E_{ads}(CO) = (E(NP * CO_m) - E(NP) - m \times E(CO)) / m,$$

где  $E(NP * CO_m)$ ,  $E(NP)$  и  $E(CO)$  – полные энергии адсорбционного комплекса наночастицы с числом  $m$  адсорбированных молекул СО, чистой наночастицы и молекулы СО в газовой фазе, полученные из DFT расчётов, соответственно.

В качестве моделей биметаллических наночастиц были выбраны структуры, обладающие формой усеченного октаэдра с шестью гранями (001) и восемью гранями (111). К этому ряду относятся наночастицы  $НЧ_n$  с  $n = 38, 201, 586, 1289, 2406, 4033$  и т.д. В этой работе для расчётов использовались наночастицы  $НЧ_{201}$  и  $НЧ_{1289}$ , состоящие из 201 и 1289 атомов металла, соответственно. При расчетах биметаллических наночастиц ограничений по симметрии не накладывалось.

### **1.2.6. Просвечивающая электронная микроскопия**

Исследование образцов «реальных» биметаллических катализаторов, где активный компонент наносился на поверхность пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , методом просвечивающей электронной микроскопии проводились на нескольких различных микроскопах.

Одним из микроскопов, используемых для исследования  $\text{PdAg}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был Hitachi HT 7700 (Hitachi, Япония). Съёмку изображений вели в режиме «светлого поля» при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съёмкой 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 [63]. Средний размер металлических наночастиц и их распределение по размерам определяли на основе измерения 150–180 частиц на микрофотографиях различных участков образцов.

На другом микроскопе - JEM-2010 (JEOL, Япония), исследовались  $\text{PdIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторы. Съёмку изображений вели в режиме «светлого поля» при ускоряющем напряжении 200 кВ, что обеспечивало разрешение по параметру решётки 1.4 Å. Энергодисперсионный анализ (EDX) проводили на энергодисперсионном спектрометре Xflash (Bruker, Германия) с Si-детектором и энергетическим разрешением 130 эВ. Средний размер металлических наночастиц и их распределение по размерам определяли на основе измерения 250–500 частиц на микрофотографиях различных участков образцов.

### **1.2.7. Исследование каталитических свойств в реакциях селективного гидрирования**

#### **1.2.5.2. Газофазное гидрирование ацетилена**

Исследование каталитических свойств биметаллических «реальных» катализаторов (нанесённых на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в реакции гидрирования ацетилена в

этилен проводилось в кварцевом реакторе проточного типа (внутренний диаметр 4 мм) при атмосферном давлении. Использовалась реакционная смесь следующего состава: 0.51 об.%  $C_2H_2$ , 46.36 об.%  $C_2H_4$ , 2.59 об.%  $H_2$ , 50.54 об.%  $Ar$  (суммарный поток составлял 64 мл/мин) [64]. Температуру повышали ступенчато в интервале 25–150°C и контролировали термопарой К-типа, помещенной в слой катализатора (навеска 40 мг, фракция 0.2–0.4 мм). Продукты реакции анализировали на хроматографе Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-хром», Россия), снабженном капиллярной колонкой CP7518 (CP- $Al_2O_3/KCl$ , 50 м×0.53 мм, 10 мкм) и пламенно-ионизационным детектором.

Конверсию ацетилена  $X_{C_2H_2}$  рассчитывали, как отношение количества прореагировавшего ацетилена к количеству ацетилена на входе в реактор по формуле:

$$X_{C_2H_2} = \frac{(C_2H_{2_{вх}} - C_2H_{2_{вых}})}{C_2H_{2_{вх}}},$$

где  $C_2H_{2_{вх}}$  и  $C_2H_{2_{вых}}$  – площади пиков ацетилена до начала и после реакции, соответственно.

Селективность по этилену рассчитывали по формуле:

$$S_{C_2H_4} = \frac{(C_2H_{2_{вх}} - C_2H_{2_{вых}})}{((C_2H_{2_{вх}} - C_2H_{2_{вых}}) + C_2H_6)},$$

где  $C_2H_6$  – площадь пика этана.

Перед загрузкой в реактор каждый из катализаторов фракционировался (размер фракции 0.2–0.4 мм) и спрессовывался в таблетку. После загрузки образцы подвергали активации в токе 5% $H_2/Ar$  при 550°C в течение 1 часа, после чего охлаждали до комнатной температуры в токе  $N_2$ .

### 1.2.5.3. Жидкофазное гидрирование дифенилацетилена

Исследование каталитических свойств биметаллических  $PdIn/Al_2O_3$  катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена

(ДФА) проводили в реакторе автоклавного типа, оснащённом магнитной мешалкой, линиями подачи газа и системами отбора проб. Реакцию проводили при 5 атм  $\text{H}_2$  и  $25^\circ\text{C}$ , используя в качестве растворителя н-гексан, при постоянном перемешивании [65]. Перед проведением реакции для удаления примесей растворенного кислорода в течение 3 часов через растворитель пропускали поток аргона особой чистоты ( $\sim 30$  мл/мин).

Окислительно-восстановительные обработки катализатора для изучения влияния эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на его каталитические свойства проводили в трубчатом кварцевом реакторе, оборудованном клапанами входа и выхода газа. Восстановительные обработки проводились в потоке 5% об./об.  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , а окислительные обработки - в потоке 20% об./об.  $\text{O}_2/\text{N}_2$  (синтетический воздух). Для загрузки катализатора в автоклав реактор заполняли аргоном и переносили в перчаточный бокс с атмосферой аргона, где катализатор загружали в автоклав, избегая контакта с воздухом. После загрузки катализатора автоклав заполняли аргоном, герметизировали, переводили из перчаточного бокса на магнитную мешалку и подключали к линиям подачи газов.

В ранее опубликованной работе [66], где изучалась скорость гидрирования в зависимости от интенсивности перемешивания было продемонстрировано, что при скорости перемешивания  $> 600$  об/мин этот параметр перестает влиять на скорость реакции. Поэтому для того, чтобы избежать диффузионных затруднений, связанных со скоростью растворения водорода, эксперименты проводили при скорости перемешивания 1000 об./мин. Для минимизации диффузионных затруднений, связанных с доступом реагентов в поры катализатора, катализатор измельчали до фракции  $< 10$  мкм, как это было предложено в [67]. Количество поглощенного водорода оценивали по падению давления в процессе гидрирования, которое контролировалось штатным электронным датчиком давления в составе автоклава. После завершения гидрирования падение давления составляло примерно 0.3 бар, таким образом, влиянием изменения

давления  $H_2$  на кинетику реакции можно пренебречь. Так как гидрирование алкинового субстрата протекает последовательно сначала до соответствующего олефинового соединения и только затем до алкана, количество продукта полного гидрирования, образующегося на первой стадии гидрирования, незначительно. Реакцией гидрирования остаточного алкина до алкана на второй стадии процесса также можно пренебречь. С учетом этих допущений скорости реакции  $r$  (моль  $H_2 \cdot \text{гкат} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) для каждой стадии гидрирования ( $r_1$  – алкин в алкен и  $r_2$  – алкен в алкан) определяли из графика зависимости количества поглощенного водорода от времени проведения процесса [68]. По соотношению скоростей гидрирования субстрата на первой и второй стадиях ( $r_1/r_2$ ) оценивали кинетическую селективность реакции. Удельную каталитическую активность (TOF) образцов рассчитывали как отношение количества молекул превращенного субстрата к общему количеству атомов палладия в катализаторе за минуту [69].

Продукты реакции анализировали на хроматографе Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором (Хроматек, Россия), снабжённом капиллярной колонкой HP5-MS ((5%-фенил)-метилполисилоксан, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина неподвижного слоя 0.25 мкм, газ-носитель He). Продукты отбирали из реакционной среды после того, как поглощение водорода соответствовало 90% конверсии ДФА. Детальный анализ продуктов реакции показал, что гидрирования ароматического кольца в условиях реакции не наблюдается, и образованием стильбена можно пренебречь вплоть до конверсии ДФА около 70%. Это позволяет использовать скорость поглощения водорода для оценки скорости гидрирования ДФА. Селективность образования целевого олефина ( $S_{=}$ ) рассчитывали по следующему уравнению:

$$S_{=} = \frac{(C_{=}^{cis} + C_{=}^{trans})}{[(C_{=}^{cis} + C_{=}^{trans}) + C_{-}]}$$

где  $C_{=cis}$ ,  $C_{=trans}$  и  $C_{=}$  представляют собой мольные доли образующихся арилолефинов (цис- и транс-) и арилалкана, соответственно, определенные с помощью ГХ-анализа.

## 1.2.8. Объекты исследования и материалы

### 1.2.6.1. Материалы

В Таблице 1 приведены характеристики всех исходных веществ и материалов, которые использовались в работе.

**Таблица 1.** Характеристики исходных материалов и веществ

№	Название	Характеристики
Модельные катализаторы		
1	Монокристаллы ВОПГ	Размер $7 \times 7 \times 1$ мм <sup>3</sup> , HOPG SPI-2, Structure Probe Inc.
2	Источник напыления Pd	Pd фольга (99.99 %)
3	Источник напыления Ag	Ag фольга (99.99 %)
4	Источник напыления In	In фольга (99.99 %)
5	Источник напыления Au	Au фольга (99.99 %)
6	Источник напыления Cu	Cu фольга (99.99 %)
«Реальные» катализаторы		
7	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sasol, 56 м <sup>2</sup> /г
8	Предшественник для приготовления Pd-In катализаторов	Уксуснокислый раствор комплекса Pd( $\mu$ -AcO) <sub>4</sub> In(AcO) (pH 2.8)
9	Нитрат палладия	Водный раствор Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Alfa Aesar, 14.86% Pd
10	Нитрат серебра	Водный раствор AgNO <sub>3</sub> , ЗАО Бертуз, х.ч., 99,9%
11	Нитрат индия	Водный раствор In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Fluka, 32-36% In
Газы и реагенты		
12	Аргон	Ar, 99.999 %
13	Кислород	O <sub>2</sub> , 99.98%
14	Монооксид углерода	CO, 99.95%
15	Ацетилен	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 99.99 %

16	Водород	H <sub>2</sub> , 99.99 %
17	Гелий	He, 99.95%
18	Азот	N <sub>2</sub> , 99.999 %
19	н-гексан	98%, Merck
20	Дифенилацетелен	98%, Sigma-Aldrich

### 1.2.6.2. Модельные биметаллические катализаторы

В качестве носителя для модельных биметаллических катализаторов использовался ВОПГ (высокоориентированный пиролитический графит, SPI supplies, Grade SPI-2). Очистка поверхности ВОПГ осуществлялась с помощью скотча с последующим прогревом носителя в вакууме при  $T \sim 700^\circ\text{C}$  в течение 1 часа.

Для создания дефектов на поверхности подложки проводили ее бомбардировку ионами аргона в течение  $\sim 4$  секунд с использованием ионной пушки IQE 11/35 ( $P(\text{Ar}) = 5 \times 10^{-6}$  мбар и ускоряющее напряжение 0.5 кВ). Последовательное нанесение металлов на модифицированную поверхность ВОПГ проводилось методом термического вакуумного напыления в камере подготовки фотоэлектронного спектрометра SPECS с помощью системы Omicron EFM3. Стоит отметить, что нанесение металла производилось посредством испарения источника (золота, палладия, серебра, индия или меди) электронным ударом, при этом сам источник представляет собой танталовую трубку (тигель), внутри которой закреплялся наносимый металл. Важными методическими достоинствами этой системы являются наличие заслонки, позволяющей регулировать время напыления с точностью до 1 с; присутствие водяного охлаждения деталей конструкции, расположенных близко к источнику, что препятствует напылению посторонних материалов, и повышенная стабильность температуры напыления. Для каждого из образцов, перед нанесением металла, подбирались параметры напыления (ток эмиссии электронов и ускоряющее напряжение) таким образом, чтобы необходимое количество металла напылялось за время около 5 минут. При этом количество напыляемого металла контролировалось методом РФЭС (из



соотношения атомных концентраций Me/C). Закономерности формирования биметаллических частиц обсуждаются в Главе 2.

### 1.2.6.3. PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Биметаллические PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы были получены методом совместной пропитки предварительно прокаленного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sasol, 56 м<sup>2</sup>/г,  $T_{\text{прок}} = 600^{\circ}\text{C}$ , 3 ч) водными растворами Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и AgNO<sub>3</sub>. Пропитанные образцы сушили при комнатной температуре, прокаливали в токе воздуха (300 мл/мин) при 550<sup>o</sup>C в течение 4 ч и восстанавливали в токе 5% H<sub>2</sub>/Ar при 550<sup>o</sup>C в течение 3 ч. После этого катализаторы охлаждали до 200<sup>o</sup>C в токе 5% H<sub>2</sub>/Ar, а затем – до комнатной температуры в токе Ar. Содержание Pd во всех образцах сохранялось постоянным (2 мас. %), а содержание Ag варьировалось от 4 до 6 мас. %. В качестве катализаторов сравнения по аналогичной методике были синтезированы монометаллические образцы 2% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 4% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание металлов в готовых образцах контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) на атомно-абсорбционном спектрометре ContrAA-700 (“Analytik Jena AG”, Германия).

### 1.2.6.4. PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Биметаллический PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор был получен методом семикратной пропитки по влагоемкости предварительно прокаленного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Sasol, 56 м<sup>2</sup>/г,  $T_{\text{прок}} = 600^{\circ}\text{C}$ , 3 ч) из уксуснокислого раствора комплекса Pd( $\mu$ -AcO)<sub>4</sub>In(AcO) (pH 2.8). После пропитки катализатор был высушен на воздухе при комнатной температуре и затем восстановлен в токе 5 об. % H<sub>2</sub> + Ar (550<sup>o</sup>C, 3 ч). Содержание металлов в конечном катализаторе составило 2.5 вес. % Pd и 2.7 вес. % In.

Монометаллические Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы сравнения готовили пропиткой  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водными растворами Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. После высушивания при комнатной температуре образец прокаливали в токе

воздуха (500°C, 4 ч) с последующим восстановлением в токе 5 об. % H<sub>2</sub> + Ar (700°C, 1 ч). Содержание металлов в готовых образцах контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) на атомно-абсорбционном спектрометре ContrAA-700 (“Analytik Jena AG”, Германия).

### 1.3. Заключение к Главе 1

Таким образом, на основании всего вышеизложенного, основной акцент в исследовании биметаллических каталитических систем был сделан на использование поверхностно-чувствительных методов в режиме *in situ* – РФЭС и ИК-спектроскопия диффузного отражения. Следует отметить, что эти методы взаимно дополняют друг друга – РФЭС позволяет получить детальную информацию о химическом составе и структуре поверхности в ходе протекания реакции или обработок катализатора в газовой среде, тогда как ИК-спектроскопия диффузного отражения предоставляет данные о структуре активных центров на поверхности биметаллических частиц. Другой важной отличительной особенностью выбранного подхода является сравнительное исследование двух различных типов систем – модельных катализаторов (металлы нанесены на поверхность планарного носителя – ВОПГ) и «реальных» каталитических систем (биметаллические наночастицы нанесены на пористый носитель – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В рамках выполнения диссертационной работы получена детальная информация о закономерностях формирования активных центров на поверхности биметаллических частиц различного типа – на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений с суперструктурным упорядочением – под воздействием обработок индивидуальными газами (CO, O<sub>2</sub>) или в ходе протекания каталитической реакции. Исследование каталитических свойств реальных биметаллических образцов в реакциях селективного гидрирования в зависимости от структуры активных центров, сформированных на внешней поверхности биметаллической наночастицы, позволило выявить

катализаторы с оптимальным составом и структурой активных центров, это позволит предложить наиболее эффективные методики их преактивационной обработки.

## Глава 2. Приготовление модельных биметаллических катализаторов

Как уже упоминалось выше, при использовании методов и подходов, обычно применяемых в области «науки о поверхности» (Surface Science), для изучения гетерогенных катализаторов выделяют проблему «несоответствия материалов», или как её называют в зарубежной литературе «Material gap». Данная проблема заключается в том, что системы, обычно используемые в качестве объектов исследования, представляют собой массивные модельные катализаторы, такие как монокристаллы, поликристаллические фольги, нанопорошки и т.д., которые существенно отличаются по своим свойствам (морфология и состав поверхности) от реальных катализаторов, в которых частицы активного компонента нанометровых размеров нанесены на носитель. С одной стороны, массивные модельные системы обладают рядом очевидных преимуществ, такими как высокая концентрация активных центров на поверхности (применительно к каталитическим системам), методические удобства (хорошо отработаны методики подготовки и очистки поверхности образцов), а также возможность использования монокристаллических граней с различной ориентацией (варьирование типов и количества центров с различной координацией). Однако при использовании таких образцов необходимо учитывать два фактора – отсутствие носителя, который может не только взаимодействовать с активным компонентом, но и участвовать в реакции [70, 71], а также изменение свойств металла при уменьшении размера частиц до нанометровой шкалы (квантовый размерный эффект) [72]. Таким образом, перенос результатов, полученных на массивных модельных образцах, на реальные катализаторы в значительной степени затруднен ввиду различной природы исследуемых систем. С другой стороны, при изучении поверхности реальных пористых катализаторов методы, используемые в области «науки о поверхности», не всегда позволяют получить необходимый объем информации. Это связано, например, с низким содержанием активного компонента в составе пористых катализаторов, что

затрудняет применение метода РФЭС для обнаружения и надёжной идентификации незначительных изменений химического или зарядового состояния активного компонента, а также интермедиатов реакции, адсорбированных на поверхности. Кроме того, при изучении реальных каталитических систем на основе оксидных носителей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и т.д.), широко применяющихся в промышленных катализаторах, зачастую возникают эффекты подзарядки поверхности (и, как следствие, сдвиги фотоэлектронных линий), ввиду отсутствия электронной проводимости или, говоря другими словами, диэлектрическими свойствами носителя. Это ограничивает применимость метода РФЭС для изучения таких систем, а в случае использования синхротронного излучения значительно затрудняет проведение таких исследований. Применение метода СТМ для изучения морфологии поверхности также ограничено объектами исследования, которые должны обладать высокой проводимостью.

Значительным шагом в решении проблемы «несоответствия материалов» является приготовление и исследование модельных систем, где наноразмерные частицы металла нанесены на поверхность плоского (планарного) носителя. Использование таких модельных нанесённых катализаторов позволяет изучать изменение их электронных, адсорбционных и каталитических свойств в зависимости от таких параметров, как размер частиц активного компонента, природа носителя, способ приготовления (нанесения металла) и условия проведения каталитического процесса. Поэтому одной из задач данной работы является разработка методик приготовления различных модельных биметаллических катализаторов ( $\text{PdAu}$ ,  $\text{PdAg}$ ,  $\text{PdIn}$ ,  $\text{PdCu}$ ,  $\text{AgAu}$ ,  $\text{AgCu}$ ,  $\text{AuCu}$ ), где наночастицы активного компонента нанесены на поверхность планарного носителя с заданными характеристиками, такими как соотношение металлов, структура и размер частиц.

## **2.1. Выбор носителя, формирование дефектной поверхности. Высокоориентированный пиролитический графит**

Контролируемые процессы формирования и эволюции искусственно созданных структурных дефектов в графитовых слоях представляют большой интерес для материаловедения, поскольку они открывают путь к целенаправленному изменению свойств функциональных материалов [73–74]. Одним из наиболее важных и широко применяемых материалов на основе углерода является высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). Помимо прочих применений, ВОПГ также широко используется в качестве модельного носителя для нанесения на него различными способами металлических наночастиц [78–85]. Такие системы часто используются в качестве модельных аналогов металлических катализаторов на основе углеродных носителей [25, 78, 80–83, 86] и являются перспективными для изучения поверхностно-чувствительными методами, такими как РФЭС и СТМ, так как позволяют преодолеть перечисленные выше методические трудности. В то же время хорошо известно, что атомарно-гладкая поверхность террас графита достаточно инертна и малоинтересна для приготовления модельных металлических катализаторов ввиду слабого взаимодействия металл-носитель [87, 88], что, в свою очередь, приводит к высокой подвижности частиц наносимого на поверхность ВОПГ металла и их агломерации на ступенях (так называемое, декорирование) [80, 81]. Для решения этой проблемы обычно прибегают к модификации поверхности ВОПГ, которая позволяет создать на его поверхности точечные дефекты, приводящие к стабилизации осажденных частиц, а также обеспечивающие их равномерное распределение по поверхности носителя [80, 82–85]. Обычно такая модификация обеспечивается химическим (функционализация) или физическим (бомбардировка поверхности ионами инертного газа) способами. При этом химическая модификация заключается в формировании на поверхности ВОПГ различного рода функциональных групп за счёт

химического взаимодействия с определенными модификаторами (реагентами). В качестве примера таких модификаторов поверхности можно привести азотную ( $\text{HNO}_3$ ) или соляную ( $\text{HCl}$ ) кислоты. Так, например, группой исследователей под руководством проф. Дэвиса [78, 89-91] был опубликован цикл работ, посвящённых изучению влияния обработки поверхности ВОПГ азотной или соляной кислотой на химический состав и топографию поверхности. Методами РФЭС и СТМ было показано, что обработка поверхности кислотами при комнатной температуре приводила к образованию ОН-групп. Кроме того, наблюдалась незначительная адсорбция хлоридных или нитратных групп. С увеличением времени обработки или нагревании образца происходило дальнейшее окисление поверхности с образованием различных кислород-содержащих карбонильных и эфироподобных функциональных групп. При этом наблюдалось изменение топографии поверхности ВОПГ – образование дефектов высотой 4-6 нм и протяжённостью от 10 до 100 нм. В дальнейшем было показано, что морфология частиц золота, нанесённых из золото-хлористоводородной кислоты на поверхность модифицированного носителя, напрямую зависит от наличия на ней различных функциональных групп.

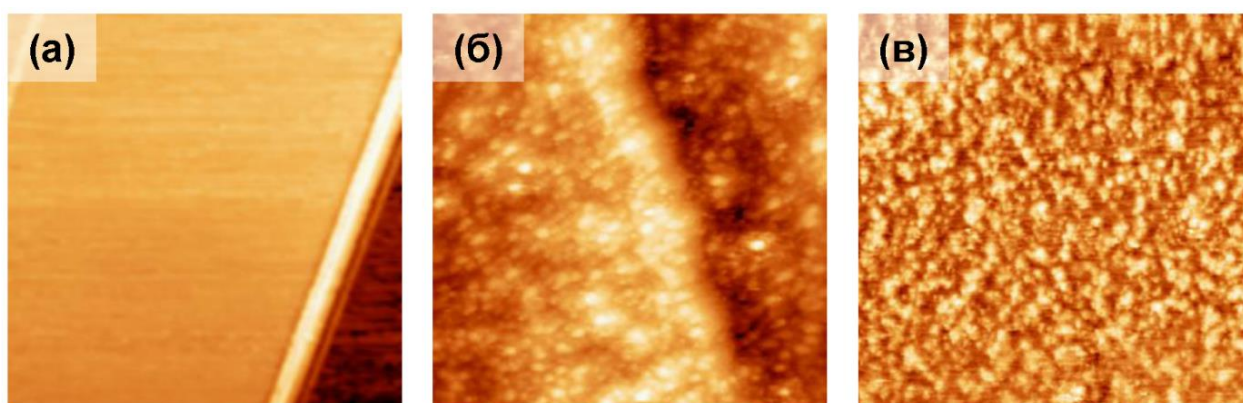
Другим способом создания на поверхности ВОПГ дефектов, которые позволили бы повысить стабильность и плотность наносимых частиц, является физическая модификация поверхности, которая обычно заключается в бомбардировки поверхности различными ускоренными ионами [73, 80, 82, 83, 92]. Такой способ подготовки поверхности вполне подходит для применения методов исследования из области «Surface Science», так как они проводятся в условиях сверхвысокого вакуума и требуют особой чистоты поверхности образцов. Поэтому модификацию поверхности носителя целесообразнее проводить непосредственно в вакуумной камере соответствующих спектрометров непосредственно перед нанесением наночастиц активного компонента. Эффективность такого подхода была продемонстрирована в работах [25, 82], где с использованием методов РФЭС

и СТМ изучалось формирование частиц серебра на поверхности ВОПГ, предварительно подвергнутой мягкой бомбардировке ионами аргона. Было показано, что такая модификация поверхности позволила приготовить модельные катализаторы Ag/ВОПГ с узким распределением частиц по размерам, стабильные по отношению к спеканию в сверхвысоковакуумных условиях в диапазоне температур до 300°C. В работе Холманова с соавторами [73] изучалось контролируемое формирование дефектов на поверхности ВОПГ при помощи ионов  $\text{Ar}^+$  ( $E = 400$  эВ) при комнатной температуре в зависимости от угла падения. Было показано, что при бомбардировке поверхности ионами  $\text{Ar}^+$  при нормальном падении происходит образование межплоскостных дефектов (происходит, в том числе, разрушение внутренних слоёв), а при использовании скользящего по отношению к поверхности графита падения преимущественно наблюдается формирование вакансий или монослойных дефектов (происходит разрушение только верхнего графитового слоя) [73]. Другой способ модификации поверхности ВОПГ с использованием ионов азота  $\text{N}^+$  и  $\text{N}^{2+}$  продемонстрирован в работах [79] и [80]. Было показано, что такая модификация поверхности ВОПГ позволила повысить стабильность нанесённых частиц палладия в условиях электрокаталитических тестов в реакции восстановления кислорода. Так как способ модификации поверхности ВОПГ в значительной степени влияет на свойства конечных модельных катализаторов необходимо детальное исследование влияния различных параметров проведения таких модификаций на структуру и плотность дефектов, образующихся на поверхности носителя. Такая информация позволит проводить модификацию поверхности контролируемым образом, то есть получать поверхность носителя с необходимой дефектностью.

Поэтому методами РФЭС и СТМ нами были изучены закономерности формирования дефектов на поверхности ВОПГ посредством её бомбардировки ионами  $\text{Ar}^+$  в зависимости от ряда параметров, таких как



время бомбардировки, ускоряющее напряжение ионов, использование замедляющего потенциала на образце [93]. Модификация поверхности ВОПГ проводилась в камере подготовки сканирующего туннельного микроскопа RHK 7000 VT, оснащённой ионной пушкой. После проведения модификации при различных условиях проводилось исследование образца методом РФЭС, затем топография поверхности образца исследовалась в аналитической камере методом СТМ. Аргоновое травление проводилось при комнатной температуре под нормальным углом падения к поверхности носителя. На Рисунке 4а представлено СТМ-изображение немодифицированной поверхности ВОПГ, предварительно прогретого в сверхвысоковакуумных условиях в течение 1 часа при температуре 700°C. Хорошо видны атомарно-гладкие протяжённые террасы (базальная плоскость кристаллической решётки 0001), разделенные моно- и многоатомными ступенями.

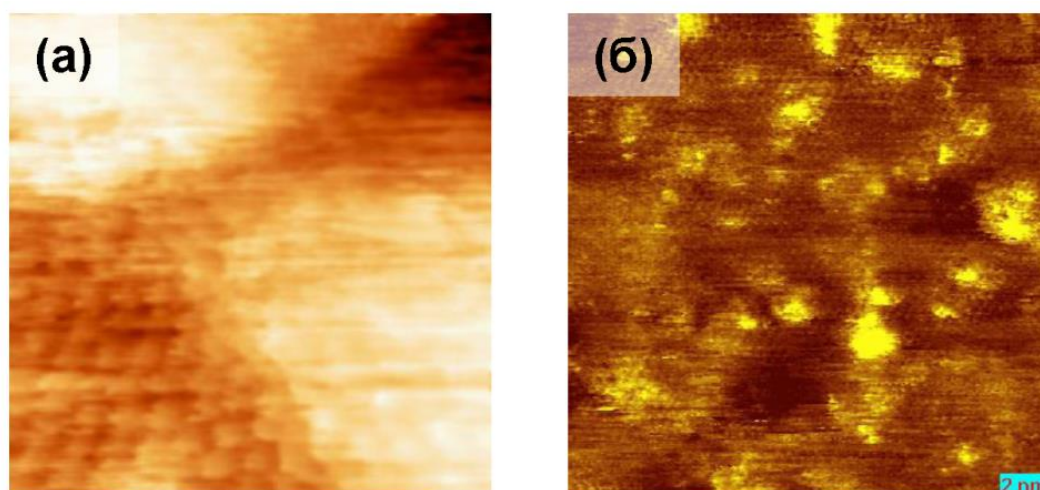


**Рисунок 4.** СТМ изображения (100×100 нм) поверхности ВОПГ: (а) - немодифицированная; (б) – после травления ионами аргона с энергией 1.8 кэВ и последующим прогревом до 450°C; (в) - после травления ионами аргона с энергией 500 эВ и последующим прогревом в вакууме при температуре 300°C (в течение 1 часа).

После травления поверхности ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 1.8 кэВ ( $P(\text{Ar})=7 \times 10^{-6}$  мбар, 10 сек) поверхность ВОПГ состоит из разупорядоченных углеродных частиц с размером до нескольких нанометров (Рисунок 4б). Стоит отметить, что дальнейший прогрев модифицированной таким образом

поверхности в вакууме практически не влияет на её морфологию. В результате был сделан вывод, что после «стандартного» травления поверхности ВОПГ ионами  $\text{Ar}^+$  прогрев образца в вакууме не приводит к восстановлению атомарного разрешения.

На основании проведенных исследований для модификации поверхности использовали более низкую энергию ионов аргона, 500 эВ [25, 73, 82]. На Рисунке 4в представлено СТМ-изображение поверхности, модифицированной ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 500 эВ ( $P(\text{Ar})=5 \times 10^{-6}$  мбар,  $t = 4$  сек). Видно, что поверхность все еще шероховатая, как и в случае использования «стандартных» условий травления. Тем не менее, плотность и размер углеродных частиц снижается по сравнению с предыдущим образцом, а также для некоторых областей между частицами можно заметить гладкую поверхность. Более того, прогрев модифицированной таким образом поверхности до  $900^\circ\text{C}$  в сверхвысоковакуумных условиях позволяет практически полностью восстановить атомарно-гладкую поверхность (Рисунок 5). Таким образом, можно сделать вывод, что такая модификация поверхности ВОПГ приводит к формированию, в основном, монослойных дефектов, вакансий на поверхности ВОПГ и незначительному разрушению приповерхностных слоёв с образованием межплоскостных дефектов. Согласно литературным данным [25, 82], прогрев поверхности модифицированного таким образом носителя уже после напыления на неё серебра в сверхвысоковакуумных условиях до  $300^\circ\text{C}$  приводит к залечиванию межплоскостных дефектов и стабилизации частиц. В конечном итоге именно такой подход был выбран для модификации носителя для приготовления нанесённых модельных металлических катализаторов, используемых в данной работе.



**Рисунок 5.** СТМ-изображения (а)  $3 \times 3$  нм и (б)  $20 \times 20$  нм поверхности ВОПГ после травления ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 500 эВ и последующим прогревом до  $900^\circ\text{C}$ .

## **2.2. Нанесение металлических наночастиц на поверхность плоских носителей – Монометаллические Au/ВОПГ модельные катализаторы**

Как уже упоминалось выше, модельные системы, в которых наночастицы металлов нанесены на поверхность ВОПГ, зачастую используются в качестве аналогов металлических катализаторов на основе углеродных носителей [25, 78, 80–83, 86]. Среди методов нанесения наночастиц металла на планарные носители можно выделить два класса: методы физического осаждения кластеров на подложку [25, 94-97] и методы химического нанесения (из коллоидных растворов, путем электрохимического осаждения, закрепления металл-органических комплексов с их последующим разложением и т.д.) металлических наночастиц и их предшественников на поверхности носителей [98-100]. Стоит отметить, что при использовании методов физического осаждения, таких как, например, термическое вакуумное напыление или распыление ионной бомбардировкой, в качестве источника используется массивный металл (фольга, проволока и т.д.) высокой чистоты, а нанесение обычно происходит в условиях сверхвысокого вакуума. Таким образом, основным преимуществом применения этих методик является возможность получения

чистых модельных образцов, не содержащих каких-либо химических примесей на поверхности. Поэтому в представленной диссертационной работе для нанесения металлов на поверхность модифицированного носителя был выбран метод термического вакуумного напыления (ТВН). Нанесение наночастиц металлов проводилось в камере РФЭС спектрометра SPECS с помощью системы напыления EFM3 (Omicron, Германия), в которой нагрев источника металла производится электронным ударом. Для приготовления модельных биметаллических катализаторов была выбрана методика, согласно которой металлы последовательно наносились на поверхность модифицированного ВОПГ. Очевидно, что в таком случае на первой стадии приготовления было необходимо отработать приготовление монометаллических образцов с наночастицами одного из металлов, нанесёнными на поверхность ВОПГ. При этом особенно важно было научиться контролировать размер и плотность распределения этих частиц по поверхности носителя. Такие монометаллические образцы в дальнейшем могут быть использованы в качестве «матрицы» для напыления второго металла. Поэтому сначала нами были отработаны методики приготовления монометаллических модельных образцов с нанесёнными частицами золота с различным средним размером нанесённых частиц, плотностью их нанесения и узким распределением по размеру [26, 101].

Для этого нами была разработана методика [25, 82], которая состоит из трёх стадий:

(1) Модификация поверхности ВОПГ путём мягкого ионного травления исходной поверхности (предварительно образец прогревался в условиях сверхвысокого вакуума при температуре 700°C в течение одного часа для удаления с поверхности носителя возможных примесей и адсорбированных частиц) низкоэнергетическими ионами аргона (500 эВ,  $P(\text{Ar})=5 \times 10^{-6}$  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 металла на модифицированную поверхность ВОПГ, в этом случае частицы металла, закрепленные на дефектах, оказываются стабильными к перемещению в латеральном направлении по поверхности, но при этом способными проникать в приповерхностные слои графита;

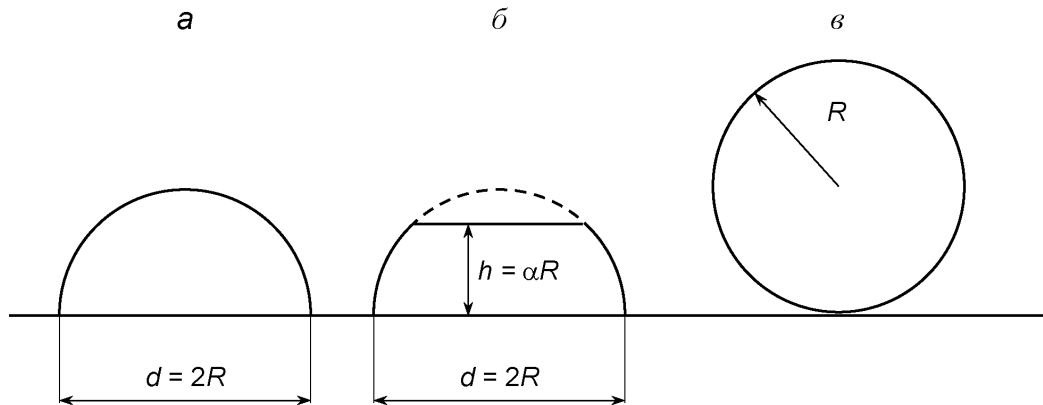
(3) Прогрев образца в сверхвысоковакуумных условиях при температуре не менее  $300^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч, при этом происходит «залечивание» межплоскостных дефектов и окончательная стабилизация наночастиц металла на поверхности носителя. При этом количество нанесённого металла варьировалось за счёт изменения параметров напыления (время, ток эмиссии, ускоряющее напряжение). Все приготовленные таким образом модельные монометаллические катализаторы были исследованы методами РФЭС и СТМ для определения электронных свойств и морфологии наночастиц.

Работы [26, 101] посвящены изучению модельных нанесённых Au/ВОПГ катализаторов. В работе [101] мы изучали возможность использования данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для оценки размера нанесённых на ВОПГ наночастиц золота. Для этого был использован метод, предложенный Дэвисом [102], согласно которому средний размер частиц нанесенного металла оценивается по отношению интенсивностей двух фотоэлектронных или Оже-линий металла с существенно различающимися кинетическими энергиями фотоэлектронов ( $E_{\text{кин}}$ ). Методика расчета основана на зависимости длины свободного пробега электрона в веществе ( $\lambda$ ) от его кинетической энергии. Данный подход обладает целым рядом достоинств. В расчетах используются исключительно данные метода РФЭС. Результаты оценки слабо зависят от природы носителя, удельной площади и шероховатости его поверхности [102], а значения  $\lambda$  для любой линии в РФЭС-спектре могут быть рассчитаны с использованием программы Tougaard Quases-IMFP-TRP2M [42] по формуле, предложенной в работе [40]. Методика Дэвиса была успешно использована

для определения среднего размера частиц палладия, родия и никеля в образцах порошкообразных катализаторов в целом ряде работ [103, 104, 105], при этом было показано хорошее согласие оценок, полученных по данным РФЭС, с результатами измерений методом ПЭМ или СТМ. В настоящей работе для прямого определения размера нанесённых частиц использовался метод СТМ.

В то же время, недостаток методики Дэвиса состоит в том, что при использовании стандартных излучений  $AlK_{\alpha}$  и  $MgK_{\alpha}$  количество элементов, имеющих в РФЭС спектрах интенсивные линии с отличающимися кинетическими энергиями, достаточно ограничено [102]. Использование высокоэнергетических источников излучения, таких, например, как  $AgL_{\alpha}$  ( $h\nu = 2984.3$  эВ), позволяет расширить круг таких элементов. При использовании этого излучения появляется возможность исследования нанесённых каталитических систем, например, с нанесенными частицами золота или платины с использованием  $3d$  и  $4f$  линий данных элементов [106, 107].

Таким образом, в работе [101] для определения размера частиц золота, нанесенных на поверхность ВОПГ, запись РФЭ-спектров проводилась при использовании излучения  $AgL_{\alpha}$ . Для расчёта среднего размера частиц ( $d_{XPS}$ ) использовались нормализованные отношения интенсивностей линий  $Au 4f_{7/2}$  ( $E_{кин} \sim 2900$  эВ) и  $Au 3d_{3/2}$  ( $E_{кин} \sim 680$  эВ), полученные из спектров двух различных типов образцов – частиц нанесенного золота и золотой фольги. Кроме того, средний размер частиц золота ( $d_{STM}$ ) во всех образцах был определен из гистограмм распределения частиц по размерам, полученных методом СТМ. С целью достижения наилучшего согласия между величинами  $d_{XPS}$  и  $d_{STM}$ , полученными методами РФЭС и СТМ соответственно, при расчёте размера частиц по методике Дэвиса варьировали геометрическую форму частиц золота (сфера, полусфера и усечённая полусфера), которые схематично представлены на Рисунке 6.



**Рисунок 6.** Частицы золота полусферической (а), усеченной полусферической (б) и сферической (в) формы на поверхности ВОПГ.

В результате, было показано, что для образцов Au/ВОПГ, приготовленных напылением золота на гладкую поверхность графита, наилучшее согласие данных методов РФЭС и СТМ достигается в предположении сферической формы частиц. При этом распределение частиц по поверхности носителя является неоднородным с концентрированием частиц преимущественно в области ступеней носителя. Для образцов Au/ВОПГ, в которых наночастицы золота наносились на модифицированную поверхность графита, лучший результат получается в предположении наличия у частиц золота полусферической и усечённой полусферической формы. Стоит отметить, что такие образцы характеризуются равномерным распределением частиц по поверхности носителя, поскольку частицы золота закрепляются преимущественно на структурных дефектах, сформированных в результате бомбардировки поверхности ионами аргона. Различие в формах частиц металла для образцов, где золото наносится на модифицированную и исходную поверхность ВОПГ, по-видимому, является следствием различий в энергиях взаимодействия металла с поверхностью графита в этих системах.

Таким образом, была отработана методика приготовления модельных образцов с контролируемым средним размером нанесённых частиц золота и их равномерным распределением по поверхности ВОПГ, состоящая из трёх стадий: (1) – Модификация поверхности ВОПГ путём мягкого ионного

травления; (2) – Термическое вакуумное напыление металла на модифицированную поверхность ВОПГ; (3) – «Залечивание» межплоскостных дефектов и окончательная стабилизация наночастиц металла на поверхности носителя за счёт прогрева в СВВ условиях до 300 °С. При этом золотые частицы обладают полусферической и/или усечённой полусферической формой.

## **2.3. Приготовление биметаллических модельных катализаторов на ВОПГ**

### **2.3.1. Биметаллические Pd-Au/ВОПГ катализаторы**

#### **2.3.1.1. Формирование частиц со структурой типа «ядро-оболочка»**

Биметаллические PdAu катализаторы являются одними из наиболее изученных среди биметаллических систем, поскольку они проявляют каталитические свойства в целом ряде промышленно важных реакций [5-10, 108–112], таких как синтез винилацетата [7], низкотемпературное окисление CO [8, 9], восстановление NO [10], прямое образование пероксида водорода из  $H_2/O_2$  [109], гидрирование углеводородов [110], гидрообессеривание [111, 112] и т.д. Поэтому на следующем этапе выполнения диссертационной работы нами изучались закономерности формирования биметаллических Pd-Au наночастиц на поверхности ВОПГ методами РФЭС и СТМ [28]. На первом этапе по описанной в разделе 2.2. методике нами были приготовлены три монометаллических Au/ВОПГ образца с различными средними размерами частиц, которые в дальнейшем были использованы в качестве «матрицы» для напыления второго металла – палладия. Приготовленные монометаллические образцы были изучены методами РФЭС и СТМ.

В Таблице 2 приведены соотношения атомных концентраций Au/C, рассчитанные из спектров РФЭС, измеренных как непосредственно после напыления золота на модифицированную поверхность ВОПГ, так и после прогрева свежеприготовленных образцов при температуре 300°C в условиях сверхвысокого вакуума. Количество наносимого металла варьировалось за



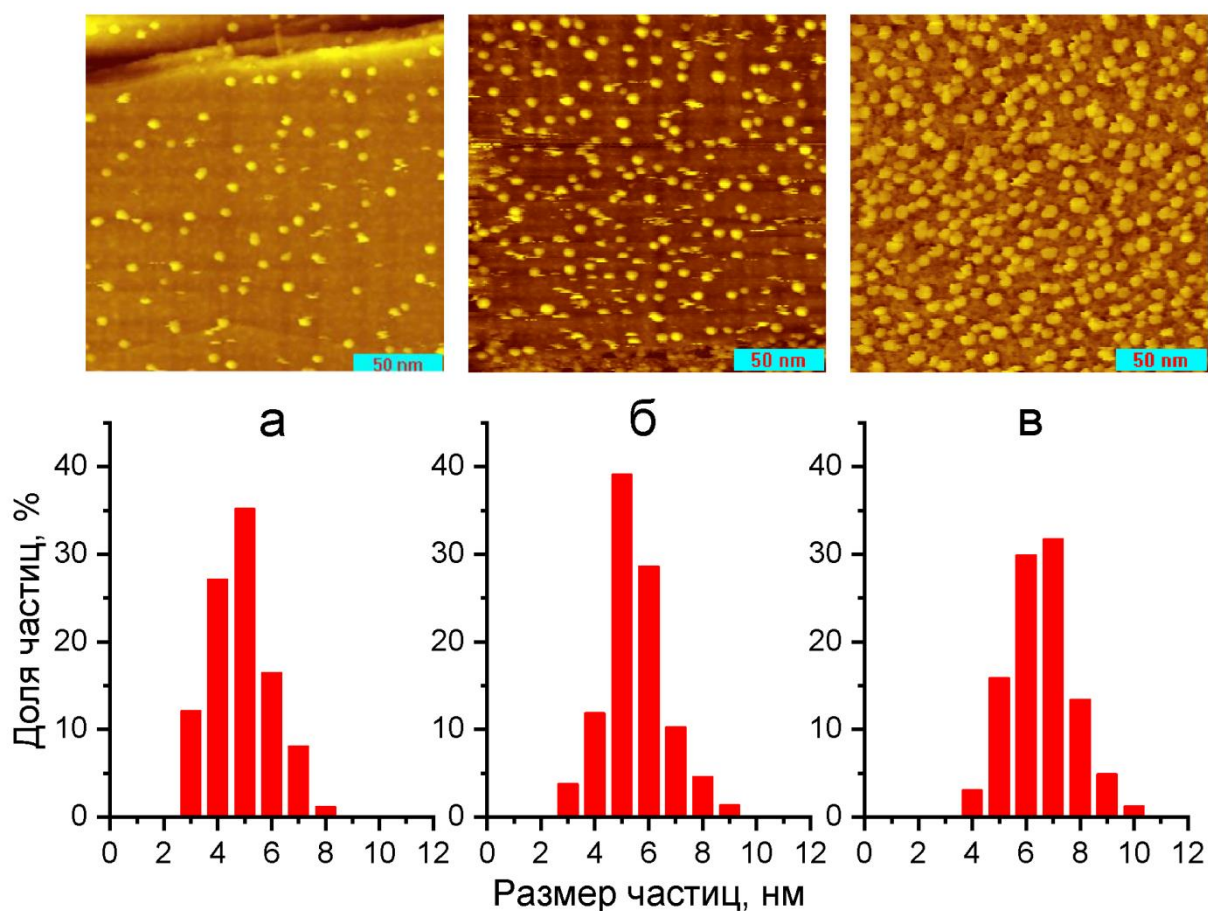
счёт изменения времени напыления. Из представленных данных видно, что соотношение Au/C в зависимости от образца отличается примерно в 7 раз. При этом падение этих величин при прогреве образцов указывает на укрупнение частиц золота в результате их спекания.

**Таблица 2.** Отношения атомных концентраций элементов, рассчитанные из данных РФЭС.

Образец	Нанесение Au		Нанесение Pd		
	Au/C	Прогрев в СВВ Au/C	Au/Pd	Au/C	Pd/C
Pd-Au/ВОПГ-1	0.0041	0.0026	0.83	0.0025	0.003
Pd-Au/ВОПГ-2	0.0085	0.0056	1.40	0.0056	0.004
Pd-Au/ВОПГ-3	0.024	0.019	1.72	0.019	0.011

СТМ-изображения приготовленных монометаллических Au/ВОПГ образцов представлены на Рисунке 7. Видно, что все образцы отличаются относительно узким распределением нанесённых частиц по размерам, при этом средний размер частиц варьируется в диапазоне 5–7 нм. Несмотря на то, что распределение частиц по размерам получилось близким для всех образцов, средний размер золотых частиц увеличивается с ростом соотношений атомных концентраций Au/C. Стоит отметить, что незначительное увеличение размера 4.9 – 5.5 – 6.5 нм в ряду Au/ВОПГ-1 – Au/ВОПГ-2 – Au/ВОПГ-3 слабо коррелирует с увеличением соотношения атомных концентраций Au/C ~ в 7 раз. Такое расхождение можно объяснить одновременным ростом плотности золотых частиц на поверхности ВОПГ, которое наблюдается в СТМ-изображениях, представленных на Рисунке 7. В свою очередь, более низкую плотность нанесённых частиц можно объяснить тем, что низкая концентрация золота не позволяет занять все дефекты, сформированные на поверхности носителя, на стадии его травления низкоэнергетическими ионами Ar<sup>+</sup>. Согласно работе [82], прогрев образцов в

условиях сверхвысокого вакуума при 300°C приводит к «залечиванию» незанятых дефектов.

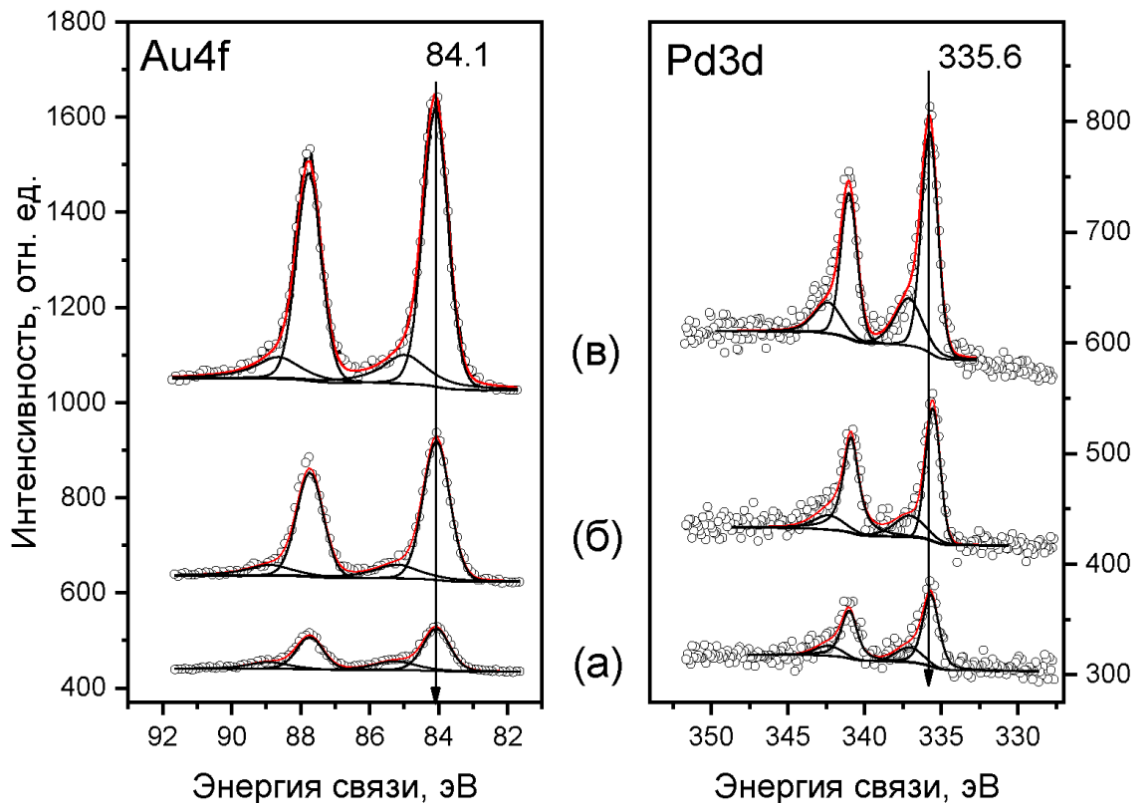


**Рисунок 7.** СТМ изображения ( $200 \times 200$  нм<sup>2</sup>) и гистограммы распределения частиц по размерам для Au/ВОПГ образцов после прогрева при 300°C в СВВ: (а) – Au/ВОПГ-1, Au/C=0.0026; (б) – Au/ВОПГ-2, Au/C=0.0056 и (в) – Au/ВОПГ-3, Au/C=0.019. Параметры сканирования: (а)  $I_t = 0.49$  нА,  $U_t = -490$  мВ; (б)  $I_t = 0.52$  нА,  $U_t = -400$  мВ и (в)  $I_t = 0.5$  нА,  $U_t = -1000$  мВ.

На следующем этапе работы путём ТВН палладия на поверхность монометаллических Au/ВОПГ «матриц» были приготовлены биметаллические PdAu образцы. Также, как и в случае золотых монометаллических образцов, количество наносимого палладия варьировалось изменением времени напыления. Состав поверхности приготовленных модельных катализаторов контролировался методом РФЭС.

Соотношения атомных концентраций Pd/C и Au/Pd, посчитанные из интегральных интенсивностей фотоэлектронных спектров Pd3d, C1s и Au4f, измеренных после нанесения палладия, приведены в Таблице 2. Видно, что в итоге нами были приготовлены образцы с различным соотношением атомных концентраций Au/Pd.

Фотоэлектронные спектры Au4f и Pd3d, измеренные для биметаллических PdAu/ВОПГ образцов, представлены на Рисунке 8. Из спектров видно, что золото и палладий присутствуют на поверхности ВОПГ в двух различных состояниях, отличающихся значениями энергии связи. 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 [113, 114] и палладия [110, 115] 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 совсем однозначна. Стоит отметить, что приготовление биметаллических образцов проводилось в условиях сверхвысокого вакуума, таким образом, можно исключить окисление металлов в ходе их нанесения. Соответственно, эти состояния не могут быть отнесены к окисленным состояниям золота или палладия на поверхности ВОПГ.



**Рисунок 8.** Фотоэлектронные спектры Au4f и Pd3d, измеренные для образцов: (а) – PdAu/ВОПГ-1; (б) – PdAu/ВОПГ-2; (в) – PdAu/ВОПГ-3.

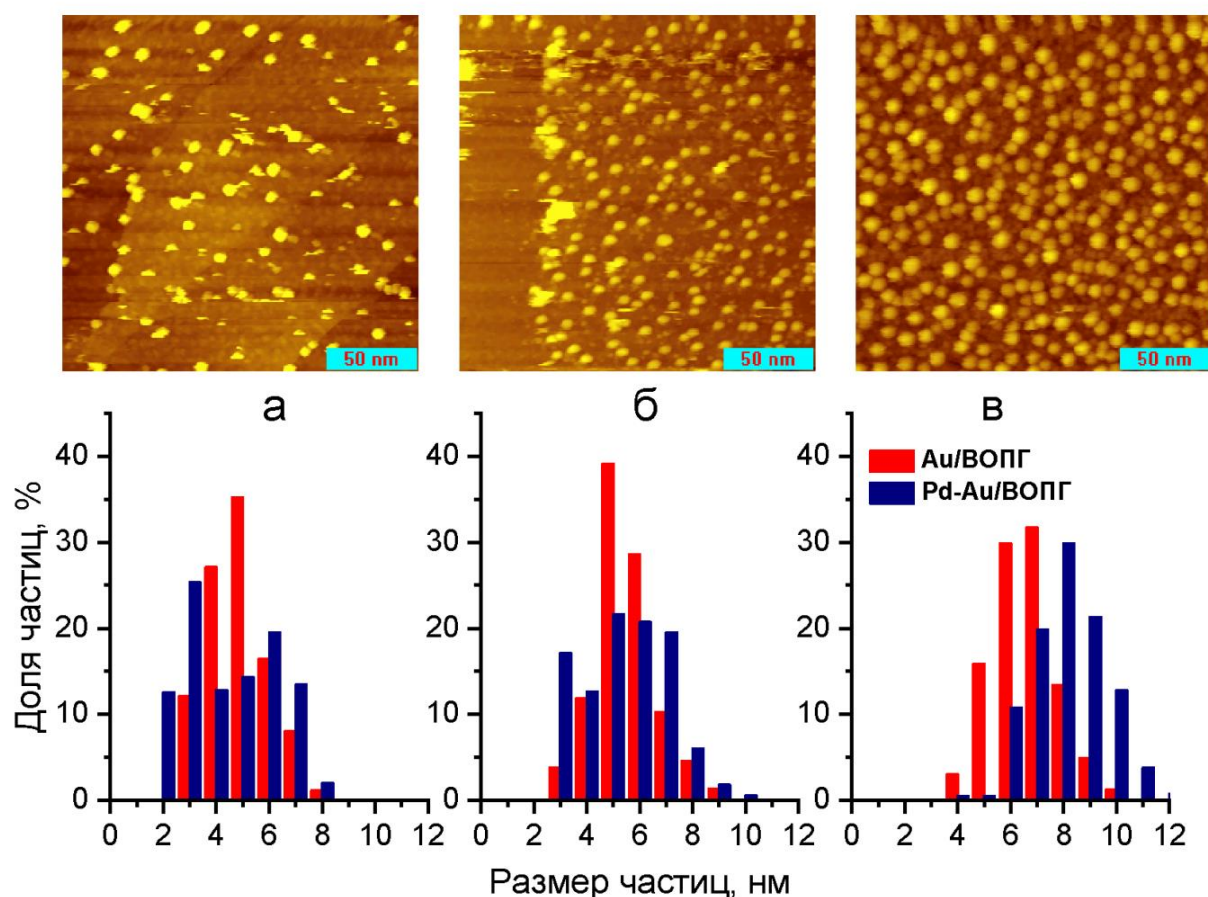
В работе, опубликованной Олхафеном (Oelhafen) и Баттнером (Buttner) [116], посвящённой нанесению золота на предварительно подвергнутую травлению ионами аргона поверхность ВОПГ, авторы наблюдали образование похожих форм золота в спектрах Au4f – со значениями энергий связи Au4f<sub>7/2</sub> ~ 84.0 и 85.0 эВ. В этой работе методом РФЭС была изучена серия образцов Au/ВОПГ, при приготовлении которых варьировалось время (0 – 90 секунд) модификации поверхности ВОПГ путём её травления ионами аргона с энергией 3 кэВ. Было показано, что при нанесении золота на чистую поверхность ВОПГ спектр Au4f хорошо описывается одним дублетом со значением энергии связи Au4f<sub>7/2</sub> ~ 84.0 эВ, соответствующим золоту в металлическом состоянии. При нанесении золота на поверхность модифицированного ВОПГ в спектрах Au4f появляется дополнительное состояние с более высоким значением энергии связи (~ 85 эВ). При этом доля

этого состояния возрастала с увеличением времени травления поверхности ВОПГ. На основании этих результатов авторы идентифицировали это состояние как кластеры золота малого размера, закрепленные на дефектах носителя. В другой работе Граноцци (Granozzi) с соавторами [80] наносили палладий на исходную и модифицированную азотом поверхность ВОПГ. Авторы показали, что в фотоэлектронных спектрах Pd3d, измеренных для образца Pd/N-ВОПГ, дополнительно к состояниям, наблюдаемым для исходной поверхности графита, присутствует новый пик со значением энергии связи 338.1 эВ. Интенсивность этого состояния значительно уменьшается при изменении угла, под которым проводится измерение РФЭС-спектров (от 0 до 60° относительно нормали к поверхности образца). Авторы предположили, что это состояние в спектрах Pd3d может быть отнесено к нанокластерам палладия локализованным в приповерхностных слоях ВОПГ, закреплённым на дефектах носителя. Из угловых экспериментов РФЭС, используя значение длины свободного пробега фотоэлектронов, эмитированных с основного уровня Pd3d, авторы оценили размер таких кластеров в 2–3 нм. В недавно опубликованной нами работе [26], посвящённой изучению возможности окисления золотых наночастиц диоксидом азота с использованием монометаллических модельных Au/ВОПГ катализаторов, было продемонстрировано, что на поверхности модифицированного ионным травлением ВОПГ при напылении золота в фотоэлектронных спектрах Au4f наблюдается дополнительное состояние, сдвинутое в сторону больших значений энергий связи (~ на 1 эВ) по сравнению с металлическим золотом. Это состояние было отнесено к атомам золота, химически связанным с атомами углерода в области дефектов поверхности. Таким образом, основываясь на приведённых выше данных, состояния Au4f<sub>7/2</sub> и Pd3d<sub>5/2</sub>, сдвинутые в сторону больших значений энергии связи, которые наблюдаются в спектрах биметаллических PdAu/ВОПГ (Рисунок 8), были идентифицированы как моно- (Pd или Au) или биметаллические (PdAu) частицы малых размеров, находящиеся в дефектах

на поверхности планарного носителя.

СТМ-изображения образцов после нанесения палладия приведены на Рисунке 9. Из представленных данных видно, что в случае образцов PdAu/ВОПГ-1 и PdAu/ВОПГ-2 наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам (Рисунки 9а и 9б), тогда как для образца PdAu/ВОПГ-3 наблюдается мономодальное распределение (Рисунок 9в), но при этом средний размер частиц увеличился до 8.2 нм, что указывает на формирование биметаллических частиц. Такие различия в распределении нанесённых частиц по размерам между образцами можно объяснить меньшей плотностью частиц в исходных монометаллических образцах. Действительно, когда «горячие» атомы/кластеры палладия в ходе его напыления попадают на поверхность Au/ВОПГ «матрицы», они могут локализоваться как на наночастицах золота, так и на чистой поверхности графита. В последнем случае атомы палладия, продолжая диффузию по поверхности носителя, могут встретиться с частицей золота и закрепиться на ней или встретить другой атом палладия, в результате образуя отдельно расположенные наночастицы палладия. Такой диффузионный механизм образования 3D частиц металлов описан во множестве работ [80, 82, 85, 117]. Следуя этой логике, можно сделать вывод, что максимум распределения частиц по размерам в области меньших размеров, который чётко виден в случае образца PdAu/ВОПГ-1 (Рисунок 9а), наблюдается в результате образования на поверхности ВОПГ монометаллических наночастиц палладия, тогда как максимум в области больших размеров говорит об образовании биметаллических частиц. Отсутствие частиц меньшего размера (монометаллического палладия) в случае образца PdAu/ВОПГ-3 также легко укладывается в эту логику и объясняется малым расстоянием между нанесёнными частицами, которое не превышает размера самих нанесённых частиц. По-видимому, эффективная длина диффузии атомов палладия по поверхности носителя превышает расстояние между частицами. Таким образом, все попавшие на поверхность образца атомы палладия

«закрепляются» на частицах золота, в результате чего на поверхности не происходит образования монометаллических частиц палладия. Принимая во внимание последовательность нанесения золота и палладия, можно предположить, что при напылении Pd на монометаллические Au/ВОПГ «матрицы» образующиеся биметаллические Pd-Au частицы обладают структурой типа «ядро-оболочка», где в ядре находятся атомы золота, а в оболочке – палладия. Увеличение среднего размера частиц, наблюдаемое для биметаллического образца PdAu/ВОПГ-3 по сравнению с исходным монометаллическим образцом Au/ВОПГ-3, согласуется с отнесением максимума в распределении частиц по размерам  $\sim 6-7$  нм, который наблюдается для образца PdAu/ВОПГ-1, к биметаллическим частицам PdAu типа «ядро-оболочка», сформированным на основе частиц монометаллического золота со средним размером частиц 4.9 нм. Одновременное образование монометаллических частиц палладия и увеличение размера при образовании биметаллических частиц также хорошо описывает наблюдаемое уширение распределения частиц по размерам в случае PdAu/ВОПГ-2 образца.

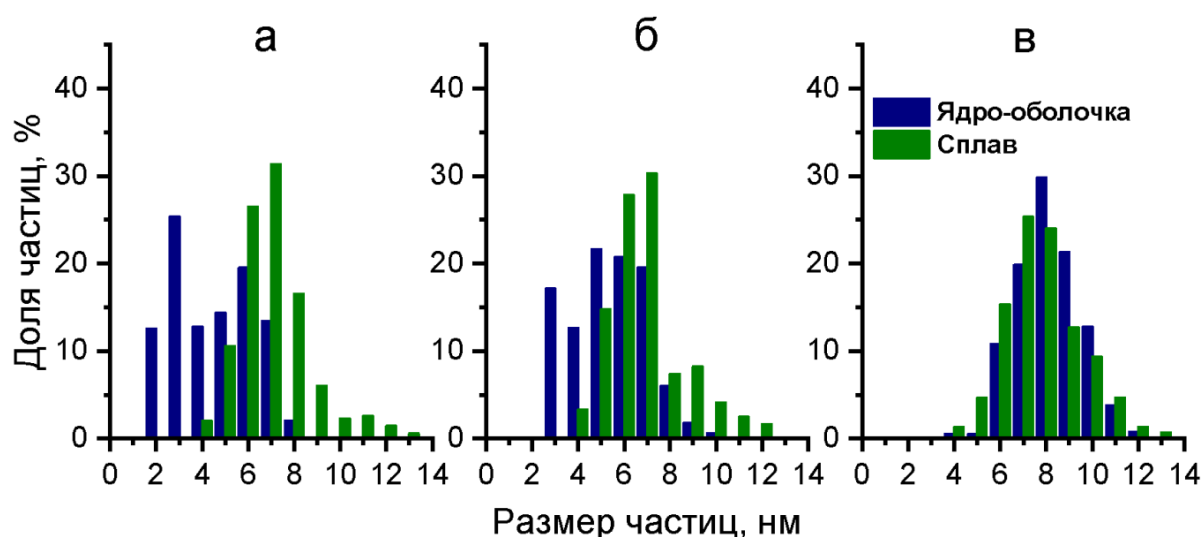


**Рисунок 9.** СТМ изображения ( $200 \times 200 \text{ нм}^2$ ) и гистограммы распределения частиц по размерам для PdAu/ВОПГ образцов: (а) – PdAu/ВОПГ-1; (б) – PdAu/ВОПГ-2 и (в) – PdAu/ВОПГ-3. Параметры сканирования: (а)  $I_t = 1.7 \text{ нА}$ ,  $U_t = 500 \text{ мВ}$ ; (б)  $I_t = 0.5 \text{ нА}$ ,  $U_t = -500 \text{ мВ}$  и (в)  $I_t = 0.47 \text{ нА}$ ,  $U_t = -1200 \text{ мВ}$ .

Дополнительное подтверждение описанного выше механизма формирования частиц на поверхности биметаллических PdAu/ВОПГ образцов следует из данных СТМ, полученных для образцов после их прогрева при  $500^\circ\text{C}$  в условиях СВВ (Рисунок 10). Можно увидеть, что прогрев в вакууме при относительно высокой температуре приводит к изменению типа распределения частиц по размерам – для всех образцов распределение становится мономодальным. По-видимому, происходит спекание монометаллических частиц палладия малых размеров с другими монометаллическими Pd или биметаллическими PdAu частицами. Стоит



отметить, что значительное спекание монометаллических палладиевых частиц наблюдается в случае образцов PdAu/ВОПГ-1 и PdAu/ВОПГ-2 (Рисунки 10а и 10б). Это указывает на то, что эти частицы относительно слабо связаны с отожжённой поверхностью графита, свободной от частиц золота. Действительно, отжиг исходных монометаллических образцов золота до  $300^{\circ}\text{C}$  должен приводить к «залечиванию» дефектов, которые формируются на стадии травления исходной поверхности ВОПГ ионами аргона, особенно если они не заняты частицами золота. Так, в случае образца PdAu/ВОПГ-3 его прогрев при  $500^{\circ}\text{C}$  не приводит к изменению формы распределения частиц по размерам, наблюдается лишь незначительное увеличение доли крупных частиц с  $d > 10$  нм (Рисунок 10в). Как следствие, средний размер частиц в этом образце практически не отличается от образца до прогрева, что свидетельствует о его высокой устойчивости к спеканию. Именно свежеприготовленный образец PdAu/ВОПГ-3, на поверхности которого отсутствуют монометаллические частицы Pd, был выбран для детального исследования перераспределения металлов в исходных биметаллических частицах Pd-Au типа «ядро-оболочка» при его прогреве.



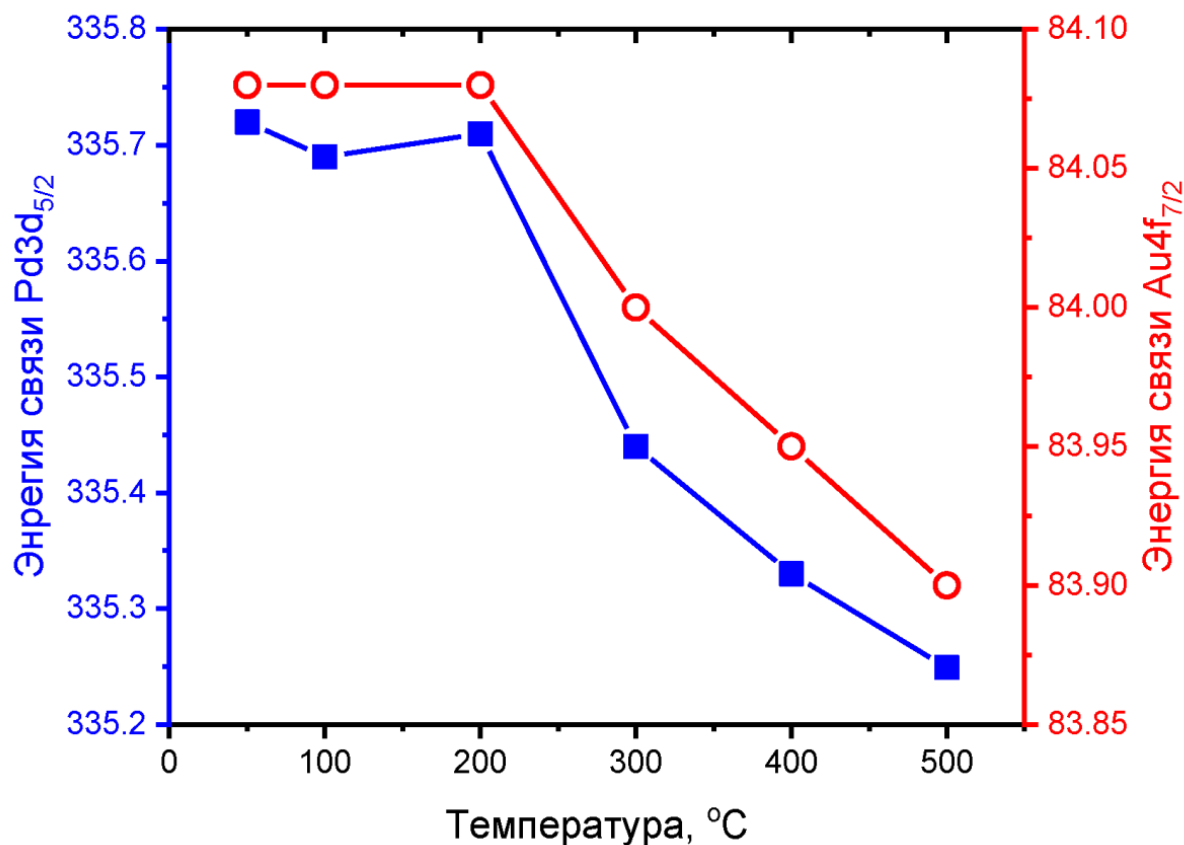
**Рисунок 10.** Гистограммы распределения частиц по размерам, рассчитанные из СТМ-изображений, для модельных PdAu/ВОПГ образцов со структурой частиц «ядро-оболочка» и с однородным распределением элементов в объеме частицы: (а) – PdAu/ВОПГ-1; (б) – PdAu/ВОПГ-2 и (в) – PdAu/ВОПГ-3.

### 2.3.1.2. Формирование сплавных биметаллических частиц

Эксперименты по изучению трансформации частиц типа «ядро-оболочка» для образца PdAu/ВОПГ-3 при его нагреве от комнатной температуры до 500°C в условиях сверхвысокого вакуума было выполнено на станции RGBL источника синхротронного излучения BESSY II. Как уже упоминалось в Главе 1, одним из основных преимуществ использования синхротронного излучения в качестве источника рентгеновского излучения (взамен стандартного двойного Al/Mg анода, используемого в большинстве лабораторных фотоэлектронных спектрометров) является возможность менять глубину анализа за счёт варьирования энергии возбуждения, без разрушения поверхности образца. Целью этих экспериментов было установление температуры перехода биметаллических частиц со структурой «ядро-оболочка» в сплавные, которые, согласно литературным данным, должны формироваться при прогреве до относительно высоких температур. Для получения информации о распределении элементов по глубине биметаллических наночастиц были измерены спектры Au4f, Pd3d и C1s при разных энергиях возбуждения, что позволило обеспечить одинаковую кинетическую энергию 200, 300, 450 и 600 эВ. Эксперименты проводили в режиме *ex situ*: каждый образец последовательно нагревался до 100, 200, 300, 400 и 500 °C в камере подготовки спектрометра, а после охлаждения до комнатной температуры образец перемещался в камеру анализатора, где проводилось измерение фотоэлектронных спектров.

На Рисунке 11 приведены изменения значений энергии связи фотоэлектронных линий Au4f<sub>7/2</sub> и Pd3d<sub>5/2</sub>, относящихся к золоту и палладию в металлическом состоянии, в зависимости от температуры прогрева образца. Видно, что при увеличении температуры прогрева наблюдается последовательный сдвиг значений энергий связи Au4f<sub>7/2</sub> и Pd3d<sub>5/2</sub> (которые при 50°C были 84.1 эВ и 335.6 эВ, соответственно) в сторону меньших энергий. При 500°C величина сдвига достигает 0.2 эВ и 0.35 эВ для Au4f<sub>7/2</sub> и

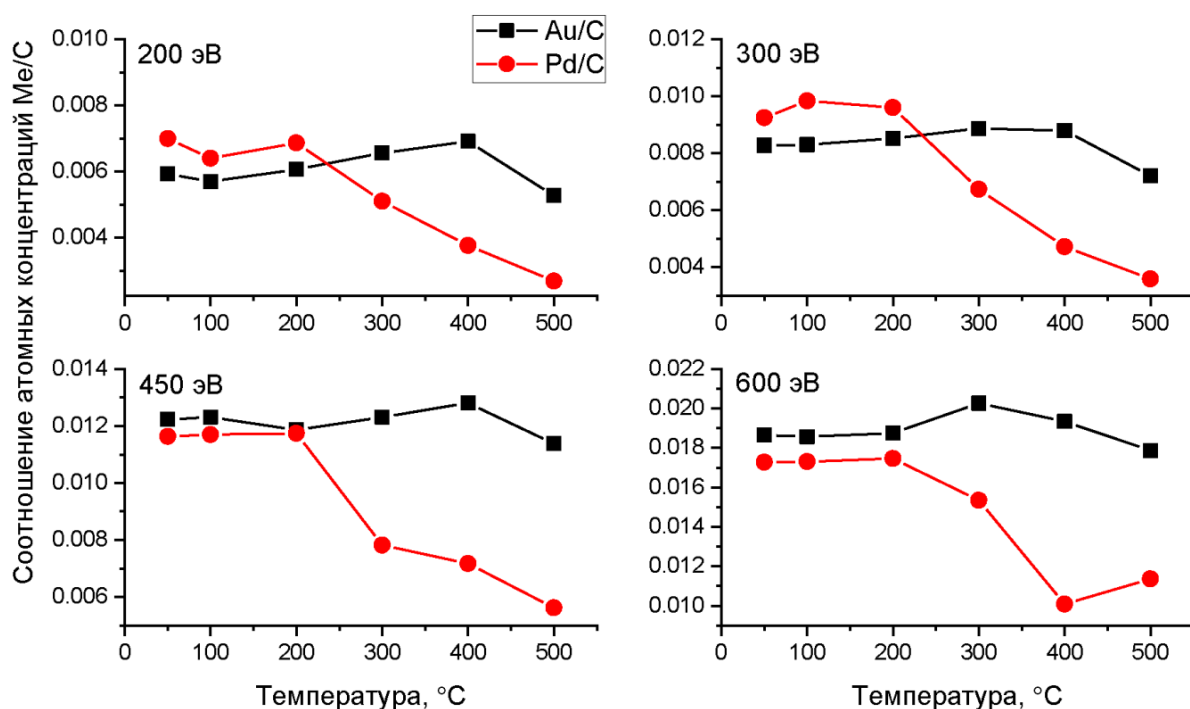
$Pd3d_{5/2}$ , соответственно. Похожие сдвиги пиков золота и палладия в сторону меньших значений энергии связи наблюдались Гудманом (Goodman) с соавторами [118]; в этой работе изучалось образование сплава Pd-Au в модельных системах, где 5 монослоёв палладия и 5 монослоёв золота наносились на монокристалл Mo(110) с разным порядком нанесения металлов. Авторы наблюдали отрицательные сдвиги значений энергии связи фотоэлектронных линий  $Au4f_{7/2}$  и  $Pd3d_{5/2}$  в результате нагрева от комнатной температуры до  $530^{\circ}C$  (0.45 эВ и 0.15 эВ, соответственно) и предположили, что эти сдвиги свидетельствуют об образовании Pd-Au сплава. Аналогичный отрицательный сдвиг значений энергии связи фотоэлектронных линий  $Au4f$  и  $Pd3d$  с увеличением доли золота наблюдался при исследовании катализаторов на основе биметаллических наночастиц PdAu, нанесенных на микрокремнезем (0.3 эВ для  $Au4f_{7/2}$  и 0.4 эВ для  $Pd3d_{5/2}$ ) [7]. Стоит отметить, что такой сдвиг ожидаем для линии  $Au4f$ , так как золото обладает наибольшим значением относительной электроотрицательности по сравнению с другими металлами. Ранее Ли (Lee) с соавторами [119] продемонстрировали, что сдвиги линий  $Pd3d$  и  $Au4f$  в сторону меньших энергий связи для Pd-Au сплава хорошо согласуются с «моделью компенсации зарядов» [120], согласно которой золото стягивает  $sp$ -электроны и теряет  $d$ -электроны, тогда как Pd напротив теряет  $sp$ -электроны и накапливает  $d$ -электроны. При этом для обоих металлов накопленный заряд превышает потерянный, в результате чего и наблюдается сдвиг обеих линий  $Pd3d$  и  $Au4f$  в сторону меньших энергий связи. Таким образом, на основании литературных данных мы предположили, что наблюдаемые при прогреве Pd-Au/ВОПГ модельных катализаторов сдвиги указывают на образование сплава палладия с золотом при  $T > 300^{\circ}C$ .



**Рисунок 11.** Изменения значений энергии связи фотоэлектронных линий Au4f<sub>7/2</sub> и Pd3d<sub>5/2</sub>, относящихся к золоту и палладию в металлическом состоянии, в зависимости от температуры прогрева PdAu/ВОПГ-3 образца.

Изменение отношения атомных концентраций Au/C и Pd/C при прогреве образца PdAu/ВОПГ-3, рассчитанные из данных РФЭС, измеренных при различных кинетических энергиях фотоэлектронов, представлены на Рисунке 12. Видно, что при увеличении температуры от 50 до 200°C наблюдается увеличение этих соотношений для всех кинетических энергий, то есть независимо от глубины анализа. Такое поведение может быть связано с десорбцией различных адсорбатов, присутствующих на поверхности образца после контакта образца с атмосферой. Известно, что адсорбция одного монослоя ослабляет сигналы РФЭС от металла на величину вплоть до 20%. В диапазоне температур 200–400°C, где предположительно происходит образование сплава, соотношение Au/C увеличивается, а значение Pd/C

уменьшается с ростом температуры. Такое поведение свидетельствует о перераспределении элементов, то есть происходит сегрегация атомов золота на поверхность частицы и диффузия атомов палладия в объем, что согласуется с предположением о том, что в ходе нагрева образца происходит разрушение структуры «ядро-оболочка» с последующим образованием сплава. При нагреве образца до 500°C (Рисунок 12) происходит небольшое уменьшение отношения атомных концентраций Au/C и Pd/C, что может указывать на спекание частиц на поверхности ВОПГ.

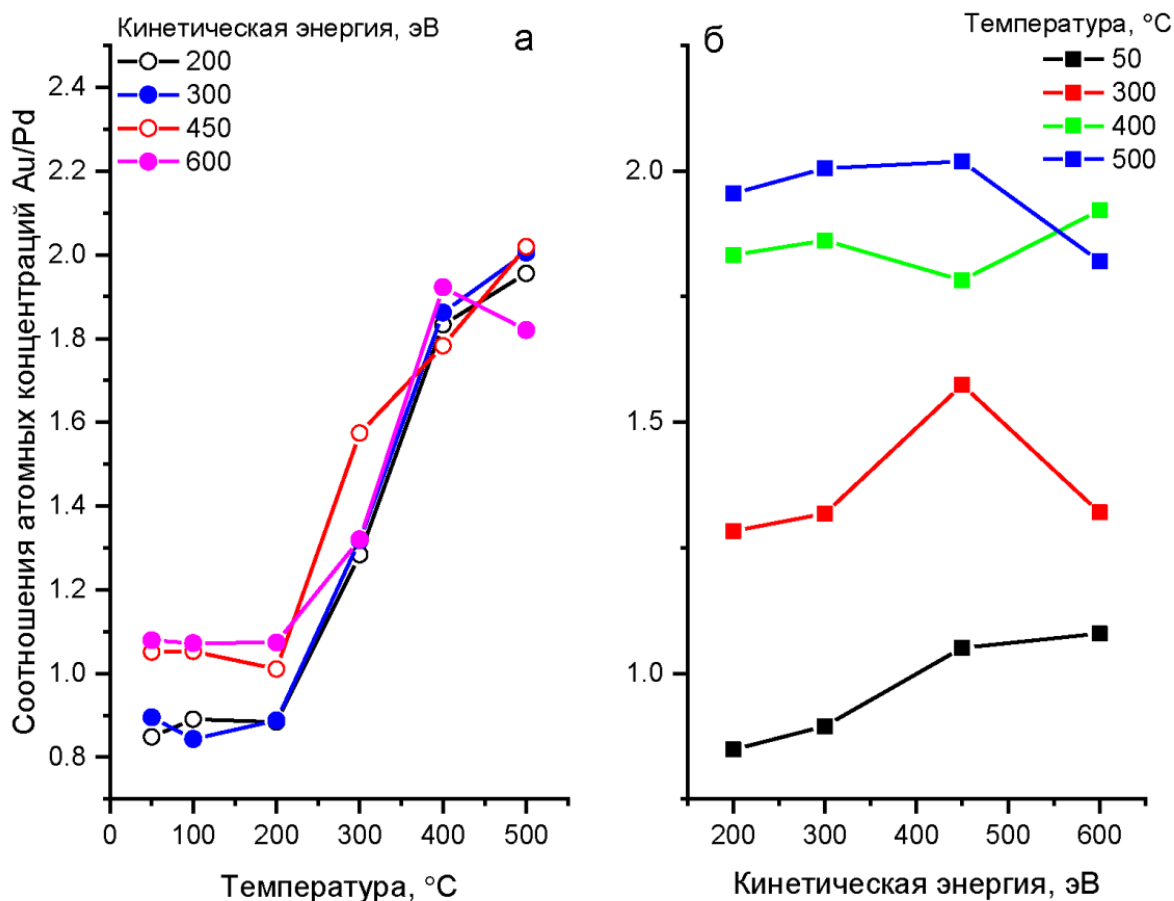


**Рисунок 12.** Изменения соотношений атомных концентраций Au/C и Pd/C при прогреве образца PdAu/ВОПГ-3, полученные из данных РФЭС, для различных кинетических энергий фотоэлектронов.

Дополнительную информацию можно получить из данных, представленных на Рисунке 13, которые показывают изменения соотношений атомных концентраций Au/Pd в зависимости от температуры нагрева (Рисунок 13а) и глубины анализа (Рисунок 13б). Видно, что при повышении температуры прогрева образца от 200 до 400°C происходит увеличение соотношения Au/Pd примерно в 2 раза (Рисунок 13а), что подтверждает

разрушение частиц со структурой «ядро(Au) – оболочка(Pd)» и одновременное образование PdAu сплава в этом диапазоне температур. Дальнейший нагрев образца до 500°C не приводит к изменению соотношения Au/Pd, из чего можно сделать вывод, что формирование сплава происходит уже при 400°C. Это предположение хорошо согласуется с данными, полученными для массивных модельных образцов [118, 121], на основании которых был сделан вывод об образовании PdAu сплава при температуре около 330°C.

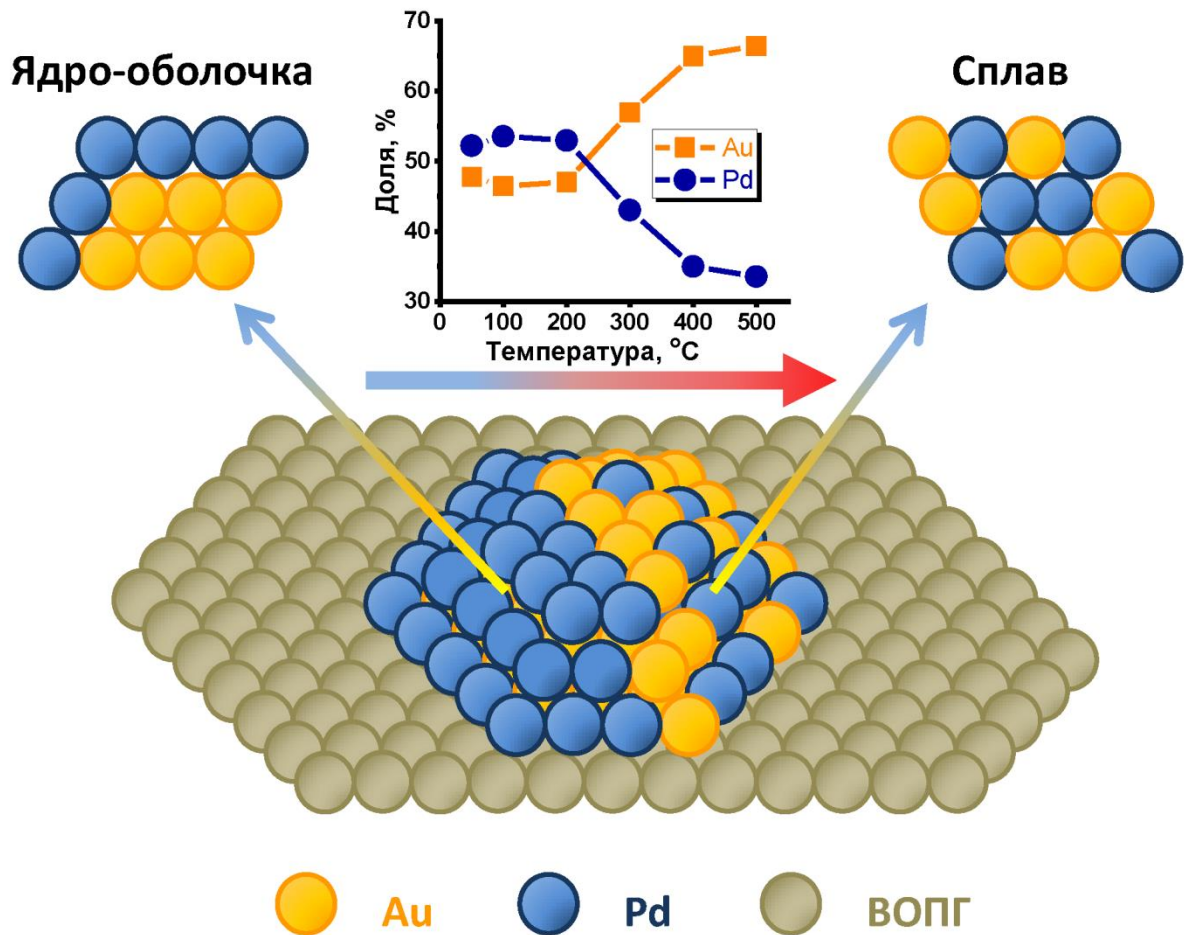
Кроме того, дополнительным аргументом в пользу индуцированной прогревом трансформации частиц Pd-Au типа «ядро-оболочка» в сплавные является изменение соотношения атомных концентраций Au/Pd в зависимости от глубины анализа, которые были рассчитаны для каждой температуры (Рисунок 13б). Из представленных данных видно, что в случае исходного образца (измеренного при 50°C) соотношение Au/Pd монотонно растёт с увеличением глубины анализа. Такое поведение однозначно указывает на то, что поверхность приготовленного модельного биметаллического образца, до его прогрева в условиях сверхвысокого вакуума, обогащена палладием. Стоит отметить, что аналогичные изменения соотношений атомных концентраций Au/Pd в зависимости от глубины анализа также наблюдаются для образца, прогретого при температурах 100 и 200°C (не приводятся).



**Рисунок 13.** Изменение отношения атомных концентраций Au/Pd для образца PdAu/ВОПГ-3 в зависимости от: (а) - температуры нагрева и (б) – кинетической энергии фотоэлектронов (глубины анализа).

Прогрев образца PdAu/ВОПГ-3 до больших температур приводит к изменению этой зависимости (Рисунок 13б). За исключением общего увеличения соотношений атомных концентраций Au/Pd для всех глубин анализа, соотношение перестаёт зависеть от кинетической энергии эмитированных фотоэлектронов, то есть от глубины анализа, что указывает на гомогенное распределение атомов золота и палладия в объёме биметаллических частиц. Стоит ещё раз отметить, что зависимости, полученные из данных РФЭС, измеренных после прогрева образца при 400 и 500°C, практически не отличаются. Это свидетельствует о том, что формирование Pd-Au сплава происходит 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 14.



**Рисунок 14.** Схематичное изображение закономерностей формирования сплавных биметаллических PdAu частиц на поверхности ВОПГ.

### 2.3.1.3. Рекомендации для приготовления биметаллических PdAu/ВОПГ с заданными характеристиками и их возможным применением при проведении *in situ* экспериментов

Таким образом, в ходе выполнения 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. В первом случае на



поверхности ВОПГ преимущественно формируются частицы со структурой типа «ядро(Au) – оболочка(Pd)», тогда как в случае второго типа – частицы представляют собой Pd-Au сплав с достаточно однородным распределением металлов по объему наночастицы. Таким образом, 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  $Ag^+$ ;
- 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 в диапазоне температур до  $200^{\circ}C$  позволяет использовать их для исследования влияния структуры биметаллических частиц на каталитические свойства в ряде каталитических реакций в мягких условиях ( $\leq 200^{\circ}C$ ). При этом модельные катализаторы второго типа, со сплавными Pd-Au частицами, стабильны по отношению к спеканию вплоть до  $400^{\circ}C$ , что в перспективе позволит использовать их и при изучении более высокотемпературных реакций. Продемонстрированные нами ранее результаты по изучению реакции эпоксидирования этилена на Ag/ВОПГ [25], которые показали стабильность ВОПГ в окислительных условиях, подтверждают, что приготовленные нами биметаллические системы могут быть использованы в качестве модельных катализаторов не только в реакциях восстановления, таких, например, как гидрирование, но и в реакциях низкотемпературного окисления.

## **2.3.2. Биметаллические модельные катализаторы на основе металлов, образующих твердые растворы замещения**

### **2.3.2.1. Биметаллические модельные катализаторы с нанесёнными на ВОПГ Ag-Au, Cu-Au и Ag-Cu наночастицами**

В предыдущем разделе нами были изучены закономерности формирования активного компонента в PdAu/ВОПГ модельных катализаторах. В представленной части работы аналогичный подход используется для изучения закономерностей формирования различных биметаллических частиц (AgAu, CuAu и CuAg), нанесенных на поверхность ВОПГ, а также термической стабильности полученных модельных образцов в сверхвысоковакуумных условиях [122, 123]. Как и в случае PdAu/ВОПГ образцов, исследования проводились с использованием двух фотоэлектронных спектрометров: (1) фотоэлектронный спектрометр производства фирмы SPECS (Берлин, Германия), на котором проводилось охарактеризование нанесённых биметаллических систем на всех стадиях приготовления и (2) фотоэлектронный спектрометр станции RGBL центра синхротронного излучения BESSY II (Берлин, Германия), который использовался для проведения экспериментов по изучению изменения распределения металлов по глубине биметаллических частиц при нагреве образцов в СВВ, а также термической стабильности приготовленных модельных образцов. Исследование исходной поверхности приготовленных биметаллических систем (AgAu/ВОПГ, CuAu/ВОПГ и CuAg/ВОПГ), а также поверхности образцов после проведения экспериментов по изучению их термической стабильности проводилось на высоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе UHV 7000 VT (RHK Technology, США) в режиме постоянного тока. По ранее отработанной методике (см. раздел 2.2.) была приготовлена серия монометаллических «матриц» M1/ВОПГ (M1 = Au, Ag), на которые затем методом термического вакуумного напыления наносился второй металл (M2 = Ag, Cu). В результате нами были приготовлены три

образца с AgAu, CuAu и CuAg биметаллическими частицами, нанесёнными на поверхность ВОПГ. Как было показано для PdAu/ВОПГ систем [28], при использовании такой методики приготовления на поверхности образцов происходит формирование биметаллических частиц со структурой типа «ядро-оболочка». В дальнейшем, в шифрах образцов первым идёт металл, который наносился вторым и, соответственно, находящийся на поверхности частицы (в оболочке), а вторым – находящийся внутри (в ядре). Образцы были исследованы методом РФЭС на всех стадиях приготовления. Данные о соотношениях атомных концентраций на поверхности образцов приведены в Таблице 3. Видно, что для всех приготовленных монометаллических образцов (после нанесения первого металла) соотношения атомных концентраций  $M/C \sim 0.02$ , что, как было показано ранее методом СТМ [28], характерно для частиц со средним диаметром около 5-7 нм.

**Таблица 3.** Отношения атомных концентраций элементов на стадиях приготовления биметаллических образцов и средние размеры частиц, посчитанные из данных СТМ.

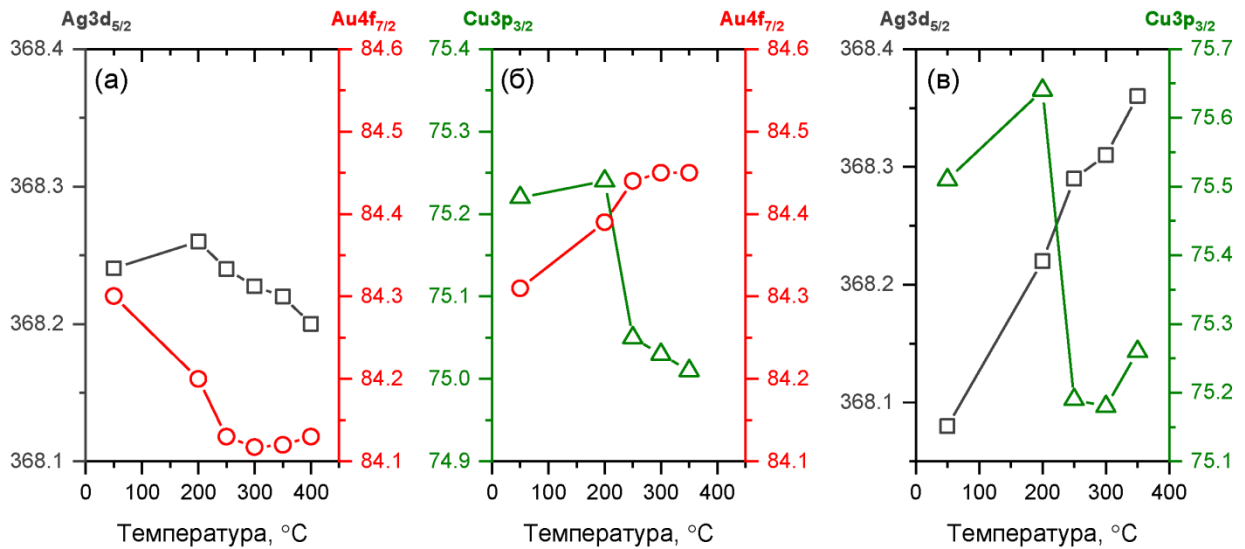
Образец	Напыление M1 («ядро»)	Прогрев в вакууме до 300°C	Напыление M2 («оболочка»)		Средний размер частиц (СТМ), нм
			M1/M2	M2/C	
AgAu/ ВОПГ	Au/C = 0.024	0.019	Au/Ag=0.49	Ag/C=0.033	6.9
CuAu/ ВОПГ	Au/C = 0.024	0.02	Au/Cu=0.68	Cu/C=0.028	5.8
CuAg/ ВОПГ	Ag/C = 0.019	0.016	Ag/Cu=0.62	Cu/C=0.021	4.8

Следует отметить, что значение энергии связи линии  $Au4f_{7/2}$  для монометаллических Au/ВОПГ образцов составило 84.3 эВ, что несколько

выше значения 84.0 эВ, характерного для массивного металлического Au [35]. Известно, что такие сдвиги в сторону больших значений связи могут происходить из-за «эффектов конечного состояния», которые связаны с возникновением так называемых «квантово-размерных» эффектов, когда кластеры металла малого размера ( $< 5$  нм) проявляют неметаллические электронные свойства [124, 125]. Аналогичный сдвиг наблюдается в случае линии  $Ag3d_{5/2}$ , измеренной для монометаллического серебряного образца (Ag/ВОПГ), значение энергии связи составило 368.6 эВ, тогда как для массивного металлического серебра - 368.3 эВ [35]. Эти данные указывают на то, что в случае монометаллических образцов Me/ВОПГ на поверхности, в основном, присутствуют частицы с размером менее 5 нм. Дополнительно, для биметаллических образцов, после нанесения второго металла, методом СТМ было показано (Таблица 3), что все образцы отличаются узким распределением частиц по размерам (средний диаметр от 5 до 7 нм). Таким образом, методом последовательного термического напыления металлов в вакууме была приготовлена серия модельных биметаллических катализаторов с нанесёнными на поверхность ВОПГ частицами со структурой типа «ядро-оболочка». Из Таблицы 3 следует, что в приготовленных модельных катализаторах содержится примерно одинаковое количество металлов (Ag, Au и Cu).

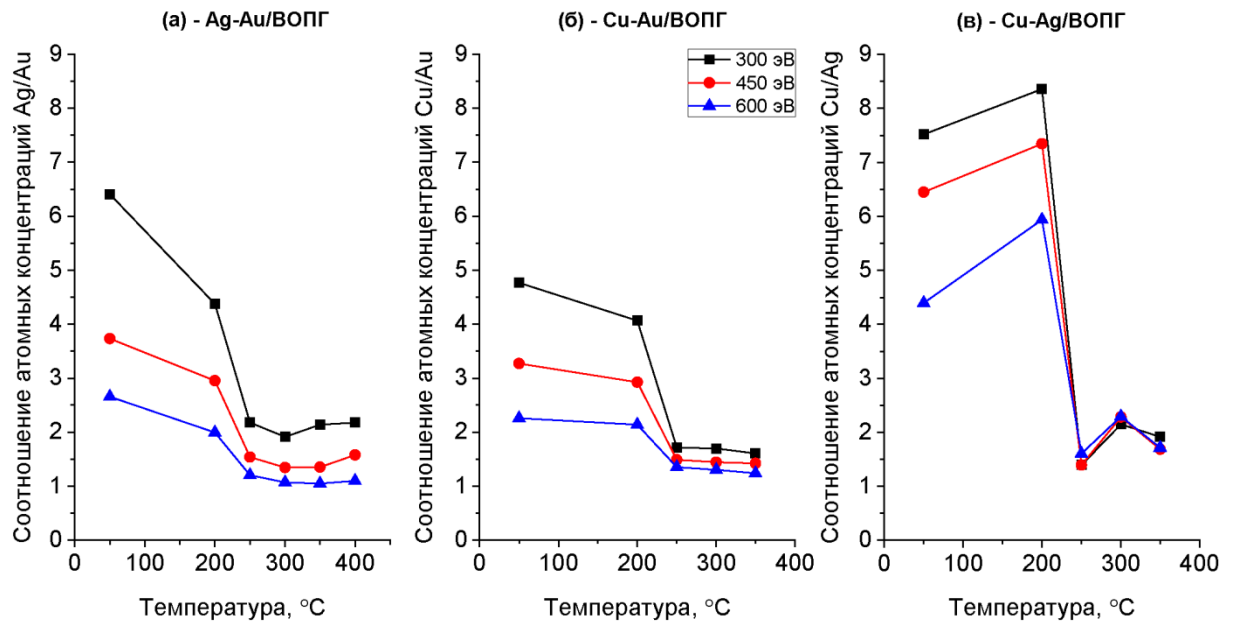
На Рисунке 15 приведены изменения значений энергии связи фотоэлектронных линий  $Au4f_{7/2}$ ,  $Ag3d_{5/2}$  и  $Cu3p_{3/2}$  в зависимости от температуры прогрева образца для наименьшей глубины анализа (РФЭ-спектры измерялись для фотоэлектронов с кинетической энергией 300 эВ). Ранее уже обсуждалось, что сдвиги фотоэлектронных линий  $Au4f_{7/2}$  и  $Pd3d_{5/2}$  в сторону меньших значений энергии связи, по сравнению со стандартными значениями для монометаллических частиц, указывают на изменение электронных свойств металлов, связанное с формированием биметаллических частиц. В частности, для образца AgAu/ВОПГ при его прогреве в вакууме наблюдались аналогичные отрицательные сдвиги

положения пиков  $Au4f_{7/2}$  и  $Ag3d_{5/2}$  в сравнении с монометаллическими образцами, которые, согласно литературным данным, свидетельствуют об образовании сплава  $AgAu$  [126]. В случае медьсодержащих образцов (Рисунки 15б и 15в) также наблюдается сдвиг пика  $Cu3p_{3/2}$  в сторону меньших значений энергии связи, тогда как для пиков  $Au4f_{7/2}$  и  $Ag3d_{5/2}$  наблюдается положительный сдвиг. Так как золото является наиболее электроотрицательным металлом, при образовании, например,  $CuAu$  сплава происходит перенос общего заряда с меди на золото, как и в случае  $Pd-Au$ . В таком случае ожидается сдвиг линии  $Au4f$  в сторону меньших значений энергий связи. Однако полученные нами сдвиги хорошо согласуются с литературными данными, где авторы методом РФЭС изучали электронные свойства  $Cu-Au$  сплавов с различной стехиометрией [127]. Наблюдаемое несоответствие также можно объяснить в рамках «модели компенсации зарядов», согласно которой золото теряет  $d$ -электроны и стягивает  $sp$ -электроны от меди также, как и в случае  $PdAu$  [120]. Однако в этом случае потеря золотом  $d$ -электронов приводит к увеличению эффективного кулоновского потенциала оставшихся электронов, вследствие чего наблюдается сдвиг фотоэлектронной линии  $Au4f$  в сторону больших значений энергии связи. Аналогичная логика, по-видимому, объясняет положительный сдвиг линии  $Ag3d$  в случае образца  $CuAg/ВОПГ$ . Таким образом, можно предположить, что образование на поверхности ВОПГ сплавных биметаллических частиц изучаемого состава происходит при температуре около  $250^{\circ}C$ , так как именно при этой температуре наблюдаются значительные изменения электронных свойств (сдвиги фотоэлектронных линий) изучаемых металлов (Рисунок 15).



**Рисунок 15.** Изменения значений энергий связи пиков Au4f<sub>7/2</sub>, Ag3d<sub>5/2</sub> и Cu3p<sub>3/2</sub> в зависимости от температуры прогрева образца для наименьшей глубины анализа - (а) – AgAu/VOПГ, (б) – CuAu/VOПГ и (в) – CuAg/VOПГ.

На Рисунке 16 представлены изменения соотношений атомных концентраций металлов в зависимости от температуры прогрева образцов в вакууме и глубины анализа. Видно, что как и в случае модельных PdAu/VOПГ катализаторов, соотношение  $M_{\text{«оболочка»}}/M_{\text{«ядро»}}$  во всех образцах, до их прогрева в вакууме, уменьшается с увеличением глубины анализа, что подтверждает наличие частиц со структурой типа «ядро-оболочка». Уже при температуре 250°C происходит значительное изменение этого соотношения, что говорит об образовании на поверхности VOПГ сплавных биметаллических частиц [28, 85, 128]. Стоит отметить, что в отличие от Pd-Au модельных биметаллических катализаторов образование сплава во всех исследуемых образцах происходит при более низких температурах [28]. Кроме того, при температуре выше 250°C для всех исследуемых образцов соотношения атомных концентраций  $M_{\text{«оболочка»}}/M_{\text{«ядро»}}$  практически не зависят от энергии эмитированных фотоэлектронов (глубины анализа), что говорит о том, что распределение металлов в объёме частиц становится гомогенным, что также указывает на образование сплава.

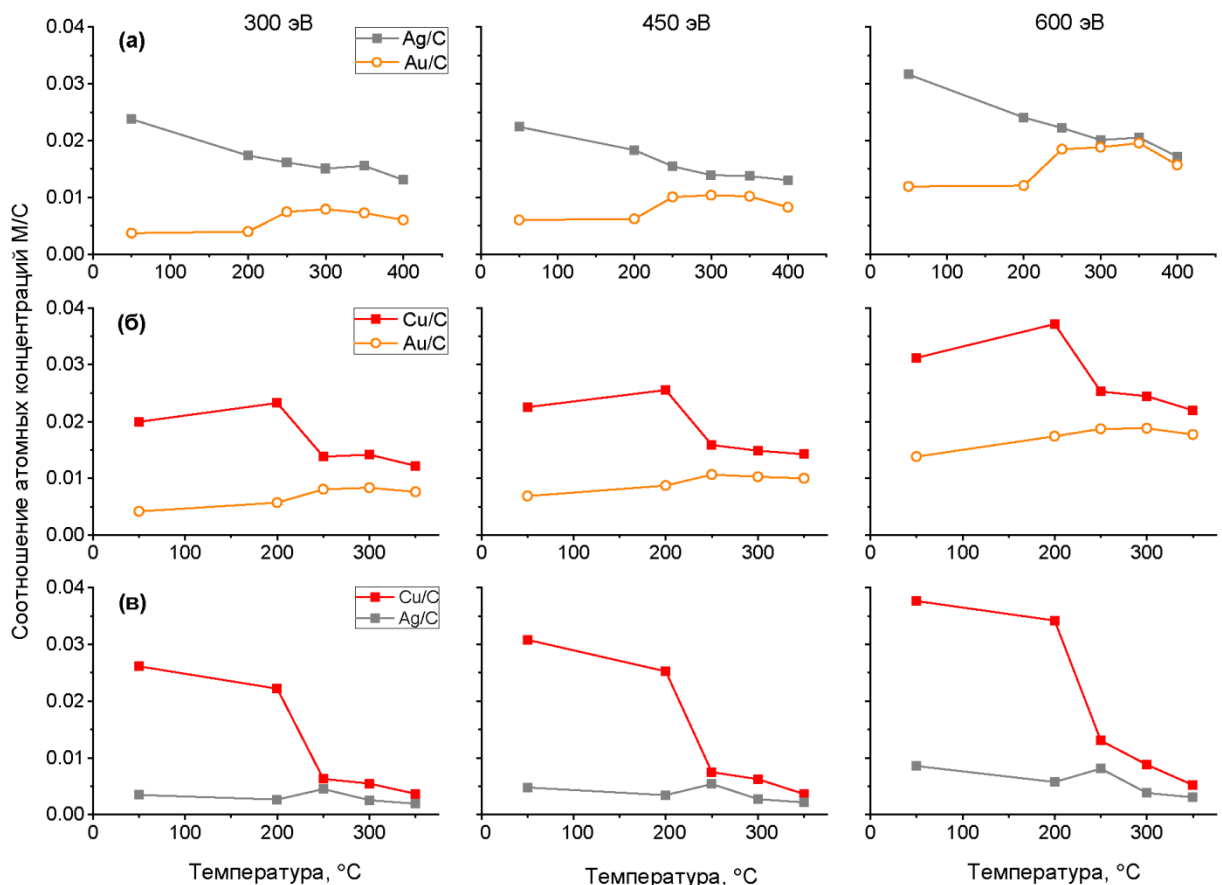


**Рисунок 16.** Изменения соотношений атомных концентраций металлов, посчитанные из данных РФЭС анализа, в зависимости от температуры прогрева в вакууме и глубины анализа для образцов – (а) – AgAu/ВОПГ, (б) – CuAu/ВОПГ и (в) – CuAg/ВОПГ.

Кроме того, нами были также построены зависимости изменения соотношений атомных концентраций индивидуальных M1/C и M2/C в зависимости от температуры прогрева образцов в вакууме и глубины анализа (Рисунок 17), это позволило сделать более определённые выводы относительно термической стабильности различных биметаллических частиц. Анализ этих данных также подтверждает образование сплавных частиц. Например, в случае образца AgAu/ВОПГ при его прогреве от комнатной температуры до температур 250-300°C (Рисунок 17а) наблюдается падение атомного соотношения Ag/C, тогда как соотношение Au/C возрастает, что указывает на перераспределение металлов в объёме биметаллических частиц, то есть происходит сегрегация атомов Au ближе к поверхности частицы, а также диффузия атомов Ag в объём. Полученное нами значение температуры для образования сплава в случае Ag-Au частиц

хорошо соответствует значениям, приведённым в работе [128], где авторы изучали диффузию Au частиц, нанесённых на поверхность монокристалла Ag(110), в объём при помощи методов РФЭС и СТМ. Авторы продемонстрировали, что образование сплава происходит при нагреве такой системы до температуры  $\sim 250^\circ\text{C}$ .

Аналогичная картина наблюдается в случае двух других образцов – CuAu/ВОПГ (Рисунок 17б) и CuAg/ВОПГ (Рисунок 17в). Видно падение соотношений атомных концентраций Cu/C (медь в обоих образцах находится в оболочке, т.е. на поверхности биметаллических частиц) и одновременный рост M1/C (Au/C и Ag/C – золото и серебро находятся в ядре) при нагреве образцов от комнатной температуры до  $250^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 17.** Изменение соотношений атомных концентраций индивидуальных М/С, в зависимости от температуры прогрева в вакууме и глубины анализа для биметаллических образцов: (а) - AgAu/ВОПГ, (б) – CuAu/ВОПГ и (в) – CuAg/ВОПГ.



Таким образом, можно сделать вывод, что образование сплава для всех исследуемых в данной части работы биметаллических систем происходит в диапазоне температур 250-300°C.

На примере PdAu/ВОПГ модельных катализаторов, с использованием комбинации методов РФЭС и СТМ, нами было показано [128], что одновременное падение соотношений атомных концентраций M1/C и M2/C, при прогреве биметаллических наночастиц, можно связать с их спеканием. Таким образом, можно использовать эти значения (M1/C и M2/C) для оценки термической стабильности биметаллических частиц при их прогреве в условиях сверхвысокого вакуума. Несмотря на то, что образование сплавных частиц во всех образцах происходит при близких температурах, их термическая стабильность по отношению к спеканию несколько отличается (Рисунок 17). Так, наиболее стабильными по отношению к спеканию оказались AgAu биметаллические частицы – вплоть до температуры 400°C (Рисунок 17а), а наименее устойчивыми Cu-Ag, на которых спекание происходит уже при 300°C (Рисунок 17в).

Таким образом, методом последовательного термического вакуумного напыления металлов (Au, Ag или Cu) на предварительно модифицированную ионами аргона поверхность ВОПГ были приготовлены модельные биметаллические катализаторы (AgAu, CuAu и CuAg) со структурой частиц типа «ядро-оболочка». Прогрев полученных катализаторов до температуры ~ 250°C в сверхвысоковакуумных условиях приводит к формированию сплавных биметаллических частиц с гомогенным распределением металлов в объёме. Причём наибольшую термическую стабильность показал AgAu/ВОПГ образец (спекание происходит при  $T > 350^\circ\text{C}$ ), в то время как CuAg частицы спекаются уже при  $T > 250^\circ\text{C}$ .

### 2.3.2.2. Биметаллические модельные катализаторы с нанесёнными на ВОПГ PdAg и PdCu наночастицами

Как уже упоминалось, одними из наиболее изученных среди биметаллических систем являются PdAu катализаторы, проявляющие высокую каталитическую активность в целом ряде промышленно важных химических реакций. Однако и другие биметаллические системы такие, например, как PdAg и PdCu, могут являться перспективными катализаторами в реакциях селективного окисления спиртов [129] и гидрирования тройной  $C\equiv C$  связи, например, ацетилена в этилен [11, 12]. В представленной части работы подход, аналогичный тому, что был использован в разделах 2.3.1. и 2.3.2.1, применялся для изучения закономерностей формирования PdAg и PdCu биметаллических частиц, нанесенных на поверхность ВОПГ [130, 131]. Кроме того, были исследованы границы термической стабильности таких модельных образцов в условиях сверхвысокого вакуума.

Приготовление модельных биметаллических PdAg/ВОПГ и PdCu/ВОПГ катализаторов [28, 122, 123] производилось по методике, разработанной ранее для PdAu частиц (см. раздел 2.3.1.), состоящей из следующих основных стадий (1–5):

(1) Подготовка исходной поверхности ВОПГ – отжиг при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  в условиях сверхвысокого вакуума в течение двух часов, такая процедура приводит к удалению с поверхности возможных примесей и различных адсорбированных молекул;

(2) Модификация поверхности ВОПГ путём её травления низкоэнергетическими ионами аргона ( $U = 500$  эВ,  $t = 2\text{--}4$  секунды), для создания дефектов, которые в дальнейшем являются центрами стабилизации наносимых наночастиц металла;

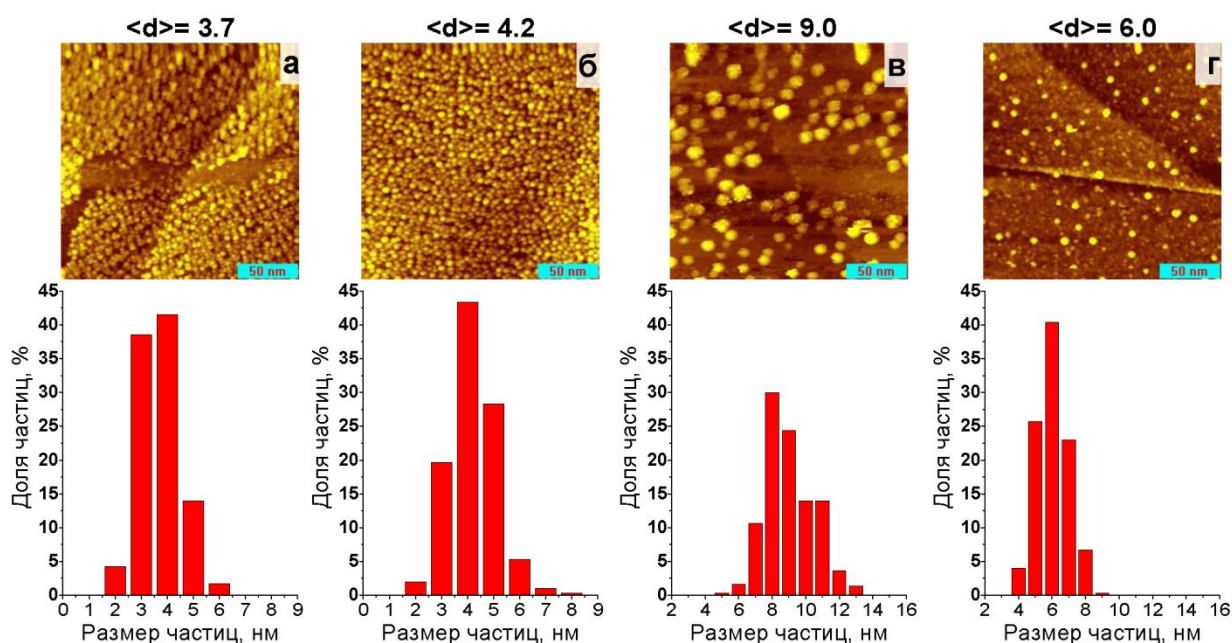
(3) Нанесение на дефектную поверхность ВОПГ серебра, меди или палладия методом ТВН, при этом частицы, закрепленные на дефектах, стабильны к перемещению в латеральном направлении по поверхности, однако способны проникать в приповерхностные слои графита;

(4) Прогрев образца в течение 1 часа при температуре  $\sim 300^{\circ}\text{C}$  в условиях СВВ приводит к «залечиванию» межплоскостных дефектов и стабилизации наночастиц металла на поверхности планарного носителя;

(5) Нанесение методом ТВН второго металла (Ag, Cu или Pd) на поверхность монометаллических Me/ВОПГ «матриц».

#### **2.3.2.2.1. Модельные биметаллические PdAg/ВОПГ образцы**

Стоит отметить, что при приготовлении серии PdAg/ВОПГ образцов использовался различный порядок нанесения металлов (первым наносился палладий, затем серебро и наоборот). В дальнейшем, в шифрах образцов первым идёт металл, который наносился вторым и, соответственно, находящийся на поверхности частицы (в оболочке), а вторым – находящийся внутри (в ядре). Таким образом, нами были приготовлены четыре биметаллических образцов: AgPd/ВОПГ-1, AgPd/ВОПГ-2 (прямой порядок напыления – сначала наносился палладий, а затем серебро) и PdAg/ВОПГ-1, PdAg/ВОПГ-2 (обратный порядок напыления – сначала наносилось серебро, а затем палладий). Все образцы были охарактеризованы методами РФЭС и СТМ на всех этапах приготовления. СТМ-изображения, распределения частиц по размерам и средние размеры частиц для монометаллических образцов Pd/ВОПГ и Ag/ВОПГ (после стадий приготовления 1–4) представлены на Рисунке 18. Из этих данных видно, что Pd/ВОПГ образцы, которые в дальнейшем были использованы для приготовления AgPd/ВОПГ-1 и AgPd/ВОПГ-2 образцов, отличаются высокой плотностью нанесения частиц металла с узким распределением по размеру (средний размер частиц  $\sim 4$  нм). Монометаллические Ag/ВОПГ образцы («матрицы» для приготовления образцов PdAg/ВОПГ-1 и PdAg/ВОПГ-2) отличаются более низкой по сравнению с Pd/ВОПГ плотностью нанесения частиц, а также узким распределением по размеру (средний размер частиц 6–9 нм) (Рисунок 18).



**Рисунок 18.** СТМ изображения ( $200 \times 200$  нм<sup>2</sup>), гистограммы распределения частиц по размерам и средние размеры монометаллических Pd/ВОПГ и Ag/ВОПГ образцов (после стадий приготовления (1–4)), использованные затем для приготовления биметаллических образцов: (а) – AgPd/ВОПГ-1; (б) – AgPd/ВОПГ-2; (в) – PdAg/ВОПГ-1; (г) – PdAg/ВОПГ-2. Параметры сканирования: (а)  $I_t = 0.49$  нА,  $U_t = -1.51$  В; (б)  $I_t = 0.52$  нА,  $U_t = -1.51$  В; (в)  $I_t = 0.51$  нА,  $U_t = 1.50$  В; (г)  $I_t = 0.89$  нА,  $U_t = 2.0$  В.

В Таблице 4 представлены данные РФЭС, полученные для всех биметаллических образцов на разных стадиях приготовления. Видно, что значение энергии связи фотоэлектронной линии Pd3d<sub>5/2</sub> для Pd/ВОПГ (образцы AgPd/ВОПГ-1 и AgPd/ВОПГ-2 – стадии приготовления (1–4)) составляет  $\sim 335.6$  эВ, согласно литературным данным такое значение является характерным для наночастиц палладия в металлическом состоянии [28, 110, 115]. Несмотря на довольно значительное различие соотношений атомных концентраций Pd/C для приготовленных Pd/ВОПГ образцов ( $\sim 1.5$  раза), средний размер нанесённых Pd частиц оказался практически одинаковым (Рисунки 18а,б). Это может объясняться высокой термической стабильностью частиц палладия, в результате чего вместо укрупнения частиц

за счёт спекания, при увеличении количества нанесённого металла, в ходе напыления происходит увеличение их плотности на поверхности ВОПГ. На следующей стадии приготовления методом термического вакуумного напыления на поверхность Pd/ВОПГ «матриц» наносилось серебро. После напыления серебра соотношение атомных концентраций Pd/S также осталось практически неизменным. Известно, что длина свободного пробега электронов с кинетической энергией, соответствующей  $C1s$  и  $Pd3d$ , через серебро практически одинакова и равна 16.4 и 16.9 Å соответственно [40]. Таким образом, можно предположить, что серебро наносится как на частицы палладия, так и на поверхность планарного носителя. Приготовленные образцы характеризуются близким количеством серебра на поверхности, но различным атомным соотношением Pd/Ag (~ 2 раза). Стоит упомянуть, что при использовании метода РФЭС для изучения химического состояния серебра следует учитывать, что значение энергии связи пика  $Ag3d_{5/2}$  лишь незначительно меняется в зависимости от степени окисления Ag, что не позволяет однозначно судить об изменении его химического (зарядового) состояния. Дополнительную информацию можно получить при использовании модифицированного Оже-параметра ( $\alpha'$ ), который рассчитывается как сумма кинетической энергии Оже-линии ( $Ag\ MNN$ ) и энергии связи фотоэлектронного пика  $Ag3d_{5/2}$  [132]. Действительно, Оже-переход  $MNN$  происходит с участием двух электронов валентной оболочки атома серебра, и положение  $Ag\ MNN$  Оже-пика более чувствительно к изменению химического состояния серебра. Таким образом, спектры  $Ag3d$  и  $Ag\ MNN$  были использованы для определения значения модифицированного Оже-параметра серебра, которое для образцов  $AgPd/ВОПГ$  составило 725.4 эВ (Таблица 4), согласно литературным данным такое значение является характерным для наноразмерного серебра в металлическом состоянии [81, 132].

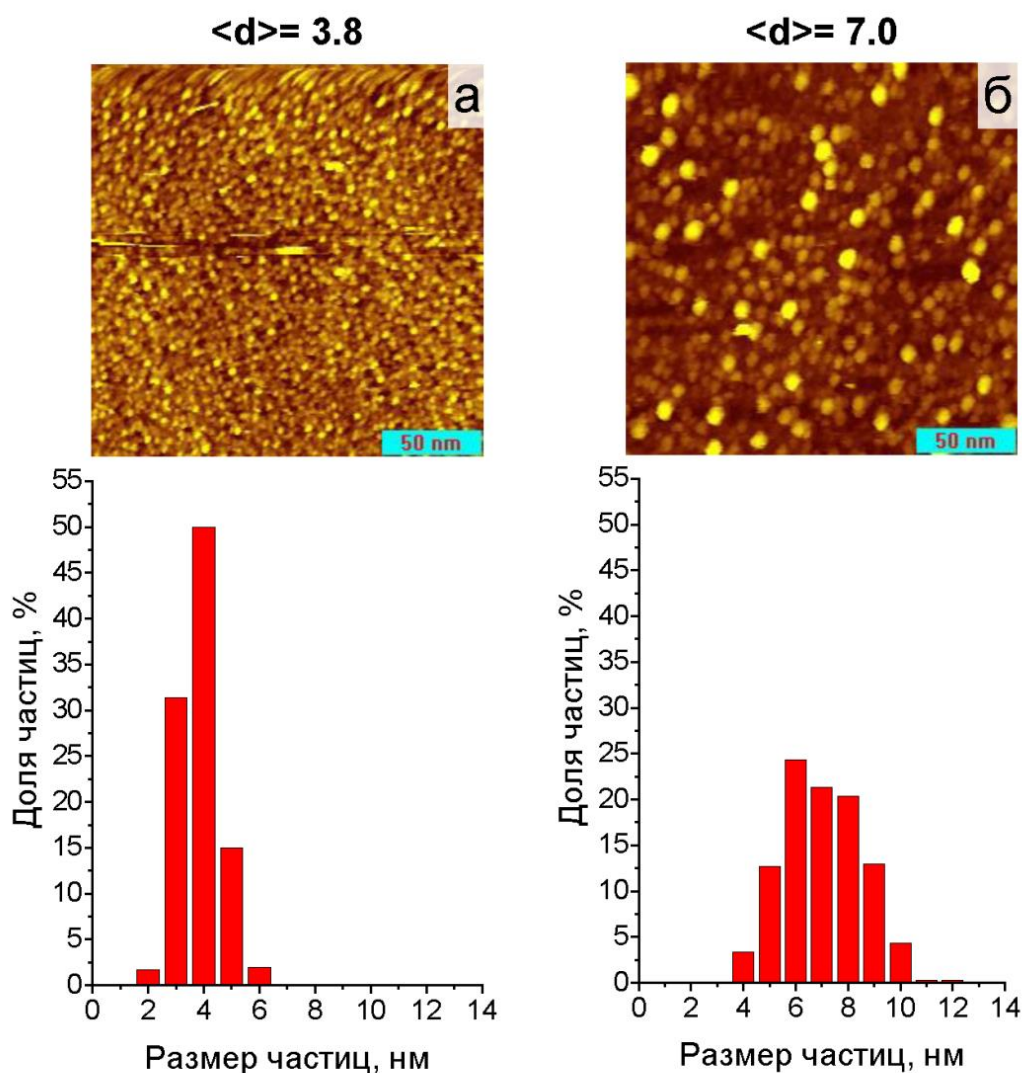
**Таблица 4.** Данные РФЭС-исследований PdAg образцов.

Образец	Этапы приготовления								
	Монометаллические Pd(Ag)/ВОПГ (стадии приготовления (1-4))				Напыление второго металла (стадия приготовления (5))				
	М-1/С	$E_{св}$ Pd3d <sub>5/2</sub> эВ	$E_{св}$ Ag3d <sub>5/2</sub> эВ	Оже- параметр	М- 2/С	Pd/А g	$E_{св}$ Ag3d <sub>5/2</sub> эВ	$E_{св}$ Pd3d <sub>5/2</sub> эВ	Оже- параметр
AgPd- ВОПГ-1	Pd/С 0.016	335.7	–	–	Ag/С 0.010	1.5	368.1	335.9	725.4
AgPd- ВОПГ-2	Pd/С 0.017	335.6	–	–	Ag/С 0.007	2.5	368.0	335.9	725.4
PdAg- ВОПГ-1	Ag/С 0.004	–	368.4	725.8	Pd/С 0.006	1.8	368.3	335.8	725.0
PdAg- ВОПГ-2	Ag/С 0.004	–	368.4	725.3	Pd/С 0.009	2.4	368.4	335.8	725.2

Рассчитанные аналогичным образом значения модифицированного Оже-параметра для монометаллических Ag/ВОПГ образцов, использованных затем для приготовления биметаллических PdAg/ВОПГ катализаторов, также близки к величинам характерным для металлических наночастиц серебра (Таблица 4). Из данных РФЭС также видно, что отношение атомных концентраций Ag/С для этих двух образцов практически не отличаются, что указывает на близкое количество нанесённого металла. Значения энергий связи фотоэлектронной линии Pd3d<sub>5/2</sub> после напыления палладия на Ag/ВОПГ «матрицы» ~ 335.9 эВ. Это состояние, как и в случае биметаллических катализаторов, приготовленных путём прямого порядка напыления металлов (AgPd/ВОПГ-1 и AgPd/ВОПГ-2), было отнесено к металлическим наночастицам палладия. Количество палладия при его напылении варьировалось таким образом, чтобы получить значения атомных

отношений Pd/Ag близкие к тем, что были получены для образцов AgPd/ВОПГ.

Далее при описании полученных результатов будут рассмотрены данные, полученные для двух образцов, приготовленных с использованием разного порядка нанесения, PdAg/ВОПГ-2 и AgPd/ВОПГ-2, с близким соотношением атомных концентраций Pd/Ag. На Рисунке 19 представлены СТМ-изображения, распределения частиц по размерам и средние размеры частиц после нанесения второго металла (серебра и палладия, соответственно).



**Рисунок 19.** СТМ-изображения ( $200 \times 200$  нм<sup>2</sup>), гистограммы распределения частиц по размерам и средние размеры частиц для биметаллических образцов (после стадии приготовления (5)): (а) – AgPd/ВОПГ-2; (б) – PdAg/ВОПГ-2.

Параметры сканирования: (а)  $I_t = 0.50$  нА,  $U_t = -1.50$  В; (б)  $I_t = 0.38$  нА,  $U_t = -1.50$  В.

Видно, что для обоих образцов после напыления второго металла наблюдается увеличение плотности частиц на поверхности ВОПГ. Стоит также отметить, что в случае образца AgPd/ВОПГ-2, в отличие от PdAg/ВОПГ-2, не происходит увеличения среднего размера нанесённых частиц. Причины такого различия между образцами, приготовленными с использованием различного порядка нанесения, будут обсуждаться ниже.

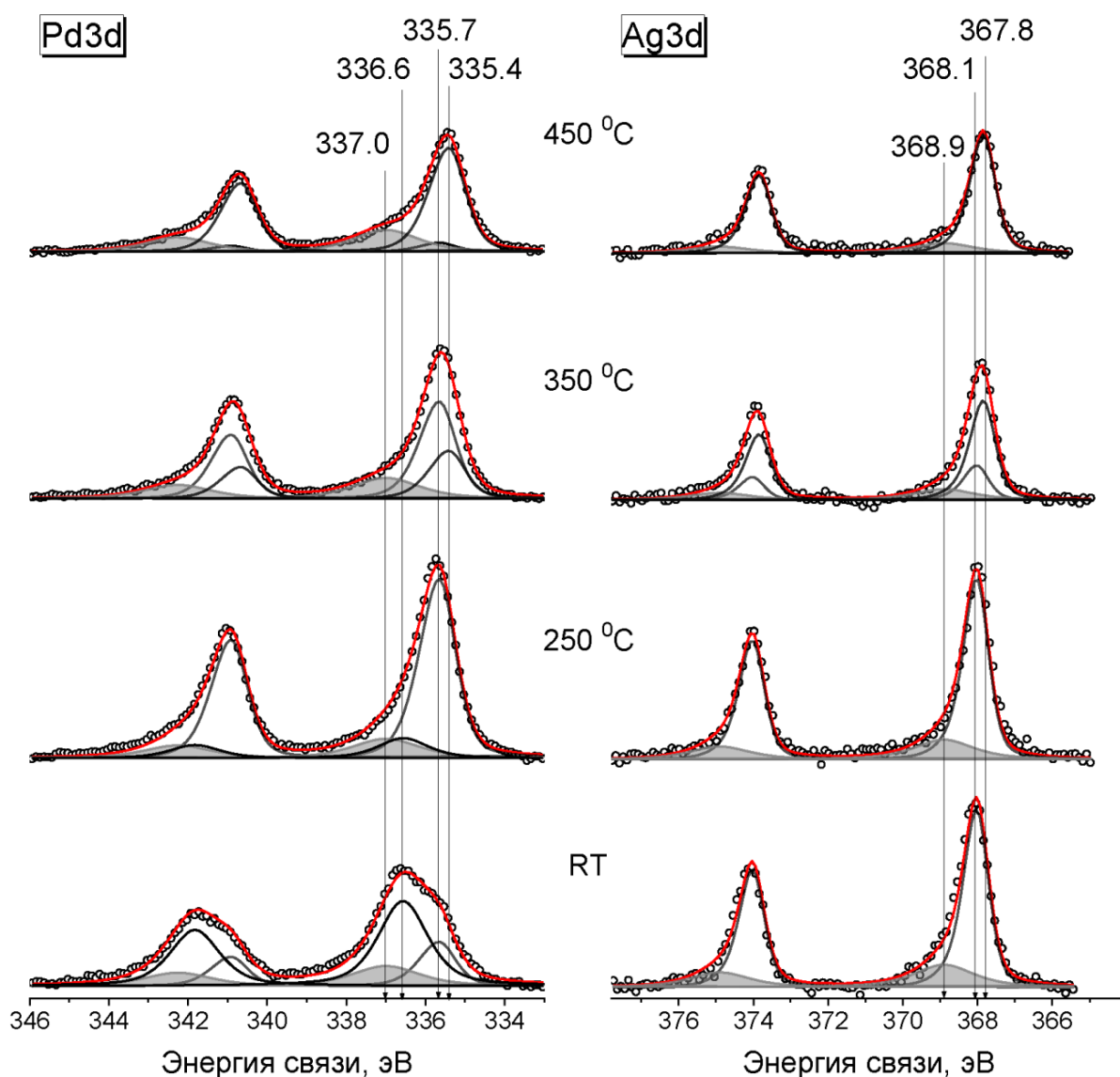
Как и ранее, на следующем этапе выполнения работы для проведения экспериментов по изучению изменения распределения металлов по глубине биметаллических частиц при нагреве в СВВ, а также термической стабильности приготовленных модельных образцов использовался фотоэлектронный спектрометр станции RGLB центра синхротронного излучения BESSY II (Берлин, Германия). Для этого после записи фотоэлектронных спектров при 25°C образцы последовательно прогревались в камере подготовки спектрометра в диапазоне температур от 200 до 450°C, с шагом 50°C в течение 40 минут. После прогрева при каждой температуре образцы охлаждались, после чего они перемещались в камеру анализатора, где проводилось повторное измерение спектров.

На Рисунке 20 в качестве примера представлены фотоэлектронные спектры Pd3d и Ag3d, измеренные для исходного образца AgPd/ВОПГ-2 (при комнатной температуре) и после его прогрева при различных температурах. В спектрах Pd3d можно выделить до четырёх различных компонент со значениями энергий связи Pd3d<sub>5/2</sub> 335.4, 335.7, 336.6, 337.0 эВ, а в спектрах Ag3d – до трёх компонент со значениями энергий связи Ag3d<sub>5/2</sub> 367.8, 368.1 и 368.9 эВ, в зависимости от температуры предварительного прогрева образца.

Идентификация индивидуальных компонент в спектрах была сделана на основании литературных данных. Так, фотоэлектронная линия Pd3d<sub>5/2</sub> со значением энергии связи ~ 336.6 эВ, наблюдаемая в спектрах исходного



образца, была отнесена к оксиду палладия, который, вероятно, сформировался на поверхности в процессе хранения образцов на воздухе. Фотоэлектронные линии с энергиями связи  $\text{Pd}3d_{5/2} \sim 335.7$  эВ и  $\text{Ag}3d_{5/2} \sim 368.1$  эВ в исходном образце являются характерными для наночастиц палладия и серебра в металлическом состоянии –  $\text{Pd}^0$  и  $\text{Ag}^0$  соответственно [28, 132-134].



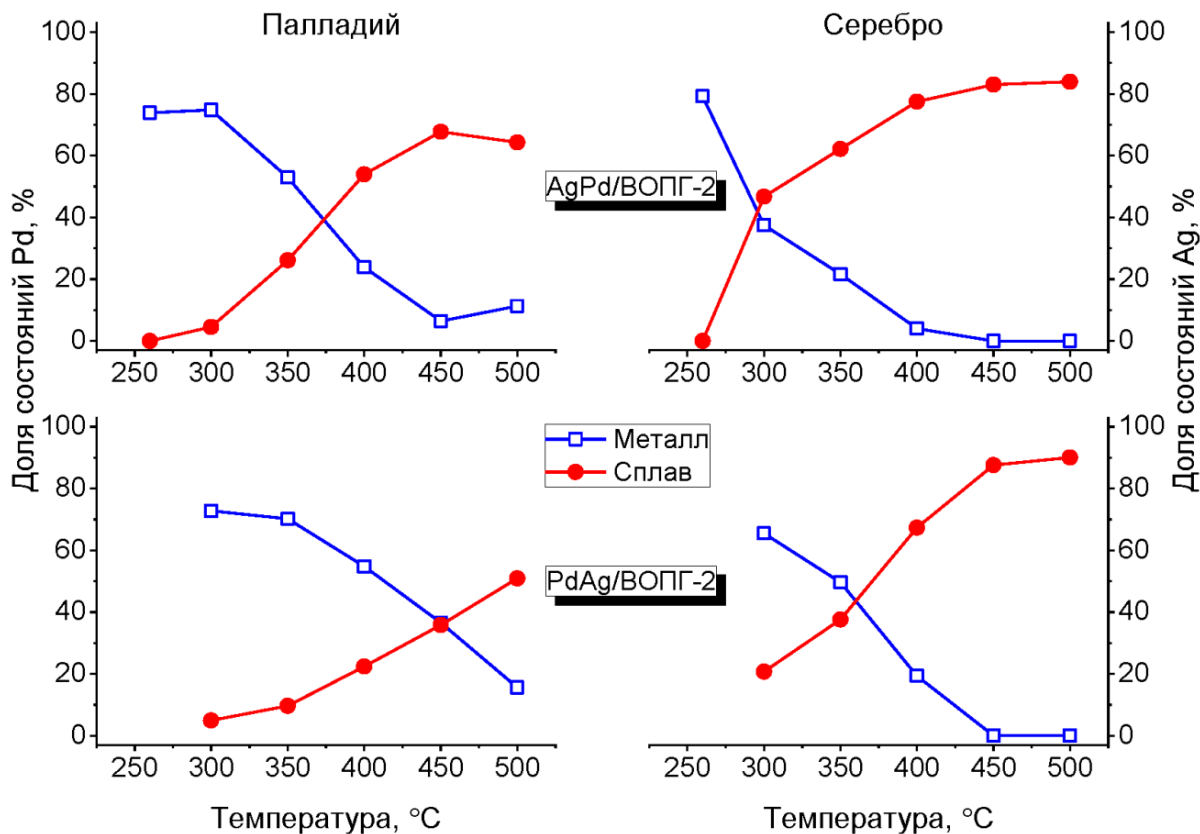
**Рисунок 20.** Фотоэлектронные спектры  $\text{Pd}3d$  и  $\text{Ag}3d$ , измеренные для исходного  $\text{AgPd}/\text{VOPO-2}$  образца и после его прогрева в СВВ при различных температурах (РФЭ-спектры измерялись для фотоэлектронов с кинетической энергией 300 эВ).

Фотоэлектронные пики  $Ag3d_{5/2}$  и  $Pd3d_{5/2}$ , расположенные в области высоких значений энергий связи  $\sim 368.9$  и  $337.0$  эВ соответственно, которые наблюдаются в спектрах уже монометаллических образцов, после напыления Pd или Ag на модифицированную поверхность ВОПГ, ранее уже были идентифицированы нами как моно или биметаллические кластеры малых размеров, локализованные на дефектах [26, 28]. Следует отметить, что доля таких состояний для каждого из образцов остаётся практически неизменной вне зависимости от условий обработки и составляет 15–25% от общей интегральной интенсивности соответствующих фотоэлектронных линий. Эти состояния являются термически устойчивыми в условиях проведения эксперимента (в диапазоне температур 200–450°C).

Из представленных на Рисунке 20 спектров видно, что при нагреве образца до температуры 300°C состояние  $Pd^{2+}$  ( $E_{св} = 336.6$  эВ) полностью исчезает, при этом наблюдается одновременное увеличение интенсивности состояния, отнесённого к металлическому палладию ( $E_{св} = 335.7$  эВ), что свидетельствует о восстановлении окисленного палладия. Кроме того, в спектрах как  $Pd3d$ , так и  $Ag3d$ , появляются новые состояния, значения энергии связи которых сдвинуты в меньшие энергии связи на 0.2–0.4 эВ относительно значений, характерных для металлического палладия или серебра. Как уже обсуждалось выше для других биметаллических систем, такие сдвиги указывают на изменение электронных свойств нанесённых металлов, связанные с формированием сплавных биметаллических частиц. Таким образом, фотоэлектронные линии  $Pd3d_{5/2}$  со значением энергии связи  $\sim 335.4$  эВ и  $Ag3d_{5/2}$  – с  $E_{св} \sim 367.8$  эВ были отнесены к атомам палладия и серебра в составе Pd-Ag сплавных биметаллических частиц.

На Рисунке 21 представлены изменения долей палладия и серебра в составе металла и сплава, полученные на основании разложения фотоэлектронных спектров  $Pd3d$  и  $Ag3d$  на индивидуальные компоненты, идентифицированные выше, в зависимости от температуры прогрева для

биметаллических образцов PdAg/ВОПГ-2 и AgPd/ВОПГ-2. При прогреве до 450°C происходит практически полный переход монометаллического палладия и серебра в Pd-Ag сплав.



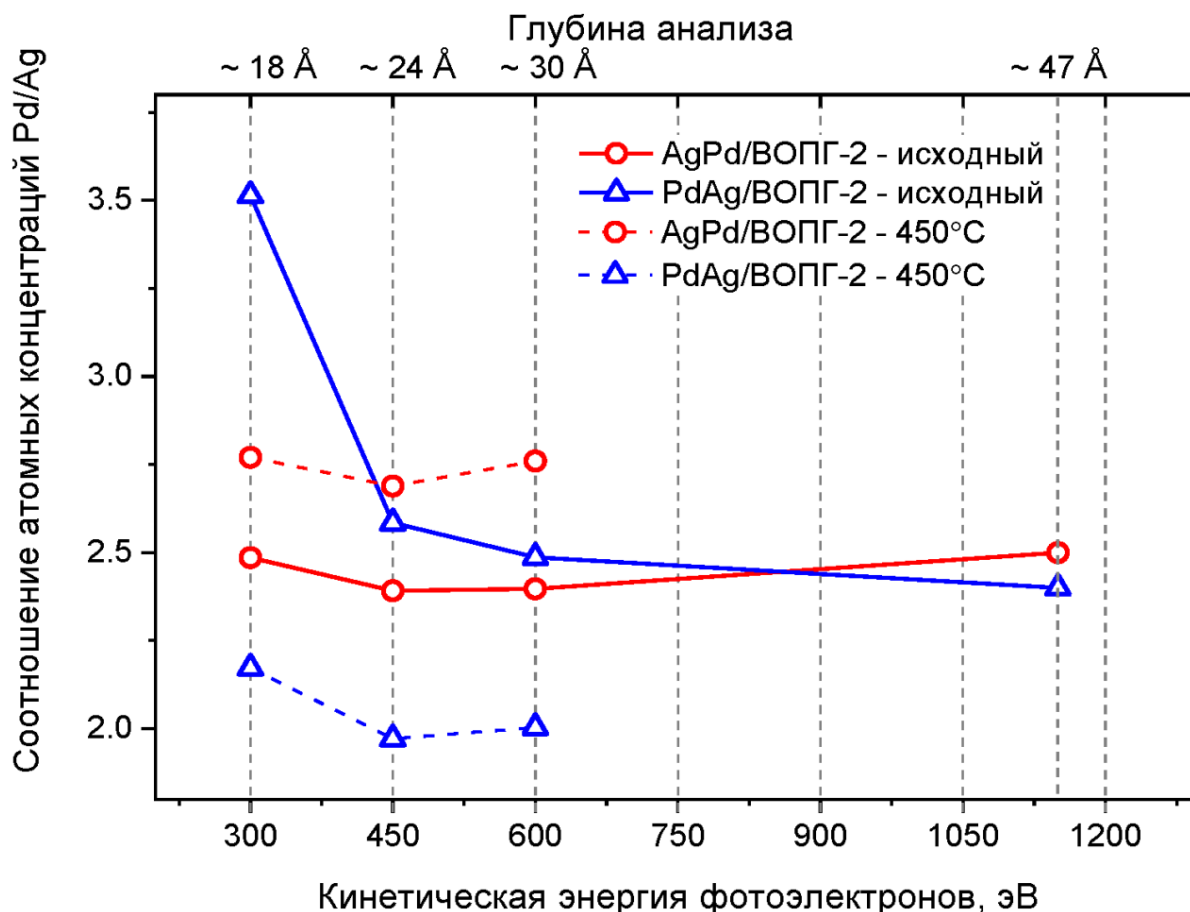
**Рисунок 21.** Доля состояний палладия и серебра (сплав и металл), рассчитанные из разложений фотоэлектронных спектров Pd3d и Ag3d на индивидуальные компоненты, от температуры прогрева для биметаллических образцов PdAg/ВОПГ-2 и AgPd/ВОПГ-2 (РФЭ-спектры измерялись для фотоэлектронов с кинетической энергией 300 эВ).

Для всех изученных образцов доля серебра, находящегося в сплаве, превышает долю Pd, что можно объяснить большей концентрацией палладия в исходных образцах (соотношение атомных концентраций Pd/Ag > 1). Стоит обратить внимание на то, что после образования сплава не все атомы палладия химически связаны с серебром (палладий в составе сплава). Это

проявляется в том, что в фотоэлектронных спектрах Pd3d даже после прогрева образцов при 450°C, сохраняется незначительный вклад компоненты, характерной для металлического палладия. Независимо от порядка нанесения металлов и структуры биметаллических частиц в исходных образцах, в диапазоне температур 400-450°C происходит формирование сплава Pd-Ag.

На Рисунке 22 представлены изменения соотношений атомных концентраций Pd/Ag в зависимости от глубины анализа, рассчитанные из фотоэлектронных спектров Pd3d и Ag3d, измеренных для разных кинетических энергий фотоэлектронов, как для исходных биметаллических образцов, так и после их прогрева при температуре 450°C. Как уже обсуждалось выше, при последовательном напылении металлов на ВОПГ, в случае MeAu/ВОПГ систем, на поверхности исходных образцов, в основном, присутствуют биметаллические частицы типа «ядро-оболочка» [28, 122]. Действительно, в случае образца PdAg/ВОПГ-2, в котором первым металлом наносилось серебро, наблюдается уменьшение соотношения Pd/Ag при увеличении глубины анализа, что указывает на поверхностное расположение атомов палладия (относительно атомов серебра) и, соответственно, подтверждает образование частиц со структурой «ядро(Ag)-оболочка(Pd)». В случае биметаллического образца AgPd/ВОПГ-2, в котором первым наносился палладий, соотношение атомных концентраций Pd/Ag практически не изменяется при варьировании глубины анализа, что противоречит предположению о структуре типа «ядро-оболочка» (Рисунок 22 – сплошная красная кривая) и свидетельствует о гомогенном распределении металлов по глубине частиц. Можно сделать вывод, что формирования биметаллических частиц типа «ядро-оболочка» в данном случае не происходит, а, учитывая тот факт, что металлы наносились последовательно, нельзя исключить возможность присутствия отдельно расположенных монометаллических наночастиц на поверхности исходного AgPd/ВОПГ-2 образца (до его прогрева в СВВ условиях). Такое

предположение также подтверждается данными, полученными методом СТМ, которые показывают, что средний размер частиц для этого образца практически не изменился и даже незначительно уменьшился после нанесения второго металла (см. Рисунки 18б и 19а), так как в случае образования структур типа «ядро-оболочка» логично ожидать увеличения этого значения.



**Рисунок 22.** Изменение соотношений атомных концентраций Pd/Ag в зависимости от глубины анализа (рассчитанные из фотоэлектронных спектров Pd3d и Ag3d, измеренных для разных кинетических энергий фотоэлектронов) для исходных биметаллических образцов (сплошные линии) и после прогрева до 450°C (пунктирные линии).

Детальный анализ фотоэлектронных спектров Pd3d, измеренных для монометаллических Pd/ВОПГ «матриц» после исследования методом СТМ

(не приводится), показал присутствие на поверхности оксида палладия, образовавшегося при контакте образца с воздухом, при переносе его через атмосферу для измерения методом СТМ.

Таким образом, можно предположить, что при напылении серебра на окисленные частицы палладия взаимодействие «горячих» кластеров/атомов серебра с окисленными частицами палладия достаточно слабое (слабая адгезия), что приводит к «скатыванию» горячих атомов серебра на поверхность носителя и образованию отдельно расположенных металлических частиц серебра. Этот побочный процесс препятствует образованию биметаллических частиц со структурой типа «ядро-оболочка».

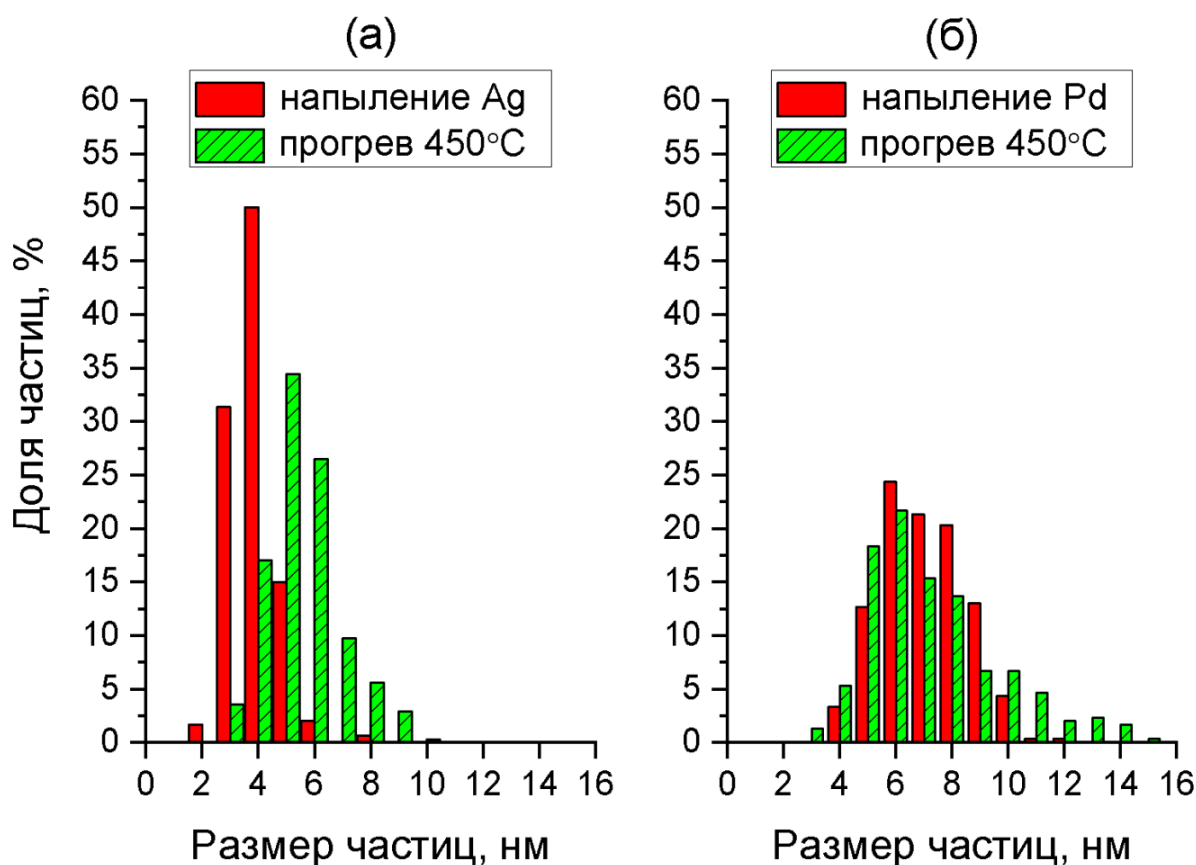
Для объяснения различий в структуре биметаллических PdAg частиц при прямом и обратном порядке напыления палладия и серебра можно предположить, что монометаллические частицы серебра более устойчивы к окислению при контакте монометаллической Ag/ВОПГ «матрицы» с воздухом по сравнению с палладием, и на них не образуется поверхностный оксид. Как следствие, второй металл (Pd) имеет хорошую адгезию с первым (Ag), что и обеспечивает формирование частиц со структурой «ядро-оболочка». Следовательно, для получения структуры «ядро-оболочка» в образцах, приготовленных с использованием прямого порядка нанесения, необходимо проводить напыление второго металла без промежуточного контакта Pd/ВОПГ «матрицы» с атмосферой, либо после предварительного восстановления окисленных частиц палладия перед напылением второго металла.

Прогрев AgPd/ВОПГ-2 образца с отдельно расположенными частицами Pd и Ag на поверхности до температуры  $\sim 450^\circ\text{C}$  приводит к незначительному увеличению соотношения атомных концентраций Pd/Ag. Кроме того, соотношение по-прежнему не зависит от глубины анализа (Рисунок 22 – красная пунктирная кривая). Однако, как уже обсуждалось выше, в диапазоне температур выше  $300^\circ\text{C}$ , в фотоэлектронных спектрах Pd3d и Ag3d наблюдаются новые состояния, характерные для Pd и Ag в

составе сплава (Рисунок 20), что свидетельствует о формировании сплавных биметаллических частиц. При этом наблюдаемое равномерное распределение металлов по глубине частицы вполне ожидаемо.

Прогрев PdAg/ВОПГ-2 образца со структурой частиц типа «ядро-оболочка» до температуры  $\sim 450^\circ\text{C}$  приводит к значительному падению соотношения атомных концентраций Pd/Ag. Такое поведение указывает на перераспределение металлов в объеме частиц. Это, как и в случае модельных PdAu/ВОПГ катализаторов, можно объяснить сегрегацией атомов серебра на поверхность биметаллической частицы и одновременной диффузией атомов палладия в объём частицы с образованием сплава. Стоит отметить, что соотношение атомных концентраций Pd/Ag после прогрева до  $450^\circ\text{C}$  практически не зависит от глубины анализа (Рисунок 22 – синяя пунктирная линия), что свидетельствует также о гомогенном распределении металлов в частицах. Всё это позволяет сделать вывод о формировании сплавных PdAg биметаллических частиц на поверхности планарного носителя.

Гистограммы распределения частиц по размеру, полученные из СТМ изображений, измеренных до и после экспериментов по прогреву образцов в СВВ условиях, представлены на Рисунке 23. Из представленных данных можно увидеть, что средний размер частиц для образца AgPd/ВОПГ-2 значительно увеличился с 3.8 до 5.5 нм после прогрева до  $450^\circ\text{C}$ . Так как в данном случае происходит формирование сплава из отдельно расположенных монометаллических частиц Pd и Ag, укрупнение конечных сплавных частиц вполне ожидаемо. В случае образца PdAg/ВОПГ-2, где на поверхности исходно находились частицы со структурой «ядро-оболочка», увеличение их среднего размера после формирования сплава не наблюдается (7.0 и 7.2 нм до и после прогрева до  $450^\circ\text{C}$ , соответственно).



**Рисунок 23.** Гистограммы распределения частиц по размерам, полученные из СТМ изображений, измеренных до и после экспериментов по прогреву образцов в СВВ условиях (а) – AgPd-2; (б) – PdAg-2.

Таким образом, методом последовательного термического напыления металлов (палладия и серебра) с различным порядком нанесения металлов PdAg/ВОПГ и AgPd/ВОПГ приготовлена серия образцов модельных биметаллических катализаторов. В зависимости от порядка нанесения металлов исходные биметаллические образцы представляют собой частицы со структурой «ядро-оболочка» или индивидуально расположенные Ag и Pd монометаллические частицы. Независимо от структуры частиц в исходных образцах, прогрев образцов до 400 – 450°C в условиях сверхвысокого вакуума приводит к формированию сплавных Pd-Ag биметаллических частиц с гомогенным распределением металлов по объему. Приготовленные модельные биметаллические катализаторы являются термически



стабильными вплоть до температуры 450°C, что создает предпосылки использования этих образцов в различных каталитических реакциях.

#### **2.3.2.2.2. Модельные биметаллические PdCu/ВОПГ образцы**

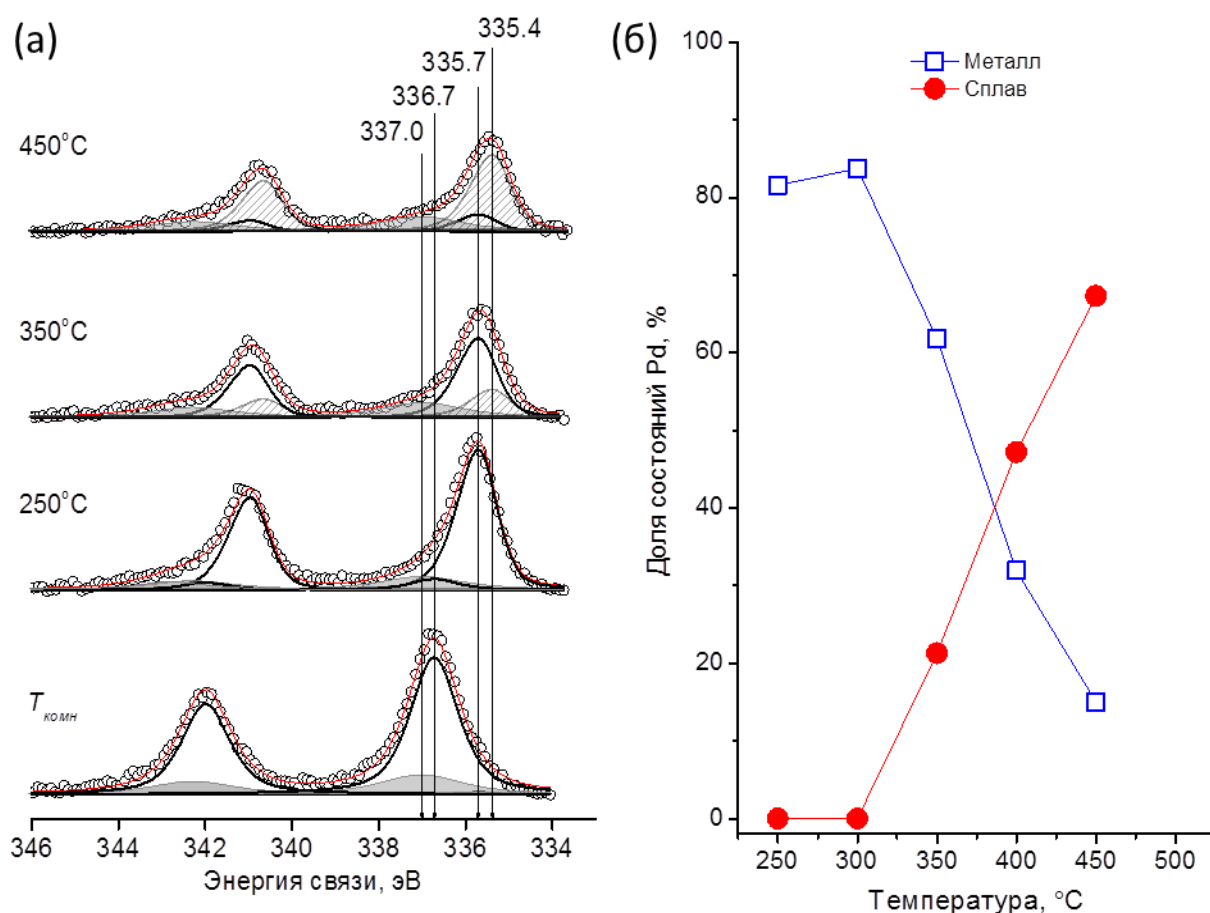
В работе [131] нами были изучены условия формирования сплава в Pd-Cu/ВОПГ образцах и их стабильность в условиях сверхвысокого вакуума. Как и в случае PdAg/ВОПГ образцов, PdCu/ВОПГ образцы были приготовлены с использованием прямого и обратного порядка нанесения металлов. Таким образом, нами были приготовлены два образца – PdCu/ВОПГ и CuPd/ВОПГ. Как и раньше, биметаллические PdCu образцы были охарактеризованы методом РФЭС на всех стадиях приготовления. Соответствующие данные представлены в Таблице 5. В случае образца PdCu/ВОПГ, в котором первой наносилась медь, прогрев свежеприготовленной монометаллической «матрицы» Cu/ВОПГ (стадия приготовления (1)-(3)) до 300°C в условиях сверхвысокого вакуума (стадия (4)) приводит к значительному падению соотношения атомных концентраций Cu/C (более чем в 2 раза). Обычно такое изменение при применении метода РФЭС связывают со спеканием нанесённых частиц металла, т.е. меди, нанесённой на дефектную поверхность ВОПГ. После напыления палладия на монометаллическую «матрицу» (стадия (5)) происходит дальнейшее уменьшение значения Cu/C с 0.08 до 0.005, что указывает на еще более существенное ослабление сигнала в фотоэлектронных спектрах Cu<sub>2p</sub> по сравнению с C1s, что, в свою очередь, позволяет сделать предположение о преимущественном размещении атомов палладия на поверхности частиц меди, а не на поверхности графита. Прогрев PdCu/ВОПГ образца при температуре 450°C приводит к увеличению соотношения атомных концентраций Cu/C и уменьшению соотношения Pd/Cu. Такое поведение, как уже обсуждалось выше, указывает на перераспределение атомов Pd и Cu в биметаллических частицах, приводящее к образованию сплава PdCu.

**Таблица 5.** Атомные соотношения элементов, рассчитанные из данных РФЭС, полученных для PdCu/ВОПГ образцов.

Образец	Стадия приготовления	Pd/Cu	Pd/C	Cu/C
PdCu/ВОПГ	Напыление первого металла – Cu	-	-	0.018
	Прогрев при 300°C	-	-	0.008
	Напыление второго металла – Pd	1.2	0.006	0.005
	Прогрев при 450°C	0.4	0.006	0.014
CuPd/ВОПГ	Напыление первого металла – Pd	-	0.008	-
	Прогрев при 300°C	-	0.008	-
	Напыление второго металла – Cu	1.5	0.006	0.004
	Прогрев при 450°C	2.5	0.005	0.002

На образование сплава указывает также разложение на индивидуальные компоненты фотоэлектронных спектров Pd3d, измеренных для этого же образца PdCu-1 в ходе его нагрева при различных температурах. Эти разложения представлены на Рисунке 24а. Как и в случае биметаллических PdAg/ВОПГ образцов, в спектрах Pd3d, в зависимости от температуры прогрева образца, присутствуют четыре состояния палладия с различными значениями энергии связи, которые на основании ранее полученных данных были отнесены к моно- или биметаллическим кластерам, локализованным на дефектах поверхности планарного носителя (337.0 эВ), окисленному палладию в состоянии Pd<sup>2+</sup> (336.7 эВ), металлическому палладию Pd<sup>0</sup> (335.7 эВ) и палладию в составе Pd–Cu сплавных биметаллических частиц (335.4 эВ). Для исходного образца практически весь палладий находится в окисленном состоянии, а после прогрева при температуре 250°C происходит полное восстановление палладия до металла. Прогрев до более высоких температур приводит к возникновению

дополнительной компоненты в фотоэлектронных спектрах Pd3d, отнесённой к PdCu сплаву, доля которой становится преобладающей в спектре после прогрева при температуре 450°C. Количественные данные по вкладу различных состояний палладия в спектр Pd3d при температурах 250 – 450°C (Рисунок 24б) демонстрируют, что при высоких температурах практически весь палладий находится в составе PdCu сплава.

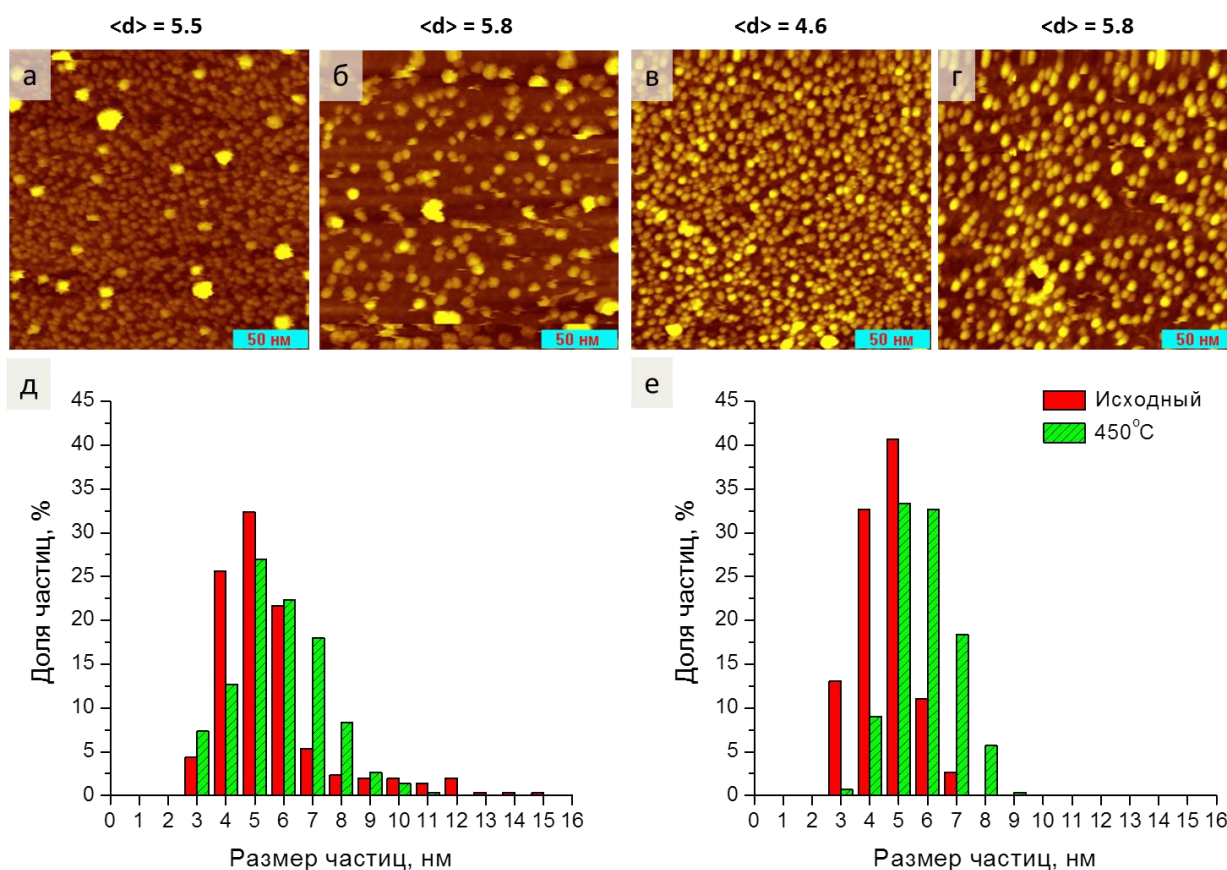


**Рисунок 24.** Фотоэлектронные спектры Pd3d, измеренные при комнатной температуре для исходного образца, а также после прогревов до 250°C, 350°C и 450°C для кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ (а). Доля состояний палладия (сплав и металл) в зависимости от температуры прогрева PdCu/ВОПГ образца (б).

В случае CuPd/ВОПГ образца, где использовалась другая последовательность нанесения металлов, прогрев монометаллической

«матрицы» Pd/ВОПГ до 300°C в условиях сверхвысокого вакуума (стадия приготовления (4)) не приводит к существенному изменению соотношения атомных концентраций Pd/C по сравнению со свеженапылённым образцом (стадия приготовления (3)). Это указывает на то, что в отличие от меди, палладий является более термически устойчивым, так что спекания металлических частиц палладия при его прогреве при 300°C не происходит. Аналогично образцу PdCu/ВОПГ после напыления второго металла – меди, наблюдается уменьшение соотношения атомных концентраций Pd/C, т.е. медь, в основном, «садится» на палладиевые частицы, а не на поверхность графита, что говорит об образовании частиц со структурой типа «ядро-оболочка». Прогрев до 450°C приводит к увеличению значения соотношения атомных концентраций Pd/Cu, из чего также можно сделать вывод о перераспределении металлов по объёму частицы, а именно о сегрегации палладия из объёма на поверхность с одновременной диффузией атомов меди в объём, что приводит к более равномерному перемешиванию металлов в объёме биметаллических частиц. Таким образом, было показано, что в результате прогрева в условиях высокого вакуума при температуре ~ 450°C формируются сплавные биметаллические PdCu частицы.

Дополнительная информация об изменении морфологии приготовленных биметаллических Pd-Cu катализаторов была получена из данных, приведённых на Рисунке 25, на котором представлены СТМ-изображения и распределения биметаллических частиц по размерам, измеренные до и после прогрева биметаллических PdCu образцов при 450°C в сверхвысоковакуумных условиях. Прогрев образца PdCu/ВОПГ до 450°C приводит к незначительному увеличению среднего размера нанесённых частиц (с 5.5 до 5.8 нм), как видно из гистограмм распределения частиц по размерам – в основном, за счёт увеличения доли очень крупных частиц (Рисунок 25д).



**Рисунок 25.** СТМ-изображения ( $200 \times 200$  нм<sup>2</sup>) и средние размеры для PdCu/ВОПГ: (а) – исходный, (б) – после прогрева при 450°C, а также для CuPd/ВОПГ: (в) – исходный, (г) – после прогрева при 450°C. Гистограммы распределения частиц по размерам в биметаллических образцах: (д) – PdCu/ВОПГ, (е) – CuPd/ВОПГ. Параметры сканирования: (а)  $I_t = 0.49$  нА,  $U_t = 1.50$  В; (б)  $I_t = 0.47$  нА,  $U_t = 1.50$  В; (в)  $I_t = 0.72$  нА,  $U_t = 1.50$  В; (г)  $I_t = 0.49$  нА,  $U_t = 1.50$  В.

В случае образца CuPd/ВОПГ, приготовленного с использованием обратного порядка нанесения металлов, наблюдается увеличение среднего размера частиц с 4.6 до 5.5 нм, которое происходит за счёт общего сдвига распределения частиц по размерам в сторону больших значений (Рисунок 25е). Стоит также отметить, что в случае образца CuPd/ВОПГ (Рисунок 25в,г,е), когда в качестве первого металла напылялся палладий, распределение частиц по размерам получается более узким по сравнению с образцом PdCu/ВОПГ (Рисунок 25а,б,д), в котором сначала напылялась медь.

Такое различие может быть связано с тем, что палладий проявляет более высокую термическую стабильность по сравнению с медью. В результате, на стадии (4) приготовления модельных биметаллических PdCu/ВОПГ образцов, после прогрева монометаллической «матрицы» Pd/ВОПГ в вакууме до 300°C, формируются Pd частицы с узким распределением по размерам, тогда как в случае Cu/ВОПГ происходит спекание меди, приводящее к более широкому размерному распределению.

### **2.3.3. Биметаллические модельные нанесённые PdIn/ВОПГ катализаторы – на основе металлов, образующих интерметаллические соединения.**

Другой тип биметаллических систем, которые выделяют в качестве перспективных для применения в качестве катализаторов, составляют системы на основе интерметаллических соединений (ИМС). Они отличаются высокой степенью атомарной упорядоченности и стабильностью кристаллической структуры и, как следствие, высокой стабильностью и воспроизводимостью структуры активных центров на поверхности. Одной из наиболее изученных на данный момент является система PdGa, которая проявляет высокую селективность в реакциях гидрирования ацетилена. Однако, основным недостатком подобных систем является их низкая стабильность по отношению к окислению, даже при непродолжительном хранении образцов на воздухе или воздействии окислительной среды происходит образование оксидов галлия и палладия, которое сопровождается разложением биметаллических частиц, что, в свою очередь, приводит к деградации каталитических свойств - снижению конверсии и селективности в реакции [135]. С точки зрения электронных свойств (внешняя электронная оболочка) индий является аналогом галлия, поэтому использование его вместо галлия также приводит к образованию интерметаллических Pd-In соединений [136], которые, однако, проявляют большую стабильность по отношению к окислению по сравнению с PdGa. Таким образом,

биметаллические катализаторы на основе Pd и In также являются перспективными для использования в реакциях селективного гидрирования тройной  $C\equiv C$  связи. Согласно литературным данным, биметаллические катализаторы на основе PdIn интерметаллидов проявляют каталитические свойства в целом ряде других реакций, таких как, например, восстановление нитратов [137], паровой риформинг метанола [138], гидрирование  $CO_2$  в метанол [139, 140] и др.

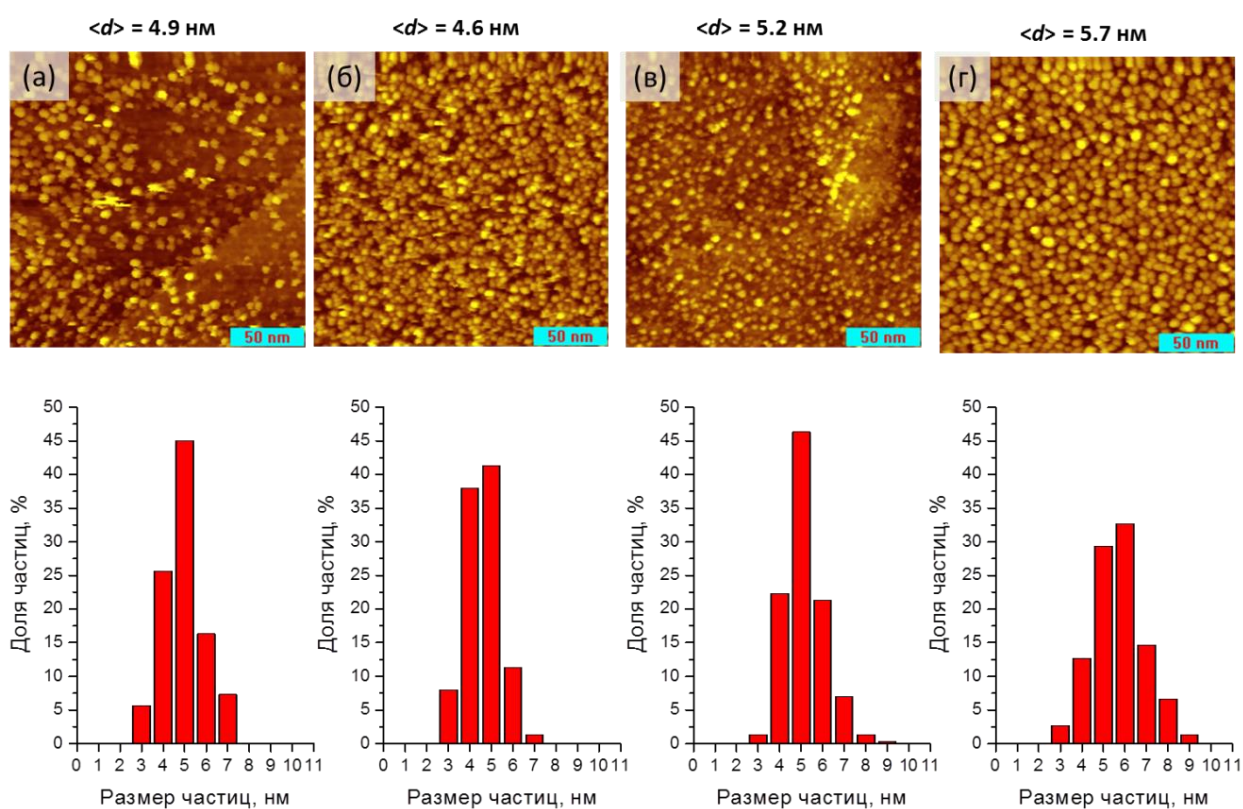
В продолжение работ, посвящённых приготовлению модельных биметаллических катализаторов, с использованием аналогичных подходов нами были изучены особенности формирования PdIn биметаллических частиц, нанесенных на поверхность ВОПГ [141, 142]. С использованием ранее разработанной методики последовательного напыления металлов была приготовлена серия PdIn/ВОПГ образцов с различными соотношениями металлов. Для всех приготовленных образцов использовался одинаковый порядок нанесения металлов – сначала наносился палладий, затем индий. Как и ранее, образцы были охарактеризованы комбинацией методов РФЭС и СТМ на различных стадиях приготовления. Отношение атомных концентраций Pd/C, In/C и In/Pd, рассчитанные из фотоэлектронных спектров Pd3d, In3d и C1s, измеренных для PdIn/ВОПГ образцов на различных стадиях приготовления, представлены в Таблице 6. Из приведённых в Таблице 6 данных видно, что в результате была приготовлена серия PdIn образцов с различным соотношением In/Pd на поверхности.

СТМ-изображения, распределение частиц по размерам и средние размеры частиц приготовленных модельных биметаллических PdIn/ВОПГ образцов представлены на Рисунке 26. Следует отметить, что измерения методом СТМ проводились после кратковременного контакта свежеприготовленных PdIn/ВОПГ образцов с атмосферой при их переносе между фотоэлектронным спектрометром и сканирующим туннельным микроскопом. Все образцы характеризуются достаточно узким распределением частиц по размерам, при этом их средний размер

варьируется в диапазоне 4-6 нм и незначительно увеличивается с ростом соотношения In/Pd.

**Таблица 6.** Отношения атомных концентраций элементов на поверхности PdIn/ВОПГ образцов, рассчитанные из данных РФЭС

Образец	Стадия приготовления					
	Напыление Pd		Напыление In		После контакта с воздухом	
	Pd/C	In/C	In/Pd	Pd/C		
PdIn/ВОПГ-1	0.0063	0.0029	0.46	0.007	0.0035	0.5
PdIn/ВОПГ-2	0.011	0.0063	0.57	0.012	0.010	0.83
PdIn/ВОПГ-3	0.008	0.097	1.21	0.007	0.009	1.29
PdIn/ВОПГ-4	0.010	0.020	2.0	0.010	0.023	2.3



**Рисунок 26.** СТМ-изображения ( $200 \times 200 \text{ нм}^2$ ), распределение частиц по размерам и средние размеры частиц приготовленных модельных биметаллических PdIn/ВОПГ образцов: (а) PdIn/ВОПГ-1; (б) PdIn/ВОПГ-2; (в) PdIn/ВОПГ-3; и (г) PdIn/ВОПГ-4. Параметры сканирования: (а)  $I_t = 0.48$

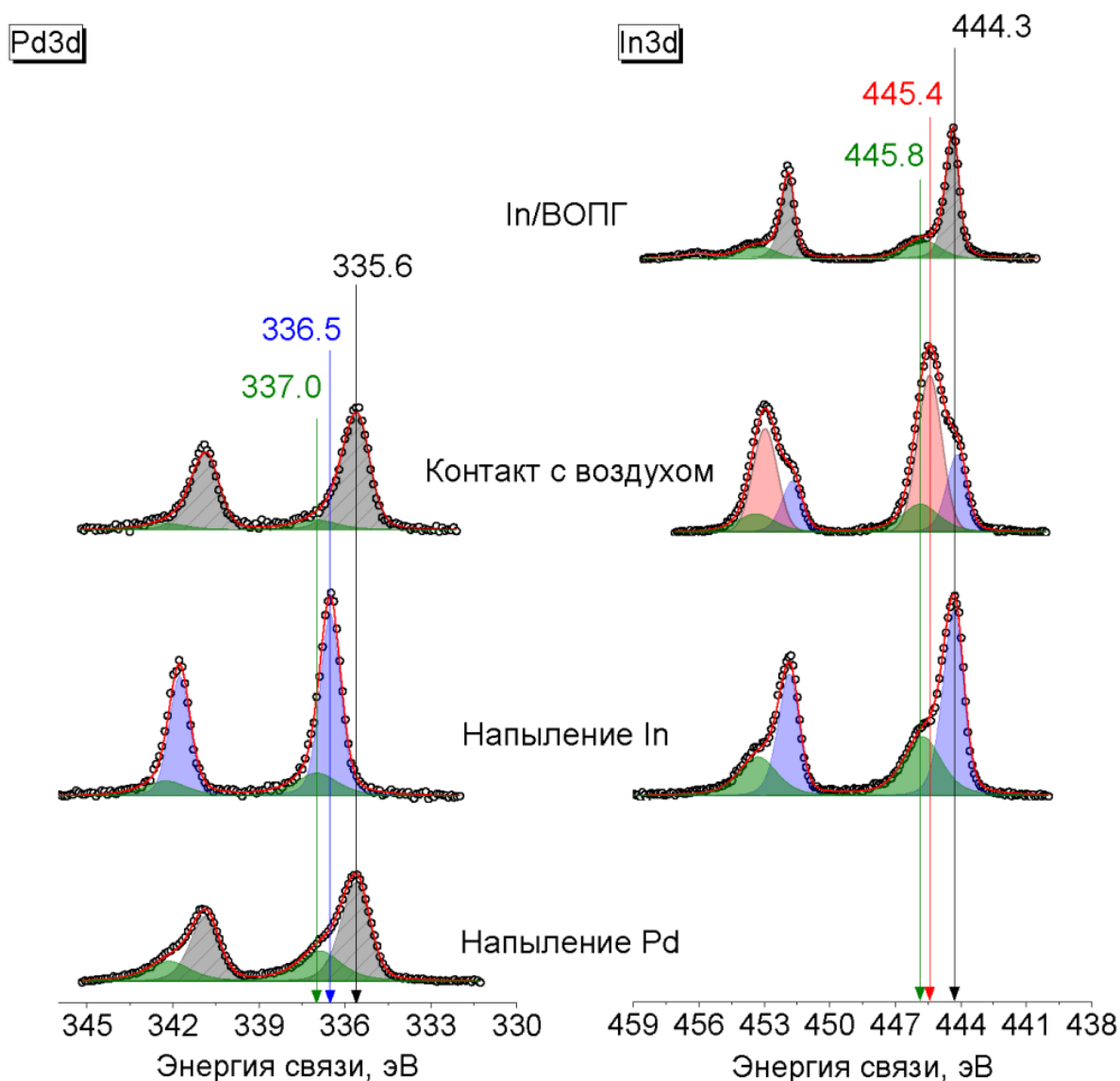


нА,  $U_t = 2.00$  В; (б)  $I_t = 0.41$  нА,  $U_t = 2.00$  В; (в)  $I_t = 0.46$  нА,  $U_t = 1.49$  В и (г)  $I_t = 0.47$  нА,  $U_t = 1.99$  В;

На Рисунке 27 в качестве примера представлены фотоэлектронные спектры регионов Pd3d и In3d, измеренные для PdIn/ВОПГ-4 образца на всех этапах его приготовления, а также после контакта свежеприготовленного образца с атмосферой (при переносе образца для проведения измерений методом СТМ). На Рисунке 27 дополнительно для сравнения приведён спектр In3d, измеренный для приготовленного реперного монометаллического образца In/ВОПГ (соотношение атомных концентраций In/C = 0.01,  $\langle d \rangle_{\text{СТМ}} = 4.1$  нм). Из фотоэлектронного спектра Pd3d, измеренного для монометаллической «матрицы» Pd/ВОПГ, видно, что палладий на поверхности графита находится в двух состояниях с разными энергиями связи. Основная компонента со значением энергии связи Pd3d<sub>5/2</sub> ~ 335.6 эВ соответствует наночастицам палладия, находящимся в металлическом состоянии. Низкоинтенсивный пик со значением энергии связи 337.0 эВ, как уже неоднократно обсуждалось выше, может быть отнесён к наноразмерным кластерам Pd, закреплённым на дефектах, которые были сформированы в результате модификации поверхности ВОПГ путём травления его поверхности низкоэнергетическими ионами аргона.

После напыления индия значение энергии связи основной линии Pd3d<sub>5/2</sub> сдвигается в сторону больших значений на 0.9 эВ и составляет 336.5 эВ. Похожие сдвиги линии Pd3d<sub>5/2</sub> наблюдались авторами работы [143], посвящённой изучению массивных модельных PdIn систем, где In напылялся на поверхность поликристаллической фольги палладия. Методом РФЭС было показано, что при напылении 4 монослоёв индия в спектрах Pd3d наблюдается её сдвиг в сторону больших значений энергии связи, который авторы связывали с образованием Pd-In интерметаллического соединения. В другой работе МакГирк (McGuirk) с соавторами [144] исследовали процесс образования PdIn ИМС при нанесении индия на поверхность монокристалла

Pd(111) при помощи поверхностно-чувствительных методов (РФЭС, дифракция медленных электронов, СТМ) в комбинации с теоретическими расчётами. В результате было показано, что прогрев системы после нанесения одного монослоя индия до температуры  $\sim 420^\circ\text{C}$  приводит к образованию на поверхности сплава со структурой  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ , близкому по составу к интерметаллической фазе  $\text{In}_2\text{Pd}_3$ . Анализ спектров Pd3d показал, что при напылении индия наблюдается образование нового состояния со значением энергии связи Pd3d<sub>5/2</sub>, сдвинутым в сторону больших значений, причём значение сдвига возросло от +0.65 до +0.9 эВ с увеличением концентрации индия. Таким образом, основываясь на литературные данные, сдвиг фотоэлектронной линии Pd3d<sub>5/2</sub>, наблюдаемый нами при напылении индия на поверхность Pd/ВОПГ «матрицы», был отнесён к формированию PdIn ИМС [143–146]. Таким образом, в случае PdIn систем образование ИМС происходит уже при напылении In на монометаллический Pd/ВОПГ образец без дополнительного прогрева в условиях СВВ. Напомним, что в случае модельных биметаллических катализаторов на основе металлов (Pd, Au, Cu, Ag), образующих твердые растворы замещения (см. разделы 2.3.1 и 2.3.2), такой протокол нанесения приводит к формированию на поверхности ВОПГ биметаллических частиц со структурой «ядро-оболочка». Для образования сплава требуется нагрев таких образцов в вакууме до температур 350-450°C, в зависимости от используемых комбинаций металлов. Кроме того, стоит отметить, что отнесенная к PdIn ИМС компонента симметрична, тогда как для линии монометаллического Pd/ВОПГ наблюдается асимметрия (Рисунок 24). Такие изменения указывают на понижение локальной плотности состояний на уровне Ферми [143, 144]. Согласно литературным данным, снижение плотности состояний вблизи уровня Ферми для PdIn ИМС по сравнению с монометаллическим Pd образцом приводит к уменьшению энергии адсорбции малых молекул, таких как CO, H<sub>2</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, на поверхность частиц [143, 147] и, как следствие, к изменению их каталитических свойств.



**Рисунок 27.** Фотоэлектронные спектры Pd3d и In3d, измеренные для образца PdIn/ВОПГ-4 на всех этапах его приготовления, а также после контакта свежеприготовленного образца с атмосферой (при переносе образца для проведения измерений методом СТМ). Дополнительно для сравнения приведён спектр In3d, измеренный для реперного монометаллического образца In/ВОПГ (соотношение атомных концентраций In/C = 0.01,  $\langle d \rangle_{\text{СТМ}} = 4.1$  нм).

В фотоэлектронных спектрах In3d, измеренных для PdIn/ВОПГ образца после нанесения индия на Pd/ВОПГ (Рисунок 27), присутствует два состояния с энергиями связи фотоэлектронной линии In3d<sub>5/2</sub> 444.3 и 445.8 эВ.

С одной стороны, значение энергии связи, равное 445.8 эВ, является типичным для индия в окисленном состоянии -  $\text{In}^{3+}$  [143, 144, 146, 148, 149]. С другой стороны, принимая во внимание тот факт, что напыление индия осуществлялось в условиях СВВ (давление в камере подготовки спектрометра не превышало  $5 \times 10^{-8}$  мбар), то есть в отсутствие кислорода, можно сделать вывод, что образование оксида выглядит крайне маловероятным. Это состояние, по аналогии с идентификацией индивидуальных компонент в спектрах Pd3d, было отнесено к моно- и/или биметаллическим нанокластерам индия и палладия, закреплённым на дефектах на поверхности ВОПГ.

Из представленных на Рисунке 27 данных также видно, что значения энергий связи  $\text{In}3d_{5/2}$  для основных компонент в спектрах  $\text{In}3d$ , измеренных для монометаллического In/ВОПГ и PdIn/ВОПГ-4 образцов, практически не отличаются, и составляют  $\sim 444.3$  эВ. Однако, согласно данным, представленным в литературе, при образовании PdIn ИМС в фотоэлектронных спектрах  $\text{In}3d$  также обычно наблюдается смещение положения пика  $\text{In}3d_{5/2}$ , но в область меньших значений энергии связи [143, 144, 146]. Тем не менее, в недавней работе Панкотти (Pancotti) с соавторами [150] изучали формирование сверхтонких плёнок индия на поверхности монокристалла Pd(111) комбинацией методов РФЭС и рентгеновской фотоэлектронной дифракции. Авторы показали, что при нанесении на поверхность монокристалла палладия плёнки индия толщиной 3.6 монослоя происходит диффузия индия в объём монокристалла палладия и на поверхности образуется PdIn сплав. При этом в фотоэлектронных спектрах  $\text{In}3d$  наблюдался лишь незначительный сдвиг положения линии  $\text{In}3d_{5/2}$  ( $\sim 0.1$  эВ) в сторону меньших значений энергии связи относительно металлического In. Отдельно авторы подчёркивают, что в фотоэлектронных спектрах  $\text{In}3d$ , измеренных для биметаллической системы In/Pd(111), не наблюдаются пики плазмонных потерь, которые характерны для спектров от металлического индия [150]. Таким образом, в нашем случае, учитывая

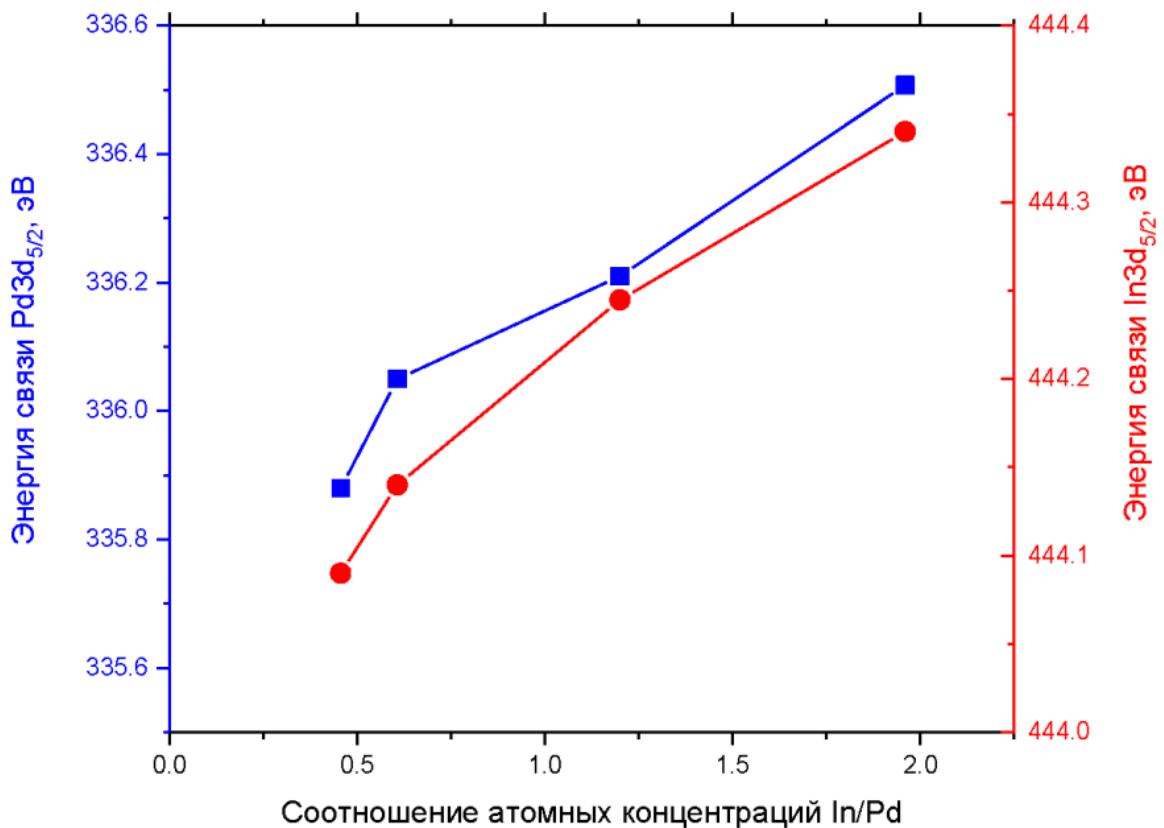
существенное изменение положения линии Pd3d, можно предположить, что уже при напылении индия на Pd/ВОПГ «матрицу» происходит образование PdIn ИМС или, по крайней мере, частичная диффузия атомов In в наночастицы Pd с образованием поверхностного PdIn сплава.

В фотоэлектронных спектрах In3d, измеренных для Pd-In/ВОПГ-4 образца, после его контакта с атмосферой, наблюдается образование нового состояния со значением энергии связи фотоэлектронной линии In3d<sub>5/2</sub> 445.4 эВ, что говорит об образовании оксида индия [131, 146, 148].

В тоже время наблюдается сдвиг фотоэлектронной линии Pd3d<sub>5/2</sub> в сторону меньших значений энергии связи до 335.6 эВ, которое соответствует палладию в металлическом состоянии. Таким образом, можно предположить, что происходит обратное изменение электронной структуры Pd со снижением количества связей (координации) атомов палладия с атомами индия (Рисунок 27). Кроме того, рост соотношений атомных концентраций In/Pd указывает на перераспределение металлов в биметаллических частицах PdIn (Таблица 6): а именно, происходит поверхностная сегрегация атомов индия за счёт их окисления при контакте с воздухом и превращение PdIn ИМС в смесь Pd<sup>0</sup> + InO<sub>x</sub>.

На Рисунке 28 представлены изменения значений энергий связи фотоэлектронных линий Pd3d<sub>5/2</sub> и In3d<sub>5/2</sub>, отнесённых к Pd и In в составе ИМС, в зависимости от соотношения атомных концентраций In/Pd (данные получены из данных РФЭС для всех приготовленных PdIn/ВОПГ образцов). Видно, что с увеличением соотношения In/Pd энергии связи фотоэлектронных линий сдвигаются в сторону больших значений. Этот результат хорошо согласуется с данными, описанными в работах, посвящённых изучению методом РФЭС массивных PdIn систем [143, 144, 146, 150]. Например, в работе [144] авторы показали, что при увеличении количества In, нанесённого на палладиевую фольгу, наблюдался аналогичный сдвиг значений энергий связи фотоэлектронных линий Pd3d и In3d. На качественном уровне наблюдаемые изменения можно описать,

используя простую модель переноса заряда  $\text{Pd}^{\delta+}\text{-In}^{\delta-}$ , которая была предложена в работе [143]. Авторы показали, что с повышением температуры нагрева за счёт диффузии атомов индия в объём фольги уменьшается относительное количество связей In–In (с одновременным увеличением числа связей In–Pd), что приводит к увеличению локального отрицательного заряда на атомах In и, как следствие, к снижению энергии связи линии  $\text{In}3d_{5/2}$ .



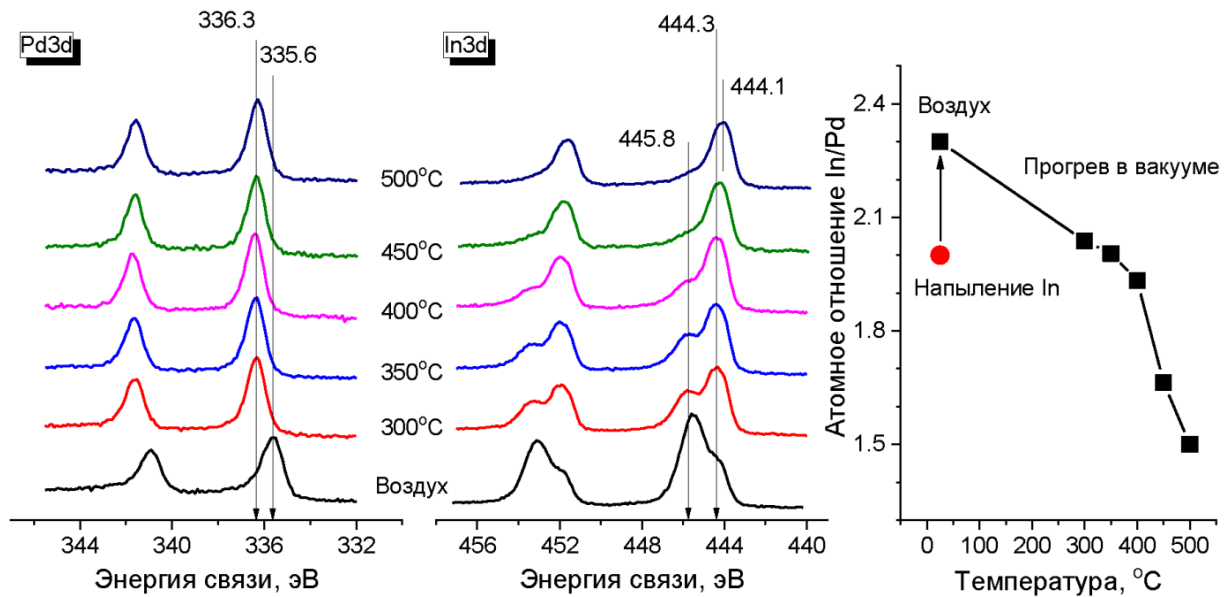
**Рисунок 28.** Изменения значений энергий связи фотоэлектронных линий  $\text{Pd}3d_{5/2}$  и  $\text{In}3d_{5/2}$ , отнесённых к Pd и In в составе ИМС, в зависимости от соотношения атомных концентраций In/Pd (из данных РФЭС для всех приготовленных PdIn/ВОПГ образцов).

Одновременно, наблюдался сдвиг значений энергии связи  $\text{Pd}3d$  в меньшую сторону, поскольку Pd теряет положительный заряд, в связи с тем, что атомами Pd становятся менее координированными по отношению к

другому металлу. Стоит также отметить, что аналогичные изменения значений энергий связи наблюдаются в фотоэлектронных спектрах Pd3d и Ga3d в случае PdGa ИМС [150], которая, как уже упоминалось, является аналогом PdIn системы.

На Рисунке 29 представлены фотоэлектронные спектры Pd3d и In3d, а также изменения рассчитанных из них соотношений атомных концентраций In/Pd для PdIn/ВОПГ-4 образца, окисленного при хранении образца на воздухе, после его прогрева в СВВ условиях при различных температурах. Видно, что при последовательном нагреве образца в диапазоне температур 300 – 500°C наблюдается сдвиг линии Pd3d<sub>5/2</sub> в сторону больших значений энергии связи (от 335.6 до 336.3 эВ). Как уже обсуждалось выше, такое изменение электронных свойств палладия указывает на образование PdIn ИМС. При этом в фотоэлектронных спектрах In3d наблюдается уменьшение вклада состояния InO<sub>x</sub> (E<sub>св</sub> ~ 445.8 эВ) и одновременное увеличение интенсивности состояния In в составе ИМС (E<sub>св</sub> ~ 444.3 эВ). Окисленное состояние индия полностью исчезает в спектрах, измеренных после нагрева образца при температуре выше 450°C. При этом значение энергии связи линии In3d<sub>5/2</sub> снижается на ~ 0.2 эВ до значения 444.1 эВ. Это значение несколько ниже, чем для свежеприготовленного PdIn/ВОПГ-4 образца непосредственно после напыления индия, то есть до его окисления. Как уже обсуждалось выше, это указывает на увеличение количества атомов In, взаимодействующих с Pd. Можно предположить, что в результате происходит образование интерметаллических частиц с более равномерным распределением атомов гетерометаллов по глубине. При этом уменьшение отношения атомных концентраций In/Pd с увеличением температуры нагрева образца указывает на обратное перераспределение атомов Pd и In, что также подтверждает образование ИМС (Рисунок 29). Необходимо отметить, что после нагрева образца до 500°C в СВВ условиях наблюдается падение соотношения In/Pd до ~1.5, что значительно ниже, чем в случае свежеприготовленного образца (~2.0). Это также указывает на то, что

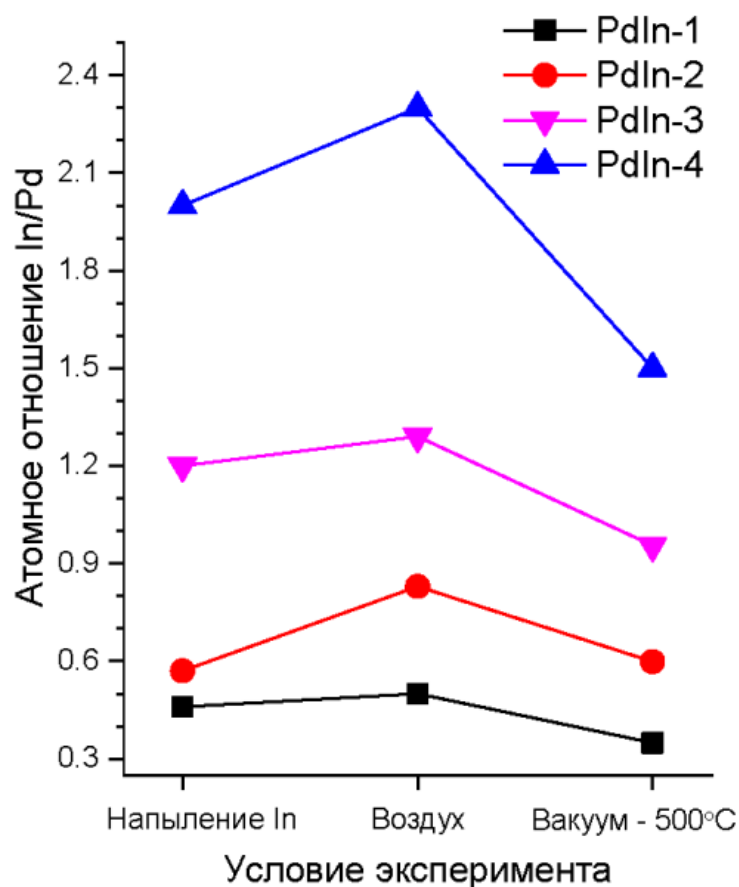
распределение атомов In и Pd в объёме частиц становится более однородным в ходе проведения цикла окислительно-восстановительной обработки.



**Рисунок 29.** Фотоэлектронные спектры Pd3d и In3d, а также изменения рассчитанных из них соотношений атомных концентраций In/Pd для PdIn/ВОПГ-4 образца, окисленного при хранении образца на воздухе, после его прогрева в СВВ условиях при различных температурах.

Аналогичные изменения отношения атомных концентраций In/Pd наблюдались при последовательном прогреве в сверхвысоком вакууме для всех приготовленных PdIn/ВОПГ образцов (Рисунок 30). Для получения равномерного распределения атомов металла внутри биметаллических PdIn ИМС наночастиц необходим дополнительный цикл окислительной, а затем восстановительной обработки таких образцов. Кроме того, важно отметить, что прогрев таких образцов в вакууме позволяет восстановить структуру ИМС после их окисления при хранении на воздухе.





**Рисунок 30.** Изменения отношения атомных концентраций In/Pd для PdIn/ВОПГ образцов в зависимости от условий экспериментов.

Таким образом, была разработана методика приготовления модельных интерметаллических PdIn/ВОПГ катализаторов методом последовательного напыления Pd и In. Было продемонстрировано, что уже непосредственно при напылении индия на поверхность монометаллического Pd/ВОПГ образца происходит образование тонкого слоя интерметаллида на поверхности частиц. Однако для получения равномерного распределения атомов металла внутри биметаллической наночастицы с образованием интерметаллических соединений необходим дополнительный цикл окислительной, а затем восстановительной обработки таких образцов.

## 2.4. Заключение к Главе 2

Таким образом, нами 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.

В случае модельных катализаторов на основе металлов, образующих твёрдые растворы замещения, показано, что использование метода последовательного термического напыления металлов на модифицированную поверхность ВОПГ позволяет получить биметаллические наночастицы со структурой типа «ядро-оболочка». Прогрев такого типа частиц до определённой температуры (в зависимости от природы металлов) в условиях сверхвысокого вакуума приводит к формированию частиц биметаллического сплава (твёрдого раствора замещения) – конкретные значения приведены в Таблице 7.

**Таблица 7.** Температуры образования частиц биметаллического сплава (твёрдого раствора замещения) в зависимости от комбинации нанесённых металлов и границы их термической стабильности по отношению к спеканию.

Комбинация металлов	Температура образования сплава, °С	Граница 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

Кроме того, в зависимости от комбинации используемых металлов нанесённые биметаллические частицы отличаются различной термической стабильностью по отношению к спеканию в СВВ условиях (Таблица 2).

Стоит также отметить, что 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.

В случае модельных катализаторов на основе Pd и In, то есть металлов, образующих интерметаллические соединения, продемонстрировано, что при использовании той же процедуры приготовления уже на стадии нанесения второго металла (индия) на поверхности биметаллических частиц происходит образование тонкого слоя интерметаллида. Для получения равномерного распределения атомов металла внутри ИМС необходим дополнительный цикл окислительно-восстановительной обработки.

Стоит отметить, что все приготовленные нами образцы обладают довольно высокой стабильностью частиц по отношению к спеканию в условиях сверхвысокого вакуума, что делает их перспективными для изучения в различных каталитических реакциях с применением РФЭС в режиме *in situ*.

### Глава 3. Исследование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на биметаллических катализаторах на основе твёрдых растворов (PdAu и PdAg) методами *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения

Как уже упоминалось во введении, для понимания причин проявления синергических эффектов в биметаллических системах очевидна необходимость проведения детального систематического исследования каталитических свойств (активность, селективность и стабильность) в зависимости от структуры и химического состава поверхности, а также эффектов, связанных с сегрегацией одного из компонентов сплава под воздействием газовых или реакционных сред, современными физико-химическими методами. Такой подход позволит развить методологию управления структурой активных центров биметаллического катализатора на атомарном уровне. Для этого необходимо получить спектральную информацию о составе адсорбционного слоя на поверхности катализатора, структурную информацию об изменении морфологии наночастиц с одновременным тестированием каталитических свойств изучаемого образца, осуществить управление параметрами протекания реакции (температура, парциальное давление реагентов) в режимах *in situ* и *operando*.

Изучение модельных биметаллических катализаторов, методика приготовления которых была разработана и описана в Главе 2, с помощью поверхностно-чувствительных методов исследования в режиме *in situ* позволит получить уникальную информацию как о структуре поверхности, так и о химическом состоянии активного компонента на поверхности в зависимости от условий обработок в различных газовых и реакционных средах [15, 24, 25, 27]. С другой стороны, исследование «реальных» катализаторов, где частицы активного компонента нанесены на пористые носители, такие, например, как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , теми же методами позволит разработать подходы и процедуры для «тонкой» настройки поверхности

таких биметаллических систем и, соответственно, формирования различных типов активных центров посредством использования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации.

Первая часть данной главы посвящена исследованию различных модельных биметаллических катализаторов на основе твёрдых растворов, в которых биметаллические частицы различного состава нанесены на ВОПГ, методом *in situ* РФЭС в реакции окисления СО. Вторая часть данной главы посвящена 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 комбинацией методов *in situ* РФЭС и DRIFTS СО.

### **3.1. Исследование модельных биметаллических катализаторов на основе твёрдых растворов, в которых биметаллические наночастицы различного состава нанесены на ВОПГ, методом *in situ* РФЭС в реакции окисления СО.**

#### **3.1.1. Реакция окисления СО на модельных PdAu/ВОПГ катализаторах: влияние реакционной среды на структуру, электронные и каталитические свойства.**

В данном разделе диссертационной работы представлены результаты исследования биметаллических PdAu наночастиц, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, в реакции окисления СО [15, 16, 151]. Как уже упоминалось в Главе 2, биметаллические каталитические системы на основе золота и палладия являются на данный момент одними из наиболее изученных, так как они проявляют каталитическую активность в целом ряде промышленно важных реакций, как окислительных, так и восстановительных [5, 7-10, 108-112]. Тем не менее, даже для этих систем пока нет полного понимания причин возникновения синергических эффектов в различных реакциях.

Даже при изучении такой простой реакции, как окисление CO, данные о каталитической активности в ней PdAu биметаллических катализаторов зачастую противоречивы. Так, например, в работах [152, 153] продемонстрировано, что добавление палладия к монометаллическим Au/SnO<sub>2</sub> и Au/TiO<sub>2</sub> катализаторам приводит к повышению каталитической активности в реакции низкотемпературного окисления CO. В другой работе [8], также посвящённой исследованию PdAu/SiO<sub>2</sub> катализаторов, было показано, что биметаллические катализаторы проявляли более низкую каталитическую активность по сравнению с монометаллическими Au/SiO<sub>2</sub> образцами. Аналогичный результат был получен для биметаллических Pd-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов [153]. Учитывая тот факт, что сравнение идёт для биметаллических катализаторов, где активный компонент нанесён на различные носители, можно предположить, что такие противоречия могут объясняться влиянием носителя на каталитические свойства таких систем. Тем не менее, данные о зависимости каталитической активности в реакции окисления CO от соотношения Pd/Au, опубликованные в работах [8] и [154], в которых для исследования были использованы образцы, близкие по составу – биметаллические PdAu частицы нанесены на инертный носитель SiO<sub>2</sub>, весьма противоречивы. Авторы обеих работ показали, что биметаллические катализаторы, содержащие избыток золота ( $Pd/Au \leq 1$ ), проявляют более низкую каталитическую активность по сравнению с монометаллическим палладиевым катализатором. Однако, в работе [8] делается вывод о том, что увеличение содержания Pd ( $Pd/Au > 1$ ) приводит к повышению каталитической активности в реакции окисления монооксида углерода, тогда как в работе [154] такого эффекта не наблюдается. В работе [155] показано, что биметаллические PdAu/SiO<sub>2</sub> катализаторы проявляют более высокую активность при низких температурах ( $T < 100^\circ\text{C}$ ) по сравнению с монометаллическим образцом Pd/SiO<sub>2</sub>, который, в свою очередь, проявляет большую каталитическую активность, чем биметаллический, в области более высоких температур ( $T > 120^\circ\text{C}$ ). Наблюдаемые различия в каталитических

данных между катализаторами, используемыми в обсуждаемых выше работах и охарактеризованными *ex situ* методами, могут быть объяснены изменением состава поверхности биметаллических PdAu частиц непосредственно в ходе каталитических измерений под влиянием реакционной среды и температуры. Хорошо известно, что поверхность PdAu биметаллических частиц в зависимости от условий может быть обогащена золотом, например, как это показано в работе [118] в присутствии CO при температуре выше 200°C, или, напротив, атомами палладия (также в присутствии CO), но при  $T \leq 150^\circ\text{C}$  [17, 156]. Таким образом, очевидно, что для определения точного состава поверхности биметаллических PdAu частиц в присутствии реакционной смеси необходимо применять физические методы в режиме *in situ*.

### **3.1.1.1. Влияние реакционной среды на структуру, электронные и каталитические свойства: *in situ* РФЭС и масс-спектрометрические исследования**

Таким образом, эта часть диссертационной работы будет посвящена исследованию модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов комбинацией методов *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии [15, 16, 151]. Для этого нами по разработанной ранее методике последовательного нанесения золота и палладия (см. Главу 2) были приготовлены два PdAu/ВОПГ биметаллических катализатора, отличающихся соотношением металлов на поверхности. Приготовление и охарактеризование образцов (в том числе, после проведения *in situ* экспериментов) методами РФЭС и СТМ, как и ранее, проводилось на двух приборах, находящихся в Институте Катализа СО РАН – фотоэлектронном спектрометре SPECS и сканирующем туннельном микроскопе (см. Главу 1).

Соотношения атомных концентраций Pd/C, Au/C и Au/Pd, рассчитанные из фотоэлектронных спектров Pd3d, Au4f и C1s, измеренных для PdAu/ВОПГ образцов на различных стадиях приготовления,

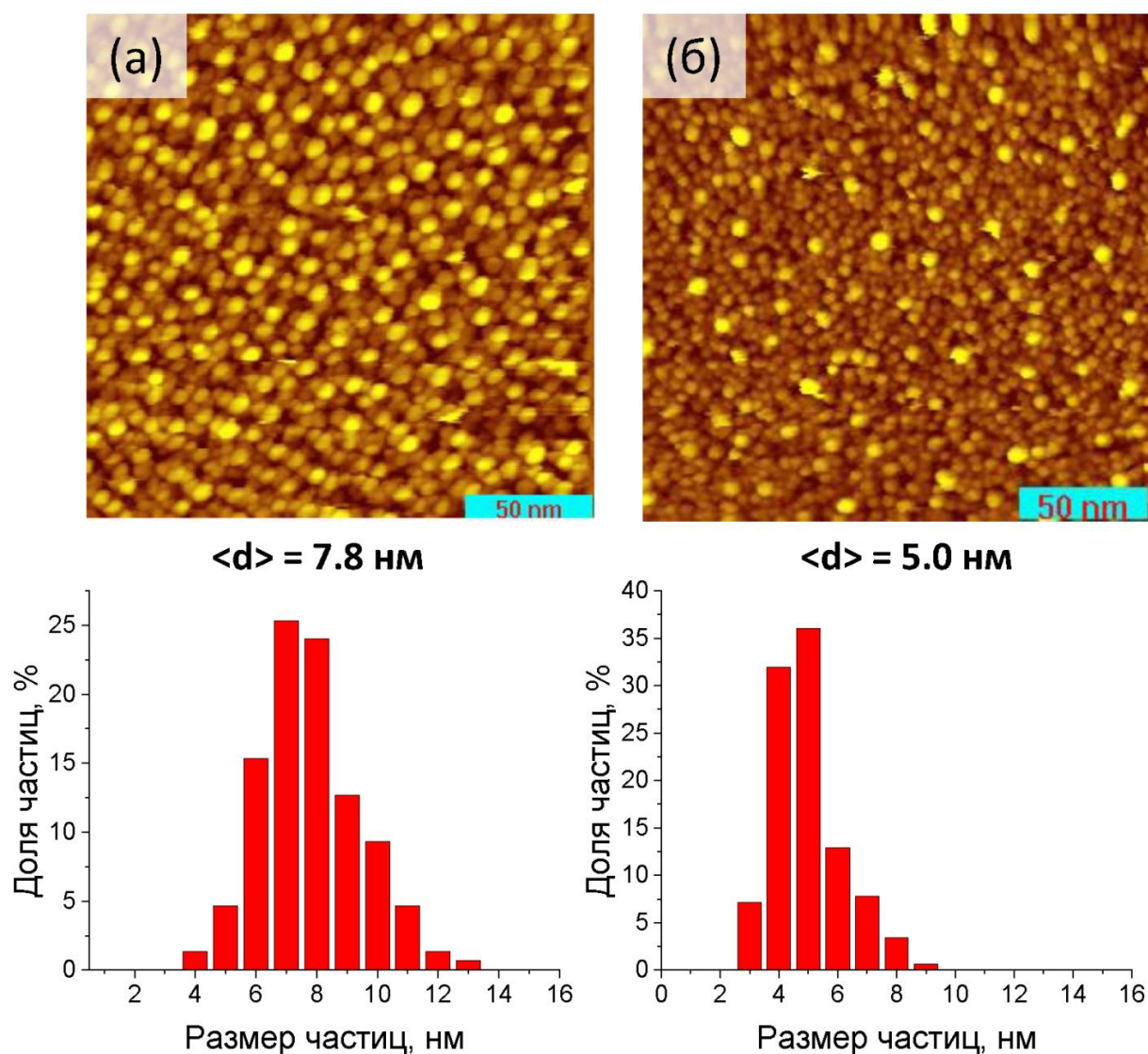
представлены в Таблице 8. Из представленных данных видно, что основное различие между двумя приготовленными катализаторами заключается в количестве золота в монометаллических Au/ВОПГ «матрицах», на которые затем наносился палладий – соотношения атомных концентраций Au/C составляли 0.020 и 0.009. При этом на каждый из образцов было нанесено примерно одинаковое количество палладия (Pd/C ~ 0.01).

**Таблица 8.** Соотношения атомных концентраций элементов на поверхности PdAu/ВОПГ образцов, рассчитанные из данных РФЭС

Образец	Напыление Au	Прогрев до 300°C	Напыление Pd	Прогрев до 400°C (формирование сплава)	После <i>in situ</i> РФЭС
	Au/C	Au/C	Pd/C	Au/Pd	Au/Pd
PdAu/ВОПГ-4	0.020	0.014	0.011	0.93	1.2
PdAu/ВОПГ-5	0.009	0.006	0.010	0.37	0.65

СТМ-изображения, распределения частиц по размерам и средние размеры частиц приготовленных модельных биметаллических катализаторов PdAu/ВОПГ-4 и PdAu/ВОПГ-5 представлены на Рисунке 31. Видно, что образцы характеризуются трехмерными частицами с довольно узким распределением частиц по размерам при средних размерах частиц 7.8 и 5.0 нм, соответственно.

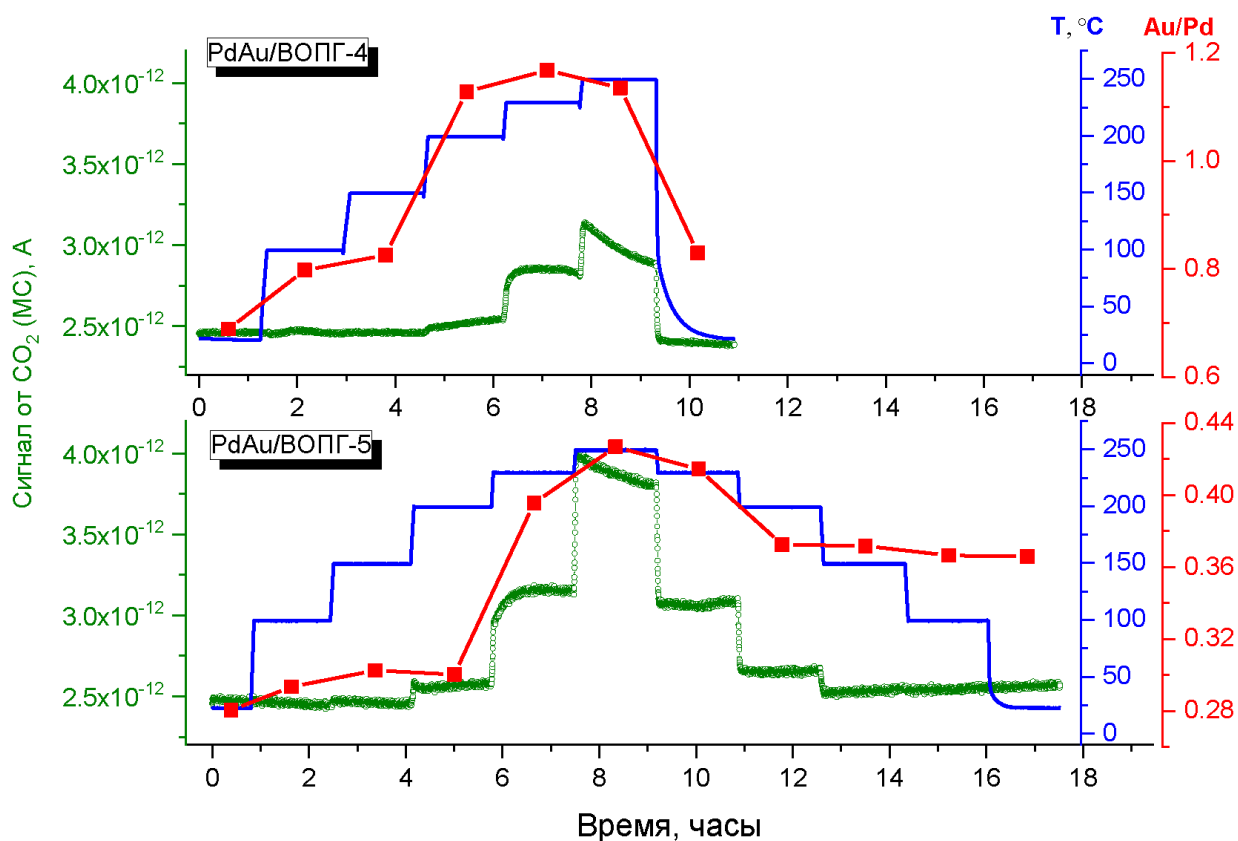




**Рисунок 31.** СТМ-изображения ( $200 \times 200 \text{ нм}^2$ ), распределения частиц по размерам и средние размеры частиц приготовленных модельных биметаллических PdAu/ВОПГ образцов: (а) PdAu/ВОПГ-4; (б) PdAu/ВОПГ-5; Параметры сканирования: (а)  $I_t = 0.49 \text{ нА}$ ,  $U_t = -0.49 \text{ В}$ ; (б)  $I_t = 0.52 \text{ нА}$ ,  $U_t = -1.50 \text{ В}$ ;

*In situ* РФЭС эксперименты по изучению трансформации активных центров в таких системах непосредственно в ходе реакции окисления СО проводились на фотоэлектронном спектрометре станции ISSS центра синхротронных исследований BESSY II (см. Главу 1). Методика проведения экспериментов заключалась в следующем: поток  $\text{CO} + \text{O}_2$  ( $\text{CO}:\text{O}_2 = 2:1$ ;  $P =$

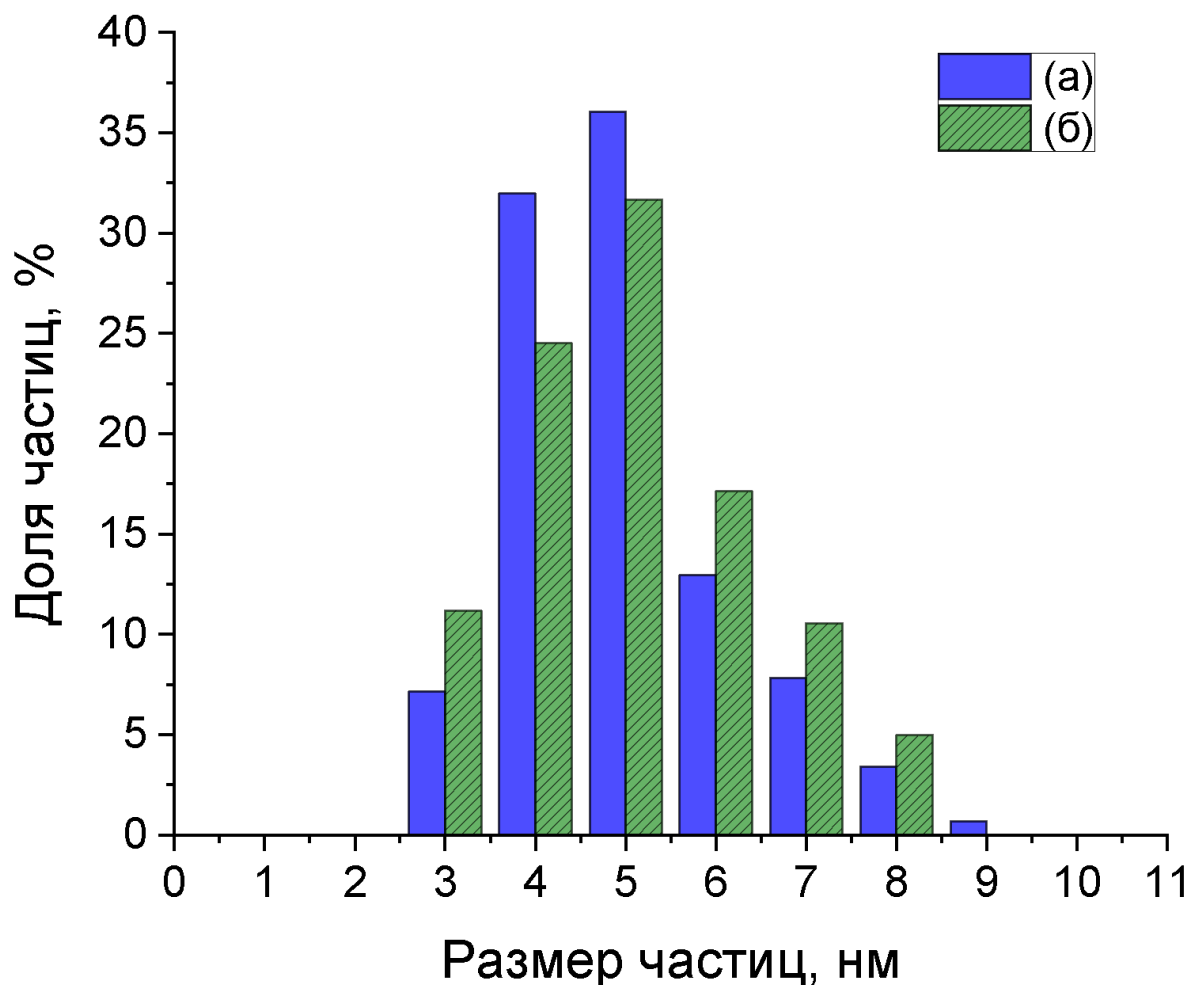
0.25 мбар) подавали в аналитическую камеру при комнатной температуре, затем образцы ступенчато нагревали до 250°C (RT - 100°C - 150°C - 200°C - 230°C - 250°C), при этом в каждой экспериментальной точке измерялись фотоэлектронные спектры, а данные масс-спектрометрии детектировались непрерывно в ходе всего эксперимента. На Рисунке 32 представлены масс-спектрометрические сигналы от молекулы CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), а также соотношения атомных концентраций Au/Pd, рассчитанные из интегральных интенсивностей фотоэлектронных спектров Au4f и Pd3d, измеренных в ходе цикла нагрева-охлаждения модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов. Стоит отметить, что, как и при исследовании формирования сплавных частиц, в ходе проведения экспериментов в режиме *in situ*, фотоэлектронные спектры Au4f, Pd3d и C1s для каждой температуры измерялись при трех разных энергиях возбуждения, чтобы обеспечить одинаковую кинетическую энергию 300, 450 и 600 эВ и, соответственно, эффективную глубину анализа. Соотношения атомных концентраций Au/Pd, представленные на рисунке, были измерены при кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ, отвечающей наибольшей поверхностной чувствительности.



**Рисунок 32.** Масс-спектрометрические сигналы от молекулы CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), а также соотношения атомных концентраций Au/Pd, рассчитанные из интегральных интенсивностей фотоэлектронных спектров Au4f и Pd3d, измеренных 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 CO. При повышении температуры сигнал от CO<sub>2</sub> начинает расти и достигает максимума при температуре 250°C. Стоит отметить, что при проведении аналогичных экспериментов чистый носитель ВОПГ был неактивен во всём диапазоне используемых температур. Кроме того, в ходе нагрева обоих образцов наблюдается увеличение соотношения атомных концентраций Au/Pd (Рисунок 32). При проведении аналогичных экспериментов по нагреву биметаллических модельных образцов до 300°C в отсутствие реакционной среды, т.е. в условиях СВВ, такого изменения соотношений Au/Pd не

наблюдалось. Кроме того, стоит отметить, что ранее при исследовании закономерностей формирования биметаллических PdAu частиц, их нагрев в вакууме до 200°C также не приводил к каким-либо изменениям соотношения Au/Pd (См. Главу 2). Таким образом, можно сделать предположение, что наблюдаемые изменения указывают на поверхностную трансформацию состава/структуры биметаллических частиц, происходящую под воздействием реакционной смеси. Понижение температуры приводит к уменьшению соотношения атомных концентраций Au/Pd, что указывает на обратимый характер происходящих превращений. Более того, эти результаты позволяют предположить, что изменение размеров биметаллических частиц не может являться причиной наблюдаемых изменений соотношения Au/Pd. Действительно, гистограммы распределения частиц по размерам, полученные из СТМ-изображений модельного PdAu/ВОПГ-5 катализатора до и после проведения *in situ* экспериментов, приведённые на Рисунке 33, не демонстрируют существенных изменений. Видно, что как распределение частиц по размерам, так и средний размер, частиц остаются практически идентичными — средний размер частиц 5.1 нм для образца после *in situ* экспериментов и 5.0 нм – в случае исходного образца. Эти результаты вместе с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, показывающими, что значения соотношений атомных концентраций Au/Pd для исходных и обработанных образцов остаются близкими (Таблица 8, два последних столбца), позволяют сделать вывод об устойчивости полученных биметаллических PdAu частиц к спеканию в условиях проведения *in situ* экспериментов, то есть в используемых условиях протекания реакции окисления СО.

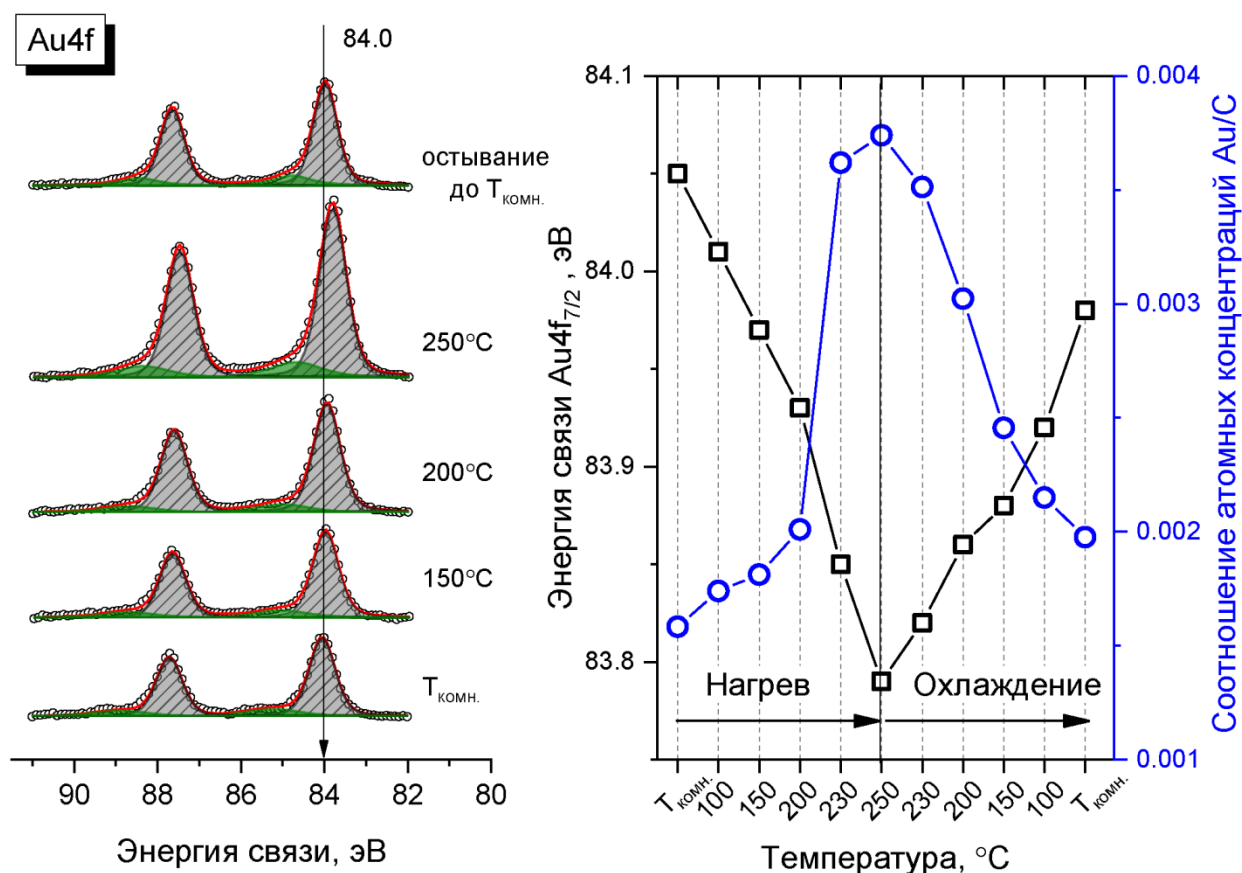


**Рисунок 33.** Гистограммы распределения наночастиц по размерам, полученные из СТМ-изображений, измеренных для модельного PdAu/ВОПГ-5: (а) исходного образца; (б) после проведения *in situ* экспериментов; Средний размер частиц: (а) – 5.1 нм; (б) – 5.0 нм.

Таким образом, можно предположить, что изменения в РФЭ-спектрах связаны, в большей степени, с перераспределением металлов внутри биметаллических наночастиц. Обратимое изменение соотношений атомных концентраций Pd/Au в ходе цикла нагрев-охлаждение образцов в реакционной смеси CO+O<sub>2</sub> свидетельствует также о том, что активные центры формируются на поверхности частиц только в условиях реакции, когда на образце реально протекает реакция ( $T > 150^{\circ}\text{C}$ ). Как следствие, можно сделать вывод, что для изучения состояния активной поверхности

биметаллических PdAu частиц применение методов в режиме *in situ* является обязательным.

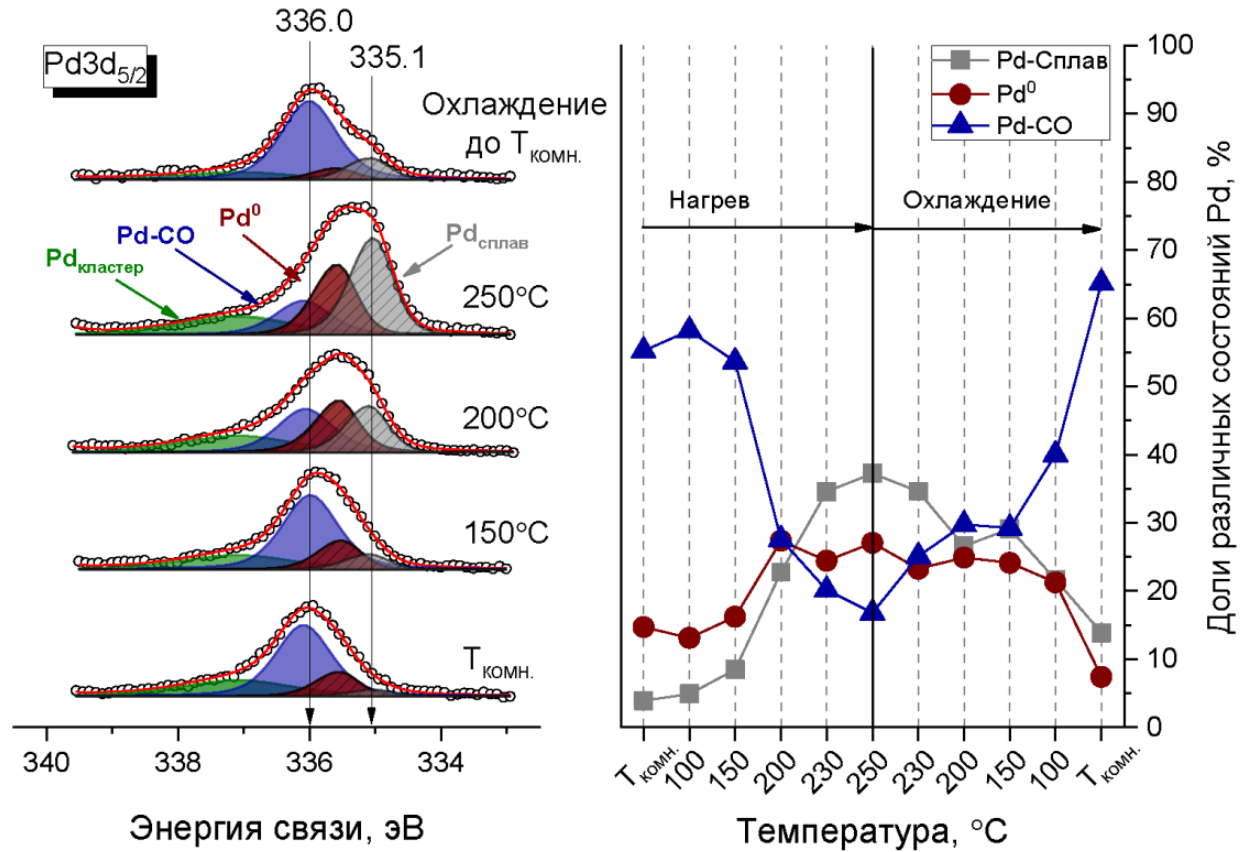
На Рисунке 34 представлены фотоэлектронные спектры Au4f, а также изменения энергии связи Au4f<sub>7/2</sub> и соотношений атомных концентраций Au/C, полученные в режиме *in situ*, в реакционной смеси (CO:O<sub>2</sub> = 2:1, P = 0.25 мбар) для образца PdAu/ВОПГ-5, в зависимости от температуры нагрева. Видно, что при увеличении температуры наблюдается смещение положения пика Au4f<sub>7/2</sub> в сторону меньшей энергии связи. В тоже время наблюдается рост значения соотношения атомных концентраций Au/C. Охлаждение образца до комнатной температуры приводит к обратному изменению значений, приведенных выше характеристик к исходным уровням. То есть образец при этом возвращается в начальное состояние. Как уже обсуждалось в Главе 2, посвящённой приготовлению модельных биметаллических катализаторов, сдвиг в сторону более низких значений энергии связи указывает на формирование сплава [118, 155, 157]. При этом увеличение соотношения атомных концентраций Au/Pd, наблюдаемое при нагреве образца, позволяет предположить сегрегацию атомов золота на поверхность и/или диффузию Pd в объем биметаллических наночастиц в процессе протекания реакции [28].



**Рисунок 34.** Фотоэлектронные спектры Au4f (а), изменения значений энергии связи Au4f<sub>7/2</sub> и соотношений атомных концентраций Au/C (б), полученные в режиме *in situ*, в реакционной смеси (CO:O<sub>2</sub> = 2:1, P = 0.25 мбар) для образца PdAu/ВОПГ-5, в зависимости от его температуры. Фотоэлектронные спектры измерены при кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ.

Более сложная картина изменений наблюдается в фотоэлектронных спектрах Pd3d. Так, на Рисунке 35 представлены спектры Pd3d<sub>5/2</sub>, измеренные для модельного катализатора PdAu/ВОПГ-2 в реакционной смеси, разложенные на несколько индивидуальных компонент, в зависимости от температуры нагрева образца. Разложение исходных спектров было сделано на основании литературных данных, где в зависимости от условий предобработки были идентифицированы различные состояния палладия [8, 80, 111, 118, 157-161]. Пики Pd3d<sub>5/2</sub> со значениями энергий связи (E<sub>св</sub>) ~ 335.0

эВ и  $\sim 335.6$  эВ были отнесены к атомам Pd, находящимся в составе PdAu сплава [8, 28, 118, 157] и металлическому палладию [111, 118, 157, 158] соответственно.



**Рисунок 35.** Фотоэлектронные спектры Pd3d<sub>5/2</sub>, измеренные для модельного катализатора PdAu/ВОПГ-5 в реакционной смеси (CO:O<sub>2</sub> = 2:1, P = 0.25 мбар), разложенные на несколько индивидуальных компонент, а также рассчитанные из них доли различных состояний палладия, в зависимости от температуры образца. Фотоэлектронные спектры измерены при кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ.

Сразу в нескольких работах [159-161] пик Pd3d<sub>5/2</sub> с E<sub>св</sub>  $\sim 336.0$  эВ был идентифицирован, как палладиевые атомы, связанные с молекулами CO, адсорбированными в мостиковой или линейной координации – Pd-CO<sub>адс</sub>. Например, Стремсхайм (Strømsheim) с соавторами в работе [161] использовали комбинацию методов *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии для



исследования реакции окисления СО на монокристалле Pd<sub>3</sub>Au(100). Авторы показали, что в зависимости от условий протекания реакции, на поверхности такого модельного образца наблюдается два различных состояния палладия с близкими значениями энергии связи Pd3d<sub>5/2</sub> (разница составляла всего 0.2 эВ), которые были идентифицированы как Pd-CO<sub>адс</sub> и окисленный PdO соответственно. Наконец, пик со значением энергии связи 337.2 эВ ранее уже был идентифицирован нами как кластеры Pd малого размера, закрепленные на дефектах поверхности ВОПГ.

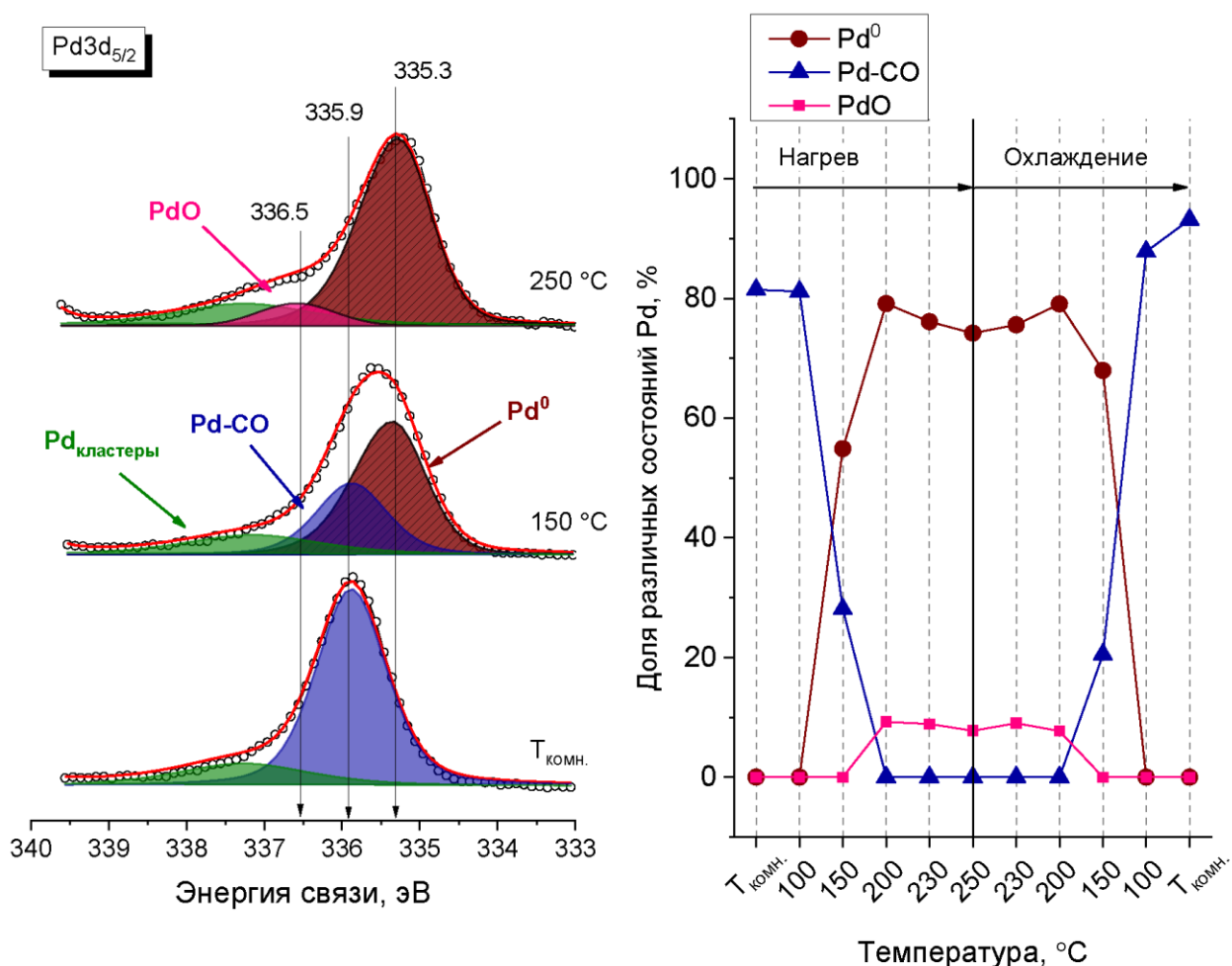
Таким образом, все описанные выше состояния палладия проявляются в фотоэлектронных спектрах Pd3d<sub>5/2</sub>, измеренных для PdAu/ВОПГ-5 образца, но их доля в общем спектре зависит от температуры образца в ходе реакции. Видно, что состояние Pd-CO<sub>адс</sub> (E<sub>св</sub> = 336.0 эВ) преобладает на поверхности при T ≤ 150°C, но его доля уменьшается при более высоких температурах, когда образец проявляет каталитическую активность в реакции окисления СО. Охлаждение образца обратно до комнатной температуры приводит к падению относительной интенсивности этого состояния до исходного значения. Пик Pd3d<sub>5/2</sub> с наименьшим значением энергии связи (E<sub>св</sub> = 335.1 эВ), отнесённый к атомам палладия в составе сплава – Pd<sub>сплав</sub>, показывает максимальную интенсивность в интервале температур (230 – 250°C), но практически отсутствует при комнатной температуре. Стоит отметить, что рост доли этого состояния при нагреве образца в реакционной смеси коррелирует с изменением значения энергии связи основного пика Au4f<sub>7/2</sub> (Рисунок 34), что подтверждает предположение о формировании биметаллических сплавных частиц, когда образец проявляет каталитическую активность в реакции окисления СО.

Металлическое состояние палладия (E<sub>св</sub> = 335.6 эВ) присутствует в фотоэлектронных спектрах Pd3d во всем диапазоне температур, причём наибольший вклад в спектр оно вносит при T ≥ 200°C. Можно предположить, что атомы палладия присутствуют на поверхности не только в составе биметаллических сплавных частиц, но и в виде монометаллических

кластеров из атомов Pd, не связанных с атомами золота. Это, по всей видимости, связано с избытком палладия на поверхности модельного биметаллического PdAu/ВОПГ-2 катализатора. Увеличение доли этого состояния с увеличением температуры нагрева образца (Рисунок 35) позволяет предположить, что часть металлического палладия присутствует на поверхности и переходит в состояние Pd-CO<sub>адс</sub> при более низких температурах. Следует также отметить, что состояние Pd3d<sub>5/2</sub> ~ 336.0 эВ, которое всё ещё наблюдается в спектрах после нагрева образца до 200°C, вряд ли можно отнести к Pd-CO<sub>адс</sub>, так как в этом диапазоне температур уже доминирует десорбция CO с поверхности. Можно предположить, что данное состояние соответствует окисленным формам палладия [160]. К сожалению, для более точной идентификации перехода между этими двумя состояниями (Pd-CO<sub>адс</sub> и окисленный палладий) в случае PdAu/ВОПГ катализаторов использование фотоэлектронных спектров C1s и O1s в значительной степени затруднено. В случае C1s, состояние от адсорбированных молекул CO<sub>адс</sub> перекрывается с интенсивным сигналом углерода от носителя, а в спектре O1s состояние Pd-O перекрывается с интенсивным сигналом от линии Pd3p<sub>3/2</sub>. Кроме того, в фотоэлектронные спектры O1s дополнительно вносит вклад кислород, адсорбированный на поверхности ВОПГ [25, 162]. Необходимо отметить, что состояния с более высокими значениями энергии связи в фотоэлектронных спектрах Pd3d<sub>5/2</sub> (~ 337.2 эВ) и Au4f<sub>7/2</sub> (~ 85 эВ), ранее отнесенные к металлам в составе моно- и биметаллических кластеров в дефектах ВОПГ, в ходе всего эксперимента практически не изменяются. То есть они не участвуют в осуществлении каталитической реакции и не эволюционируют под воздействием внешних факторов, поэтому они в дальнейшем обсуждаться не будут.

В качестве дополнительного аргумента в пользу такой идентификации состояний палладия могут быть использованы фотоэлектронные спектры Pd3d<sub>5/2</sub>, измеренные для монометаллического образца Pd/ВОПГ также в условиях протекания реакции окисления CO, которые представлены на

Рисунке 36. Монометаллический образец Pd/ВОПГ был приготовлен по методике, описанной в Главе 2, путём напыления Pd на предварительно модифицированную поверхность ВОПГ с последующим прогревом до 300°C в условиях СВВ. Средний размер частиц палладия, согласно данным СТМ, составил 3.9 нм. При комнатной температуре в фотоэлектронных спектрах Pd3d<sub>5/2</sub> наблюдается только состояние Pd-CO<sub>адс</sub> ( $E_{св} = 335.9$  эВ), которое переходит в металлическое ( $E_{св} = 335.3$  эВ) при нагреве образца до температур выше 150°C (Рисунок 36). Отсутствие состояния, сдвинутого в сторону меньших значений энергии связи, согласуется с тем, что в этом случае невозможно сформировать PdAu сплав ввиду отсутствия в этом образце золота. Дополнительное состояние Pd3d<sub>5/2</sub> со значением энергии связи 336.5 эВ, которое появляется при нагреве образца, можно отнести к палладию в окисленной форме (Pd-O). При этом различие значений  $E_{св}$  для этого состояния в случае монометаллического Pd/ВОПГ и биметаллического PdAu/ВОПГ образцов ( $E_{св} = 336.5$  и 336.0 эВ, соответственно) можно объяснить образованием объемного оксида палладия в первом случае, тогда как во втором происходит образование поверхностного оксида, что обусловлено разбавлением палладия золотом.



**Рисунок 36.** Фотоэлектронные спектры Pd<sub>3d<sub>5/2</sub></sub>, измеренные для модельного катализатора Pd/ВОПГ в реакционной смеси (CO:O<sub>2</sub> = 2:1, P = 0.25 мбар), разложенные на индивидуальные компоненты, а также рассчитанные из них доли различных состояний палладия, в зависимости от температуры образца. Фотоэлектронные спектры измерены при кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ.

### 3.1.1.2. Адсорбционно-индуцированная сегрегация атомов палладия под воздействием CO: Теоретическое исследование

Для подтверждения предположения об адсорбционно-индуцированной сегрегации атомов палладия в биметаллических PdAu частицах под воздействием CO в другой нашей работе [16] методом теории функционала плотности (ТФП) были рассчитаны энергетические характеристики обратимой сегрегации палладия на поверхности биметаллических

наночастиц Pd-Au при адсорбции CO. Для этого, на первом этапе мы проводили теоретические расчёты взаимного расположения атомов золота и палладия в биметаллической наночастице в отсутствие адсорбатов. В качестве модели наночастицы для расчетов была выбрана структура, состоящая из 201 атома металла состава Pd<sub>56</sub>Au<sub>145</sub>, которая близка к соотношению Pd/Au = 1:3. Целью проведения таких расчётов был поиск энергетически наиболее выгодного геометрического расположения атомов Pd и Au в такой наночастице.

Основная проблема в этом случае заключается в том, что для биметаллической наночастицы заданной структуры, содержащей  $n_1$  и  $n_2$  атомов 1-го и 2-го типов, соответственно, число различных атомных расположений (гомтопов) равно  $((n_1+n_2)!/n_1!n_2!)$ . Так, для стехиометрии Pd<sub>56</sub>Au<sub>145</sub> это значение огромно и составляет  $2.77 \times 10^{50}$ . Очевидно, что выполнить расчёты методом ТФП (или любым другим) для всех этих гомтопов не представляется возможным. Для решения этой задачи мы использовали недавно разработанный метод расчёта энергий гомтопов, который называется TOP-метод [61, 62]. Основная идея метода состоит в том, чтобы определить энергию каждого гомтопа в рассматриваемой биметаллической наночастице с определенной структурой в виде топологического выражения, следующим образом:

$$E_{TOP} = E_0 + \varepsilon_{BOND}^{Au-Pd} N_{BOND}^{Au-Pd} + \varepsilon_{CORNER}^{Au} N_{CORNER}^{Au} + \varepsilon_{EDGE}^{Au} N_{EDGE}^{Au} + \varepsilon_{TERRACE}^{Au} N_{TERRACE}^{Au},$$

где  $E_0$  – константа,  $N_{BOND}^{Au-Pd}$  – число связей Au-Pd (ближайших контактов) в гомтопе;  $N_{CORNER}^{Au}$ ,  $N_{EDGE}^{Au}$ ,  $N_{TERRACE}^{Au}$  – число атомов Au, находящихся на углах, гранях и террасах на поверхности гомтопа, соответственно. Коэффициенты  $\varepsilon_Y^X$  представляют собой дескрипторы энергии, представляющие энергетические вклады либо одной связи Au-Pd, либо атома Au, расположенного в соответствующем положении на поверхности наночастицы, в общую энергию гомтопа  $E_{TOP}$ . Применение TOP-метода для расчёта различных биметаллических систем, включая PdAu наночастицы

различных размеров, форм и составов [61, 62], показало, что использование выражения  $E_{\text{TOP}}$  и нескольких десятков энергий, рассчитанных методом ТФП, для различных гомотопов заданной структуры, позволяет очень эффективно определять геометрию наиболее энергетически стабильных гомотопов [61, 62, 163-166]. Как подробно описано в работе [61], для определения значений дескрипторов  $\varepsilon_Y^X$  в выражении  $E_{\text{TOP}}$  сначала с использованием метода ТФП вычисляются значения энергий для ряда выбранных гомотопов исследуемой биметаллической наночастицы. Затем, с использованием мультилинейной регрессии находятся значения  $E_{\text{TOP}}$ , хорошо совпадающие со значениями, полученными методом ТФП. Такой подход позволяет получить все значения дескрипторов  $\varepsilon_Y^X$  и  $E_0$ . Далее, используя метод Монте-Карло, изменяя взаимные положения атомов двух элементов в наночастице, получают энергии различных гомотопов, среди которых определяется наиболее энергетически выгодная структура.

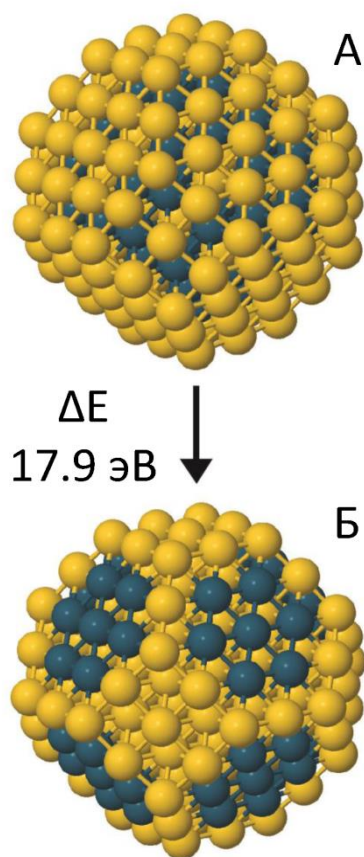
Для определения дескрипторов, выбранных нами для расчёта наночастиц состава  $\text{Pd}_{56}\text{Au}_{145}$ , были проведены расчеты методом ТФП 44 гомотопов [16]. Полученные дескрипторы  $\varepsilon_Y^X$  представлены в Таблице 9. Наиболее энергетически выгодные гомотопы наночастиц  $\text{Pd}_{56}\text{Au}_{145}$  обладают следующими характеристиками: (1) – более предпочтительным является поверхностное расположение атомов Au; (2) – количество связей Pd-Pd стремится к минимуму; (3) – количество связей Au-Pd стремится к максимуму. Такие закономерности легко объясняются полученными значениями дескрипторов, а также хорошо согласуются с результатами аналогичных расчётов, полученными для PdAu частиц меньшего размера [61, 62]. Стоит отметить, что часть наиболее энергетически выгодных гомотопов  $\text{Pd}_{56}\text{Au}_{145}$ , которые были идентифицированы в расчётах, содержат несколько (шесть или восемь) атомов Pd, расположенных на поверхности (111) террас. Для этих гомотопов вклад в энергию от максимального числа связей Au-Pd компенсирует энергию, необходимую для замещения нескольких атомов Au

в поверхностной оболочке атомами Pd. При этом, наиболее энергетически выгодным гомотопом является частица Pd<sub>56</sub>Au<sub>145</sub>, в которой все атомы Pd находятся внутри. Таким образом, гомотоп, в котором отсутствуют атомы Pd на поверхности частицы, был выбран в качестве стандарта для оценки энергии, необходимой для размещения всех 56 атомов Pd на поверхности.

**Таблица 9.** Энергетические дескрипторы  $\varepsilon_Y^X$ , используемые в топологическом выражении;  $\delta$  – погрешность их определения и  $\Delta E_{\text{seg}}$  – энергия сегрегации всех атомов Pd на поверхность (переход из А в Б на Рисунке 37) для биметаллической частицы состава Pd<sub>56</sub>Au<sub>145</sub>.

Дескриптор	Значение, эВ
$\varepsilon_{\text{BOND}}^{\text{Au-Pd}}$	-0.026
$\varepsilon_{\text{CORNER}}^{\text{Au}}$	-0.370
$\varepsilon_{\text{EDGE}}^{\text{Au}}$	-0.336
$\varepsilon_{\text{TERRACE}}^{\text{Au}}$	-0.192
$\delta$	0.094
$\Delta E_{\text{seg}}$	13.5

Энергия, необходимая для сегрегации всех атомов Pd на гранях (111) наночастицы оценивалась из расчетов, проведённых методом ТФП (Рисунок 37), для двух гомотопов: (1) гомотопа А, где все 56 атомов Pd расположены на гранях (111) и (2) самого энергетически выгодного гомотопа Б, где на поверхности находятся только атомы золота. Согласно полученным результатам, разница в энергии для этих двух гомотопов составила 17.9 эВ.

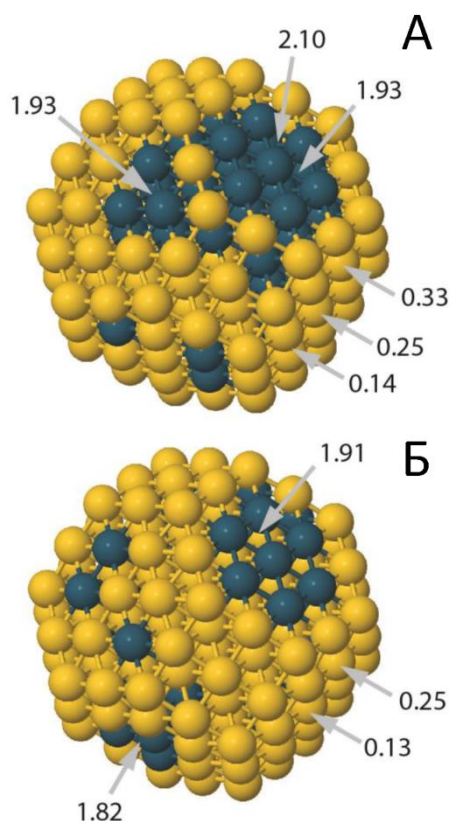


**Рисунок 37.** Два гомотопа наночастицы Pd<sub>56</sub>Au<sub>145</sub>: А – все атомы Pd (синие сферы) расположены внутри частицы (гомотоп с наименьшей энергией); Б – все атомы Pd находятся на поверхности террас грани (111) (все атомы Pd на поверхности частицы).

Как уже обсуждалось выше, согласно литературным данным, адсорбция CO на PdAu сплав может приводить к сегрегации атомов палладия на поверхность, ввиду сильного взаимодействия Pd с CO. Основной вопрос, который возникает в рамках представленной части диссертационной работы – какое покрытие адсорбированным CO необходимо для стабилизации палладия на поверхности сплавных PdAu наночастиц. Таким образом, для начала было необходимо рассчитать энергии адсорбции CO на различных палладиевых центрах. Все расчёты проводились с использованием метода ТФП. Для проведения таких расчётов была построена модельная частица



$\text{Pd}_{56}\text{Au}_{145}$  со специфическим распределением атомов Pd во внешней оболочке и в ядре: 26 атомов Pd расположены во внешней оболочке (на поверхности) в виде палладиевых центров с различной конфигурацией – изолированные атомы Pd<sub>1</sub>, димеры Pd<sub>2</sub>, тримеры Pd<sub>3</sub> и кластеры Pd<sub>7</sub>, окруженные атомами золота (Рисунок 38). При этом, поскольку известно, что энергия адсорбции будет зависеть от типа атомов, находящихся в приповерхностном слое, частица была разделена на две половины – в одной перечисленные выше палладиевые центры были расположены на «ядре» из атомов палладия, а в другом - на «ядре» из атомов золота.



**Рисунок 38.** Значения энергий адсорбции молекулы CO на различных палладиевых центрах на поверхности модельной частицы  $\text{Pd}_{56}\text{Au}_{145}$ : А – вид сбоку, где палладиевые центры расположены на «ядре» из атомов палладия; Б - где палладиевые центры расположены на «ядре» из атомов золота. Энергии адсорбции CO ( $E_{\text{адс}}$ ) приведены в эВ.

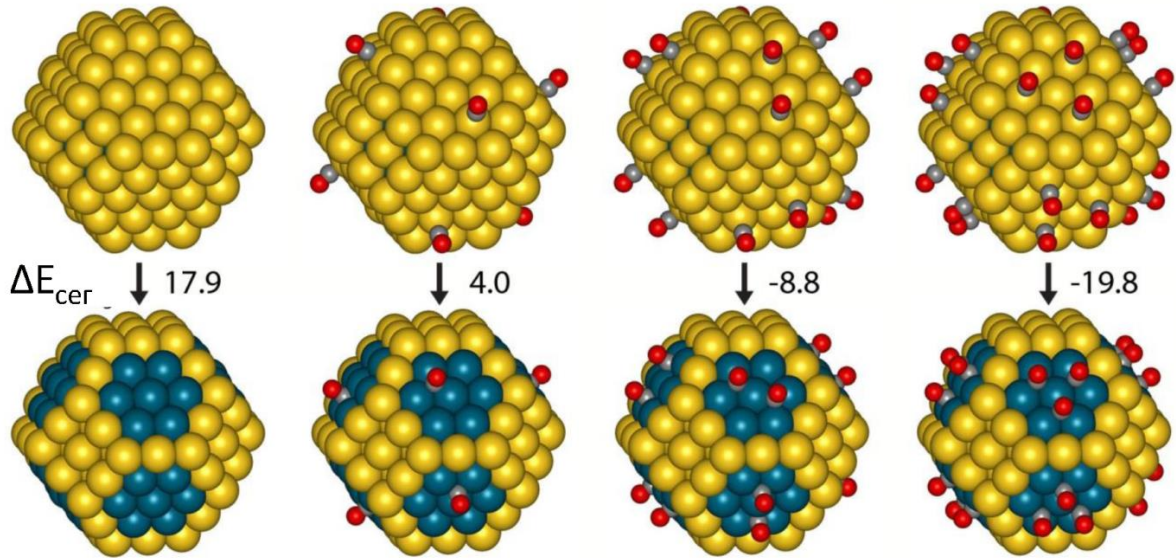
Энергии адсорбции CO на различных палладиевых центрах (Рисунок 38) рассчитывались при размещении на каждом центре только одной связанной молекулы CO. Результаты расчетов представлены в Таблице 10. Условные обозначения центров адсорбции состоят из трёх частей: (1) тип координации молекулы CO: 3f – координированная на трёх атомах Pd (three-fold hollow site); br – координированная на двух атомах Pd (bridge site); t1 и t2 – координированная на одном атоме Pd (on-top site); (2) тип центра (Pd<sub>7</sub> и Pd<sub>3</sub> или Au); (3) тип «ядра», на котором расположен центр – Pd или Au. Например, обозначение 3f-Pd<sub>3</sub>/Au соответствует центру Pd<sub>3</sub>, расположенном на «ядре» из атомов золота, с молекулой CO с координацией на трёх атомах Pd (three-fold hollow site).

**Таблица 10.** Значения энергий адсорбции CO ( $E_{\text{адс}}$ ) на различных центрах на поверхности модельной частицы Pd<sub>56</sub>Au<sub>145</sub>

Тип центра	$E_{\text{адс}}$ , эВ
3f-Pd <sub>7</sub> /Pd	-2.10
3f-Pd <sub>3</sub> /Pd	-1.93
t1-Au/Pd	-0.25
t2-Au/Pd	-0.33
3f- Au/Pd	-0.11
br-Au/Pd	-0.14
3f-Pd <sub>7</sub> /Au	-1.91
3f-Pd <sub>3</sub> /Au	-1.93
t1-Au/Au	-0.13
t2-Au/Au	-0.25
3f-Au/Au	-0.15
br-Au/Au	-0.10

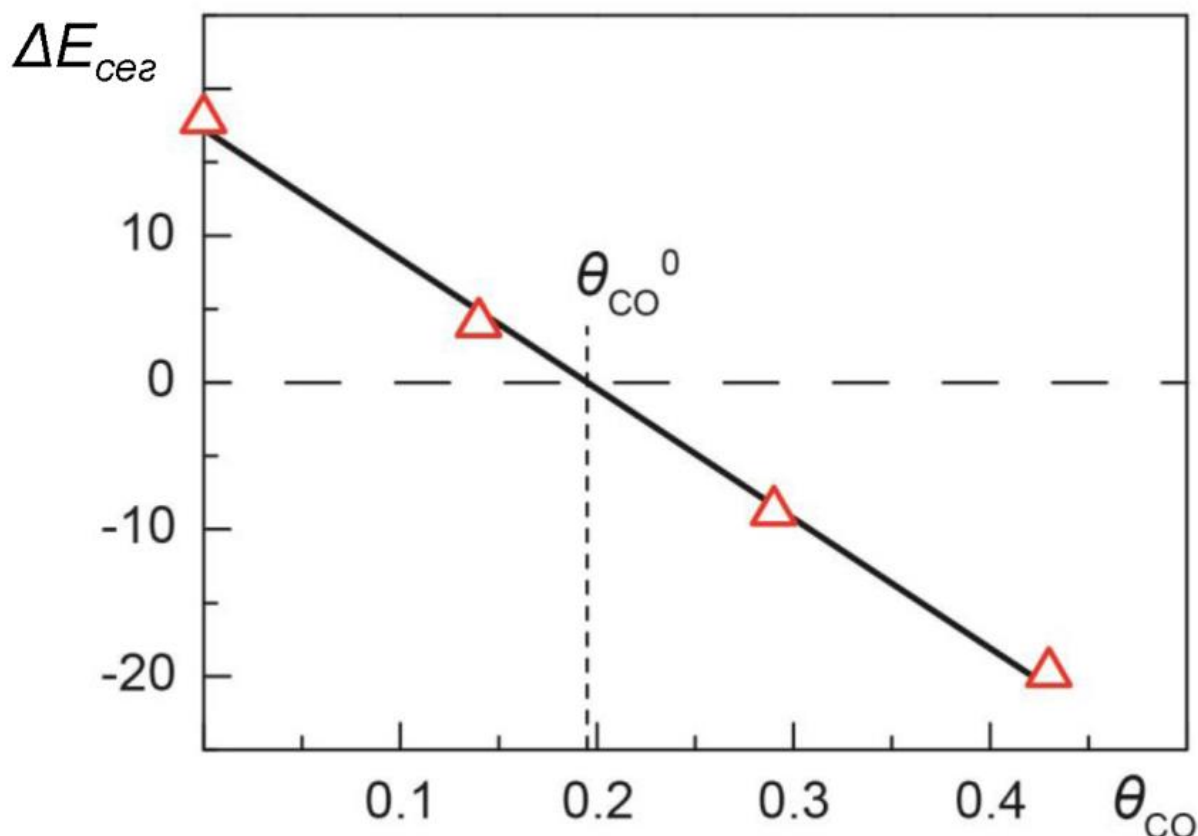
Видно, что основной вклад в энергию частицы будут вносить молекулы CO, адсорбированные на многоатомных центрах Pd, то есть наиболее сильно связывают CO террасы грани (111), полностью заполненные Pd (Pd<sub>7</sub>), а также Pd<sub>3</sub> центры, расположенные на «ядре» из атомов золота. Стоит отметить, что природа «ядра», на котором расположены центры, не сильно влияет на энергию адсорбции – «ядро» из атомов палладия лишь немного усиливает связь CO с Pd<sub>7</sub> центрами ~ на 0.2 эВ и практически не влияет на связь CO с Pd<sub>3</sub> центрами. Также стоит отметить, что значения энергий адсорбции CO на атомах Au очень малы. Как видно из данных, приведённых в Таблице 10, даже в случае центров Pd, находящихся на «ядре» из атомов Au (3f-Pd<sub>3</sub>/Au), энергия адсорбции CO на 1.6 эВ выше, чем в случае наиболее сильно связывающих CO Au-центрах. Уже из этих данных можно сделать некоторые оценки покрытия CO, необходимого для стабилизации частицы с атомами Pd на поверхности. Как было показано выше, разница энергий между двумя гомотопами – А и Б – частицы Pd<sub>56</sub>Au<sub>145</sub> (Рисунок 37) составляет около 18 эВ. Так, можно сказать, что адсорбции 12 молекул CO (по две на грань (111)) на таких частицах должно быть достаточно для стабилизации гомотопа Б.

Для подтверждения этой оценки была рассчитана суммарная энергия адсорбции CO на двух гомотопах частицы Pd<sub>56</sub>Au<sub>145</sub> – А – когда весь палладий находится внутри частицы и Б – когда весь палладий находится на террасах грани (111) при постепенном увеличении покрытия частицы монооксидом углерода: одна, две и, наконец, три молекулы CO на каждой грани (111), что в сумме соответствует 8, 16 и 24 адсорбированным молекулам CO на поверхности всей наночастицы (Рисунок 39). Основываясь на ранее полученных данных по энергиям адсорбции CO, использовались конфигурации адсорбционных комплексов в виде координированной молекулы CO на трех атомах палладия (three-fold hollow site) и на одном атоме (on-top site) соответственно. Для каждого из рассмотренных покрытий CO вычислялась разность энергий двух гомотопов  $\Delta E_{\text{сег}}$  – далее энергия сегрегации.



**Рисунок 39.** Частицы  $\text{Pd}_{56}\text{Au}_{145}$ : гомотопы А, когда весь палладий находится внутри частицы (верхний ряд) и Б – когда весь палладий находится на террасах грани (111) (нижний ряд) с адсорбированными на террасах граней (111) молекулами СО (0, 8, 16 и 24 молекулы СО слева направо, соответственно). Энергии сегрегации ( $\Delta E_{\text{сег}}$ ) даны в эВ.

Из представленных на Рисунке 39 данных видно, что адсорбция даже одной молекулы СО на террасу грани (111) частицы уменьшает разницу энергий между гомотопами А и Б до 4 эВ. При адсорбции двух и трёх молекул СО на грань значение  $\Delta E_{\text{сег}}$  становится равно примерно -9 эВ и -20 эВ, соответственно. Это говорит о том, что поверхностная сегрегация атомов Pd становится энергетически выгодной. Зависимость  $\Delta E_{\text{сег}}$  от степени покрытия СО представлена на Рисунке 40. Степень покрытия  $\theta_{\text{СО}}$  в один плотный монослой соответствует семи молекулам СО на террасу из семи атомов металла, расположенных на грани (111) наночастицы. Видно, что рассчитанная зависимость хорошо аппроксимируется прямой (Рисунок 40). При этом  $\Delta E_{\text{сег}} = 0$  при  $\theta_{\text{СО}} = 0.195$  монослой является порогом, выше которого поверхностная сегрегация Pd на рассматриваемой модельной наночастице  $\text{Pd}_{56}\text{Au}_{145}$  становится энергетически выгодной.

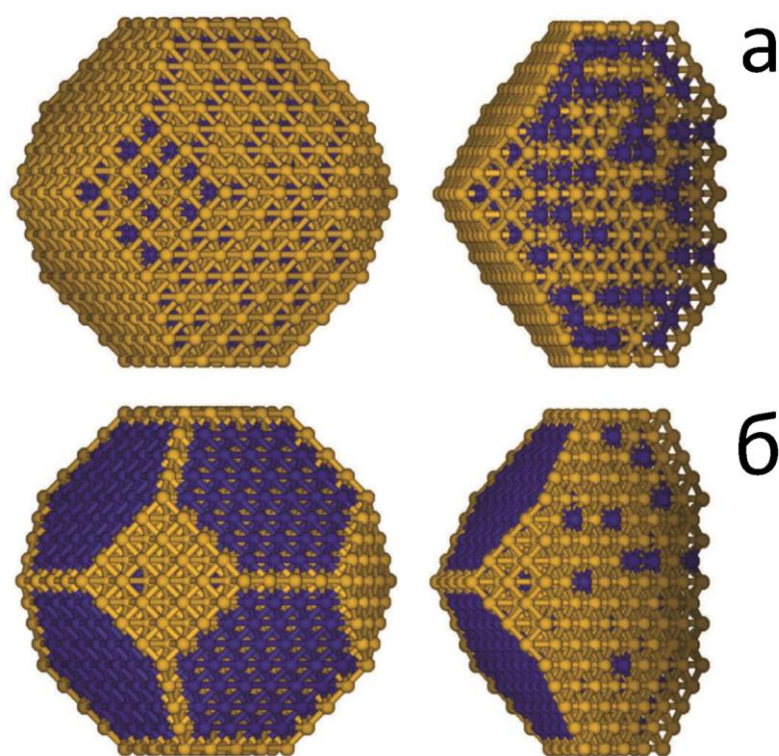


**Рисунок 40.** Зависимость  $\Delta E_{сег}$  от степени покрытия CO.

Стоит отметить, что биметаллические PdAu наночастицы в образцах PdAu/ВОПГ-4 и PdAu/ВОПГ-5, которые изучались методом РФЭС в режиме *in situ* в реакции окисления CO, имеют характерный размер от 4 до 12 нм, при среднем значении размера около 5–7 нм (Рисунок 31). В то же время при проведении расчётов использовалась модель биметаллической частицы, состоящей из 201 атома металлов (НЧ201), которая имеет диаметр  $D = 1.7$  нм (диаметр сферы, построенной на вершинных атомах усеченного октаэдра 201). Для того чтобы приблизиться к размерам частиц в модельных образцах, на которых были получены экспериментальные данные, на следующем этапе при помощи ТОР-метода рассчитывалась биметаллическая PdAu частица, состоящая из 1289 атомов (НЧ1289) с такой же формой, что и частица из 201 атома, для которой  $D = 3.5$  нм (Рисунок 41). Чтобы сохранить соотношение Pd/Au, используемое для более мелких Pd<sub>56</sub>Au<sub>145</sub> частиц, около 2:5,

рассматривались частицы, состоящие из 359 атомов Pd и 930 атомов Au. Стоит отметить, что соотношение атомов, находящихся на поверхности и в объёме для НЧ1289 составляет 0.6 (482 поверхностных и 807 объёмных), в то время как для НЧ201 это соотношение близко к 1.5 (122 и 79 атомов соответственно). Таким образом, в случае частицы размером 3.5 нм в её объёме находится больше атомов, чем на поверхности. Стоит также отметить, что расчёт методом ТФП значительно затруднён в случае частиц с большим количеством атомов. Поэтому для расчёта гомотопов частиц состава Pd<sub>359</sub>Au<sub>930</sub> были использованы энергетические дескрипторы  $\varepsilon_Y^X$ , полученные ранее для частиц состава Pd<sub>56</sub>Au<sub>145</sub>. Такой подход является обоснованным, согласно данным, приведённым в работе [61], значения энергетических дескрипторов для наносплавов гораздо в меньшей степени зависят от размера частиц, по сравнению с зависимостью от их состава (соотношения металлов). Структура наиболее энергетически выгодного гомотопа, рассчитанного методом Монте-Карло с минимизацией его энергии  $E_{\text{TOP}}$ , представлена на Рисунке 41а. Как и в случае частиц меньшего размера, все атомы палладия находятся в объёме НЧ1289, поверхность которой полностью покрыта атомами золота (такая структура является типичной для PdAu наночастиц, особенно при невысокой доле атомов Pd [62, 167]). Для оценки энергии, необходимой для сегрегации атомов палладия на поверхность такой частицы, был также проведён расчёт значения  $E_{\text{TOP}}$  для гомотопа, в котором все террасы грани (111) заполнены атомами палладия (Рисунок 41б). При проведении таких расчётов положения всех атомов палладия, находящихся на поверхности, были фиксированы, а процедура минимизации энергии сводилась к поиску наиболее стабильных положений атомов Pd и Au в объёме НЧ1289. Так 296 атомов Pd в таком гомотопе располагаются на поверхности, заполняя террасы граней (111), а оставшиеся 63 атома Pd распределены в объёме частицы. Это несколько отличается от соответствующего гомотопа НЧ201, в котором все атомы палладия в результате находились на поверхности частицы. Как и ранее, разность

энергий  $E_{\text{top}}$  между двумя гомотопами, приведёнными на Рисунке 38, обозначалась как энергия сегрегации  $\Delta E_{\text{seg}}$ . Таким образом, значение  $\Delta E_{\text{seg}}$  было оценено в 120 эВ. Как уже было рассчитано выше, адсорбция CO на атомах Pd, находящихся на террасах граней (111) (гомотоп приведённый на Рисунке 41б), дает выигрыш в энергии 1.5 эВ по сравнению с адсорбцией на атомах Au в случае гомотопа, где вся поверхность покрыта атомами золота (Рисунок 41а). Легко посчитать, что адсорбции около 80 молекул CO должно хватить, чтобы сделать гомотоп с атомами палладия на гранях энергетически устойчивым. Это соответствует покрытию 0.27 монослоя (80 адсорбированных CO на 296 поверхностных атомов Pd), что несколько выше значения, рассчитанного для НЧ201 (Рисунок 40), однако все еще находится в диапазоне низкого покрытия CO.



**Рисунок 41.** Поверхность (слева) и поперечное сечение (справа) атомных структур наночастиц состава  $\text{Pd}_{359}\text{Au}_{930}$ : (а) гомотоп, где все атомы палладия находятся внутри частицы и (б) гомотоп, где все террасы грани (111) заполнены атомами палладия.

Таким образом, методом *in situ* РФЭС показано перераспределение атомов Au и Pd на поверхности в зависимости от условий проведения реакции окисления CO. По-видимому, адсорбция CO индуцирует сегрегацию атомов Pd на поверхность: Pd мигрирует на поверхность PdAu частицы. Такая поверхностная сегрегация наблюдается при температуре ниже 150°C, она обусловлена сильным взаимодействием поверхностных центров Pd с адсорбируемыми молекулами CO, которое изменяет поверхностную энергию и делает сегрегацию атомов Pd на поверхность с одновременным образованием Pd-CO энергетически выгодной. Действительно, теоретические расчеты, проведенные методами ТФП и ТОР, показали, что адсорбция CO уже при заполнении менее 0.3 монослоя достаточна для термодинамической стабилизации структуры биметаллических частиц, где все внешние террасы (111) полностью заняты атомами Pd.

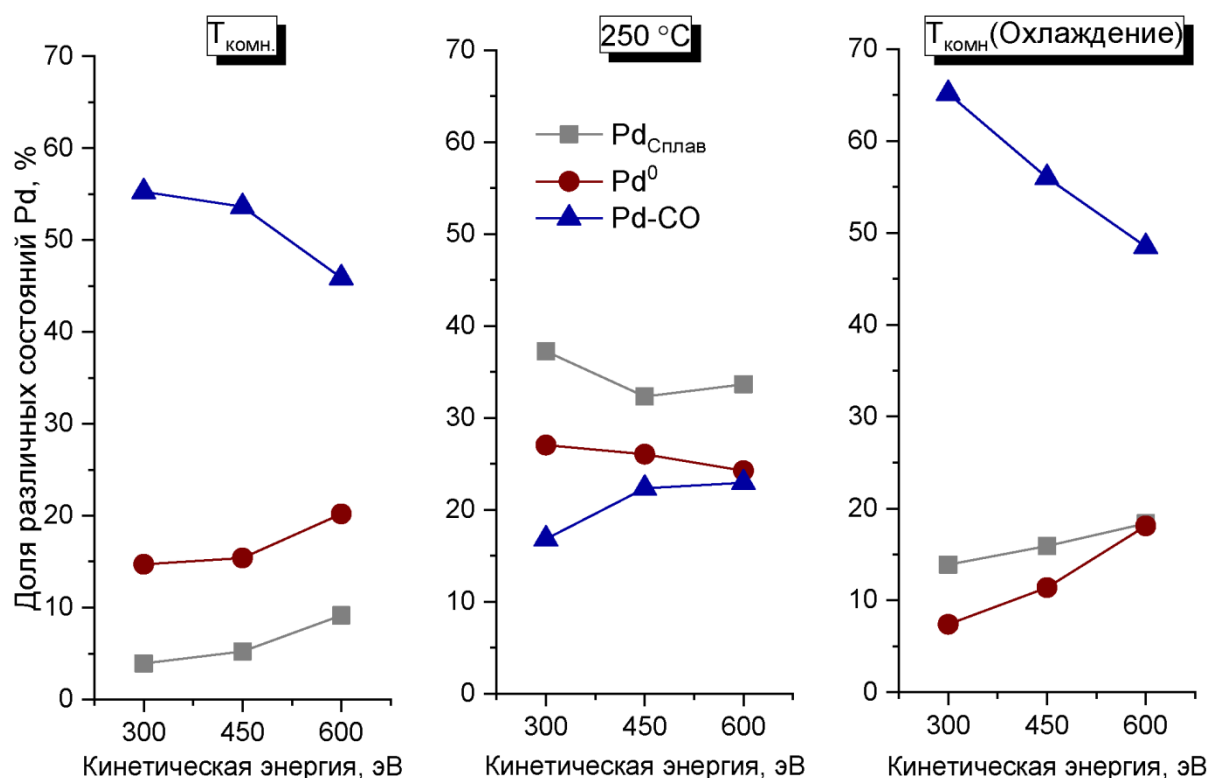
### **3.1.1.3. Анализ распределения различных состояний металлов по глубине PdAu частиц в зависимости от условий проведения реакции**

Данный раздел посвящён обсуждению результатов, полученных при проведении *in situ* РФЭС экспериментов. Чтобы получить информацию о распределении различных состояний Pd по глубине, доли различных состояний палладия, наблюдаемых в фотоэлектронных спектрах Pd3d<sub>5/2</sub>, измеренных *in situ* при различных температурах для биметаллического PdAu/ВОПГ-5 катализатора, были построены в зависимости от кинетических энергий фотоэлектронов (Рисунок 42). Изменение кинетической энергии регистрируемых фотоэлектронов от 300 до 600 эВ увеличивает глубину анализа в биметаллических частицах примерно с 18 до 27 Å [40].

Видно, что при комнатной температуре вклад Pd-CO<sub>адс</sub> падает с увеличением глубины анализа, что однозначно подтверждает поверхностное расположение этого состояния. Когда PdAu/ВОПГ находится в активном состоянии (температура выше 200°C), доля состояния Pd-CO<sub>адс</sub> значительно падает, что свидетельствует о преобладании десорбции CO с поверхности



биметаллических частиц. В результате, это состояние вносит наименьший вклад в спектрах с максимальной поверхностной чувствительностью (кинетическая энергия 300 эВ) по сравнению с другими состояниями палладия. Кроме того, доля этого состояния незначительно растёт с глубиной анализа, подтверждая предположение о том, что его уже нельзя отнести к Pd-CO. Как упоминалось выше, по-видимому, в данном случае наиболее вероятным отнесением данного спектрального вклада является окисленная форма Pd-O, которая локализована в приповерхностных слоях PdAu биметаллических или монометаллических Pd частиц.



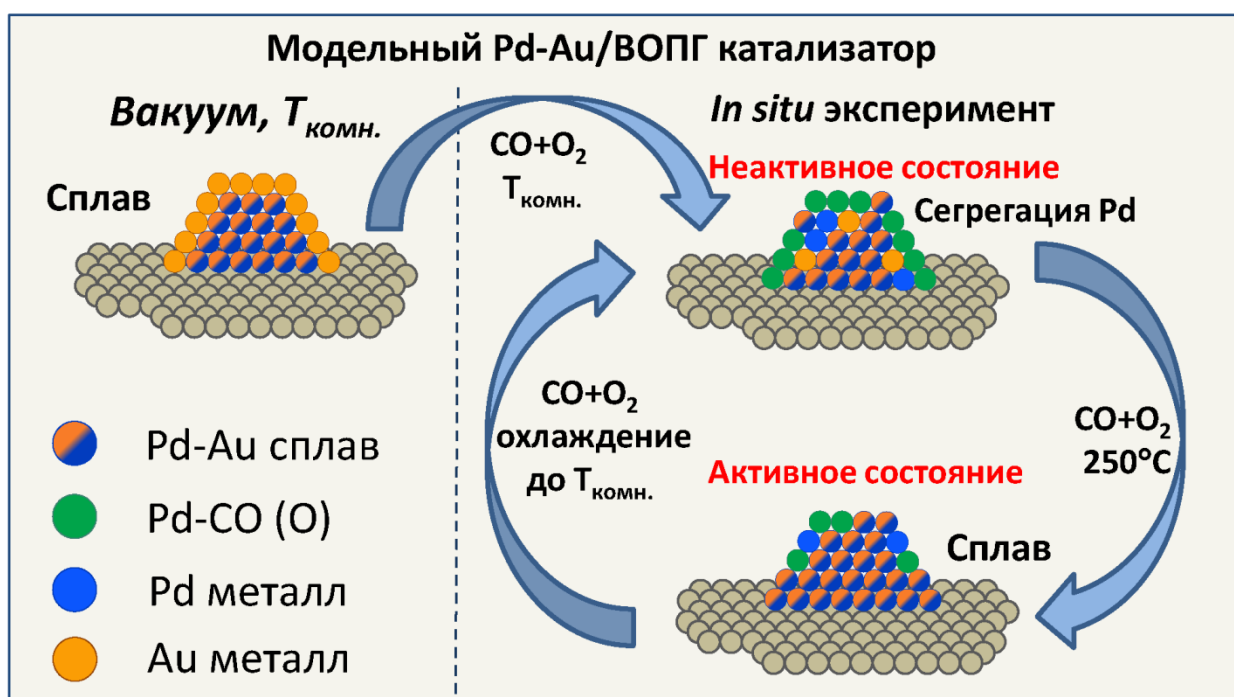
**Рисунок 42.** Доли состояний палладия, наблюдаемых в фотоэлектронных спектрах Pd3d<sub>5/2</sub>, измеренных *in situ* при различных температурах для биметаллического PdAu/ВОПГ-5 катализатора, в зависимости от кинетических энергий фотоэлектронов.

Поверхностная локализация состояния Pd-CO<sub>адс</sub> согласуется с распределением по глубине двух других состояний палладия (в составе PdAu сплава и металлического Pd), вклад которых в спектре Pd3d<sub>5/2</sub> довольно мал

при комнатной температуре. Видно, что доля этих состояний растёт с увеличением глубины анализа, что свидетельствует об их более высоком содержании в подповерхностных слоях PdAu биметаллических частиц. Одновременно с десорбцией CO, которая происходит при нагреве образца до температур выше 200°C, наблюдается значительное увеличение доли палладия в составе сплава (примерно в десять раз), что свидетельствует о том, что атомы палладия, ранее связанные с молекулами CO, встраиваются в структуру PdAu сплава. Как следствие, доля Pd<sub>Сплав</sub> оказывается выше на поверхности биметаллических частиц (кинетическая энергия фотоэлектронов 300 эВ), по сравнению с более глубокими слоями (кинетические энергии фотоэлектронов 450 и 600 эВ). Доля состояния, отнесённого к металлическому палладию, не зависит от кинетической энергии фотоэлектронов, что свидетельствует об его однородном распределении по глубине частиц. Охлаждение до комнатной температуры возвращает зависимости долей различных состояний палладия от глубины анализа к исходным значениям, что указывает на высокую степень обратимости трансформаций, происходящих на поверхности PdAu биметаллических частиц в активном состоянии PdAu/ВОПГ катализаторов. Снова наблюдается сегрегация атомов Pd на поверхность частиц, связанная с образованием Pd-CO<sub>адс</sub> комплексов, тогда как доля состояния Pd<sub>Сплав</sub> снова демонстрирует рост с увеличением глубины анализа. Тот факт, что доля состояния Pd в составе сплава становится выше доли металлического Pd после охлаждения образца до комнатной температуры в реакционной смеси CO+O<sub>2</sub>, то есть при переходе обратно в неактивное состояние (чего не наблюдалось для исходного образца), подтверждает существенное перераспределение палладия и золота не только на поверхности, но и в объеме биметаллических частиц.

Полученные нами результаты показывают, что модельные биметаллические PdAu/ВОПГ катализаторы активны в реакции окисления CO при температурах выше 150°C. Под воздействием реакционной смеси в

диапазоне температур от комнатной до 150°C происходит индуцированная адсорбцией CO сегрегация атомов палладия на поверхность биметаллических Pd-Au частиц. Относительно высокая прочность связи Pd-CO<sub>адс</sub> делает катализатор неактивным в этом интервале температур (< 150°C) вследствие полного разрушения PdAu сплава на поверхности за счёт адсорбционно-индуцированной сегрегации Pd. Действительно, в литературе есть целый ряд экспериментальных и теоретических исследований, которые подтверждают поверхностную сегрегацию более реакционноспособного компонента сплава – Pd в PdAu биметаллических системах, вызванную более прочной химической связью с адсорбатом [9, 17, 158, 161, 166, 168]. В активном состоянии (при температуре выше 150°C) разложение состояния Pd-CO<sub>адс</sub> за счёт 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 окисления CO. Обратимая трансформация поверхности, наблюдаемая после охлаждения до комнатной температуры, переводит катализатор обратно в неактивное состояние и свидетельствует о том, что образование активных центров происходит только в условиях протекания реакции. Схематично все наблюдаемые нами трансформации поверхности биметаллических PdAu частиц, нанесённых на поверхность ВОПГ, происходящих в реакции окисления CO, в зависимости от условий проведения эксперимента представлены на Рисунке 43.



**Рисунок 43.** Схема трансформаций поверхности биметаллических PdAu частиц, нанесённых на поверхность ВОПГ, происходящих в реакции окисления CO, в зависимости от условий проведения эксперимента.

#### 3.1.1.4. Реакция окисления CO на модельных PdAu/ВОПГ катализаторах: влияние соотношения металлов

Полученные в предыдущем разделе выводы хорошо согласуются с результатами, полученными группой проф. Гудмана (Goodman) [9, 156]. Согласно предложенному авторами механизму, атомы золота отвечают за адсорбцию CO, тогда как «смежные» Pd центры, которые представляют из себя два (или более) химически связанных между собой атома палладия, окружённых атомами золота, отвечают за диссоциацию  $\text{O}_2$ . Затем за счёт спилловера  $\text{O}_{\text{адс}}$  на атомы Au и/или изолированные атомы Pd происходит окисление активированного адсорбированного CO. Однако, согласно этим данным, реакция окисления CO должна протекать при относительно низких температурах (около  $100^\circ\text{C}$ ), что обусловлено слабым взаимодействием между CO и Au, проигрывающим десорбции при более высоких температурах. В нашем случае, соотношения атомных концентраций Au/Pd на поверхности биметаллических катализаторов (рассчитанное из

интегральных интенсивностей фотоэлектронных спектров Au4f и Pd3d, измеренным для кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ) составило 0.69 и 0.28 для PdAu/ВОПГ-4 и PdAu/ВОПГ-5 соответственно. Очевидно, что для обоих исследованных модельных биметаллических PdAu/ВОПГ образцов на поверхности биметаллических частиц наблюдается избыток палладия. В таком случае, реакция окисления СО может протекать по механизму, типичному для монометаллических Pd наночастиц вследствие полного разрушения PdAu сплава за счёт адсорбционно-индуцированной сегрегации Pd. Это объясняет отсутствие активности в реакции окисления СО в низкотемпературной области – активность наблюдается только при температурах выше 150°C. Использование биметаллических модельных образцов PdAu/ВОПГ с более высоким соотношением Au/Pd, вероятно, должно приводить к повышению активности в температурном диапазоне ниже 150°C.

В другой работе [154] Венеция (Venezia) с соавторами исследовали биметаллические PdAu/SiO<sub>2</sub> катализаторы в реакции окисления СО в зависимости от соотношения металлов. Авторы показали, что катализаторы с высоким содержанием палладия (10Au90Pd и 25Au75Pd) ведут себя абсолютно аналогично монометаллическим Pd катализаторами. Кроме того, наблюдалось значительное снижение активности в реакции окисления СО при увеличении доли Au (50Au50Pd и 90Au10Pd) даже в низкотемпературной области (~ 100°C). Вероятно, для образцов с низкой концентрацией Pd невозможно образование «смежных» палладиевых центров на поверхности, которые отвечают за адсорбцию кислорода и образование O<sub>адс</sub>, а это, в свою очередь, затрудняет окисление СО. Так, например, Цянь (Qian) с соавторами в работе [155], посвящённой исследованию реакции окисления СО на аналогичных PdAu/SiO<sub>2</sub> каталитических системах, показали, что в случае сплавных PdAu частиц с высоким соотношением Au/Pd на поверхности преобладают изолированные атомы Pd, тогда как в случае частиц с низким соотношением Au/Pd на поверхности преобладают «смежные» Pd центры.

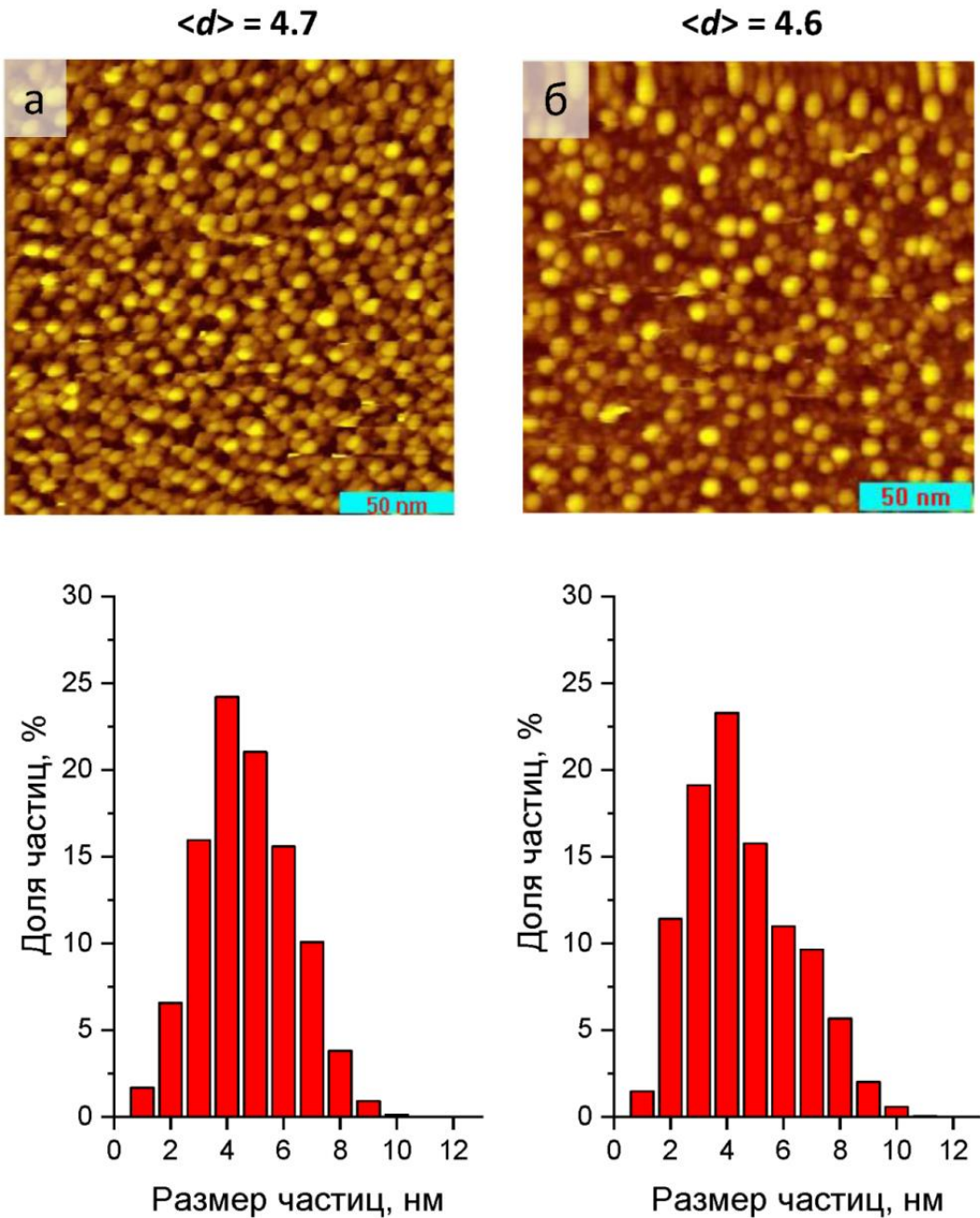
Они также предположили, что «смежные» Pd центры ответственны за каталитическую активность таких биметаллических систем в реакции окисления CO.

Используя различные методы расчётов, в том числе Теорию функционала плотности, Ченг (Cheng) с соавторами [169] предсказали, что кластеры состава  $Au_{43}Pd_{12}$  должны быть наиболее активны в реакции окисления CO, в то время как кластеры с более высоким или более низким содержанием атомов Au должны быть менее активны. Таким образом, авторами были постулированы немонотонные зависимости между каталитической активностью в реакции окисления CO и составом биметаллического Pd-Au сплава. В другой работе Делланой (Delannoy) с соавторами [17] с использованием методов ИК-спектроскопии диффузного отражения и ПЭМ продемонстрировали сегрегацию атомов Pd для биметаллических катализаторов  $AuPd/TiO_2$  в смеси  $CO+O_2$ . Авторы показали, что сегрегация атомов Pd сопровождается снижением активности катализатора в реакции окисления CO, такое поведение объяснялось возможным замещением атомов Au в низкокоординированных позициях атомами Pd. Таким образом, можно предположить, что для достижения наибольшей каталитической активности биметаллического модельного PdAu/ВОПГ катализатора в реакции окисления CO необходимо оптимальное соотношение Au/Pd, обеспечивающее образование специфических «смежных» Pd центров, с одновременным присутствием атомов Au, способных адсорбировать CO в низкотемпературном диапазоне.

Сравнительное исследование таких катализаторов с различным соотношением металлов позволит получить более систематическую и всестороннюю информацию о природе активации биметаллических катализаторов на примере PdAu/ВОПГ систем. В целом, полученная таким образом информация может быть использована как основа для синтеза эффективных PdAu биметаллических и/или даже одноцентровых Pd катализаторов для целого ряда различных каталитических реакций.

Поэтому на следующем этапе выполнения диссертационной работы проводилось сравнительное исследование биметаллических катализаторов PdAu/ВОПГ с различным соотношением Pd/Au на поверхности частиц в реакции окисления СО [151]. Основной целью было получение корреляции между каталитической активностью этих модельных катализаторов в реакции и атомным отношением Pd/Au на поверхности катализатора. Для этого были приготовлены два биметаллических модельных PdAu/ВОПГ катализатора, СТМ-изображения которых (PdAu/ВОПГ-6 и PdAu/ВОПГ-7) представлены на Рисунке 44, средний размер частиц составил 4.7 нм и 4.6 нм соответственно. Все эксперименты по изучению трансформации активных центров в таких системах непосредственно в ходе протекания реакции окисления СО также проводились на фотоэлектронном спектрометре станции ISSS центра синхротронных исследований BESSY II (см. Главу 1). Перед проведением *in situ* РФЭС экспериментов образцы прогревались в условиях сверхвысокого вакуума при температуре 400°C непосредственно в камере анализатора для восстановления структуры сплава, нарушенной в результате их хранения на воздухе [28]. В Таблице 11 приведены соотношения атомных концентраций Au/C, Pd/C и Pd/Au, рассчитанные из соответствующих фотоэлектронных спектров, измеренных для фотоэлектронов с кинетической энергией 300 эВ (поверхностная локализация) в условиях СВВ. Эти значения соответствуют исходному состоянию поверхности катализатора до подачи в камеру реакционной смеси. Видно, что оба образца характеризуются очень близкими значениями соотношений атомных концентраций Pd/C, но разными содержаниями Au. Таким образом, нами были приготовлены два биметаллических модельных катализатора с различными соотношениями атомных концентраций Pd/Au ~ 1.0 в случае PdAu/ВОПГ-6 и ~ 0.75 в случае PdAu/ВОПГ-7 на поверхности. Стоит упомянуть, что в случае образцов PdAu/ВОПГ-4 и PdAu/ВОПГ-5 эти значения составляли ~ 1.5 и ~ 3.6 соответственно. Стоит упомянуть, что здесь обсуждаются соотношения,

расчитанные из спектров, измеренных при кинетической энергии электронов 300 эВ с использованием РФЭС на базе СИ.



**Рисунок 44.** СТМ изображения ( $200 \times 200$  нм<sup>2</sup>), распределения частиц по размерам и средние размеры частиц приготовленных модельных биметаллических PdAu/ВОИГ образцов: (а) PdAu/ВОИГ-6; (б) PdAu/ВОИГ-7; Параметры сканирования: (а)  $I_t = 0.51$  нА,  $U_t = -0.60$  В; (б)  $I_t = 0.56$  нА,  $U_t = 1.50$  В;

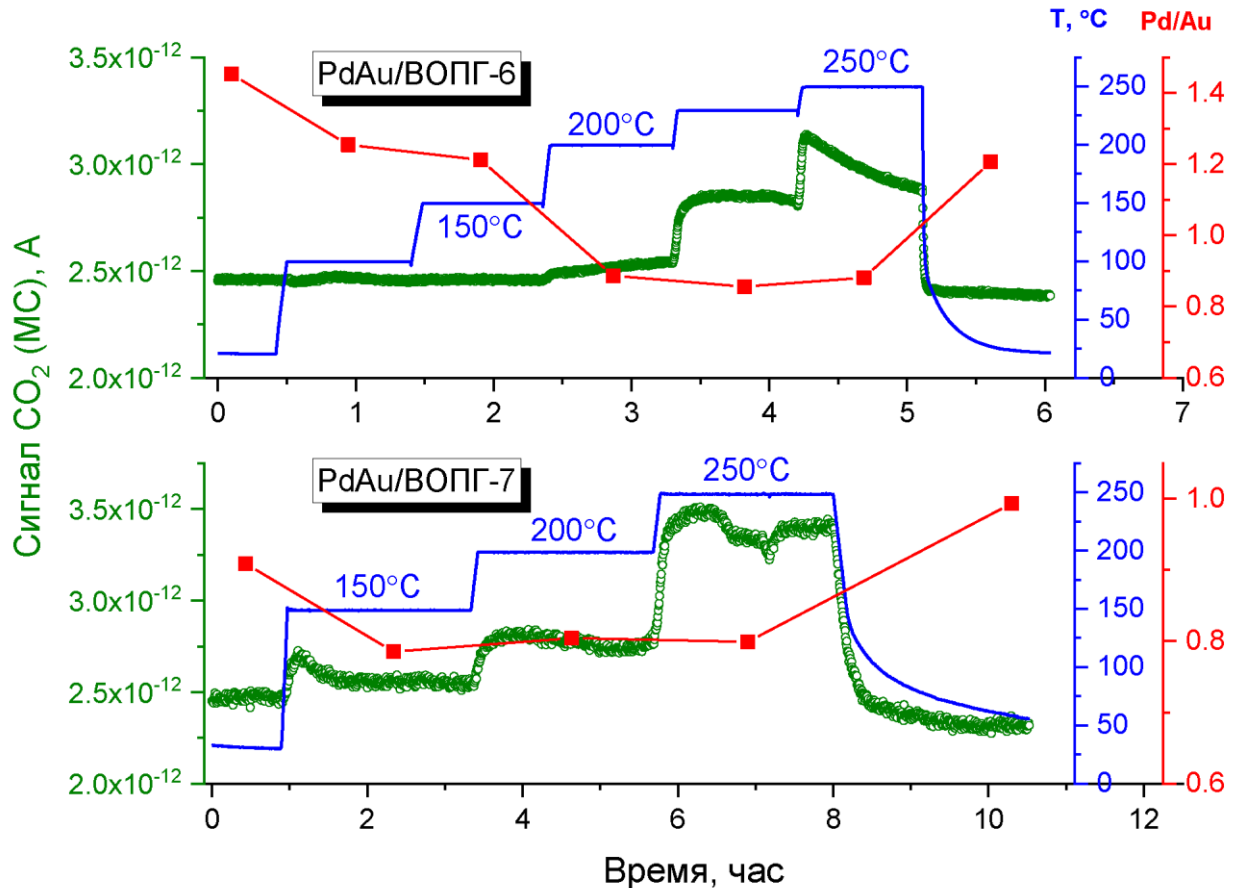


**Таблица 11.** Соотношения атомных концентраций Au/C, Pd/C и Pd/Au, рассчитанные из соответствующих фотоэлектронных спектров, измеренных для фотоэлектронов с кинетической энергией 300 эВ (поверхностная локализация) в условиях СВВ, после прогрева модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов до 400 °С.

Образец	Au/C	Pd/C	Pd/Au
PdAu/ВОПГ-6	0.003	0.003	1.0
PdAu/ВОПГ-7	0.004	0.003	0.75

Как и ранее, *in situ* РФЭС исследование проводили в потоке CO+O<sub>2</sub> (CO:O<sub>2</sub> = 2:1; P = 0.25 мбар). На Рисунке 45 представлены масс-спектрометрические сигналы от молекулы CO<sub>2</sub> (m/z= 44), а также соотношения атомных концентраций Pd/Au, рассчитанные из интегральных интенсивностей фотоэлектронных спектров Au4f и Pd3d, измеренных в ходе цикла нагрев-охлаждение модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов. Из представленных данных видно, что соотношения атомных концентраций Pd/Au увеличивается с 1.0 до 1.45 и с 0.75 до 0.9 для образцов PdAu/ВОПГ-6 и PdAu/ВОПГ-7 после воздействия реакционной смеси CO+O<sub>2</sub> при комнатной температуре соответственно. Это говорит о том, что, как и ранее, наблюдается обогащение поверхности атомами Pd, индуцированное адсорбцией молекул CO на поверхности биметаллических частиц. Более того, как показали приведённые выше расчёты методами ТФП и ТОР, достаточно лишь небольшого покрытия CO для того, чтобы сделать сегрегацию атомов Pd на поверхность PdAu наночастиц энергетически выгодной. Следует отметить, что изменения соотношений атомных концентраций Pd/Au более выражено в случае PdAu/ВОПГ-3 катализатора, характеризующегося более высоким исходным отношением Pd/Au, чем для PdAu/ВОПГ-4: наблюдается увеличение 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 под воздействием реакционной смеси при комнатной температуре, по сравнению с исходными образцами.



**Рисунок 45.** Масс-спектрометрические сигналы от молекулы CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), а также соотношения атомных концентраций Pd/Au, рассчитанные из интегральных интенсивностей фотоэлектронных спектров Au4f и Pd3d, измеренных для модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов в реакционной смеси CO+O<sub>2</sub> в зависимости от температуры. Фотоэлектронные спектры были измерены для кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ (поверхностная локализация).

Из масс-спектрометрических данных видно, что образец PdAu/ВОПГ-6 не проявляет существенной каталитической активности в реакции при  $T < 150^\circ\text{C}$ . Рост интенсивности сигнала CO<sub>2</sub> наблюдается в диапазоне температур выше 150°C и достигает максимума при 250°C. В случае же PdAu/ВОПГ-7

катализатора наблюдается увеличение активности в реакции окисления СО, образец проявляет каталитическую активность уже при температуре меньше 150°C, примерно на 50°C ниже, чем в случае PdAu/ВОПГ-6 катализатора. При этом для обоих образцов наблюдается снижение соотношения атомных концентраций Pd/Au в активном состоянии (Рисунок 45), что говорит о трансформации поверхности в реакционных условиях. При охлаждении образцов до комнатной температуры атомное отношение Pd/Au снова увеличивается, что указывает на обратимость происходящих на поверхности трансформаций. Сдвиг температуры зажигания реакции в сторону более низких значений в случае образца с более низким атомным отношением Pd/Au на поверхности хорошо согласуется с результатами, полученными группой проф. Гудмана (Goodman) [9, 156]. Согласно предложенному авторами механизму, окисление СО должно происходить при относительно низких температурах ( $< 150^\circ\text{C}$ ).

Как уже упоминалось выше, в случае модельного биметаллического PdAu/ВОПГ-6 катализатора, который характеризуется большим соотношением атомных концентраций Pd/Au на поверхности, изменения этого соотношения под воздействием реакционной среды более выражено. Следовательно, можно предположить, что и индуцированная адсорбцией СО сегрегация атомов палладия происходит более эффективно. По-видимому, это приводит к разрушению структуры сплава и формированию поверхности частиц, полностью покрытых атомами палладия, что, в свою очередь, эффективно дезактивирует катализатор в низкотемпературной области ( $T < 150^\circ\text{C}$ ). Такое различие в склонности атомов Pd к сегрегации под воздействием СО для этих двух образцов можно объяснить исходным соотношением Pd/Au металлов на поверхности ВОПГ.

Так, например, в недавно опубликованной работе Ситя (Sitja) с соавторами [170] изучали методом молекулярных пучков адсорбцию СО на биметаллических кластерах PdAu, содержащих  $140 \pm 12$  атомов, с различным соотношением металлов (содержание атомов Pd варьировалось от 55% до

100%), нанесенных на модельный планарный носитель  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ , представляющий из себя тонкую плёнку оксида алюминия, выращенную на  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  монокристалле. Авторы показали, что увеличение поверхностной концентрации Au приводит к уменьшению значений энергии адсорбции CO на биметаллических PdAu кластерах. При взаимодействии CO с монометаллическими кластерами Pd адсорбция происходит на многоатомных палладиевых центрах с участием трёх атомов Pd. С увеличением поверхностной концентрации золота CO начинает адсорбироваться сначала в мостиковой координации, а затем при дальнейшем увеличении концентрации линейно на центрах, состоящих из двух и одного атома Pd соответственно. Таким образом, меньшую склонность атомов Pd к сегрегации при адсорбции CO, наблюдаемую в образце PdAu/ВОПГ-7, можно объяснить более низкой энергией адсорбции CO на поверхности биметаллических частиц.

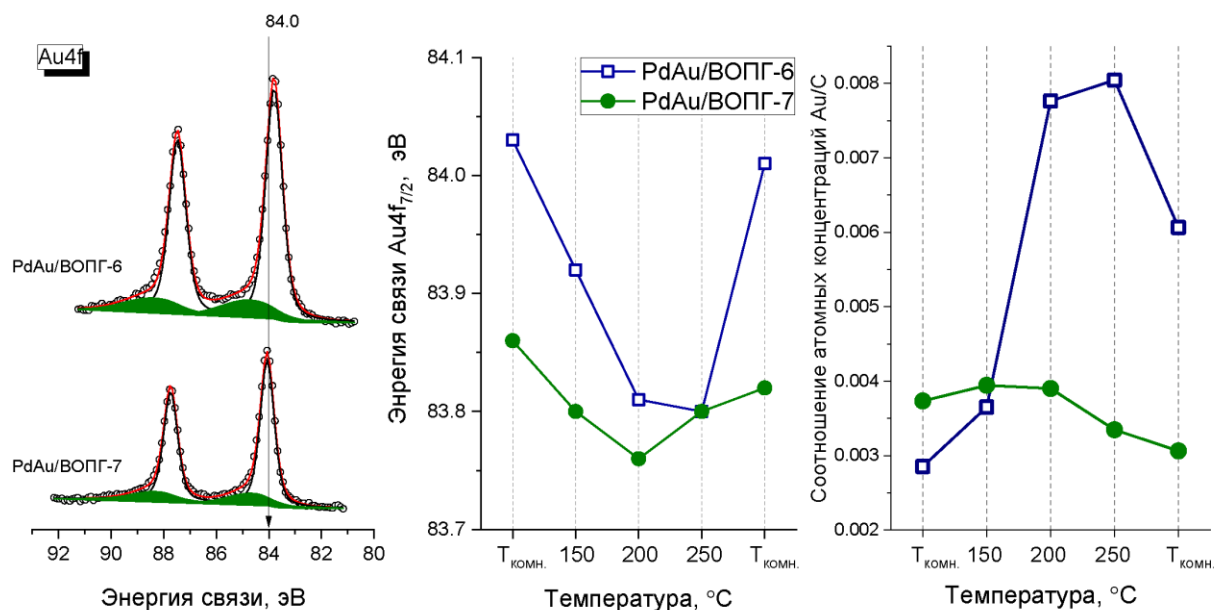
Чжу (Zhu) с соавторами [171] оптимизировали поверхностную d-электронную плотность (количество d-электронов) на атомах палладия для повышения активности наносплавных PdAu катализаторов в реакциях окисления первичных спиртов. Авторы показали, что максимальный прирост d-заряда наблюдался в случае образования на поверхности частиц моноатомных Pd и двухатомных Pd<sub>2</sub> центров для образцов с содержанием Pd 33–50 ат. %, которые показывали почти 9-кратное повышение каталитической активности по сравнению с монометаллическим Pd образцом. Таким образом, было показано, что каталитическая активность и селективность зависят от взаимного расположения атомов Pd и Au, которое, в свою очередь, определяет электронные свойства поверхности наносплава. Соотношение атомных концентраций Pd/Au в случае исходного PdAu/ВОПГ-7 катализатора (Таблица 11) составляет 0.75, или ~ 43 ат. % Pd, в то время как для исходного PdAu/ВОПГ-6 оно составляет ~ 1.0, или 50 ат. %. Под воздействием реакционной среды при комнатной температуре, за счёт эффекта адсорбционно-индуцированной сегрегации, эти значения увеличиваются до 0.92, или 48 ат. % Pd, и 1.5, или 60 ат. % Pd, для образцов

PdAu/ВОПГ-7 и PdAu/ВОПГ-6 соответственно. Однако, при переходе в активное состояние в случае обоих образцов соотношения атомных концентраций Pd/Au возвращаются практически к исходным значениям: 0.95 и 0.78 для PdAu/ВОПГ-6 и PdAu/ВОПГ-7 катализаторов соответственно. Можно предположить, что независимо от эффективности происходящих сегрегационных трансформаций частицы переходят в сплавное состояние, когда катализатор является активным в реакции окисления СО. Следовательно, именно сплавное состояние частиц и отвечает за активность. Поэтому, чтобы понять причины различной активности этих двух образцов, необходимо анализировать эволюцию химического состава поверхности таких систем в реакционной смеси в зависимости от температуры проведения эксперимента.

На Рисунке 46 представлены фотоэлектронные спектры Au4f, измеренные для обоих образцов в реакционной смеси при комнатной температуре, а также изменения энергии связи Au4f<sub>7/2</sub> и соотношения атомных концентраций Au/C в зависимости от температуры нагрева. Как и раньше, в фотоэлектронных спектрах Au4f обоих PdAu/ВОПГ образцов присутствуют два состояния, отличающиеся значениями энергий связи. Состояния с более высоким значением энергии связи (~ 85.0 эВ) можно отнести к Au в составе моно- или биметаллических кластеров, закрепленных на дефектах ВОПГ. Наибольший интерес в данном случае представляют состояния, вносящие основной вклад в интенсивность спектров Au4f. Так, в случае образца PdAu/ВОПГ-6 значение энергии связи этого состояния равно 84.0 эВ и может быть отнесено к золоту в металлическом состоянии Au<sup>0</sup> [28, 113-114]. Для образца PdAu/ВОПГ-7 это состояние сдвинуто в сторону более низких значений энергии связи и составляет 83.8 эВ, как уже обсуждалось ранее, такое значение характерно для золота в составе PdAu сплава [28, 113-114]. Такая разница в значениях E<sub>св</sub> пика Au4f<sub>7/2</sub> для двух изучаемых Pd-Au образцов может объясняться более выраженной индуцированной адсорбцией СО сегрегацией атомов Pd для образца PdAu/ВОПГ-6 (с более высоким

отношением Pd/Au), в результате чего происходит трансформация сплавных Pd-Au частиц с гомогенным распределением металлов по объёму в частицы со структурой ядро-оболочка, где поверхность обогащена палладием.

Из представленных на Рисунке 46 данных видно, что при прогреве образца PdAu/ВОПГ-6 положение пика  $Au4f_{7/2}$  ( $E_{св}$ ) сдвигается в сторону более низких значений энергии связи, одновременно наблюдается увеличение соотношений атомных концентраций Au/C. При охлаждении образца в реакционной смеси обратно до комнатной температуры наблюдается обратное изменение спектральных характеристик до исходных значений. Сдвиг  $E_{св}$   $Au4f_{7/2}$  в сторону меньших энергий связи указывает на образование сплавных PdAu частиц, а рост соотношения Au/C свидетельствует о сегрегации атомов золота на поверхность и/или диффузию атомов палладия в объём биметаллических частиц в условиях протекания реакции окисления монооксида углерода [28]. При этом в случае образца PdAu/ВОПГ-7 (с более низким исходным соотношением Pd/Au) при проведении аналогичного эксперимента таких сдвигов значений энергии связи фотоэлектронной линии  $Au4f_{7/2}$  практически не наблюдается, что подтверждает предположение о том, что адсорбционно-индуцированная сегрегация атомов Pd под воздействием CO при комнатной температуре гораздо в меньшей степени влияет на разложение сплавных PdAu частиц в этом образце, в отличие от PdAu/ВОПГ-6. Кроме того, практически не наблюдается изменений в значениях соотношений атомных концентраций Au/C, что говорит о том, что перераспределение металлов происходит также в меньшей степени.

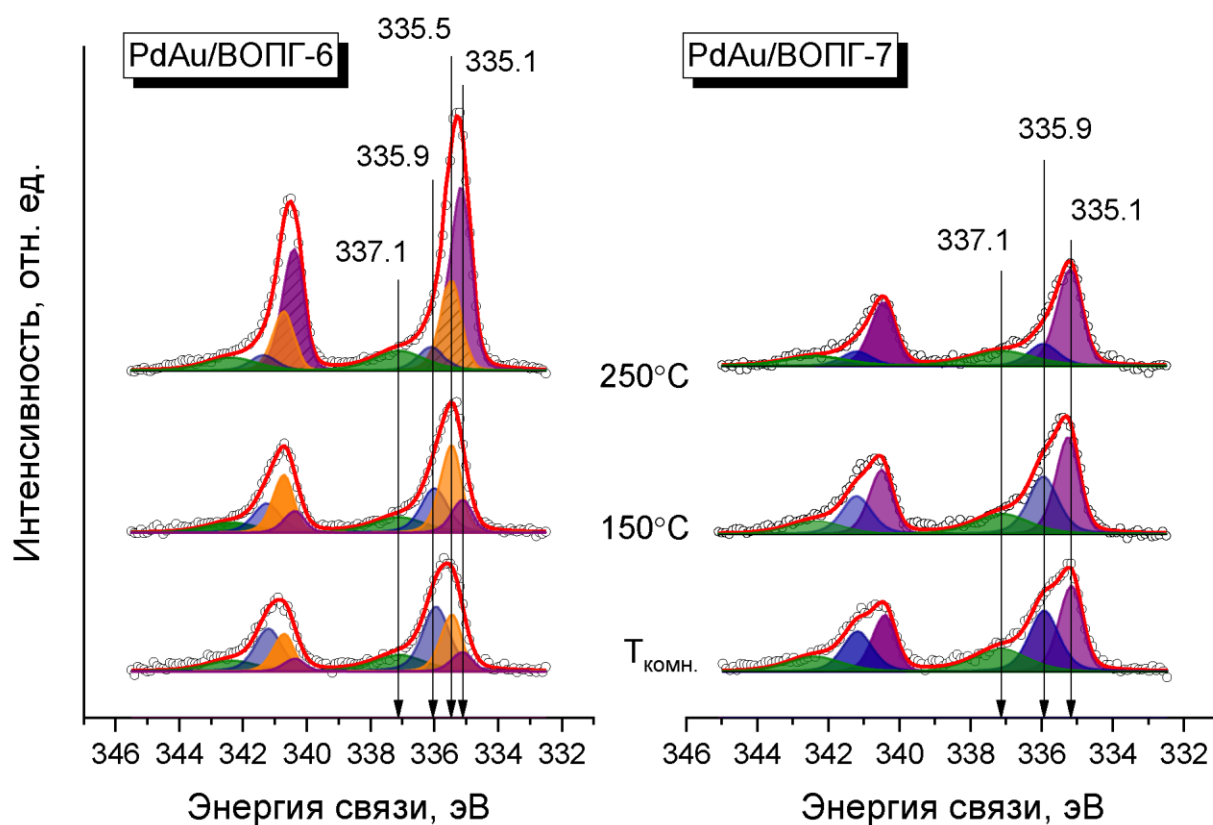


**Рисунок 46.** Фотоэлектронные спектры Au4f (а), измеренные в реакционной смеси при комнатной температуре, а также изменения энергии связи Au4f<sub>7/2</sub> и соотношений атомных концентраций Au/C (б) в зависимости от температуры нагрева PdAu/ВОИГ-6 и PdAu/ВОИГ-7 образцов.

На Рисунке 47 представлены фотоэлектронные спектры Pd3d, измеренные в режиме *in situ* в реакционной смеси (CO:O<sub>2</sub> = 2:1, P<sub>общ</sub> = 0.25 мбар) для модельных биметаллических PdAu/ВОИГ-6 и PdAu/ВОИГ-7 катализаторов, при комнатной температуре, 150 и 250 °C. Представленные фотоэлектронные спектры Pd3d были разложены на индивидуальные компоненты, идентифицированные ранее. Так, состояние Pd3d<sub>5/2</sub> со значением энергии связи 335.5 эВ соответствует металлическому палладию Pd<sup>0</sup>, состояние с E<sub>св</sub> 335.1 эВ относится к Pd в составе PdAu сплава, а с E<sub>св</sub> 335.9 эВ – к атомам палладия, связанным с адсорбированным монооксидом углерода Pd-CO<sub>адс</sub>, и, наконец, Pd3d<sub>5/2</sub> со значением энергии связи 337.1 эВ – к моно- или биметаллическим кластерам металла, закрепленным на дефектах носителя – ВОИГ. Видно, что в фотоэлектронных спектрах Pd3d<sub>5/2</sub>, измеренных для модельного биметаллического PdAu/ВОИГ-6 катализатора в реакционной смеси, в зависимости от температуры нагрева образца наблюдаются все четыре состояния, в то время как в случае PdAu/ВОИГ-7 в

спектрах отсутствует состояние с энергией связи 335.5 эВ, характерное для металлического палладия. Можно предположить, что для PdAu/ВОПГ-6 образца часть атомов Pd не участвует в образовании сплава и поэтому присутствуют на поверхности в виде Pd<sup>0</sup>, вероятно, из-за избытка Pd в этом образце. Для обоих образцов в реакционной смеси при комнатной температуре на поверхности преобладает состояние Pd-CO<sub>адс</sub> (E<sub>св</sub> 336.0 эВ) (Рисунок 47). В то же время, стоит отметить, что в случае PdAu/ВОПГ-6 катализатора, это состояние в спектрах практически отсутствует (~10 %), тогда как в случае PdAu/ВОПГ-7 доля этого состояния значительно выше (~40 %). Эти результаты хорошо коррелируют с соответствующими различиями в значениях E<sub>св</sub> фотоэлектронных линий Au4f<sub>7/2</sub>, обсуждаемых ранее (см. Рисунок 46). Как уже обсуждалось выше, модельный PdAu/ВОПГ-6 катализатор проявляет каталитическую активность в реакции окисления СО только при температурах 200°C и выше, в то время как в случае PdAu/ВОПГ-7 каталитическая активность наблюдается уже при температуре ниже 150°C. На примере образцов с большим содержанием палладия (PdAu/ВОПГ-4 и PdAu/ВОПГ-5) мы уже показали, что они становятся активными только при разложении состояния Pd-CO<sub>адс</sub>, которое обусловлено десорбцией молекул СО с поверхности частиц, и формировании Pd-Au сплава на поверхности [15, 16]. Таким образом, важно отметить, что в случае PdAu/ВОПГ-7 катализатора заметная доля палладия уже находится в составе PdAu сплава в присутствии реакционной смеси даже при комнатной температуре.

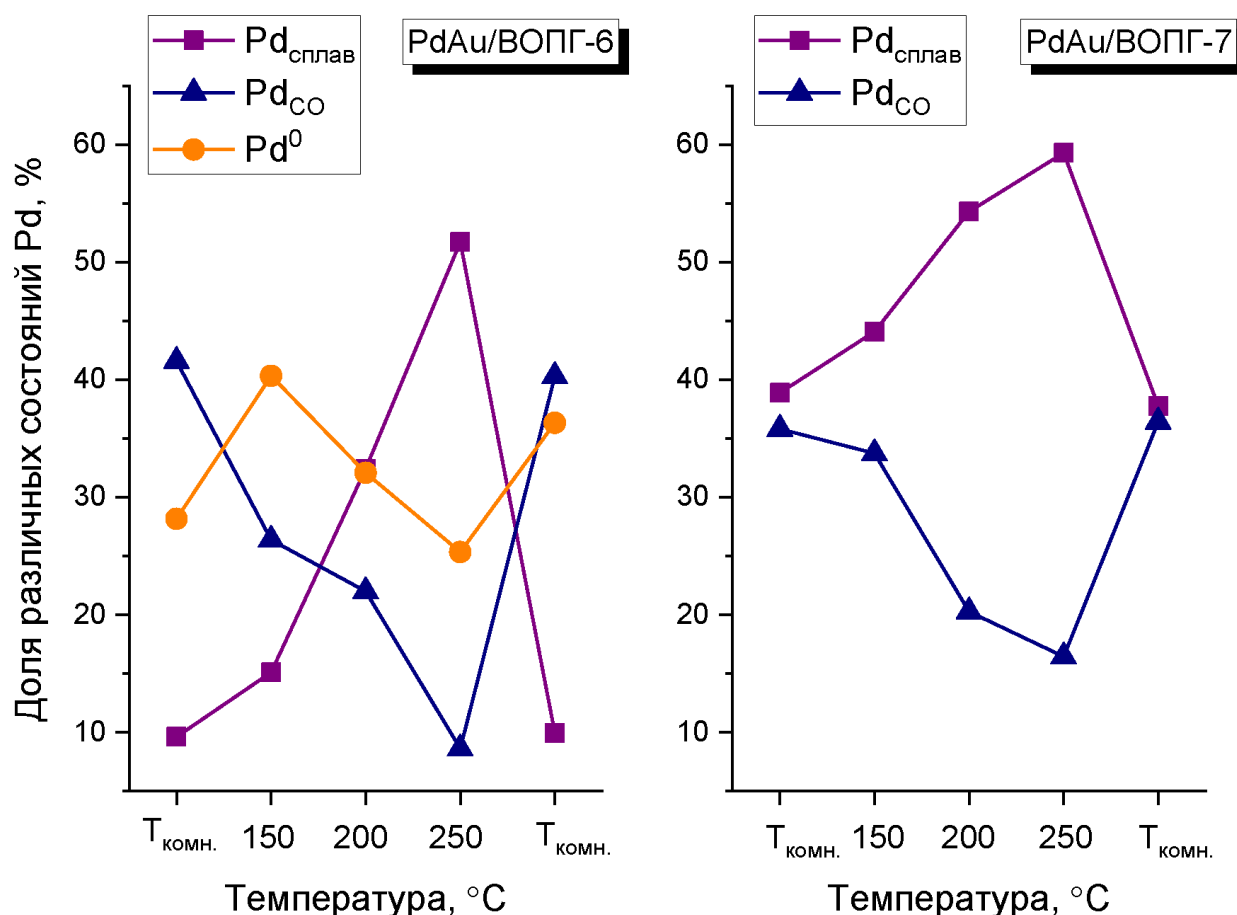




**Рисунок 47.** Фотоэлектронные спектры Pd3d, измеренные в режиме *in situ* в реакционной смеси ( $\text{CO}:\text{O}_2 = 2:1$ ,  $P_{\text{общ}} = 0.25$  мбар) для модельных биметаллических PdAu/ВОПГ-6 и PdAu/ВОПГ-7 катализаторов при комнатной температуре, 150 и 250 °С.

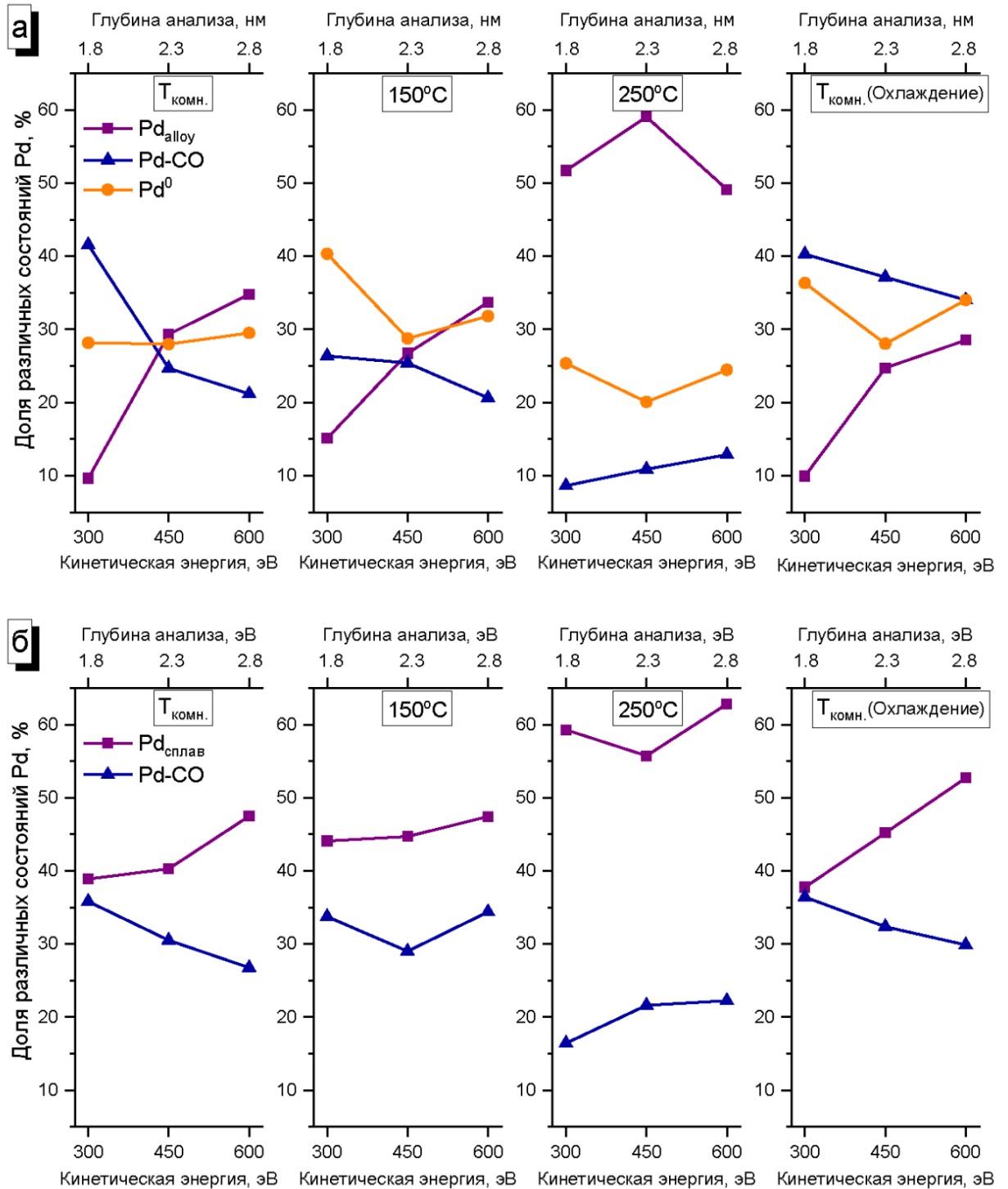
Кроме того, при температуре выше 150°C (Рисунки 47 и 48), когда образец PdAu/ВОПГ-6 переходит в активное состояние, наблюдается значительное снижение доли состояния Pd-CO<sub>адс</sub> ( $E_{\text{св}} = 336.0$  эВ) с одновременным увеличением доли Pd в составе Pd-Au сплава ( $E_{\text{св}} = 335.1$  эВ). В аналогичных условиях (при нагреве до температуры выше 150°C) в случае образца PdAu/ВОПГ-7, который проявляет активность при более низкой температуре, наблюдается лишь незначительное уменьшение доли состояния Pd-CO<sub>адс</sub> и увеличение доли Pd в составе Pd-Au сплава. Наконец, для обоих образцов в активном состоянии, при максимальной температуре (250°C) на поверхности преобладает Pd в сплаве Pd-Au (Рисунки 47 и 48).

Следует также отметить, что состояние  $\text{Pd}3d_{5/2} \sim 336.0$  эВ, которое всё ещё присутствует в спектрах в этих условиях, вряд ли можно отнести к  $\text{Pd-CO}_{\text{адс}}$ , так как в этом диапазоне температур должна преобладать десорбция CO. Таким образом, скорее всего, это состояние может быть отнесено к палладию в окисленном состоянии [160]. Как и раньше, при понижении температуры катализаторов обратно до комнатной (возврат в неактивное состояние) наблюдается восстановление исходных спектральных характеристик, что говорит об обратном перераспределении атомов и соответствующем изменении состава поверхности. Это однозначно свидетельствует о том, что активные центры образуются непосредственно в ходе протекания реакции окисления CO.



**Рисунок 48.** Доли различных состояний палладия для модельных PdAu/VOПГ-6 и PdAu/VOПГ-7 катализаторов, в зависимости температуры нагрева. Доли рассчитаны из фотоэлектронных спектров, измеренных для кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ.

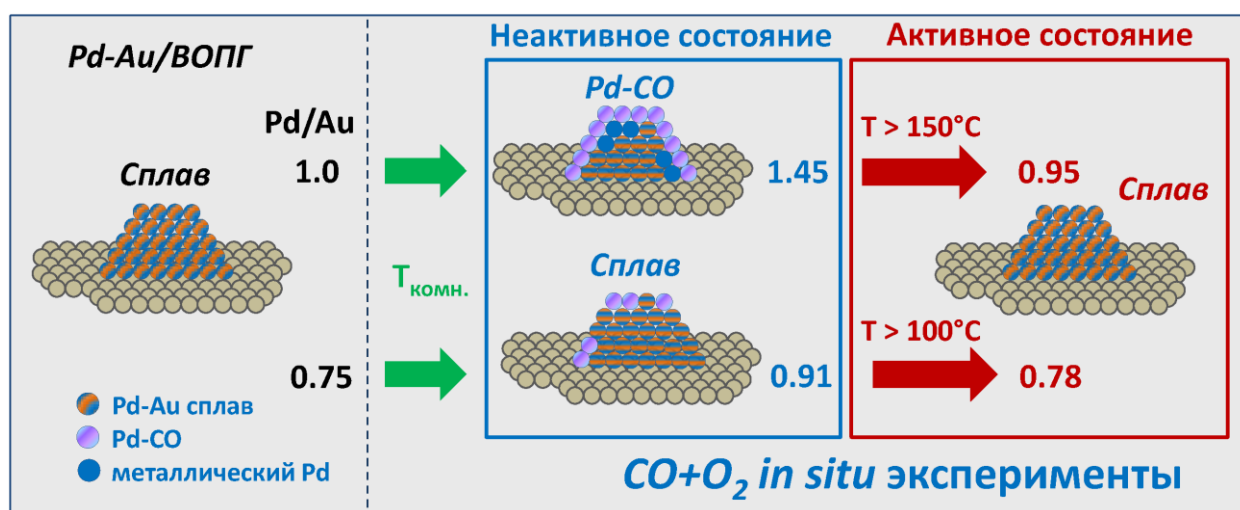
Зависимости изменения долей различных состояний палладия от глубины анализа (кинетических энергий фотоэлектронов) для образцов PdAu/ВОПГ-6 и PdAu/ВОПГ-7 представлены на Рисунке 49. Видно, что для обоих образцов при комнатной температуре вклад от Pd-CO<sub>адс</sub> уменьшается с увеличением глубины анализа, что наглядно демонстрирует поверхностную локализацию этого состояния. При этом вклад от других состояний Pd, которые наблюдаются в фотоэлектронных спектрах Pd3d с меньшей долей в этих условиях, возрастает с увеличением глубины анализа. Это указывает на то, что концентрация остальных состояний выше в более глубоких подповерхностных слоях биметаллических PdAu частиц. В активном состоянии катализаторов (при температурах выше 100-150 °С, в зависимости от образца) доля Pd-CO<sub>адс</sub> уменьшается, что указывает на постепенную десорбцию монооксида углерода с поверхности наночастиц. Одновременно с дальнейшей десорбцией СО, наблюдаемой при температурах выше 200 °С, происходит увеличение доли состояния PdAu сплава, что подразумевает переход атомов Pd, которые ранее были связаны с монооксидом углерода, в структуру сплава. При этом рост доли состояния Pd-CO<sub>адс</sub> при увеличении глубины анализа, наблюдаемый при температуре 250 °С может объясняться, как уже обсуждалось выше, формированием в этих условиях окисленных форм палладия, которые имеют близкое значение энергии связи в фотоэлектронных спектрах Pd3d. При охлаждении образцов до комнатной температуры наблюдается обратное перераспределение спектральных характеристик, а следовательно, структуры частиц и химического состояния металлов, что указывает на обратимость температурных изменений состава поверхности биметаллических PdAu частиц.



**Рисунок 49.** Доли различных состояний палладия, наблюдаемых в фотоэлектронных спектрах Pd3d<sub>5/2</sub>, измеренных *in situ* при различных температурах для биметаллических PdAu/VOPIG-6 (а) и PdAu/VOPIG-7 (б) катализаторов, в зависимости от кинетических энергий фотоэлектронов.

Полученные в этой части диссертационной работы результаты показывают, что активность модельных биметаллических Pd-Au/ВОПГ катализаторов в реакции окисления СО зависит от изначального соотношения атомных концентраций Pd/Au, сформированного на стадии приготовления катализаторов (Рисунок 50). Так, образец PdAu/ВОПГ-7 с меньшим соотношением Pd/Au ( $\sim 0.75$ ) на поверхности проявляет каталитическую активность уже в диапазоне температур 100-150°C, тогда как образец PdAu/ВОПГ-6, с более высоким соотношением Pd/Au ( $\sim 1.0$ ) становится активным в реакции только при температуре 200 °C и выше. Воздействие реакционной смеси CO+O<sub>2</sub> при комнатной температуре в случае обоих образцов приводит к сегрегации атомов палладия, обогащающей поверхность биметаллических PdAu частиц палладием в результате адсорбции СО. 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-7 катализатора, может объясняться меньшей энергией адсорбции СО на частицах, сформированных на его поверхности. В активном состоянии, в случае PdAu/ВОПГ-6 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 PdAu/ВОПГ-7 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 состояния Pd-CO<sub>адс</sub>, дезактивирующие катализатор. Важно отметить, что для образца с более низким соотношением Pd/Au, независимо от условий эксперимента, не происходит образования Pd<sup>0</sup>. В то время как в случае PdAu/ВОПГ-6 катализатора (с более высоким соотношением Pd/Au), состояние металлического палладия всегда присутствует в фотоэлектронных спектрах Pd3d, вероятно, из-за избытка

палладия в этом образце (см. Рисунки 46-48). Именно поверхность сплавных PdAu биметаллических частиц ответственна за активность биметаллических катализаторов в реакции окисления CO. Все эти рассуждения позволяют предположить, что 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. Это явление в литературе принято называть «эффектом ансамбля» (ensemble effect) [5]. 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.



**Рисунок 50.** Схематичное изображение превращений, происходящих на поверхности PdAu частиц, в ходе протекания реакции окисления CO в зависимости от исходного соотношения металлов.

Активность и селективность биметаллических катализаторов часто обсуждают в рамках концепции так называемых «эффекта ансамбля» (геометрические факторы) и «эффекта лиганда» (электронные факторы) [9, 15, 155, 156, 168, 170–173]. Первый эффект заключается в формировании на

поверхности доменов палладия определённой структуры при его разбавлении атомами золота. Последний, в свою очередь, предполагает перенос заряда между атомами Au и Pd или регибридизацию атомных орбиталей с участием одного или обоих металлов за счёт образования гетероядерных связей металл-металл. Большинство исследований, представленных в литературе в настоящее время, посвящены изучению «эффекта ансамбля». Как правило, они предполагают, что при протекании каталитических химических реакций происходит разрыв химических связей с образованием молекул, адсорбированных на биметаллических сплавных наночастицах. Эти процессы, в основном, определяются составом поверхности таких частиц, и, соответственно, точной геометрией полиметаллических центров на поверхности. Представленные выше результаты, как уже говорилось выше, хорошо согласуются с механизмом, предложенным группой Гудмана (Goodman) [9, 15, 156], где авторы утверждают, что атомы золота отвечают за адсорбцию CO, тогда как «смежные» Pd центры отвечают за диссоциацию O<sub>2</sub>. Затем за счёт спилловера O<sub>адс</sub> на атомы Au и/или изолированные атомы Pd происходит последующее окисление активированного адсорбированного CO. Таким образом, следуя этому механизму, ожидается, что окисление монооксида углерода будет происходить при относительно низких температурах за счёт относительно низкой энергии взаимодействия между CO и атомами Au. Это предположение дополнительно подтверждается и другими результатами, опубликованными в литературе. Например, Цянь (Qian) с соавторами изучали активность биметаллических катализаторов PdAu/SiO<sub>2</sub> в реакции окисления CO в проточном реакторе с неподвижным слоем [155]. Они показали, что в случае образцов с биметаллическими Au-Pd частицами, характеризующимися высоким соотношением Au/Pd, на поверхности преобладают изолированные атомы Pd, в то время как для наночастиц, характеризующихся низким отношением Au/Pd, поверхность, в основном, состоит из многоатомных «смежных» палладиевых центров Pd<sub>n</sub>. Было высказано предположение, что именно такие центры Pd<sub>n</sub> отвечают за

каталитическую активность в реакции окисления CO. Ченг (Cheng) и др. [169] на основе комбинированных расчетов в рамках теории ФП из первых принципов и с аналитическими потенциалами предположили, что именно кластеры состава  $\text{Au}_{43}\text{Pd}_{12}$  должны проявлять максимальную активность в реакции окисления CO, а кластеры с более высокой или более низкой концентрацией Au должны проявлять меньшую активность.

Также в литературе присутствуют работы, где авторы обсуждают нетривиальные корреляции между составом биметаллических PdAu образцов и их каталитической активностью в реакции окисления CO. Например, Деланной (Delannoy) с соавторами [17] изучали реакцию окисления монооксида углерода на биметаллических PdAu/TiO<sub>2</sub> катализаторах с использованием методов ИК-спектроскопии диффузного отражения и просвечивающей электронной микроскопии. Они также продемонстрировали наличие сегрегации атомов Pd под воздействием реакционной смеси CO + O<sub>2</sub>. При этом сегрегация Pd сопровождается потерей каталитической активности в реакции, что авторы объясняли заменой атомов Au на Pd в низкокоординированных позициях. Таким образом, кажется логичным предположить, что оптимальное соотношение Au/Pd, при котором происходит формирование многоатомных «смежных» центров Pd<sub>n</sub>, и одновременное присутствие атомов Au, способных адсорбировать CO в низкотемпературном диапазоне, является необходимым условием для достижения наибольшей каталитической активности биметаллического PdAu катализатора в реакции окисления CO. В таком случае, очевидно, что каталитическая активность сильно зависит как от исходного соотношения Au/Pd, так и от условий проведения каталитических испытаний. Полученные нами результаты могут быть использованы в качестве основы для целенаправленного синтеза высокоэффективных PdAu катализаторов, которые могут оказаться перспективными для применения в реакции низкотемпературного окисления CO уже в промышленности. В целом, полученная информация также может быть использована как основа для



синтеза эффективных PdAu биметаллических и/или даже одноцентровых Pd катализаторов для целого ряда различных каталитических реакций.

### **3.1.2. Влияние реакционной среды на структуру, электронные и каталитические свойства модельных PdAg/ВОПГ катализаторов. Реакция окисления СО на модельных PdAg/ВОПГ катализаторах**

В данной части диссертационной работы представлены результаты исследования биметаллических PdAg наночастиц, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, в реакции окисления СО комбинацией методов *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии [174]. Стоит отметить, что реакция окисления СО не только является важной с точки зрения промышленных применений, но также зачастую используется в качестве модельной, для сравнения каталитических свойств различных катализаторов, при проведении фундаментальных исследований в области катализа. В последние десятилетия было опубликовано довольно большое число работ, посвящённых изучению трансформаций, происходящих на поверхности биметаллических PdAg катализаторов в условиях низкотемпературного окисления СО, благодаря чему был достигнут определенный прогресс в понимании этих процессов [175-181]. Тем не менее, стоит отметить, что среди этих публикаций можно выделить два различных типа: посвященные изучению «реальных» катализаторов с применением методов в режиме *ex situ*, либо посвященные изучению массивных модельных систем, чаще всего на основе монокристаллов, с применением методов в режиме *in situ*. Например, Венеция (Venezia) и соавторы [175] исследовали реакцию окисления СО на биметаллических PdAg катализаторах, нанесенных на пемзу, комбинацией методов рентгеновской дифракции, РФЭС (в режиме *ex situ*) и масс-спектрометрии. Авторы показали, что каталитическая активность таких систем зависит от исходного атомного соотношения Ag/Pd, причём активность катализатора возрастает с его уменьшением. Кроме того, авторы исследовали каталитическую

активность таких катализаторов, предварительно подвергнутых окислительным (в кислороде) или восстановительным (в водороде) обработкам. Так, обработка в воздухе при высоких температурах приводила к диффузии атомов серебра в объем биметаллических PdAg частиц и формированию частично окисленного палладия, при этом авторы наблюдали увеличение каталитической активности в реакции окисления CO. Было сделано предположение, что реакция протекает сразу по двум различным механизмам: согласно первому – адсорбированный на металлическом палладии CO может прореагировать напрямую с кислородом из газовой фазы с образованием молекулы CO<sub>2</sub>, а согласно второму CO может за счёт спилловера взаимодействовать с решеточным кислородом в составе окисленной формы PdO. Дальнейшее восстановление катализатора в водороде при температуре 350°C приводит к ещё большему увеличению каталитической активности, однако при этом, напротив, наблюдалась сегрегация атомов серебра обратно на поверхность частиц с одновременным образованием протяжённых серебряных центров (агломератов), которые, с одной стороны, не блокируют палладиевые центры и, соответственно, не ингибируют реакцию, а, с другой стороны, могут участвовать в адсорбции, а, следовательно, и активации кислорода.

В работе [178] Ван Спронсена (Van Spronsen) с соавторами исследовали модельную массивную биметаллическую PdAg систему, где Pd напылялся на поверхность монокристалла Ag(111) для получения сплава, методами РФЭС в режиме *in situ* и СТМ, с привлечением расчётов методом ТФП. Авторы изучали трансформации, происходящие на поверхности под воздействием CO и O<sub>2</sub>. В результате было установлено, что состав поверхности такой биметаллической PdAg системы сильно зависит от условий её предварительной обработки. Проведённые методом ТФП расчёты показали, что наиболее стабильной в условиях СВВ является система со структурой Ag/PdAg/Ag(111), где поверхность покрыта серебром, а в приповерхностных слоях находится PdAg сплав. Обработка Ag/PdAg/Ag(111)

в CO (0.5 Торр) при комнатной температуре или в O<sub>2</sub> (1 Торр) при 130°C приводила к сегрегации палладия на поверхность. В результате авторы предположили, что такие предварительные обработки (в CO или O<sub>2</sub>) поверхности биметаллических PdAg катализаторов при относительно низких температурах и давлениях могут приводить к их активации вследствие сегрегации атомов палладия. Стоит отметить, что существует целый ряд работ, основанных как на экспериментальных данных [182, 183], так и на результатах теоретических расчётов [184–189], где продемонстрировано, что в случае биметаллических PdAg систем в условиях сверхвысокого вакуума поверхность покрыта преимущественно атомами серебра. Делается предположение, что такое взаимное расположение атомов металлов обусловлено тем, что серебро обладает более низкой поверхностной энергией по сравнению с палладием [184, 187], что в итоге и приводит к его сегрегации на поверхность.

Стремсхайм (Strømsheim) с соавторами в своём исследовании [177] изучали динамику изменения состава поверхности на биметаллическом монокристалле Pd<sub>75</sub>Ag<sub>25</sub>(100) в ходе протекания реакции окисления CO. На основании данных, полученных методом РФЭС в режиме *in situ*, был сделан вывод, что под воздействием реакционной среды происходит сегрегация атомов палладия на поверхность такой системы. На основании квантово-химических расчётов было сделано предположение, что количество атомов палладия на поверхности должно уменьшаться с увеличением температуры, что было подтверждено данными РФЭС *in situ*. Так, доля Pd на поверхности в активном состоянии при температуре выше 270°C была ниже, чем в неактивном состоянии (T < 270°C). Кроме того, серебро во всём диапазоне температур находилось в составе Pd-Ag сплава. При комнатной температуре в реакционной среде атомы палладия находились в составе сплава, локализованного в приповерхностных слоях, и палладия, связанного с CO на поверхности Pd<sub>75</sub>Ag<sub>25</sub>(100). При повышении температуры до ~ 250°C сигнал от состояния Pd-CO в фотоэлектронном спектре Pd3d полностью

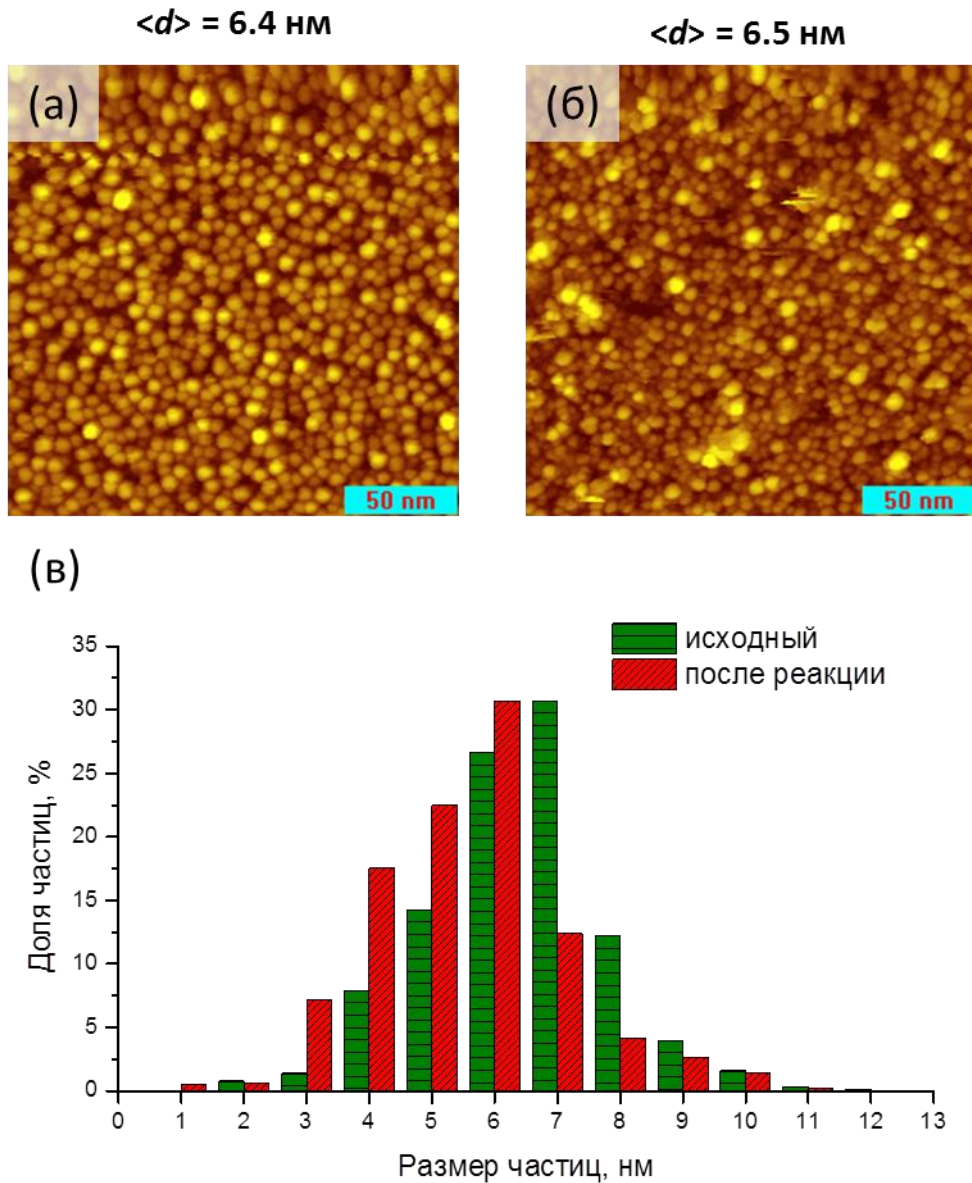
отсутствовал, вероятно, в результате десорбции молекул СО с поверхности. При этом в спектрах Pd3d наблюдалось образование нового состояния с низкой интенсивностью, которое было идентифицировано как палладий, связанный с кислородом. Стоит отметить, что согласно приведённому выше обзору литературных данных, метод РФЭС в режиме *in situ* использовался только для изучения массивных модельных биметаллических систем. Очевидно, что изучение модельных катализаторов, где наночастицы нанесены на поверхность планарного носителя, методом РФЭС *in situ* позволит получить информацию как о структуре поверхности, так и о химическом состоянии активного компонента непосредственно в ходе протекания каталитической реакции. В предыдущем разделе этой Главы мы уже продемонстрировали эффективность использования модельных биметаллических PdAu/ВОПГ катализаторов для изучения изменения состава и структуры биметаллических частиц в зависимости от условий проведения реакции окисления СО методом *in situ* РФЭС на базе синхротронного излучения. В этой части диссертационной работы будут представлены результаты применения аналогичного подхода для изучения изменений, происходящих на поверхности модельных PdAg/ВОПГ катализаторов в ходе протекания реакции окисления СО.

Для проведения таких исследований нами, по разработанной ранее методике последовательного нанесения палладия и серебра (см. Главу 2), был приготовлен один PdAg/ВОПГ биметаллический катализатор. Приготовление и охарактеризование образца (в том числе, после проведения *in situ* экспериментов) методами РФЭС и СТМ (Таблица 12), как и ранее, проводилось на двух приборах, находящихся в Институте Катализа СО РАН – фотоэлектронном спектрометре SPECS и сканирующем туннельном микроскопе РНК Technology (см. Главу 1). Приготовленный PdAg/ВОПГ образец характеризовался соотношением атомных концентраций Pd/Ag, равным 2.50, и относительно узким распределением частиц по размерам со средним размером около 6.4 нм (Рисунок 51). Как видно из СТМ-

изображений (Рисунок 51), образец отвечает достаточно плотному и равномерному покрытию поверхности ВОПГ металлическими наночастицами.

**Таблица 12.** Соотношения атомных концентраций Ag/C, Pd/C и Pd/Ag, рассчитанные из соответствующих фотоэлектронных спектров, измеренных для исходного образца PdAg/ВОПГ и после проведения *in situ* экспериментов, а так же средние размеры частиц, рассчитанные из данных СТМ, полученных для образца до и после проведения *in situ* экспериментов.

Условия	Pd/C	Ag/C	Pd/Ag	<d>, нм
Исходный образец	0.010	0.004	2.50	6.4
После проведения <i>in situ</i> эксперимента	0.011	0.004	2.75	6.5



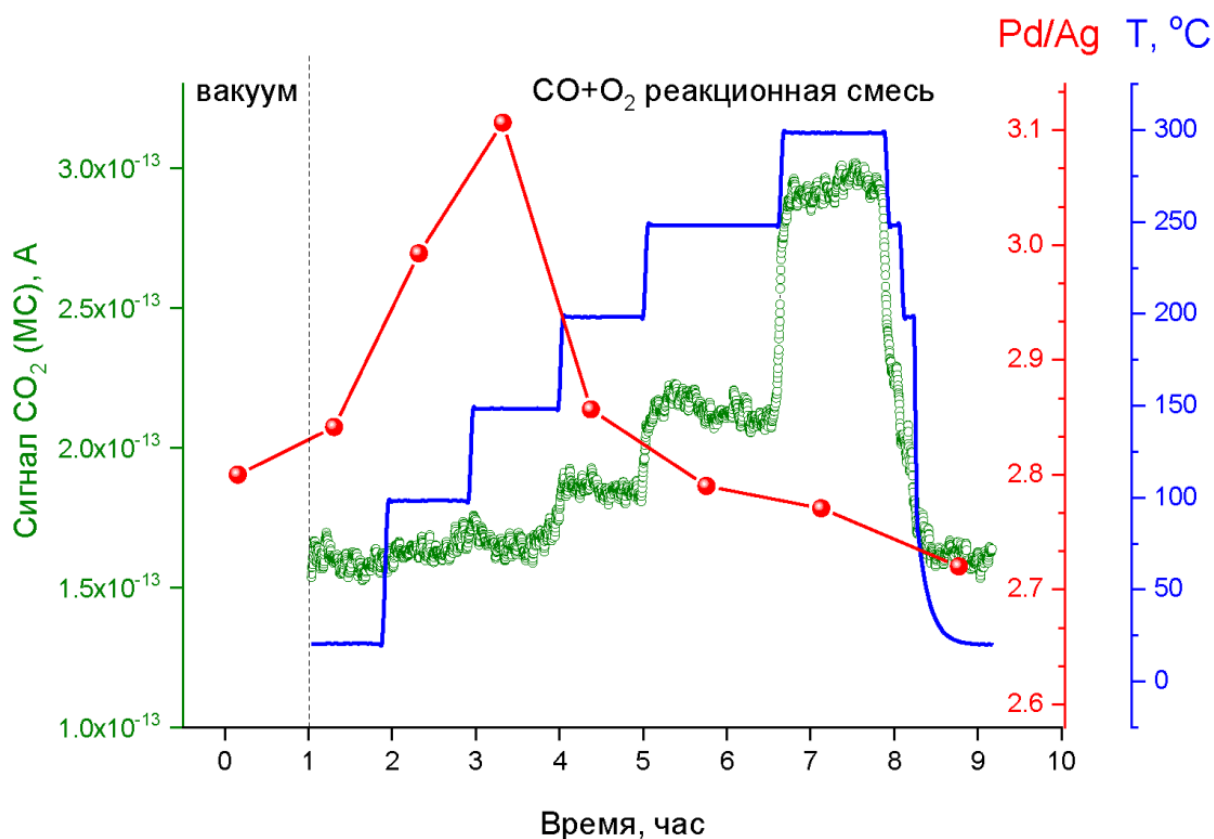
**Рисунок 51.** СТМ-изображения ( $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ) PdAg/ВОПГ образца до реакции (а) и после реакции (б), а также гистограммы распределения частиц (в). Параметры сканирования: (а)  $I_t = 0.45 \text{ нА}$ ,  $U_t = 1.50 \text{ В}$ ; (б)  $I_t = 0.47 \text{ нА}$ ,  $U_t = 1.50 \text{ В}$ .

*In situ* РФЭС эксперименты по изучению трансформации активных центров в таких системах непосредственно в ходе протекания реакции окисления СО проводилось на фотоэлектронном спектрометре станции ISSS центра синхротронных исследований BESSY II (см. Главу 1). *In situ* РФЭС исследование проводили следующим образом: поток  $\text{CO} + \text{O}_2$  ( $\text{CO}:\text{O}_2 = 2:1$ ;  $P = 0.25 \text{ мбар}$ ) подавали в аналитическую камеру при комнатной температуре,

затем образцы ступенчато нагревали до 300°C (RT - 100°C - 150°C - 200°C - 250°C - 300°C) с последующим охлаждением образца до комнатной температуры. При этом в каждой экспериментальной точке измерялись фотоэлектронные спектры, а данные масс-спектрометрии детектировались непрерывно в ходе всего эксперимента. Как и в случае PdAu/ВОПГ катализаторов, перед проведением *in situ* РФЭС экспериментов образец предварительно прогревался в условиях сверхвысокого вакуума при температуре 500°C непосредственно в камере анализатора для восстановления структуры сплава, искаженной в результате его хранения на воздухе. Соотношение атомных концентраций Pd/Ag, рассчитанное из фотоэлектронных спектров Pd3d и Ag3d (измеренных для фотоэлектронов с кинетической энергией 300 эВ) для предобработанного таким образом образца, составило 2.8. Затем в аналитическую камеру спектрометра подавался поток реакционной смеси CO+O<sub>2</sub> и проводились эксперименты методом РФЭС в режиме *in situ*. На Рисунке 52 представлены масс-спектрометрические сигналы от молекулы CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), а также соотношения атомных концентраций Pd/Ag, рассчитанные из интегральных интенсивностей фотоэлектронных спектров Pd3d и Ag3d (кинетическая энергия фотоэлектронов – 300 эВ), измеренных в ходе цикла нагрев-охлаждение модельного биметаллического PdAg/ВОПГ катализатора. Видно, что соотношение Pd/Ag под действием реакционной смеси при комнатной температуре увеличивается лишь незначительно, до значения 2.84. Дальнейший нагрев образца до температуры 150°C приводит к более значительному увеличению этого значения, до 3.10, что указывает на сегрегацию атомов Pd на поверхность биметаллических PdAg наночастиц в этих условиях. При более высоких температурах 200-300°C соотношение атомных концентраций Pd/Ag уменьшается до ~ 2.75, что говорит об обратном перераспределении металлов по глубине биметаллических наночастиц для образца в активном состоянии. Из масс-спектрометрических данных об изменении сигнала CO<sub>2</sub> (продукта реакции) видно, что образец не

проявляет существенной каталитической активности в реакции при  $T < 150^\circ\text{C}$ , рост интенсивности сигнала  $\text{CO}_2$  наблюдается в диапазоне температур выше  $150^\circ\text{C}$  и достигает максимума при  $300^\circ\text{C}$ . Такие изменения свидетельствуют о том, что как и в случае PdAu/ВОПГ катализаторов, состав поверхности и структура биметаллических частиц подстраиваются под условия проведения *in situ* эксперимента. Стоит отметить, что данные СТМ, полученные для образца до и после проведения *in situ* измерений, представленные на Рисунке 51, показывают, что распределение частиц по размерам и их средний размер, практически не изменились – средний размер частиц составил 6.4 и 6.5 нм для исходного образца и образца после реакции соответственно. Эти данные вместе с данными РФЭС, согласно которым значение соотношения атомных концентраций Pd/Ag также практически не изменилось (Таблица 12), позволяет сделать вывод о том, что приготовленные биметаллические PdAg наночастицы стабильны по отношению к спеканию в условиях проведения экспериментов. Таким образом, наблюдаемые в ходе *in situ* экспериментов изменения соотношений атомных концентраций Pd/Ag действительно можно связать с перераспределением двух металлов по глубине внутри биметаллических частиц.

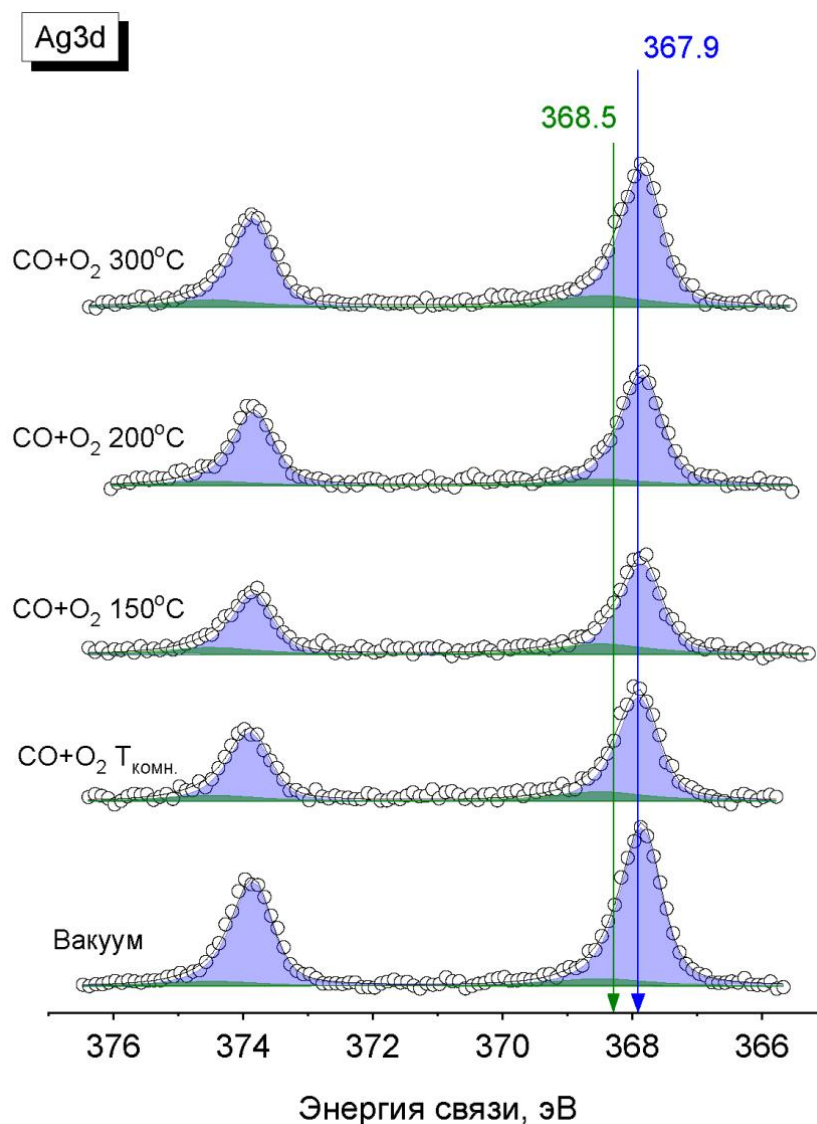




**Рисунок 52.** Масс-спектрометрический сигнал от молекулы CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ), а также соотношение атомных концентраций Pd/Ag, рассчитанные из интегральных интенсивностей фотоэлектронных спектров Pd3d и Ag3d, измеренных для модельного биметаллического PdAg/ВОПГ катализатора в реакционной смеси CO+O<sub>2</sub> в зависимости от температуры. Фотоэлектронные спектры были измерены для фотоэлектронов с кинетической энергией 300 эВ (поверхностная локализация).

На Рисунке 53 представлены фотоэлектронные спектры Ag3d, измеренные в СВВ условиях после прогрева образца PdAg/ВОПГ до температуры 500°C, а также при различных температурах в реакционной среде (кинетическая энергия фотоэлектронов 300 эВ). Видно, что независимо от условий проведения эксперимента в спектрах Ag3d наблюдаются два состояния со значениями энергий связи 367.9 и 368.5 эВ. Идентификация этих состояний уже была проведена в Главе 2, посвящённой приготовлению биметаллических модельных катализаторов. Так, состояние со значением

энергии связи фотоэлектронной линии  $Ag3d_{5/2} \sim 368.5$  может быть отнесено к моно- или биметаллическим кластерам малых размеров, локализованным на дефектах ВОПГ, а с  $E_{св} \sim 367.9$  эВ – к атомам серебра в составе PdAg сплавных биметаллических частиц [26, 28, 130].



**Рисунок 53.** Фотоэлектронные спектры  $Ag3d$ , измеренные в условиях СВВ после прогрева образца PdAg/ВОПГ до температуры  $500^{\circ}C$ , а также при различных температурах в реакционной среде. Кинетическая энергия фотоэлектронов во всех измерениях составляла 300 эВ (поверхностная локализация).

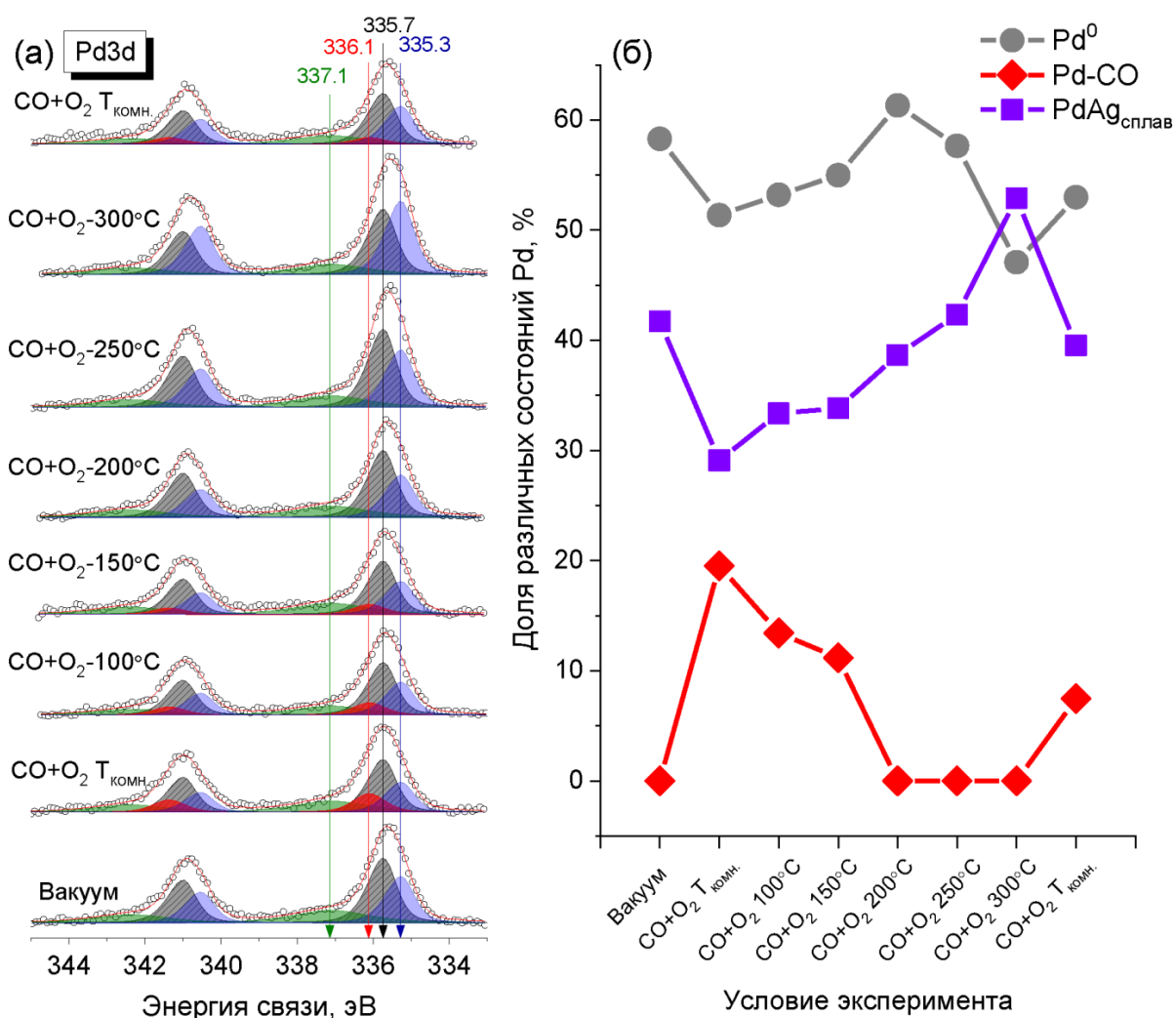
Можно сделать вывод, что независимо от условий проведения эксперимента серебро всегда находится только в составе PdAg сплава.

Принимая во внимание, что соотношение атомных концентраций Pd/Ag в исследуемом образце довольно высокое 2.5, присутствует избыток палладия, можно считать логичным, что все атомы серебра в частице связаны с атомами палладия и, соответственно, находятся в составе PdAg сплава.

На Рисунке 54а представлены фотоэлектронные спектры Pd3d, измеренные в условиях СВВ после прогрева образца PdAg/ВОПГ до температуры 500°C, а также при различных температурах в реакционной среде (кинетическая энергия фотоэлектронов 300 эВ). Видно, что палладий в фотоэлектронном спектре Pd3d биметаллического образца до воздействия на него реакционной смеси (сразу после прогрева до 500°C в СВВ) присутствует в виде трех состояний со значениями энергий связи 335.7, 335.3 эВ и 337.1 эВ, которые ранее уже были отнесены к металлическому палладию Pd<sup>0</sup>, атомам палладия в составе PdAg сплава (PdAg<sub>сплав</sub>) и моно- и биметаллическим кластерам, локализованным в дефектах носителя (Pd<sub>кластер</sub>), соответственно [130]. Присутствие в спектре металлического состояния (Pd<sup>0</sup>) можно объяснить тем, что часть атомов Pd не участвует в образовании биметаллического сплава, вероятно, из-за избытка Pd в исследуемом PdAg/ВОПГ образце. Видно (Рисунок 54а), что после воздействия реакционной смеси CO+O<sub>2</sub> в спектрах Pd3d наблюдается дополнительное состояние с E<sub>св</sub> = 336.1 эВ, которое, как и в случае PdAu/ВОПГ катализаторов, можно отнести к атомам палладия, связанным с адсорбированным СО (Pd-CO<sub>адс</sub>) [159-161]. При повышении температуры до 100°C наблюдается незначительное снижение доли состояния Pd-CO<sub>адс</sub> в спектре Pd3d, что свидетельствует о его постепенном разложении. Это состояние Pd-CO<sub>адс</sub> полностью исчезает при дальнейшем повышении температуры до температур выше 200°C. В результате в спектрах Pd3d снова присутствуют только три состояния - Pd<sup>0</sup>, PdAg<sub>сплав</sub> и Pd<sub>кластер</sub>. На Рисунке 54б показаны доли различных состояний Pd, вносящих вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров Pd3d, измеренных при

кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ в зависимости от условий проведения эксперимента.

Из представленных данных видно, что под воздействием реакционной смеси при комнатной температуре доли  $\text{Pd}^0$  и  $\text{PdAg}_{\text{сплав}}$  уменьшаются, по сравнению с исходным  $\text{PdAg}/\text{ВОПГ}$  катализатором, с  $\sim 58\%$  до  $\sim 51\%$  и с  $\sim 42\%$  до  $\sim 29\%$  соответственно. При этом наблюдается рост состояния  $\text{Pd}-\text{CO}_{\text{адс}}$  ( $\sim 20\%$ ). При последовательном повышении температуры до  $150^\circ\text{C}$  наблюдается постепенное увеличение доли  $\text{Pd}^0$  и  $\text{PdAg}_{\text{сплав}}$  до  $\sim 55\%$  и  $\sim 34\%$  соответственно. В то же время, доля состояния  $\text{Pd}-\text{CO}_{\text{адс}}$  постепенно снижается до  $\sim 11\%$ . Дальнейший нагрев  $\text{PdAg}/\text{ВОПГ}$  образца до температуры  $200^\circ\text{C}$  приводит к полному исчезновению состояния  $\text{Pd}-\text{CO}_{\text{адс}}$ , при этом наблюдается дальнейшее увеличение доли состояний металлического палладия и  $\text{PdAg}_{\text{сплав}}$ . Такое поведение указывает на то, что при нагреве образца происходит разрушение состояния  $\text{Pd}-\text{CO}_{\text{адс}}$ , вероятно, в результате десорбции  $\text{CO}$  с поверхности, при этом атомы палладия, до этого связанные с  $\text{CO}$ , переходят либо в металлическое состояние  $\text{Pd}^0$ , либо в состав  $\text{PdAg}$  сплава. Можно сделать предположение, что при температуре ниже  $150^\circ\text{C}$  адсорбция молекул  $\text{CO}$  происходит как на атомах палладия, находящихся в металлическом состоянии, так и на атомах  $\text{Pd}$ , входящих в состав  $\text{PdAg}$  сплава. При увеличении температуры до  $300^\circ\text{C}$  доля состояния  $\text{PdAg}_{\text{сплав}}$  продолжает расти (до  $\sim 53\%$ ), а  $\text{Pd}^0$  снижается (до  $\sim 47\%$ ).



**Рисунок 54.** Фотоэлектронные спектры Pd3d, измеренные в условиях СВВ после прогрева образца PdAg/ВОПГ до температуры 500°C, а также при различных температурах в реакционной среде (а); Доли состояний Pd, вносящих вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров Pd3d в зависимости от условий проведения эксперимента (б). Кинетическая энергия фотоэлектронов во всех измерениях составляла 300 эВ.

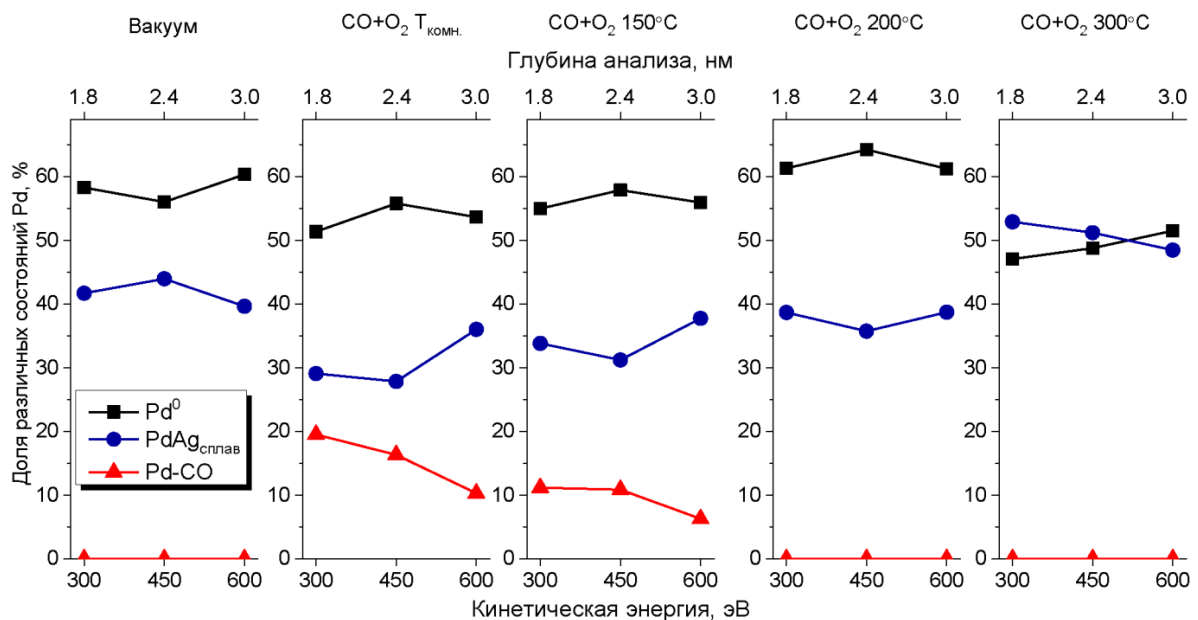
Следует отметить, что судя по данным масс-спектрометрии (Рисунок 52), модельный биметаллический PdAg/ВОПГ катализатор проявляет активность в реакции окисления CO в интервале температур выше 150°C. Причем активность растёт при увеличении температуры и достигает максимума при 300°C, когда доля палладия в составе PdAg сплава максимальна. Из этого можно сделать вывод, что именно биметаллические

PdAg наночастицы активны в реакции окисления CO. Дополнительно следует отметить, что доля состояния PdAg<sub>сплав</sub> выше для образца в активном состоянии, по сравнению с долей этого состояния, наблюдаемой для исходного PdAg/ВОПГ образца, предварительно прогретого в СВВ до 500°C (Рисунок 54). Это однозначно указывает на то, что активные центры образуются непосредственно в ходе протекания реакции окисления CO. При понижении температуры обратно до комнатной снова происходит образование состояния Pd-CO<sub>адс</sub> на поверхности образца, однако, доля этого состояния на поверхности образца ниже примерно на 10% по сравнению с тем, что наблюдалось для исходного образца после воздействия на него реакционной смеси при комнатной температуре. Вероятнее всего, это может быть связано с тем, что в момент измерения фотоэлектронных спектров не было достигнуто равновесие, то есть металлы в частицах ещё не успели перераспределиться полностью.

Зависимости изменения долей различных состояний палладия от глубины анализа (кинетических энергий фотоэлектронов) для образца PdAg/ВОПГ представлены на Рисунке 55. Из представленных данных видно, что доля состояния PdAg<sub>сплав</sub> практически не зависит от глубины анализа в случае PdAg/ВОПГ образца, предварительно прогретого в СВВ при 500°C. Это свидетельствует о том, что такой прогрев приводит к образованию наночастиц PdAg сплава с однородным распределением металлов в их объёме. В случае образца, подвергнутого воздействию реакционной смеси при комнатной температуре, как уже упоминалось выше, происходит формирование состояния Pd-CO<sub>адс</sub>, доля которого в спектрах, измеренных для фотоэлектронов с кинетической энергией 300 эВ (поверхностная локализация), составила ~20% и постепенно уменьшающееся до ~10% при повышении кинетической энергии до 600 эВ, то есть увеличении глубины анализа. Это однозначно подтверждает поверхностное расположение этого состояния. При этом с увеличением глубины анализа наблюдается

увеличение доли состояния  $\text{PdAg}_{\text{сплав}}$ , что указывает на подповерхностное расположение этого состояния.

Нагрев образца до  $150^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению доли состояния  $\text{Pd-CO}$ , которое все еще локализовано на поверхности, в то же время наблюдается увеличение долей металлического  $\text{Pd}^0$ , для которого наблюдается однородное распределение по глубине наночастиц, и  $\text{PdAg}_{\text{сплав}}$ , доля которого увеличивается с увеличением глубины анализа. Дальнейший нагрев до  $200^\circ\text{C}$  приводит к падению доли состояния  $\text{Pd-CO}_{\text{адс}}$  до  $\sim 0\%$  (что свидетельствует о десорбции  $\text{CO}$  с поверхности биметаллических частиц), тогда как доли состояний  $\text{Pd}^0$  и  $\text{PdAg}_{\text{сплав}}$  фактически возвращаются к значениям, наблюдаемым для исходного  $\text{PdAg}/\text{ВОПГ}$  образца (отжиг в СВВ при  $500^\circ\text{C}$ ). При температуре  $300^\circ\text{C}$  наблюдается уменьшение доли состояния  $\text{Pd}^0$  и увеличение вклада от  $\text{PdAg}_{\text{сплав}}$ , при этом они практически равномерно распределены по глубине, а доля каждого из этих состояний составляет около  $50\%$ .



**Рисунок 55.** Доли состояний палладия, наблюдаемых в фотоэлектронных спектрах  $\text{Pd}3d_{5/2}$ , измеренных *in situ* при различных температурах для биметаллического  $\text{PdAg}/\text{ВОПГ}$  катализатора, в зависимости от кинетических энергий фотоэлектронов.

В результате показано, что воздействие реакционной смеси  $\text{CO}+\text{O}_2$  при комнатной температуре приводит к увеличению соотношения атомных концентраций Pd/Ag на поверхности модельного PdAg/ВОПГ катализатора, причём значение Pd/Ag достигает максимума при  $150^\circ\text{C}$ . Можно сделать вывод, что в этих условиях происходит индуцированная адсорбцией CO сегрегация атомов палладия на поверхность биметаллических PdAg частиц. С другой стороны, несмотря на то что доля Pd-CO уменьшается с ростом температуры от комнатной до  $150^\circ\text{C}$ , то есть количество атомов палладия, связанных с CO, на поверхности снижается, тем не менее, эффективность сегрегации при этом только повышается. Можно предположить, что эффективность сегрегации палладия, индуцированной адсорбцией CO, в PdAg системах преимущественно определяются термодинамическими факторами, а не степенью покрытия CO. При нагреве PdAg/ВОПГ образца в реакционной смеси  $\text{CO}+\text{O}_2$  со стехиометрическим соотношением до  $150^\circ\text{C}$  сегрегация палладия в биметаллических частицах происходит наиболее эффективно. Напомним, что в уже упомянутых выше работах [177] и [178], посвященных исследованию изменений, происходящих на поверхности массивных модельных PdAg систем под воздействием CO, авторами было показано, что такое воздействие при комнатной температуре, даже при достаточно низком давлении CO приводит к сегрегации атомов палладия на поверхность образца. Кроме того, в случае PdAu/ВОПГ модельных катализаторов, как уже обсуждалось выше, их обработка в реакционной смеси  $\text{CO}+\text{O}_2$  уже при комнатной температуре приводила к увеличению соотношений атомных концентраций Pd/Au на поверхности. А с увеличением температуры образца до  $100\text{-}200\text{-}250^\circ\text{C}$  значение Pd/Au последовательно снижалось. Таким образом, сегрегация атомов палладия, индуцированная адсорбцией CO, в случае PdAu/ВОПГ катализаторов наиболее эффективно происходит при комнатной температуре. С увеличением же температуры происходит десорбция CO с поверхности с одновременным перераспределением атомов золота и палладия, и, соответственно,



образованием PdAu сплава на поверхности биметаллических частиц. Такое различие в поведении биметаллических Pd-M частиц, где M = Ag или Au, обусловлено разницей в энергиях адсорбции CO на атомах Ag и Au. Для того, чтобы ответить на этот вопрос, по-видимому, необходимо проведение дополнительных квантово-химических расчётов.

Если вернуться к обсуждению данных, полученных для PdAg/ВОПГ катализатора, то в активном состоянии, т.е. в температурном диапазоне 200-300°C, соотношение атомных концентраций Pd/Ag последовательно снижается, что полностью соответствует изменениям, наблюдаемым в случае PdAu систем. Похожие тенденции наблюдались и в работе [177], где изучалось окисление CO на Pd<sub>75</sub>Ag<sub>25</sub>(100) монокристалле. Согласно полученным экспериментальным данным, относительное содержание палладия на поверхности такой системы было меньше, когда образец проявлял активность в реакции, чем при условиях, когда образец этой активности не проявлял. Такое поведение объяснялось десорбцией молекул CO с поверхности при увеличении температуры, за счёт чего происходила диффузия части атомов палладия в объём монокристалла. Следует отметить, что, несмотря на разницу в эффективности сегрегационных эффектов, индуцированных адсорбцией CO в области относительно низких температур ( $\leq 150^\circ\text{C}$ ), когда PdAg/ВОПГ и PdAu/ВОПГ находятся в неактивном состоянии, при переходе в активное состояние для обоих образцов происходит снижение соотношений атомных концентраций Pd/M с одновременным формированием биметаллического сплава. По-видимому, именно сплавные наночастицы в обоих случаях (PdAg и PdAu) являются активными в реакции окисления CO.

В случае PdAu/ВОПГ катализаторов при переходе обратно в неактивное состояние, то есть при охлаждении образцов до комнатной температуры соотношение атомных концентраций Pd/Au снова увеличивалось практически до исходного значения. При этом в фотоэлектронных спектрах Pd3d вновь наблюдалось образование состояния

Pd-CO. Это однозначно говорит об обратимом характере сегрегации атомов Pd, индуцированной адсорбцией CO на поверхность PdAu частиц, нанесённых на планарный носитель ВОПГ. Однако в случае PdAg/ВОПГ катализатора соотношения атомных концентраций Pd/Ag после его охлаждения до комнатной температуры практически не отличается от значения, наблюдаемого для образца в активном состоянии, при температуре 300°C. Очень похожее поведение описано в работе, опубликованной Фернандесом (Fernandes) и соавторами [176], которая посвящена изучению монокристалла Pd<sub>75</sub>Ag<sub>25</sub>(100) в реакции окисления CO методом *in situ* РФЭС с привлечением теоретического моделирования. Авторы показали, что в реакционной смеси с соотношением CO:O<sub>2</sub> = 1:10 поверхность образца была обогащена атомами палладия, связанными с адсорбированными молекулами CO, что приводило к дезактивации поверхности катализатора. Нагрев до температуры выше 140°C приводил к десорбции CO и обогащению поверхности атомами серебра за счёт перераспределения металлов. Однако, при дальнейшем охлаждении до комнатной температуры поверхность всё так же оставалась обогащена атомами серебра. Проведённые авторами расчёты позволили предположить, что обогащение поверхности атомами серебра было достигнуто при температурах, слишком низких для их эффективной диффузии обратно в объём. Можно предположить, что в нашем случае слабое изменение соотношений атомных концентраций PdAg, наблюдаемое при переходе между активным и неактивным состоянием катализатора, по-видимому, обусловлено теми же причинами.

В результате в данной части работы было показано, что в случае PdAg/ВОПГ катализаторов, так же, как и в PdAu/ВОПГ, под воздействием реакционной среды уже при комнатной температуре наблюдается сегрегация атомов палладия, индуцированная адсорбцией молекул CO. Однако, в отличие от PdAu биметаллических частиц, увеличение температуры образца до 150°C приводит к усилению данного эффекта. Так же, как и для PdAu/ВОПГ образцов, в активном состоянии (при температуре выше 150°C)

одновременно с разложением состояния Pd-CO за счёт 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 за счёт изменения соотношения металлов на стадии синтеза, температурой постсинтетической прокали, а также использования сегрегационных эффектов, индуцированных адсорбцией CO.

### **3.2. Использование адсорбционно-индуцированных эффектов для «тонкой» настройки поверхности PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции гидрирования ацетилена в этилен**

В данной части диссертационной работы представлены результаты исследования использования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации под воздействием CO и разработки рекомендаций к «тонкой» настройке поверхности биметаллических Pd-Ag наночастиц, нанесённых на оксид алюминия, для улучшения их каталитических характеристик (активность, селективность) в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен [190, 191].

Селективное гидрирование ацетилена в этилен является важным промышленным процессом. Полиэтилен, который является одним из наиболее востребованных продуктов полимерной промышленности, обычно получают путем полимеризации этилена. В свою очередь, сырьё для полимеризации этилена, полученное путем парового крекинга «нафты», обычно содержит несколько об. % ацетилена в качестве примеси. Ацетилен является сильным ядом для многих катализаторов полимеризации, что значительно снижает общую эффективность процесса, и поэтому требуется предварительная стадия очистки исходного сырья. Именно каталитическое

селективное гидрирование ацетилена широко применяется как наиболее экономичный подход для решения этой проблемы. При этом катализатор должен быть способен проводить реакцию гидрирования тройных связей в двойные, в избытке этилена с очень высокой селективностью. Катализаторы на основе палладия являются хорошими катализаторами гидрирования, но их активность обычно слишком высока для того, чтобы обеспечить достаточную селективность по этилену, довольно большой вклад вносит маршрут полного гидрирования.

Так, множество исследований было посвящено поиску способов оптимизации соотношения между активностью и селективностью в катализаторах гидрирования на основе палладия, таким, например, как варьирование размера частиц палладия [192], перебор носителей для настройки взаимодействия металл-носитель и т.д. [193–195]. Другим универсальным и высокоэффективным подходом является использование биметаллических катализаторов на основе Pd со значительно менее активным вторым компонентом (металлом). Так, было предложено и исследовано множество комбинаций палладия с другими металлами в реакциях селективного гидрирования в различных режимах, включая традиционные газофазные реакции [196], жидкофазное [197] или электрокаталитическое [198] гидрирование. В результате, было показано, что биметаллические PdAg системы относятся к числу наиболее перспективных катализаторов, особенно, в случае низкотемпературного режима селективного гидрирования ацетилена [11, 199–206]. Катализаторы PdAg проявляют высокую активность в сочетании с повышенной селективностью и устойчивостью к коксообразованию [202, 203, 207, 208].

Несмотря на то, что фундаментальные причины синергических эффектов в биметаллических катализаторах до сих пор остаются предметом дискуссий среди исследователей, большинство из них сходятся во мнении, что для выяснения роли второго компонента в таких системах состав поверхности наночастиц следует изучать методами, работающими в режиме

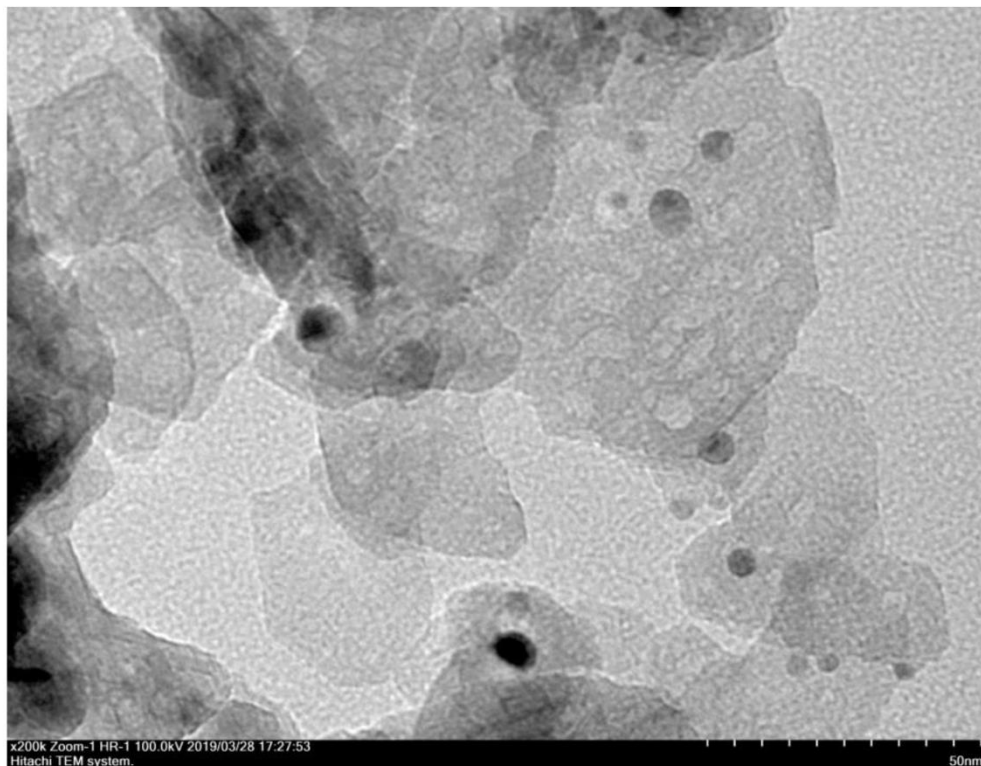
*in situ*, то есть непосредственно в ходе протекания реакции. Безусловно, химический состав и строение активных центров в биметаллических системах определяются соотношением металлов, заданным на стадии синтеза катализатора, но всё же не в полной мере. Известно, что соотношения компонентов в биметаллической наночастице могут резко различаться на её поверхности и в её объеме [1–4, 12]. Кроме того, как уже было показано выше, структура поверхности биметаллической наночастицы может изменяться под действием реакционной среды непосредственно в ходе протекания каталитической реакции [15, 3, 4]. И даже более того, эти эффекты – адсорбционно-индуцированной сегрегации, можно использовать для целенаправленной настройки поверхности путем предобработки катализатора в специально подобранных условиях и газовой среде [16, 17, 209]. Таким образом, такие эффекты могут быть использованы в качестве инструмента для инженерии поверхности, то есть для настройки состава и морфологии поверхности и, соответственно, целенаправленного формирования на поверхности биметаллических частиц активных центров строго определённой структуры.

### **3.2.1. Проверка возможности использования адсорбционно-индуцированных эффектов для «тонкой» настройки поверхности Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции гидрирования ацетилена в этилен**

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 была показана в нашей работе [190]. 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 ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения и РФЭС.

Типичное ПЭМ-изображение катализатора 2%Pd-6%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (методика синтеза катализатора приведена в Главе 1) после его

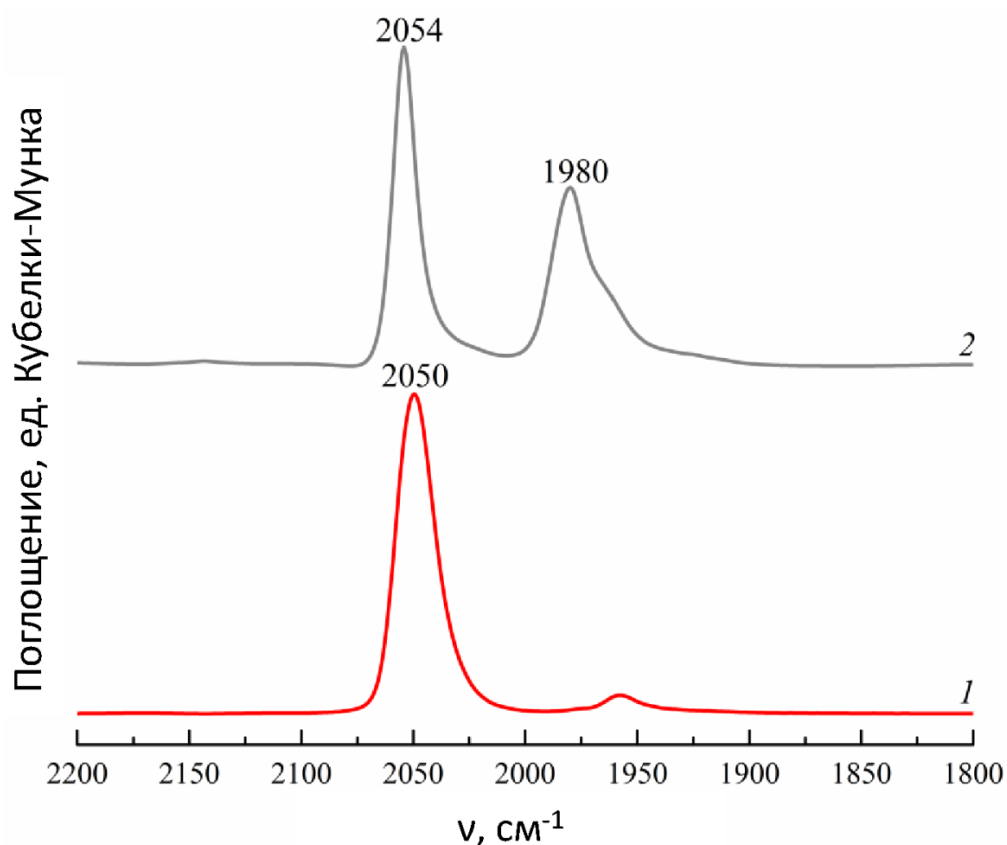
восстановления в  $H_2/Ar$ , приведенное на Рисунке 56, указывает на наличие контрастных практически круглых кубооктаэдрических частиц. Средние размеры частиц находятся в диапазоне 5–8 нм. Стоит также отметить, что для образца, обработанного в токе  $CO$ , существенных изменений размера частиц не наблюдалось.



**Рисунок 56.** Типичное ПЭМ-изображение, полученное для катализатора 2%Pd-6%Ag/ $Al_2O_3$  после его восстановления в  $H_2/Ar$ .

На Рисунке 57 представлены ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) адсорбированного  $CO$ , измеренные для  $PdAg_3/Al_2O_3$  катализатора после его восстановления в  $H_2$  и после предобработки в  $CO$  при повышенных температурах (30% об./об.  $CO/N_2$ ,  $250^\circ C$ ). Из литературных данных известно, что в случае монометаллического палладия различают три основных типа адсорбции  $CO$  на поверхности, характеризующиеся существенно различными частотами колебаний (приведены в скобках): линейная, координированная по одному атому палладия ( $2200-2000\text{ см}^{-1}$ ), мостиковая, координированная по двум атомам ( $2000-1900\text{ см}^{-1}$ ), и трёхкоординированная ( $\sim 1900-1800\text{ см}^{-1}$ )

[210]. Как было показано нами ранее [211], при введении серебра в монометаллический Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образец наблюдается резкое увеличение доли линейно адсорбированного СО по сравнению с поликоординированными формами, что связано с образованием биметаллического твердого раствора PdAg. Из данных, представленных на Рисунке 57, видно, что в спектре, измеренном для восстановленного PdAg<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора (кривая 1), наблюдается только одна интенсивная полоса поглощения с максимумом 2050 см<sup>-1</sup>, которая характерна для линейно-связанной формы СО. Практически полное отсутствие полос поглощения при 2000-1800 см<sup>-1</sup> указывает на формирование на поверхности частиц «одноатомных» центров, где каждый атом Pd окружен исключительно атомами серебра [212]. Предобработка PdAg<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в токе 30%СО/N<sub>2</sub> при температуре 250°C приводит к появлению в спектрах дополнительной полосы поглощения с максимумом при 1980 см<sup>-1</sup> и плечом при ~1964 см<sup>-1</sup>. Этот сигнал соответствует молекулам СО, адсорбированным в мостиковой конфигурации, что позволяет предположить, что при обработке в атмосфере СО на поверхности образуются парные Pd–Pd центры («димеры палладия»). Можно сделать вывод, что происходит СО-индуцированная сегрегация атомов палладия на поверхность частиц, которая приводит к превращению изолированных Pd<sub>1</sub> центров в многоатомные центры Pd<sub>n</sub>. Также стоит отметить, что в спектре не наблюдается полосы поглощения с частотой ниже 1920 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об отсутствии 3-координированной адсорбции молекул СО и, соответственно, образования больших ансамблей атомов палладия (Pd<sub>n</sub>, где n > 2) в этих условиях не происходит.



**Рисунок 57.** ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) адсорбированного CO, измеренные для PdAg<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора: (1) после его восстановления в H<sub>2</sub> и (2) после предобработки в CO (30% об./об. CO/N<sub>2</sub>, 250°C).

Дополнительно проводилось исследование этого образца методом РФЭС на фотоэлектронном спектрометре SPECS, ИК СО РАН, Новосибирск (см. Главу 1). Спектрометр оснащён ячейкой высокого давления, установленной в одной из камер, что позволяет проводить предварительную обработку образцов различными газами при давлении газа над образцом до 1 атм, в диапазоне температур от 50 до 500°C. После предварительной обработки образец охлаждали до комнатной температуры, а ячейку откачивали до условий сверхвысокого вакуума. Таким образом, образец после восстановления можно было перенести в камеру анализатора без контакта с воздухом, т.е. исключить дополнительное окисление поверхности



катализатора кислородом, присутствующим в воздухе. Для исследования трансформации поверхности PdAg<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> загруженный в спектрометр образец предварительно восстанавливали при 450°C в 100 мбар H<sub>2</sub> в течение 1 ч в ячейке высокого давления, после чего его переносили в камеру анализатора без контакта с воздухом и измеряли фотоэлектронные спектры. На следующем этапе образец обрабатывали в 300 мбар CO при комнатной температуре, 100 и 200°C в течение 1 ч. После каждой обработки производилось измерение фотоэлектронных спектров. Интегральные интенсивности Оже-линий серебра и палладия (Ag MNN и Pd MNN) использовались для оценки перераспределения атомов на поверхности биметаллических частиц, так как они отвечают более высокой поверхностной чувствительности по сравнению с остовными уровнями (Ag3d и Pd3d) – глубина анализа ~ 2 и ~ 5 нм соответственно (Таблица 13).

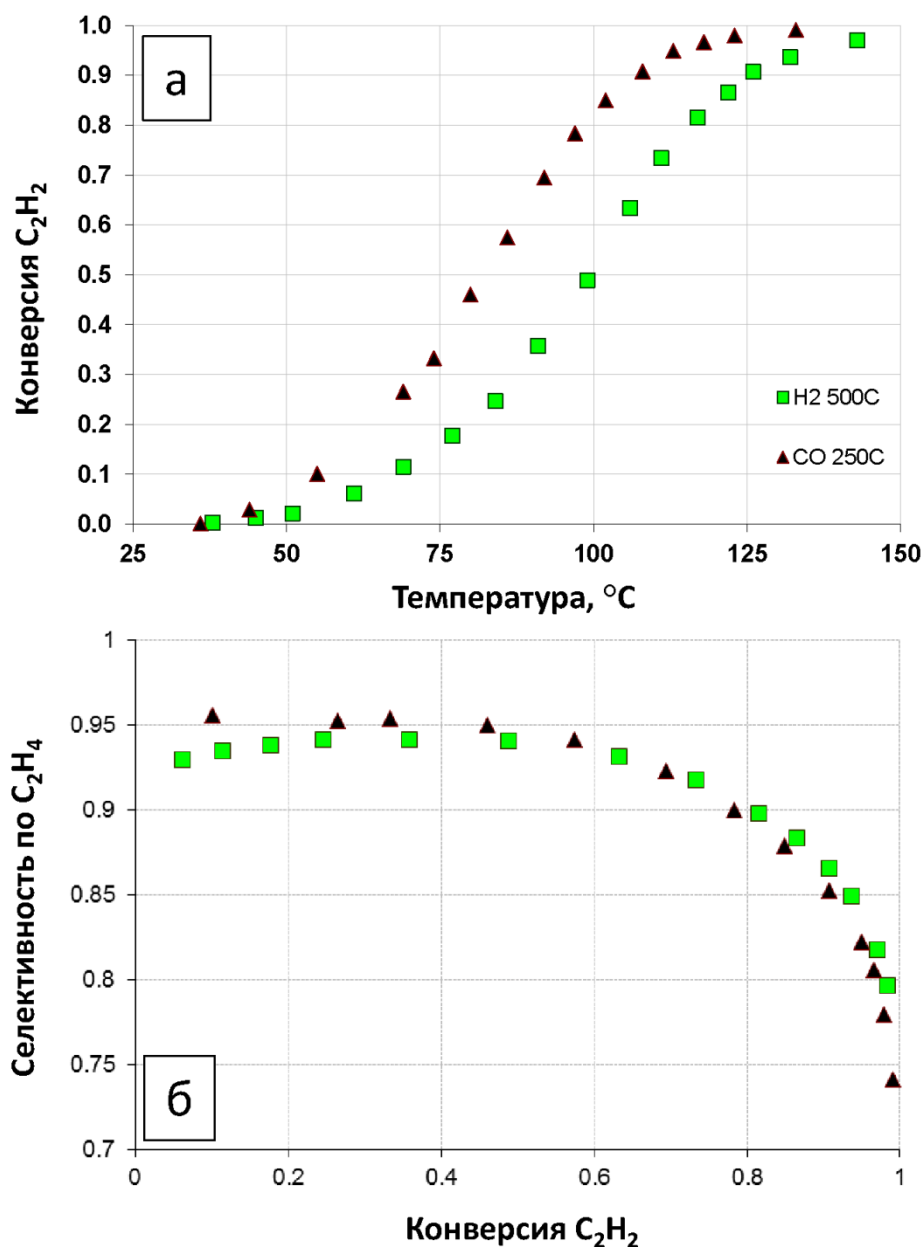
**Таблица 13.** Соотношения интегральных интенсивностей Оже-линий серебра и палладия (Ag MNN и Pd MNN) для образца PdAg<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рассчитанные из РФЭС данных, полученных после его обработок в различных условиях.

Условия обработки	I(Pd MNN)/I(Ag MNN)
H <sub>2</sub> , 100 мбар, 450°C	0.36
CO, 300 мбар, 20°C	0.40
CO, 300 мбар, 100°C	0.40
CO, 300 мбар, 200°C	0.41

Обработка восстановленного в H<sub>2</sub> при 450°C образца в CO при комнатной температуре приводит к увеличению соотношения интегральных интенсивностей I(PdM<sub>VV</sub>)/I(AgM<sub>VV</sub>) со значения 0.36 до 0.4. Дальнейшее повышение температуры обработки в CO не приводит к существенному увеличению этого значения. Эти данные указывает на сегрегацию атомов

палладия под воздействием СО уже при комнатной температуре. Это хорошо согласуется с данными, полученными методом ИК-спектроскопии диффузного отражения.

На следующем этапе проводилось каталитическое тестирование PdAg<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образца в реакции селективного газофазного гидрирования ацетилен. На Рисунке 58а приведены конверсии ацетилен от температуры, полученные для свежевосстановленного и обработанного в СО катализатора. Из этих данных видно, что предобработка образца в СО приводит к значительному увеличению каталитической активности. Полная конверсия ацетилен в случае свежевосстановленного образца достигается при ~150°C, в то время как в случае образца, предобработанного в СО, 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 (Рисунок 58б). Это указывает на то, что активность биметаллического PdAg катализатора может быть улучшена за счёт СО индуцированной сегрегации атомов палладия с сохранением высокой селективности по этилену.



**Рисунок 58.** Результаты каталитического тестирования, полученные для PdAg<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора после его восстановления в H<sub>2</sub> и после предобработки в CO при 250°C: (а) – зависимость конверсии ацетилена от температуры; (б) – зависимость селективности по этилену от конверсии.

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 счёт эффекта СО-индуцированной сегрегации. Следует отметить, что индуцируемая СО

сегрегация приводит к образованию только активных центров со структурой Pd<sub>2</sub>, но не наблюдается образования больших ансамблей из трех и более соседних атомов Pd, которые, как ожидается, могут привести к значительному снижению селективности катализатора по этилену. Эти результаты показывают, что использование СО-индуцированной сегрегации может быть использовано в качестве перспективного инструмента для «тонкой» настройки структуры поверхности и, как следствие, для управления каталитическими характеристиками биметаллических PdAg катализаторов.

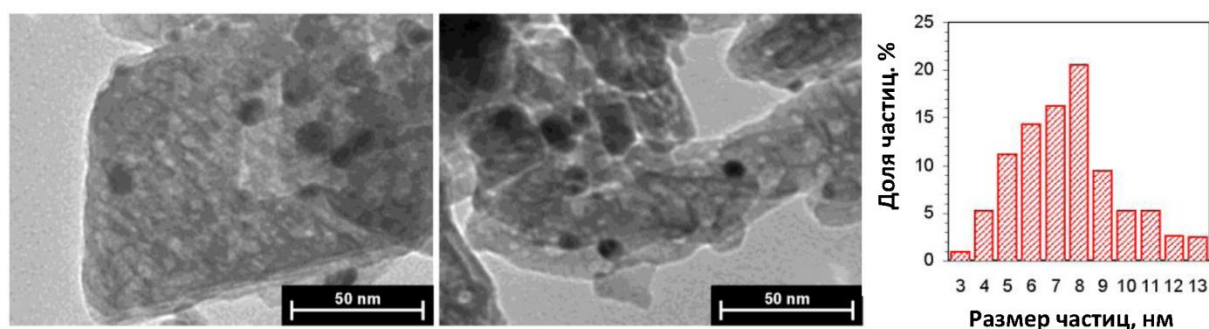
### **3.2.2. Изучение адсорбционно-индуцированных эффектов для «тонкой» настройки поверхности PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции гидрирования ацетилена в этилен комбинацией методов *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения**

Важно отметить, что для исследования точного состава поверхности таких биметаллических частиц непосредственно в присутствии адсорбатов или реакционной смеси необходимо использование физико-химических методов в режиме *in situ*. Такой подход поможет повысить качество и полноту информации о структуре поверхности и химическом составе биметаллических PdAg наночастиц и их изменении под воздействием СО и реакционной смеси (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>).

Таким образом, 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, которая позволила провести сравнения структуры поверхности и химического состава биметаллических PdAg наночастиц для свежевосстановленного биметаллического

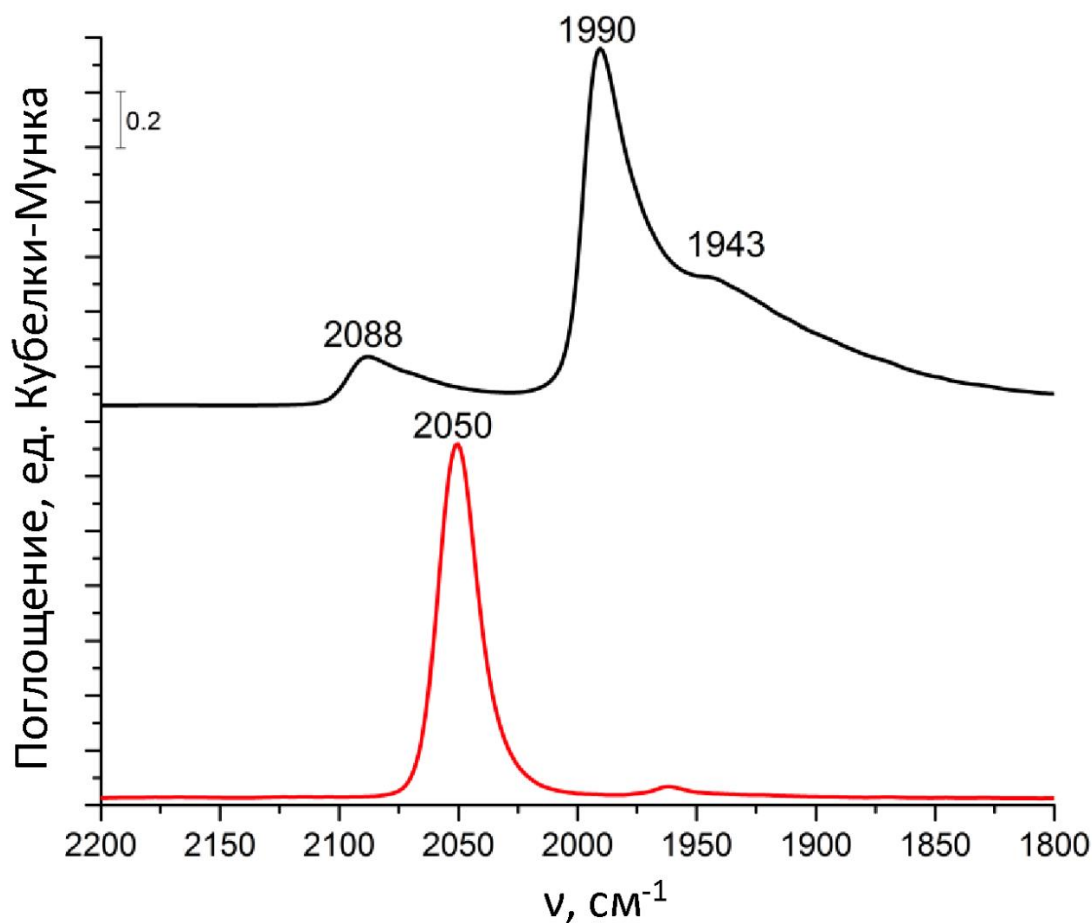
катализатора PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также предобработанного в СО, непосредственно в условиях протекания реакции [191]. Для этого был выбран катализатор 2%Pd-4%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (методика синтеза катализатора приведена в Главе 1), он был предварительно охарактеризован методами просвечивающей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии диффузного отражения.

Морфология образца изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа HT7700 Hitachi, Япония (см. Главу 1). Средний размер частиц рассчитывался из 110–120 наночастиц, локализованных в разных областях ПЭМ-изображений. На Рисунке 59 представлены ПЭМ-изображения и распределение частиц по размерам для PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, восстановленного в токе 5% H<sub>2</sub>/Ar при температуре 550°C в течение 1 ч непосредственно перед проведением ПЭМ-измерений. Видно, что на поверхности катализатора частицы практически сферической формы, равномерно распределенные по поверхности оксида алюминия. Образец характеризуется мономодальным распределением частиц по размерам со средним размером около 8 нм. В соответствии с ранее опубликованными данными [213], на поверхности PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора представлены частицы твердого раствора состава PdAg<sub>2</sub>, которые в значительной степени обогащены атомами Ag, по-видимому, в виду их поверхностной сегрегации.



**Рисунок 59.** ПЭМ-изображения и распределение частиц по размерам для PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, восстановленного в токе 5% H<sub>2</sub>/Ar при температуре 550°C в течение 1 ч непосредственно перед проведением ПЭМ-измерений.

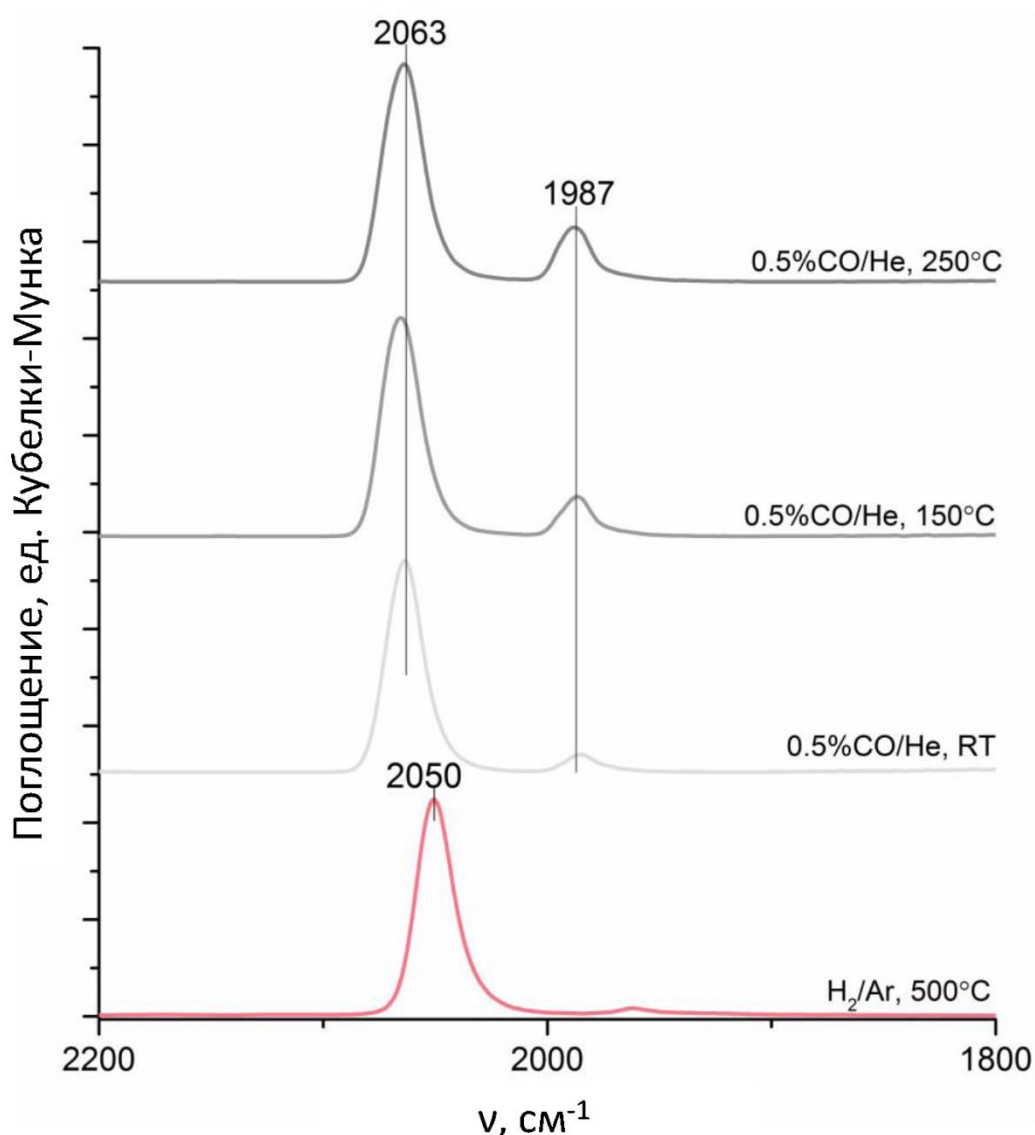
На Рисунке 60 представлены ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) адсорбированного CO, измеренные для Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, после их восстановления в H<sub>2</sub>. Спектр CO, адсорбированного на монометаллическом Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (чёрная кривая), содержит две интенсивные полосы поглощения. Первая с максимумом при 2088 см<sup>-1</sup>, как уже упоминалось выше, соответствует линейно-связанной форме CO. Вторая с максимумом при 1990 см<sup>-1</sup> и плечом при 1944 см<sup>-1</sup> характерна для мостиковой и трехкоординированной форм адсорбированного CO соответственно [210, 214, 215]. Стоит отметить, что сигнал от линейной формы адсорбированного CO низкоинтенсивен, что свидетельствует о преобладании поликоординированной адсорбции CO на двух- или трёх-атомных Pd центрах. Для катализатора PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> доминирующей становится полоса линейно-адсорбированного CO с максимумом при 2050 см<sup>-1</sup>. Как и ранее, это свидетельствует об отсутствии на поверхности многоатомных центров Pd<sub>n</sub> (n ≥ 2) и образовании одноцентрового катализатора со структурой поверхности, состоящей из одноатомных Pd<sub>1</sub>-центров, полностью изолированных друг от друга атомами Ag [12, 32].



**Рисунок 60.** ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) адсорбированного CO, измеренные для Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (чёрная кривая) и PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (красная кривая), после их восстановления в H<sub>2</sub>.

На Рисунке 61 представлены ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного CO, 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 CO при различных температурах. Видно, что обработка свежевосстановленного образца в потоке 0.5%CO/He в течение 1 ч уже при комнатной температуре приводит к смещению максимума полосы поглощения линейно-адсорбированной формы CO с 2050 до 2063  $\text{cm}^{-1}$  и появлению в спектре дополнительной полосы с максимумом при 1987  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для CO в мостиковой форме. Наличие этой полосы указывает на образование на поверхности частиц димеров Pd-Pd за счёт сегрегации атомов Pd, индуцированной адсорбцией CO, и,

соответственно, обогащения поверхности PdAg наночастиц палладием [190]. При увеличении температуры до 150°C и далее до 250°C наблюдается дальнейшее увеличение интенсивности полосы, соответствующей молекулам CO, адсорбированным в мостиковой координации. Сдвиг максимума полосы поглощения линейно-адсорбированного CO с 2050 до 2063  $\text{cm}^{-1}$  указывает на увеличение числа соседствующих атомов палладия на поверхности биметаллических наночастиц.



**Рисунок 61.** ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) адсорбированного CO, 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 CO при различных температурах.

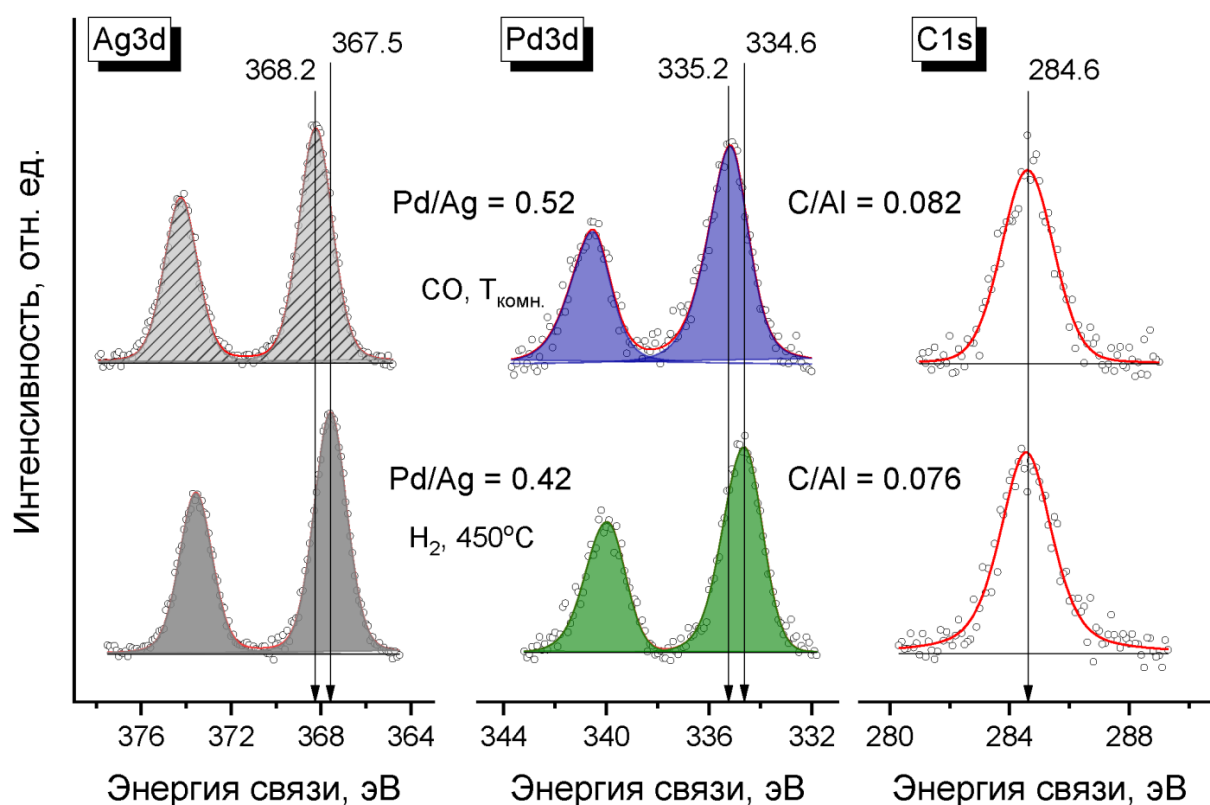


Исследование образца методом РФЭС в режиме *in situ*, то есть при повышенном давлении реакционной среды над образцом, проводилось на специализированном фотоэлектронном спектрометре SPECS NAP XPS (Берлин, Германия), с конфигурацией так называемого «обратного заполнения» (Back filling), а также держателем образца, специально разработанным для проведения каталитических измерений (См. Главу 1). Изучение эффекта СО-индуцированной сегрегации проводили следующим образом: на первом этапе проводили восстановительную обработку PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в Н<sub>2</sub> при давлении 1 мбар и температуре 500°C в течение 1 ч, затем образец охлаждали до комнатной температуры и измеряли фотоэлектронные спектры в токе водорода для подавления эффектов дифференциальной подзарядки поверхности образца и предотвращения окисления поверхности следами кислорода в камере спектрометра. Далее проводилась обработка образца в 2 мбар СО при различных температурах (комнатная температура, 150 или 250°C) в течение 1 часа, затем образец охлаждали до комнатной температуры, СО заменяли на 2 мбар N<sub>2</sub> (для подавления эффектов дифференциальной подзарядки поверхности образца) и проводили измерение фотоэлектронных спектров.

На Рисунке 62 представлены фотоэлектронные спектры Ag3d, Pd3d и C1s, измеренные для PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, восстановленного в токе Н<sub>2</sub> при давлении 1 мбар и температуре 500°C, а также обработанного в 2 мбар СО при комнатной температуре. Видно, что значения энергии связи фотоэлектронных линий Ag3d<sub>5/2</sub> и Pd3d<sub>5/2</sub> для восстановленного катализатора составляют 367.5 и 334.6 эВ соответственно. Эти значения типичны для серебра и палладия в составе наночастиц твёрдого раствора замещения PdAg [130, 216, 217]. Соотношение атомных концентраций Pd/Ag составило ~ 0.42, это значение хорошо соответствует номинальной стехиометрии 1:2 биметаллических наночастиц состава PdAg<sub>2</sub>, поверхность которых частично обогащена атомами серебра.

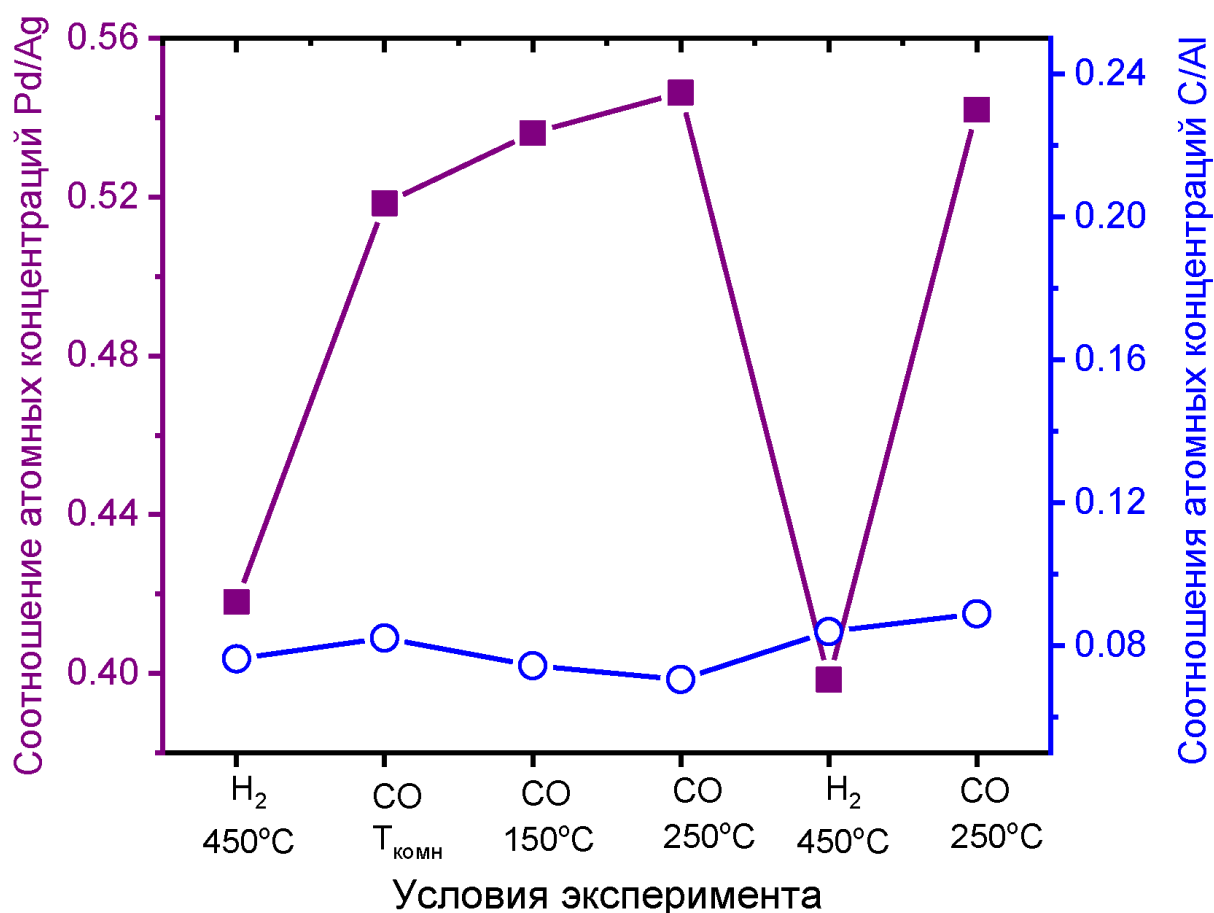
После обработки образца в токе СО значения энергии связи  $Ag3d_{5/2}$  и  $Pd3d_{5/2}$  сдвигаются в сторону более высоких значений и составляют 368.1 и 335.2 эВ соответственно. Согласно литературным данным, такие сдвиги свидетельствуют о том, что происходит образование островков серебра и палладия, соответствующих монометаллическому состоянию [15, 16, 130, 216, 217]. Это указывает на трансформацию состава/структуры поверхности биметаллических частиц под воздействием СО. При этом соотношение атомных концентраций Pd/Ag увеличивается на 25 % с  $\sim 0.42$  до  $\sim 0.52$ , что также свидетельствует о перераспределении металлов внутри биметаллических наночастиц, т.е. о сегрегации атомов Pd на поверхность. Такое поведение довольно хорошо согласуется с результатами, полученными нами ранее для модельных PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ катализаторов, при их исследовании в условиях протекания реакции окисления СО [15, 16, 151, 174]. Стоит напомнить, что для модельных катализаторов в реакционной смеси  $CO+O_2$  в спектрах Pd3d наблюдалось образование дополнительного состояния со значением энергии связи около 336 эВ, которое было отнесено к атомам палладия, связанным с адсорбированными молекулами СО в линейной или мостиковой координации. В спектрах, представленных на Рисунке 62, измеренных после обработки в СО «реального» PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, такое состояние отсутствует. Следует отметить, что в случае модельных PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ образцов фотоэлектронные спектры измерялись непосредственно в присутствии реакционной смеси. Эксперименты, представленные в данной части работы, проводились другим образом: сначала проводилась обработка PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 2 мбар СО, затем образец охлаждался до комнатной температуры, СО в камере заменялся на N<sub>2</sub>, и только затем проводилось измерение фотоэлектронных спектров. Можно предположить, что в этом случае СО эффективно десорбируется с поверхности наночастиц PdAg в условиях сверхвысокого вакуума (когда производится откачка СО) или в токе N<sub>2</sub>, а структура частиц, где поверхность обогащена атомами палладия вследствие СО-индуцированной сегрегации,

при этом остаётся стабильной. Из фотоэлектронных спектров C1s (Рисунок 62) видно, что на поверхности свежевосстановленного катализатора присутствовали только следовые количества аморфного графитоподобного углерода с  $E_{св} = 284.6$  эВ, который обычно присутствует на поверхности реальных катализаторов. Видно, что никаких дополнительных состояний углерода в фотоэлектронных спектрах C1s после обработки в CO не возникает. Это фактически подтверждает предположение об эффективной десорбции CO с поверхности PdAg наночастиц в условиях сверхвысокого вакуума (когда производится откачка CO) или в потоке  $N_2$ .



**Рисунок 62.** Фотоэлектронные спектры Ag3d, Pd3d и C1s, измеренные для PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, восстановленного в токе H<sub>2</sub> при давлении 1 мбар и температуре 500°C, а также обработанного в 2 мбар CO при комнатной температуре.

На Рисунке 63 приведены соотношения атомных концентраций Pd/Ag и C/Al, рассчитанные из фотоэлектронных спектров Ag3d, Pd3d, C1s и Al2p, измеренных для PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора после его восстановления в H<sub>2</sub> при 450°C и после обработки в CO при различных температурах. Видно, что при повышении температуры обработки образца в CO до 150°C и 250°C наблюдается некоторое увеличение соотношений атомных концентраций Pd/Ag по сравнению с комнатной температурой, что свидетельствует о еще более выраженной сегрегации атомов Pd на поверхность биметаллических частиц. Такое поведение хорошо согласуется с данными, полученными для модельного PdAg/ВОПГ катализатора, где увеличение температуры приводило к усилению сегрегационных эффектов. Кроме того, повторение восстановительной обработки (см. Рисунок 63) приводит к уменьшению соотношения Pd/Ag до исходного значения, что указывает на обратимое восстановление структуры поверхности свежевосстановленного PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образца. Повторная обработка в CO при температуре 250°C снова приводит к увеличению атомного отношения Pd/Ag, что свидетельствует о повторной сегрегации атомов Pd на поверхность. Таким образом, процедура модификации поверхности PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора за счёт СО-индуцированной сегрегации является полностью обратимой и воспроизводимой. Следует отметить, что соотношение атомных концентраций C/Al остается практически неизменным независимо от условий эксперимента, что снова подтверждает предположение об эффективной десорбции CO с поверхности PdAg наночастиц в условиях сверхвысокого вакуума.



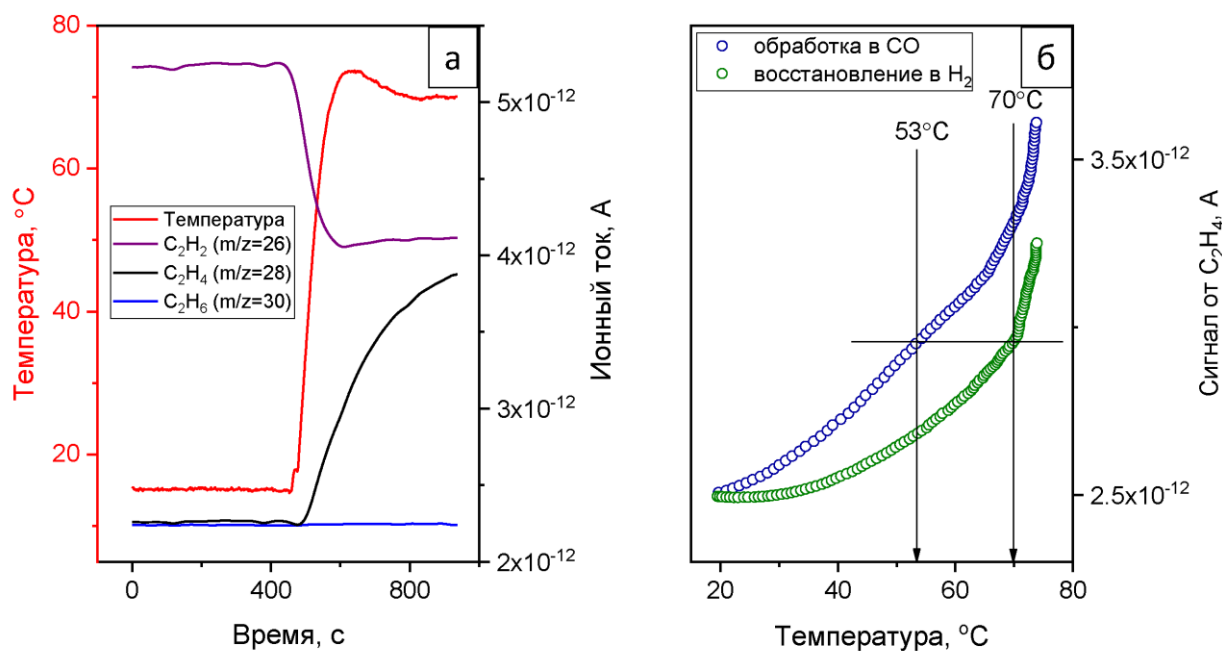
**Рисунок 63.** Соотношения атомных концентраций Pd/Ag и C/Al, рассчитанные из фотоэлектронных спектров Ag3d, Pd3d, C1s и Al2p, измеренных для PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора после его восстановления в H<sub>2</sub> при 450°C и после обработки в CO при различных температурах.

На следующем этапе проводились *in situ* РФЭС эксперименты по изучению влияния обработки PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в CO на его каталитические свойства в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. Эксперименты в условиях протекания реакции гидрирования ацетилена также проводились на фотоэлектронном спектрометре SPECS NAP XPS (Берлин, Германия) с конфигурацией так называемого «обратного заполнения» вакуумной камеры спектрометра газовой или реакционной средой (Back filling), а также держателем образца, специально разработанным для проведения каталитических измерений (См. Главу 1). Эксперимент проводился следующим образом: поток реакционной смеси C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>

= 1:5, P = 3 мбар) подавался в камеру анализатора спектрометра при комнатной температуре, затем образец нагревали до 70°C, при этом в каждой точке эксперимента измерялись фотоэлектронные спектры и масс-спектрометрические сигналы. Было проведено исследование как свежевосстановленного PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, так и после его обработки в СО при 250°C. Обработку в СО проводили при 2 мбар в течение 1 часа, затем образец охлаждали до комнатной температуры, после чего СО заменяли на реакционную смесь.

Перед *in situ* РФЭС экспериментами проводилось исследование образца методом температурно-программируемой реакции (ТПР) для тестирования каталитической активности как свежевосстановленного катализатора PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и катализатора, предварительно обработанного в 2 мбар СО при 250°C, в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен (отношение ацетилена к водороду 1:5, P = 3 мбар). На Рисунке 64 представлены результаты ТПР, полученные для свежевосстановленного катализатора, и масс-спектрометрические сигналы C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в зависимости от температуры реакции, измеренные как для свежевосстановленного, так и для обработанного в СО катализатора. Видно, что сигнал от C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (m/z = 30) нежелательного продукта полного гидрирования тройной связи оставался значительно ниже минимального предела обнаружения при всех условиях проведения ТПР эксперимента. Таким образом, можно сделать вывод, что гидрирование ацетилена в условиях эксперимента идёт только по маршруту селективного гидрирования, то есть селективность по этилену составляет 100 % (что выглядит довольно логично, учитывая низкую конверсию ацетилена, достигаемую в условиях эксперимента). Стоит напомнить, что при исследовании селективного гидрирования ацетилена на аналогичном катализаторе PdAg<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> селективность по C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> при конверсии 90% не превышала 85% [190]. Однако при более низких значениях конверсии селективность достигала 94–95 %. В случае ТПР экспериментов, которые проводились в РФЭС спектрометре, конверсия ацетилена составляла около

20–21% (рассчитана из падения сигнала  $C_2H_2$  с  $m/z = 26$  после нагрева катализатора от комнатной температуры до  $70^\circ C$  в реакционной смеси), поэтому можно предположить, что в данном случае чувствительности масс-спектрометра было недостаточно для обнаружения 5–6 %  $C_2H_6$ . Также следует учитывать, что условия при проведении ТПР или *in situ* РФЭС экспериментов (полное давление 3 мбар) существенно отличаются от условий при тестировании каталитических свойств в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении. Необходимо отметить, что при проведении контрольных экспериментов, в тех же условиях эксперимента в отсутствие катализатора, каталитической активности не наблюдалось. Из данных, представленных на Рисунке 64, видно, что сигнал от  $C_2H_4$  при комнатной температуре практически отсутствует, с повышением температуры наблюдается резкий рост сигнала, что полностью соответствует данным, представленным в литературе [32, 190, 216, 218]. Кроме того, видно, что предварительная обработка  $PdAg_2/Al_2O_3$  катализатора в CO приводит к повышению его каталитической активности. Одинаковые парциальные давления  $C_2H_4$  наблюдаются при  $\sim 70^\circ C$  и  $53^\circ C$  для свежевосстановленного и обработанного в CO катализатора соответственно, что указывает на значительно более высокую каталитическую активность последнего (Рисунок 64б).



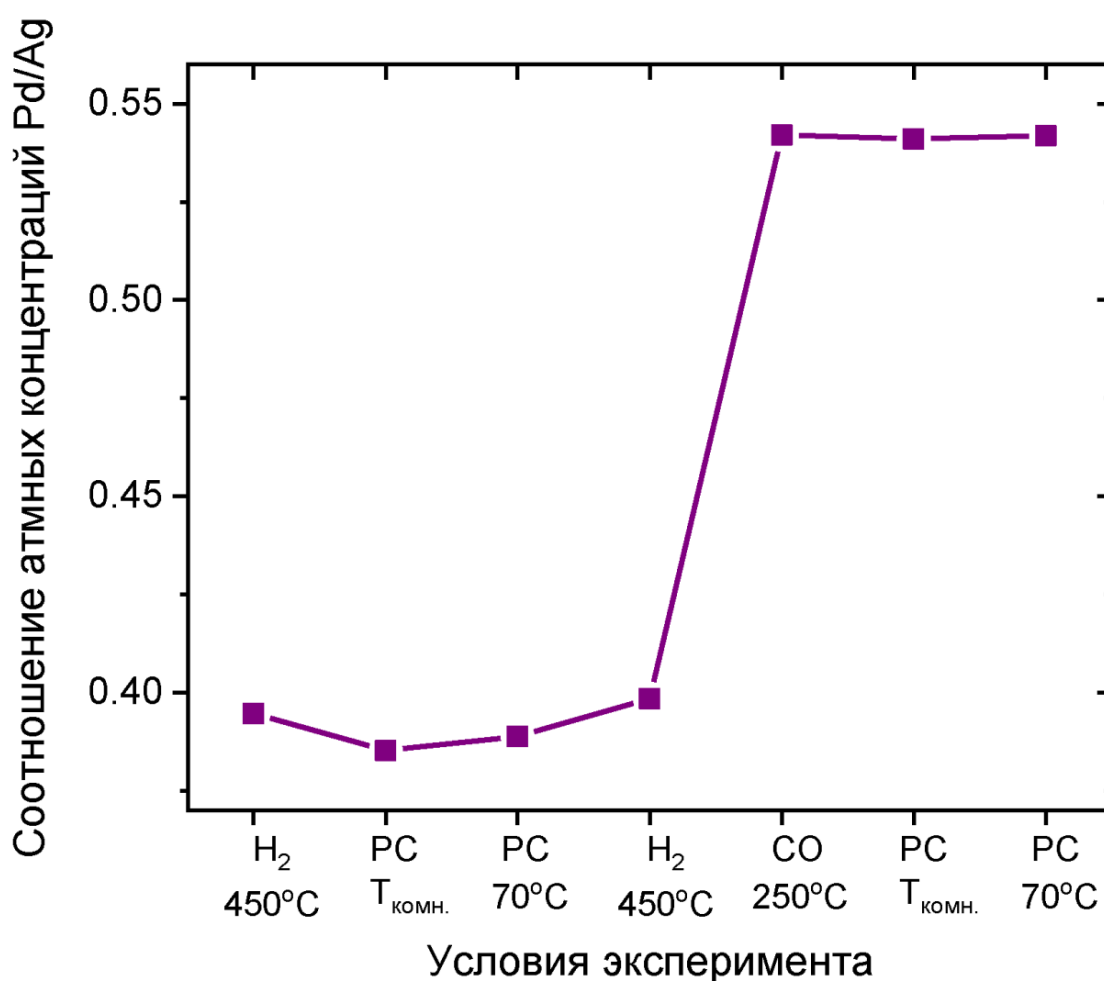
**Рисунок 64.** Кривые ТПР, полученные для свежевосстановленного катализатора, и масс-спектрометрические сигналы  $C_2H_4$  в зависимости от температуры реакции, измеренные как для свежевосстановленного, так и для обработанного в CO катализатора.

*In situ* РФЭС эксперименты проводились в тех же условиях, что и ТПР (отношение ацетилена к водороду 1:5,  $P = 3$  мбар), при двух различных температурах - комнатной и  $70^\circ C$ . Эти эксперименты проводились в комбинации с масс-спектрометрией для одновременного контроля каталитической активности. Измерения проводились как для свежевосстановленного  $PdAg_2/Al_2O_3$  образца, так и для образца, предварительно обработанного в 2 мбар CO при температуре  $250^\circ C$ . На Рисунке 65 представлены соотношения атомных концентраций Pd/Ag, рассчитанные из фотоэлектронных спектров Ag3d и Pd3d, измеренных в разных экспериментальных точках.

Видно, что в случае свежевосстановленного образца, воздействие реакционной смеси  $C_2H_2 + H_2$  не приводит к заметному изменению соотношения атомных концентраций Pd/Ag, независимо от условий проведения эксперимента. При обработке  $PdAg_2/Al_2O_3$  катализатора в CO при

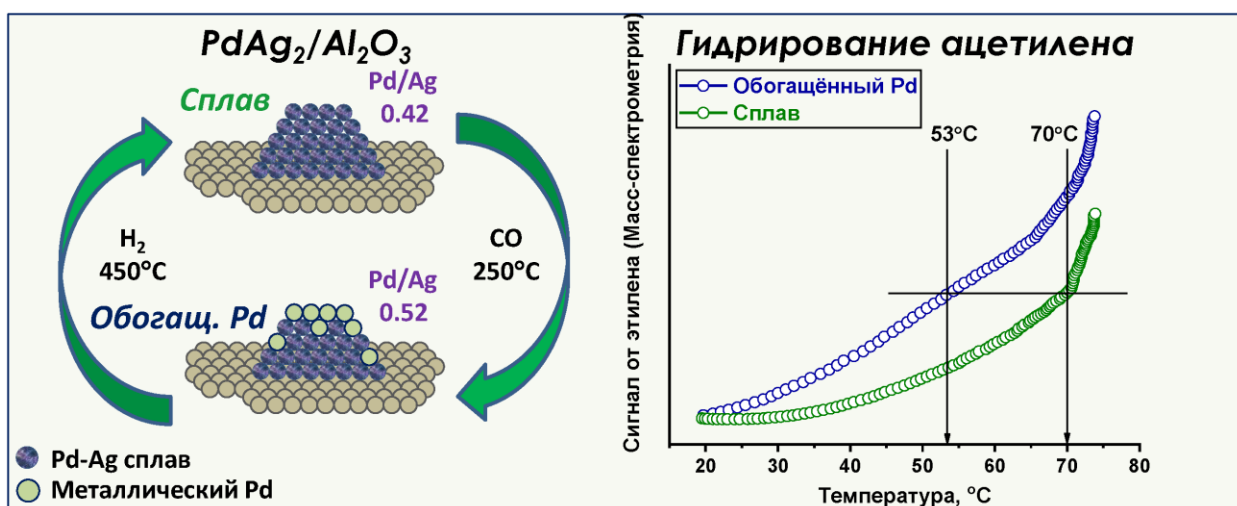


250°C, как уже было показано раньше, наблюдается значительная СО-индуцированная сегрегация атомов Pd на поверхность биметаллических частиц, проявляющаяся в виде резкого увеличения соотношения атомных концентраций Pd/Ag. Важно отметить, что это значение остаётся неизменным после замены СО на реакционную смесь, как при комнатной температуре, так и при 70°C, что указывает на стабильность сформированной за счёт эффектов индуцированной сегрегации палладия поверхности биметаллических частиц непосредственно в условиях реакции.



**Рисунок 65.** Соотношения атомных концентраций Pd/Ag, рассчитанные из фотоэлектронных спектров Ag3d и Pd3d, измеренных при проведении *in situ* РФЭС экспериментов для образца PdAg<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в разных экспериментальных точках (РС – реакционная смесь).

Таким образом, 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 частиц, где поверхность обогащена атомами палладия, является довольно стабильной и в отсутствие СО. 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>, где поверхность частиц обогащена атомами Pd вследствие СО-индуцированной сегрегации, в используемых условиях проявляет большую 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 66. Полученные результаты ясно демонстрируют, что эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации действительно могут быть использованы в качестве инструмента «тонкой» настройки поверхности биметаллических катализаторов PdAg и, соответственно, управления каталитическими характеристиками за счёт контролируемого формирования определенных типов палладиевых активных центров.



**Рисунок 66.** Схематичное изображение корреляция каталитических свойств с изменениями поверхности PdAg катализатора, происходящими в результате CO-индуцированной сегрегации.

### 3.3. Заключение к Главе 3

Подводя итог данной главы, можно сказать, что использование методов в режиме *in situ* для модельных PdAu/ВОПГ и PdAg/ВОПГ катализаторов позволило получить уникальную информацию об эволюции структуры биметаллических частиц непосредственно в ходе протекания реакции окисления CO. Было показано, что для обоих типов катализаторов, на поверхности биметаллических частиц, в зависимости от условий, наблюдаются сегрегационные эффекты, индуцированные адсорбцией CO.

Полученные данные позволили сделать вывод о том, что активным компонентом в реакции окисления CO в таких каталитических системах являются именно сплавные PdAu и PdAg наночастицы. Более того, образование активных центров происходит непосредственно под воздействием реакционной среды. Результаты, полученные с использованием такого подхода к исследованию биметаллических катализаторов, могут быть использованы для разработки реальных каталитических систем с оптимальными характеристиками (состав, морфология частиц, соотношение

металлов), что в конечном итоге позволит достичь максимальной активности/селективности в той или иной реакции.

Применение комбинации методов *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии диффузного отражения, на примере «реальных» биметаллических PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, продемонстрировало, что эффекты адсорбционно-индуцированной сегрегации палладия, под воздействием СО, могут быть использованы в качестве инструмента «тонкой» настройки их поверхности и, соответственно, управления каталитическими характеристиками в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. Причём оптимальными условиями обработки для эффективного улучшения каталитических характеристик таких биметаллических катализаторов являются температура в диапазоне 200–250°C и широкий диапазон давлений от единиц до сотен мбар.

## **Глава 4. Исследование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации на биметаллических катализаторах на основе интерметаллических соединений (PdIn) методами *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения**

Данная глава посвящена исследованию биметаллических катализаторов на основе PdIn интерметаллических соединений. Представленный материал состоит из двух частей. Первая из них посвящена исследованию эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации, происходящей под воздействием  $O_2$ , в модельных биметаллических катализаторах на основе интерметаллида PdIn, где частицы нанесены на ВОПГ, методом *in situ* РФЭС на базе синхротронного излучения. Вторая часть посвящена 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) с помощью методов *in situ* РФЭС и DRIFTS CO.

### **4.1. Исследование эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации, происходящей под воздействием $O_2$ , на модельных биметаллических PdIn/ВОПГ катализаторах методом *in situ* РФЭС**

Как уже упоминалось ранее в Главе 2, системы на основе интерметаллических соединений (ИМС) являются перспективными как катализаторы селективного гидрирования  $C\equiv C$  связи до  $C=C$ , поскольку они отличаются высокой степенью упорядоченности и стабильностью кристаллической структуры и, как следствие, высокой стабильностью и воспроизводимостью структуры активных центров на поверхности образца [219, 220]. Среди таких катализаторов, демонстрирующих чрезвычайно высокую селективность в отношении гидрирования ацетилена, можно выделить наиболее изученную систему PdGa [221–223]. Однако она обладает низкой устойчивостью к окислению, и даже кратковременное их хранение на

воздухе приводит к образованию оксида более активного металла (галлия) с разложением биметаллических частиц, что снижает их активность и селективность [224]. Поскольку индий, с одной стороны, по электронной структуре близок к галлию, а с другой стороны, катализаторы на основе PdIn проявляют более высокую устойчивость к окислению [220], такие системы имеют большой потенциал для их использования в качестве катализаторов в реакциях селективного гидрирования непредельных углеводородов [64, 145, 146]. Как уже упоминалось ранее, катализаторы на основе PdIn демонстрируют высокую эффективность, и в ряде других важных реакций, таких как восстановление нитратов [137], паровой риформинг [138], гидрирование CO<sub>2</sub> в метанол [139, 140] и т.д. Большинство исследователей сходятся во мнении, что каталитические свойства таких систем определяются, как геометрическим расположением атомов металлов, так и электронными свойствами интерметаллических частиц. Так, например, системы, где индий наносился на наночастицы Pd, проявляют активность в реакции восстановления нитратов при комнатной температуре, при этом наблюдается вулканообразная зависимость активности от покрытия поверхности индием [137]. Данные, полученные методом теории функционала плотности, позволяют сделать предположение о том, что субмонослойное покрытие металлического индия приводит к образованию сильно связывающих центров для восстановления нитратов, снижающих активационный барьер стадии восстановления нитратов до аминов [137]. Каталитическая активность и селективность по CO<sub>2</sub> в реакции паровой конверсии метанола существенно зависят как от соотношения Pd:In, так и от общей загрузки металлов [138]. При этом высокая селективность PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов по CO<sub>2</sub> объясняется образованием Pd-In сплава, в то время как металлический палладий, не образующий связей с индием, отвечает за селективность по CO. В работе [145] авторы показали, что скорость образования метанола при гидрировании CO также зависит от атомного соотношения Pd:In. Например, при использовании катализатора с избытком

палладия (соотношение Pd:In > 1:1) наблюдается снижение как селективности по метанолу (50%), так и активности. Катализатор, на поверхность которого нанесены частицы интерметаллида PdIn со стехиометрией Pd:In = 1:1, проявляет максимальную активность в данной реакции. В опубликованной нами работе показано, что использование O<sub>2</sub>-индуцированной сегрегации позволяет улучшить каталитические свойства PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции селективного гидрирования C≡C связи [145]. Предварительная обработка интерметаллических наночастиц PdIn в мягких окислительных условиях приводит к трансформации одноатомных Pd<sub>1</sub> центров (изолированных друг от друга регулярно расположенными атомами индия) в многоатомные Pd<sub>n</sub> центры на поверхности интерметаллических частиц, что приводит к повышению активности PdIn катализатора в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена при этом без снижения селективности по дифенилэтилену.

#### 4.1.1. Приготовление и охарактеризование PdIn/ВОПГ

Очевидно, что для понимания природы и закономерностей действия сегрегационных эффектов в зависимости от условий обработки таких систем, необходимо детальное изучение состава поверхности. Поэтому, как и в предыдущей Главе, эта часть диссертационной работы будет посвящена изучению модельных биметаллических PdIn/ВОПГ катализаторов, методики приготовления которых были рассмотрены в Главе 2, с помощью метода РФЭС в режиме *in situ* [225]. Изучение биметаллических катализаторов PdIn/ВОПГ проводилось с помощью комбинации сканирующей туннельной микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии на базе синхротронного излучения (РФЭС СИ), в том числе в режиме *in situ*. Основная цель заключалась в выяснении структуры частиц, состава и химического состояния их поверхности после длительного хранения на воздухе, а также изучении эволюции наночастиц при их обработке в O<sub>2</sub> в субмиллибарном диапазоне давлений, при повышенной температуре. Для этого, по

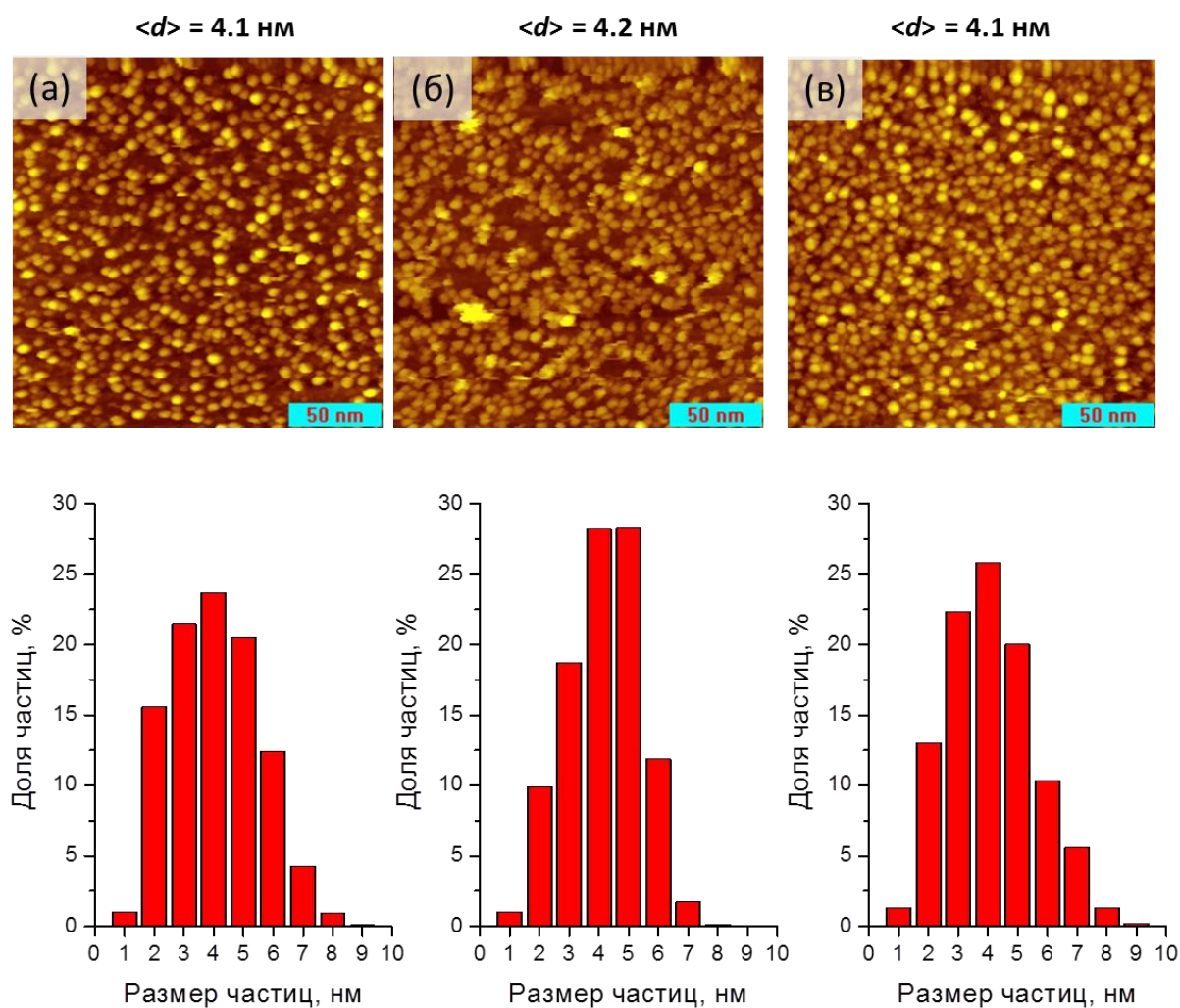
разработанной ранее методике последовательного нанесения индия и палладия (см. Главу 2) была приготовлена серия PdIn/ВОПГ биметаллических катализаторов. Приготовление и охарактеризование этих образцов методами РФЭС и СТМ, как и ранее, проводилось на двух приборах, находящихся в Институте катализа СО РАН – фотоэлектронном спектрометре SPECS и сканирующем туннельном микроскопе (см. Главу 1).

Соотношения атомных концентраций Pd/C, In/C и In/Pd, рассчитанные из фотоэлектронных спектров регионов Pd3d, In3d и C1s, измеренных для PdIn/ВОПГ образцов, представлены в Таблице 14. СТМ-изображения, распределения частиц по размерам и средние размеры частиц приготовленных модельных биметаллических PdIn/ВОПГ катализаторов представлены на Рисунке 67. Видно, что приготовленные образцы характеризуются различным соотношением атомных концентраций In/Pd, количество наносимых металлов регулировалось изменением количества напыляемого индия. Для образцов характерно узкое распределение частиц по размерам с близким средним размером 4.1 – 4.2 нм (Рисунок 67).

**Таблица 14.** Соотношения атомных концентраций элементов на поверхности PdIn/ВОПГ образцов, рассчитанные из данных РФЭС.

Образец	Pd/C	In/C	In/Pd
PdIn/ВОПГ-5	0.0061	0.0021	0.35
PdIn/ВОПГ -6	0.0074	0.0035	0.48
PdIn/ВОПГ -7	0.0065	0.0065	1.00





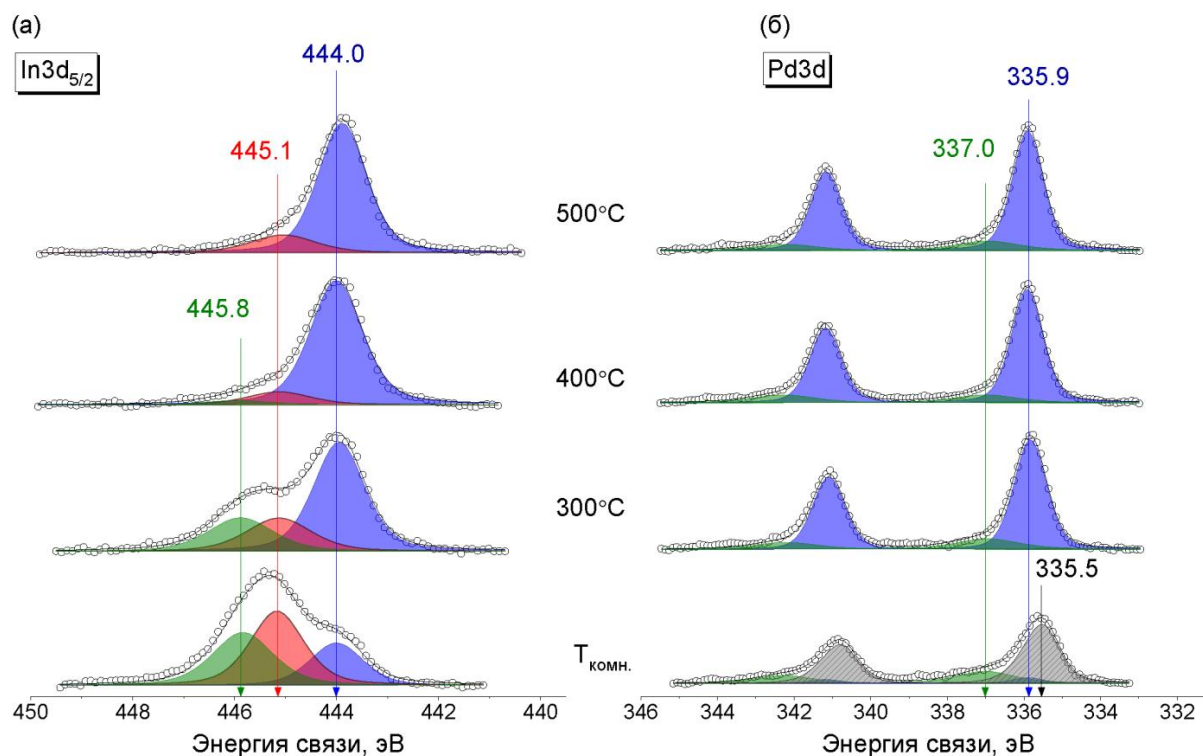
**Рисунок 67.** СТМ-изображения ( $200 \times 200 \text{ нм}^2$ ), распределения частиц по размерам и средние размеры частиц приготовленных модельных катализаторов: (а) PdIn/ВОПГ-5; (б) PdIn/ВОПГ-6; и (в) PdIn/ВОПГ-7. Параметры сканирования: (а) 0.46 нА, 1.50 В; (б) 0.49 нА, 1.80 В; (в) 0.47 нА, 1.50 В.

#### 4.1.2. Формирование интерметаллических PdIn частиц после длительного хранения PdIn/ВОПГ катализаторов на воздухе

Эксперименты по изучению формирования интерметаллических PdIn частиц, после хранения образцов на воздухе, при их нагреве от комнатной температуры до  $500^\circ\text{C}$  в условиях сверхвысокого вакуума проводились на станции RGBL центра синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия). Стоит напомнить, что одним из основных преимуществ

использования синхротронного излучения в качестве источника рентгеновского излучения является возможность профилирования по глубине за счёт изменения энергии возбуждения, без разрушения поверхности образца. Таким образом, целью этих экспериментов было установление температуры формирования интерметаллических частиц из окисленных при хранении на воздухе.

На Рисунке 68, в качестве примера, представлены фотоэлектронные спектры  $\text{In}3d_{5/2}$  и  $\text{Pd}3d$ , измеренные для  $\text{PdIn}/\text{ВОПГ-7}$  образца в условиях сверхвысокого вакуума при комнатной температуре (исходный после хранения на воздухе), а также после его прогрева при 300, 400 и 500°C. В фотоэлектронных спектрах  $\text{In}3d_{5/2}$ , измеренных для исходного образца (после хранения на воздухе), наблюдаются три состояния индия со значениями энергии связи  $\sim 444.0, 445.1$  и  $445.8$  эВ (Рисунок 68а). Состояние с  $E_{\text{св}} = 443.9$  эВ может быть идентифицировано как индий в составе  $\text{PdIn}$  интерметаллида [141, 143, 145, 146]. Пики со значениями энергии связи  $445.1$  и  $445.8$  эВ могут быть отнесены к формам оксида и гидроксида индия соответственно [141, 143, 148, 149]. В спектрах  $\text{Pd}3d$ , измеренных для  $\text{PdIn}/\text{ВОПГ-7}$  образца после длительного хранения на воздухе, можно выделить три компонента со значениями энергий связи  $\sim 335.5, 335.9$  и  $337.0$  эВ. Их отнесение к конкретным состояниям проводилось на основании литературных данных [28, 130, 131, 141]. Компоненты  $\text{Pd}3d_{5/2}$  со значениями  $E_{\text{св}} = 335.5$  и  $335.9$  эВ можно отнести к  $\text{Pd}^0$  и палладию в составе  $\text{PdIn}$  интерметаллида соответственно. Пик  $\text{Pd}3d_{5/2}$  с  $E_{\text{св}} = 337.0$  эВ, как и ранее, можно отнести к моно-  $\text{Pd}$  или биметаллическим ( $\text{PdIn}$ ) частицам малых размеров, закрепленным в дефектах на поверхности планарного носителя, которые были сформированы при мягком травлении поверхности ВОПГ ионами аргона на первой стадии приготовления образцов.



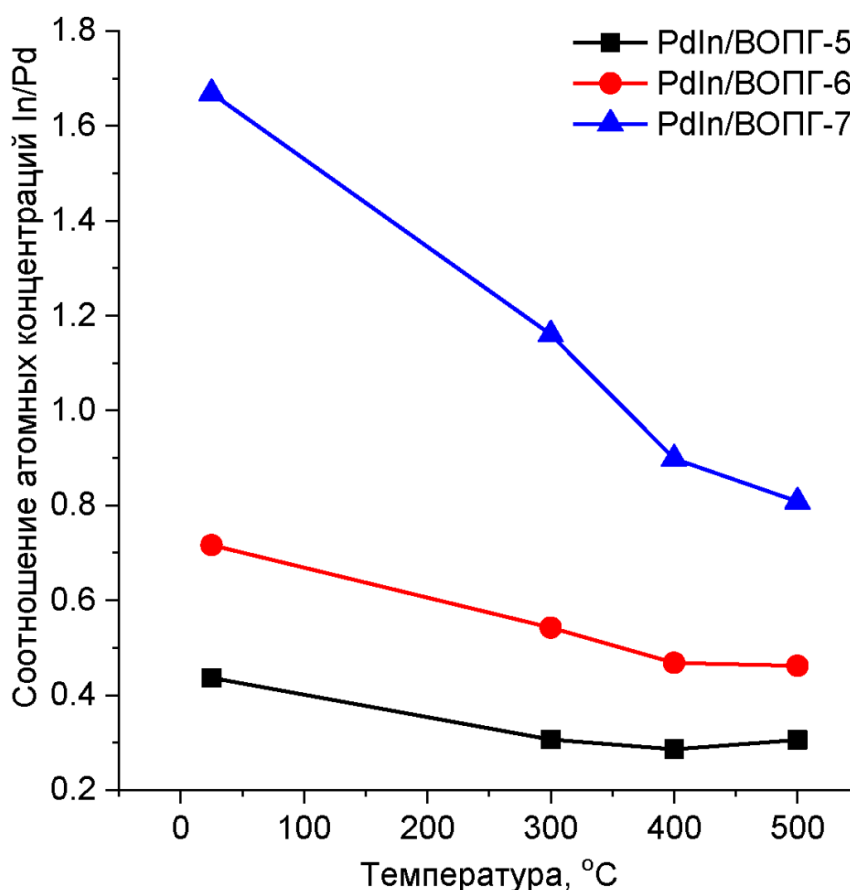
**Рисунок 68.** Фотоэлектронные спектры  $\text{In}3d_{5/2}$  и  $\text{Pd}3d$ , измеренные для  $\text{PdIn}/\text{VOPG-7}$  катализатора в условиях сверхвысокого вакуума при комнатной температуре (исходный после хранения на воздухе), а также после его прогрева при 300, 400 и 500°C. Кинетическая энергия фотоэлектронов при измерениях составляла 300 эВ.

После измерения исходных образцов их прогревали в условиях сверхвысокого вакуума при температуре 300°C. При этом в фотоэлектронных спектрах  $\text{In}3d_{5/2}$  наблюдалось увеличение вклада состояния индия со значением энергии связи 444.0 эВ и одновременно с этим уменьшение интенсивности состояний с  $E_{\text{св}}$  445.1 эВ и 445.8 эВ (Рисунок 68а), что говорит о частичном восстановлении оксида и гидроксида индия с одновременным образованием  $\text{PdIn}$  интерметаллида. В то же время, в фотоэлектронных спектрах  $\text{Pd}3d$  наблюдалось полное исчезновение сигнала от состояния с  $E_{\text{св}} = 335.5$  эВ, характерного для металлического палладия (Рисунок 68б), что также указывает на формирование  $\text{PdIn}$  интерметаллида. Постепенное повышение температуры прогрева до 500°C не приводит к дальнейшим

изменениям в спектрах  $Pd3d$ , тогда как в спектрах  $In3d_{5/2}$  наблюдается значительное падение интенсивности состояния со значением энергии связи 445.8 эВ при 400°C и полное его исчезновение при прогреве образца до температуры 500°C (Рисунок 68а). Пик с  $E_{св}$  445.1 эВ (доля состояния ~10 %), который всё ещё наблюдается в спектрах после прогрева при 500°C, можно отнести к моно- (In) или биметаллическим (PdIn) частицам малых размеров, закрепленным в дефектах на поверхности планарного носителя [89], так как, согласно литературным данным, при этой температуре индий должен полностью восстановиться [186]. Следует отметить, что аналогичное поведение наблюдалось и для других изученных образцов – PdIn/ВОПГ-5 и PdIn/ВОПГ-6.

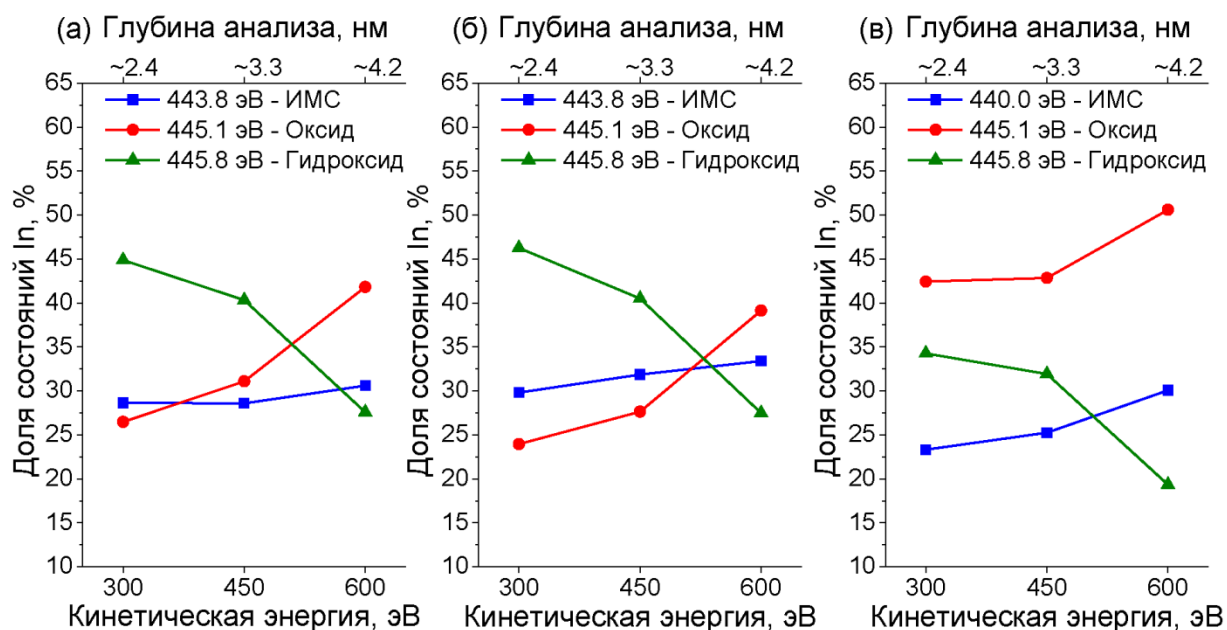
На Рисунке 69 представлены изменения соотношения атомных концентраций In/Pd в зависимости от температуры прогрева образцов Pd-In/ВОПГ в вакууме, рассчитанные из фотоэлектронных спектров, измеренных при кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ. Видно, что атомное отношение In/Pd при комнатной температуре значительно выше по сравнению с исходными образцами (сразу после нанесения In). Это хорошо коррелирует с данными, полученными нами ранее при изучении особенностей формирования PdIn наночастиц на поверхности ВОПГ [89], поскольку хранение PdIn/ВОПГ образцов на воздухе должно приводить к сегрегации атомов индия на поверхность наночастиц. Стоит отметить, что для образцов, спектры которых были измерены при кинетической энергии 300 эВ, на фотоэлектронном спектрометре, где в качестве источника излучения использовалось синхротронное излучение, глубина анализа поверхности существенно ниже, чем для свежеприготовленных образцов, спектры которых измерялись на лабораторном спектрометре (см. Таблицу 14). Это объясняет тот факт, что наблюдается такое высокое значение соотношений атомных концентраций In/Pd. На основании этих данных можно предположить, что оксид и гидроксид индия преимущественно локализованы в подповерхностном и поверхностном слоях соответственно.

Последовательное повышение температуры прогрева образцов приводит к постепенному уменьшению соотношения In/Pd для всех образцов, а после прогрева образцов при температуре 500°C оно практически совпадает с соотношением для свежеприготовленных образцов. Таким образом, можно предположить, что после прогрева образцов до 500°C соотношение атомных концентраций In/Pd практически не зависит от глубины анализа, что, в свою очередь, свидетельствует о том, что нагрев образцов в условиях сверхвысокого вакуума приводит к перераспределению металлов в биметаллических наночастицах, в результате чего их поверхность обогащена палладием, а распределение металлов по глубине становится более однородным.



**Рисунок 69.** Изменения соотношений атомных концентраций In/Pd в зависимости от температуры прогрева образцов Pd-In/ВОПГ в вакууме, рассчитанные из фотоэлектронных спектров, измеренных при кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ.

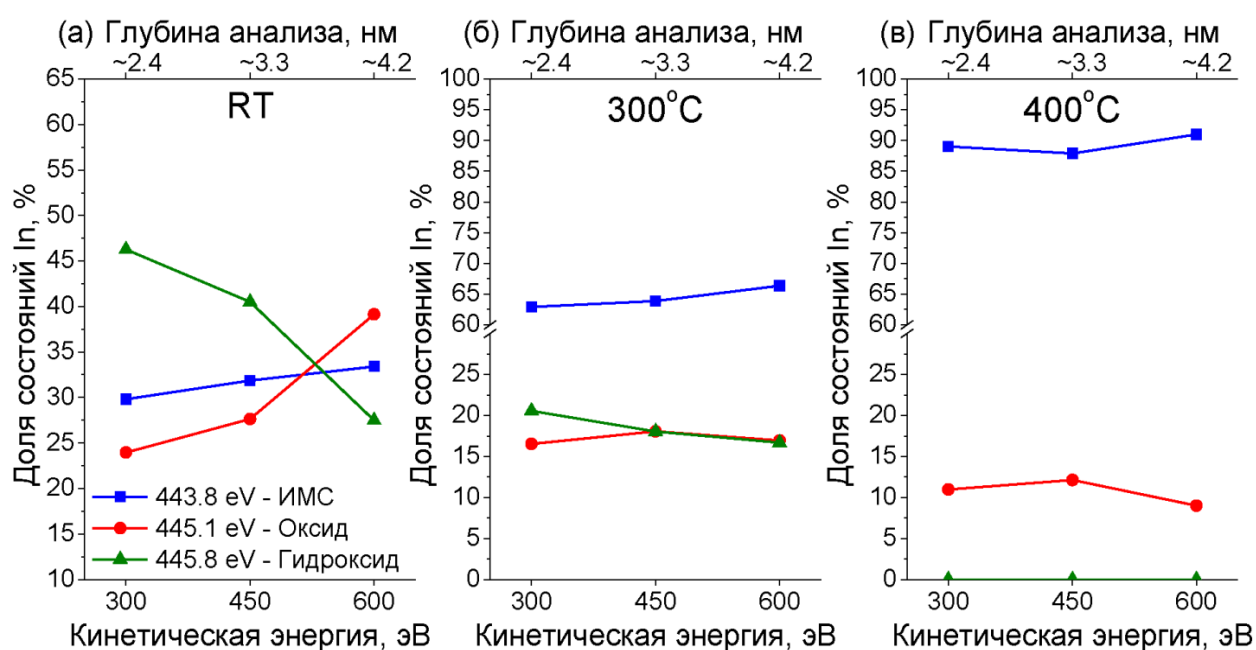
Для получения дополнительной информации о распределении различных состояний индия по глубине PdIn наночастиц фотоэлектронные спектры были измерены и для других кинетических энергий фотоэлектронов (450 и 600 эВ). На Рисунке 70 приведены доли различных состояний индия, вносящих вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров  $In3d$ , измеренных для исходных образцов PdIn/ВОПГ (до их прогрева в условиях сверхвысокого вакуума) в зависимости от глубины анализа поверхности. Видно, что доля состояния со значением энергии связи  $\sim 444.0$  эВ, отнесённого к индию в составе PdIn ИМС, практически не зависит от глубины анализа, что свидетельствует о его равномерном распределении по объёму биметаллических наночастиц. Вклад доли оксида индия ( $E_{св} \sim 445.1$  эВ) возрастает с увеличением глубины анализа, поэтому можно предположить, что данное состояние находится преимущественно в объёме PdIn наночастиц и может быть отнесено к подповерхностному оксиду индия  $InO_x$ . Доля третьего состояния индия с  $E_{св} \sim 445.8$  эВ снижается с увеличением глубины анализа, что свидетельствует о его поверхностной локализации. Таким образом, мы предполагаем, что гидроксид индия, который, по-видимому, образуется при хранении образцов на воздухе, расположен в поверхностных слоях наночастиц. Соответственно, можно сделать вывод, что образование оксида и гидроксида индия происходит при хранении образцов Pd-In/ВОПГ на воздухе.



**Рисунок 70.** Доли различных состояний In, вносящих вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров In3d, измеренных для исходных образцов PdIn/ВОПГ (до их прогрева в СВВ условиях) в зависимости от глубины анализа: (а) – PdIn/ВОПГ-5; (б) – PdIn/ВОПГ-6; (в) – PdIn/ВОПГ-7.

На Рисунке 71 в качестве примера представлены доли различных состояний индия, вносящие вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров In3d, измеренных для образца PdIn/ВОПГ-6 в исходном состоянии, а также после его прогрева в условиях сверхвысокого вакуума при температурах 300°C и 400°C, в зависимости от глубины анализа. Стоит отметить, что в случае образцов PdIn/ВОПГ-5 и PdIn/ВОПГ-7 наблюдаются аналогичные зависимости. Видно, что после нагрева образца в СВВ до 300°C вклад состояния индия в составе PdIn ИМС увеличивается с ~ 32 % до ~ 64 %, при этом это состояние равномерно распределено по глубине наночастицы. Это указывает на образование PdIn ИМС. Вклад состояния, отнесенного к гидроксиду индия ( $E_{св} \sim 445.8$  эВ), значительно падает (до ~ 18%), что свидетельствует о его частичном разложении, сопровождающемся частичным восстановлением индия. Стоит отметить, что его вклад незначительно уменьшается с увеличением глубины анализа, что

свидетельствует о поверхностной локализации этого состояния. Вклад состояния со значением энергии связи 445.1 эВ, соответствующего оксиду индия, также падает и составляет  $\sim 17\%$ , при этом его доля не зависит от глубины анализа. Однородное распределение оксида индия по глубине позволяет предположить, что при нагреве образца до  $300^\circ\text{C}$  поверхностный гидроксид индия переходит в оксид, а затем происходит восстановление оксида до металла.

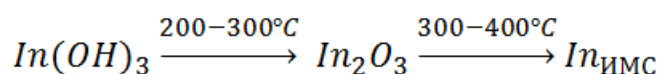


**Рисунок 71.** Доли различных состояний индия, вносящие вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров  $\text{In}3d$ , измеренных для исходного (а) образца  $\text{PdIn}/\text{ВОПГ-6}$ , а также после его прогрева в СВВ условиях при температурах  $300^\circ\text{C}$  (б) и  $400^\circ\text{C}$  (в), в зависимости от эффективной глубины анализа.

После прогрева образца при температуре  $400^\circ\text{C}$  наблюдается дальнейший рост вклада от индия в составе ИМС,  $\sim$  до  $90\%$ , при этом сохраняется его равномерное распределение по глубине наночастицы. В то же время в спектре  $\text{In}3d$  совсем исчезает сигнал от гидроксида индия, что свидетельствует о его полном разложении. Как уже упоминалось выше, пик с  $E_{\text{св}} 445.1$  эВ можно отнести к индию в составе моно- ( $\text{In}$ ) или



биметаллических (PdIn) частиц малых размеров, закрепленных в дефектах на поверхности ВОПГ. Таким образом, разложение/восстановление гидроксида индия в СВВ условиях можно описать следующей схемой:



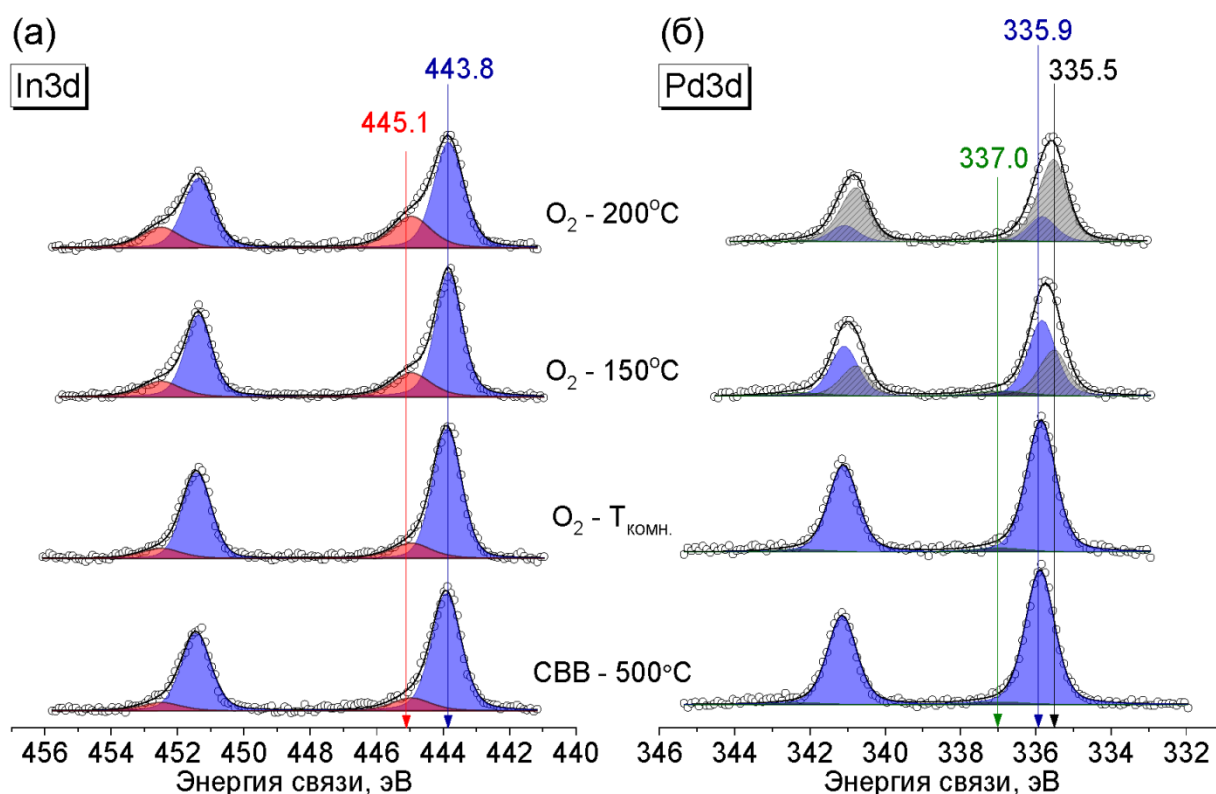
#### 4.1.3. Эволюция интерметаллических PdIn частиц при их обработке в кислороде

На следующем этапе выполнения данной части работы была изучена эволюция частиц катализатора при их обработке в  $\text{O}_2$  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 [44] центра синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия), более подробная информация приведена в Главе 1. Все образцы предварительно прогревали в условиях сверхвысокого вакуума при температуре  $500^\circ\text{C}$  в камере анализатора для формирования PdIn ИМС и удаления возможных примесей с их поверхности, образовавшихся в результате хранения на воздухе. Затем в аналитическую камеру подавали кислород при парциальном давлении 0.25 мбар и последовательно нагревали образец до  $150^\circ\text{C}$ , а затем до  $200^\circ\text{C}$ . Фотоэлектронные спектры Pd3d, In3d и C1s были измерены в каждой экспериментальной точке при кинетических энергиях фотоэлектронов 300, 450 и 600 эВ, аналогично тому, как это делалось на станции RGBL центра синхротронных исследований BESSY-II.

На Рисунке 72 представлены фотоэлектронные спектры регионов In3d и Pd3d, измеренные для образца PdIn/ВОПГ-7 для различных экспериментальных точек. Видно, что в спектре In3d, измеренном в условиях сверхвысокого вакуума после его прогрева до  $500^\circ\text{C}$ , присутствуют два состояния – основной пик со значением энергии связи 443.8 эВ и низкоинтенсивное плечо с  $E_{\text{св}}$  445.0 эВ (Рисунок 72а). Как и ранее, основной

пик может быть отнесен к индию в составе PdIn ИМС, что также подтверждается положением Pd3d с  $E_{св}$  335.9 эВ (Рисунок 72б). Состояние с большим значением энергии связи, наблюдаемое в фотоэлектронных спектрах In3d, можно отнести к моно- и биметаллическим кластерам в дефектах ВОПГ. Таким образом, как уже было показано ранее, прогрев образцов в СВВ условиях до 500°C приводит к формированию PdIn ИМС частиц на поверхности образца.

Обработка модельного PdIn/ВОПГ-7 образца в токе O<sub>2</sub> при комнатной температуре не приводит к каким-либо видимым изменениям в фотоэлектронных спектрах In3d или Pd3d (Рисунок 72). Дальнейшее повышение температуры до 150 °C приводит к увеличению интенсивности состояния с большим значением энергии связи 445.0 эВ, наблюдаемом в спектре In3d. Как уже обсуждалось выше, оксид индия и кластеры металлического индия, расположенные в дефектах подложки, характеризуются близкими значениями энергии связи в фотоэлектронных спектрах, что приводит к перекрыванию соответствующих состояний. Тем не менее, логично предположить, что интенсивность сигнала от моно- и биметаллических кластеров в дефектах ВОПГ, должна оставаться практически неизменной в ходе проведения эксперимента [28, 130, 131]. Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое увеличение интенсивности пика со значением энергии связи 445.0 эВ, в основном, связано с образованием оксида индия InO<sub>x</sub>.



**Рисунок 72.** Фотоэлектронные спектры регионов In3d (а) и Pd3d (б), измеренные для образца PdIn/ВОПГ-7: в сверхвысоком вакууме после прогрева до 500°C, в O<sub>2</sub> при комнатной температуре, при 150°C и при 200°C.

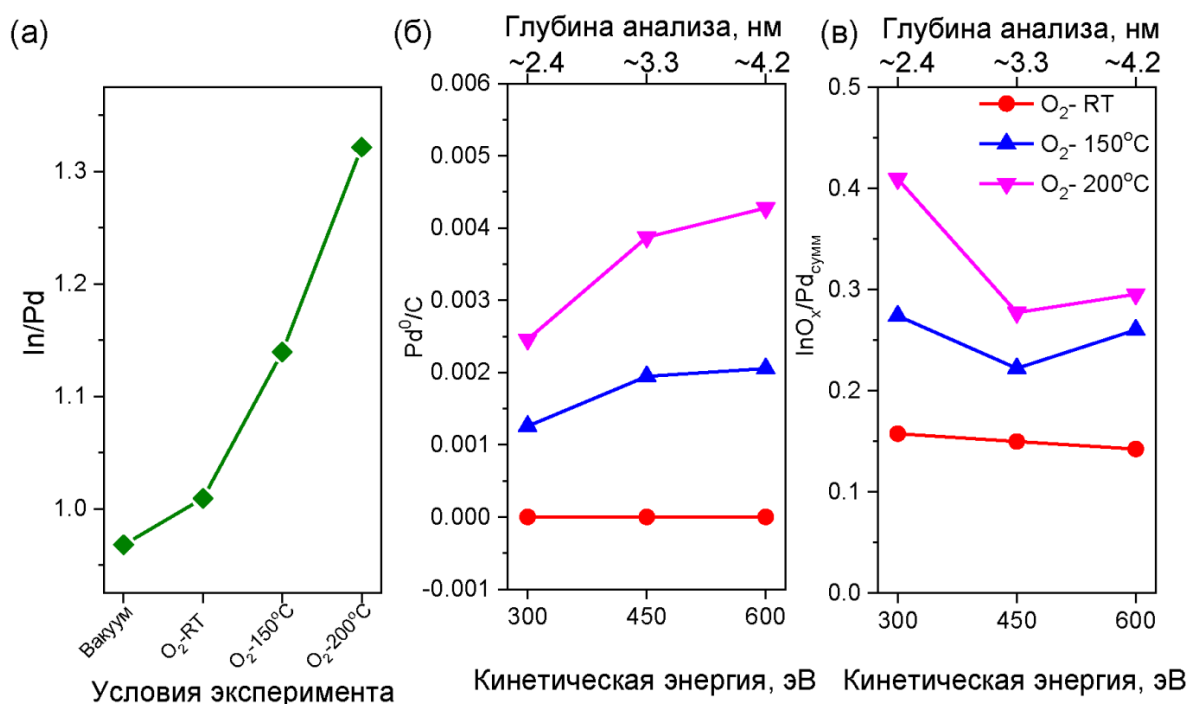
Одновременно с этим, в фотоэлектронных спектрах Pd3d, измеренных после прогрева образца в токе O<sub>2</sub> при 150°C, наблюдается образование состояния со значением энергии связи 335.5 эВ, которое характерно для палладия в металлическом состоянии Pd<sup>0</sup> (Рисунок 72б). Повышение температуры окисления до 200°C приводит к увеличению доли обоих образующихся состояний, как InO<sub>x</sub>, так и Pd<sup>0</sup>. Стоит отметить, что образование оксида палладия в этих условиях не наблюдается. Можно предположить, что обработка Pd-In/ВОПГ катализатора в O<sub>2</sub> приводит к частичному разложению Pd-In ИМС с образованием оксида индия и металлического палладия. Это хорошо согласуется с литературными данными [143, 226]. Стоит отметить, что в условиях проведения *in situ* эксперимента не наблюдается образования гидроксида индия, который

формируется на поверхности PdIn частиц при длительном хранении образцов на воздухе, содержащем влагу.

На Рисунке 73а приведены значения соотношений атомных концентраций In/Pd, рассчитанные из фотоэлектронных спектров In3d и Pd3d, измеренных при кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ, для различных экспериментальных условий, для PdIn/ВОПГ-7 образца. Видно, что обработка в токе O<sub>2</sub> при комнатной температуре приводит лишь к незначительному увеличению In/Pd. Дальнейший нагрев образца до 150°C, а затем до 200°C приводит к обогащению поверхности индием, о чем свидетельствует увеличение соотношения атомных концентраций In/Pd. Кроме того, отношение In/Pd при 150°C и 200°C выше номинального значения, полученного для исходного, свежеприготовленного образца, что подтверждает наличие поверхностной сегрегации индия. Для получения информации о распределении InO<sub>x</sub> и Pd<sup>0</sup> по глубине PdIn частиц фотоэлектронные спектры In3d и Pd3d были измерены при различных кинетических энергиях фотоэлектронов. На Рисунке 73б представлено изменение соотношений атомных концентраций Pd<sup>0</sup>/C (компоненты, отнесённой к металлическому палладию, к общему содержанию углерода) от глубины анализа для различных условий эксперимента. Как уже упоминалось выше, в случае образца, обработанного в кислороде при комнатной температуре, в спектрах Pd3d не наблюдается металлического состояния Pd<sup>0</sup>. Нагрев в токе O<sub>2</sub> до 150°C приводит к образованию Pd<sup>0</sup>, причём соотношение Pd<sup>0</sup>/C возрастает с увеличением глубины анализа, что указывает на то, что металлический палладий локализован преимущественно во внутренних слоях биметаллических PdIn частиц. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению значения Pd<sup>0</sup>/C на всей глубине анализа, более того, наклон кривой становится еще круче по сравнению с обработкой при 150°C, что указывает на увеличение содержания Pd<sup>0</sup> во внутренних слоях частиц. Соотношения атомных концентраций InO<sub>x</sub>/Pd<sub>сумм</sub>

(компоненты, отнесённой к индию в окисленном состоянии, к общему содержанию палладия) представлены на Рисунке 73в.

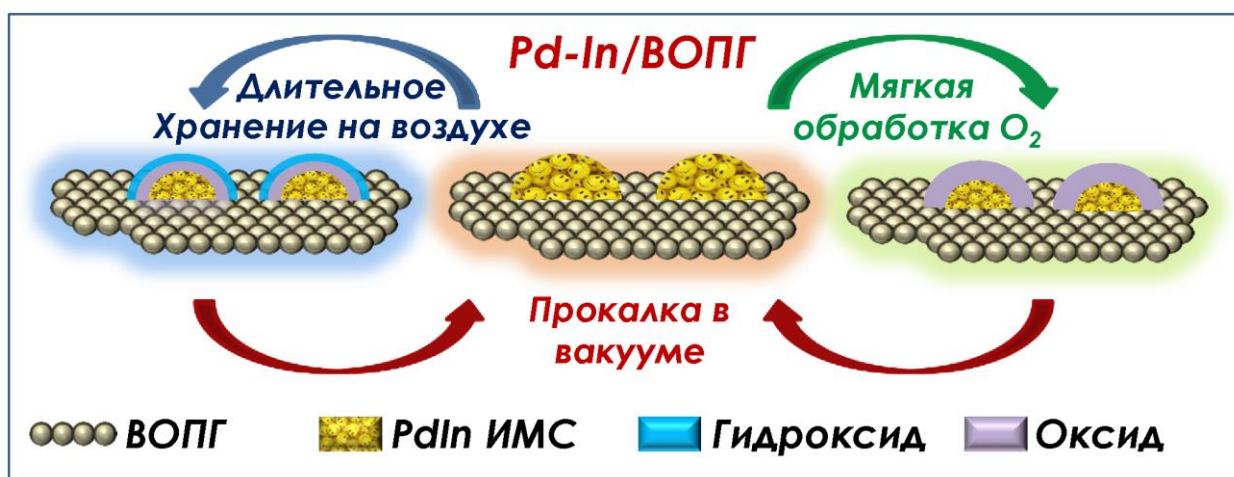
Видно, что  $\text{InO}_x/\text{Pd}_{\text{сумм}}$  практически не зависит от глубины анализа, как при обработке PdIn/ВОПГ-7 образца при комнатной температуре, так и при  $150^\circ\text{C}$ . Это свидетельствует о том, что окисленный индий  $\text{InO}_x$  равномерно распределён по глубине биметаллических частиц. Кроме того, нагрев до  $150^\circ\text{C}$  приводит к увеличению соотношения  $\text{InO}_x/\text{Pd}_{\text{сумм}}$  с  $\sim 0.15$  до  $\sim 0.25$ , что свидетельствует о дальнейшем разложении PdIn ИМС с образованием оксида индия. Повышение температуры обработки в кислороде до  $200^\circ\text{C}$  приводит к увеличению атомного отношения  $\text{InO}_x/\text{Pd}_{\text{общий}}$  на поверхности частиц (при кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ – глубине анализа 2.4 нм) до  $\sim 0.41$ , а в более глубоких слоях (при кинетической энергии фотоэлектронов 450 и 600 эВ – глубина 3.3 нм и 4.2 нм соответственно) до  $\sim 0.28$ . Это означает, что оксид  $\text{InO}_x$  становится локализованным на поверхности PdIn наночастиц, что также дополнительно подтверждается изменением соотношения атомных концентраций In/Pd (Рисунок 73а). Так мягкая окислительная обработка (0.25 мбар  $\text{O}_2$ ) при температуре  $200^\circ\text{C}$  приводит к сегрегации индия на поверхность с переходом индия из PdIn ИМС в поверхностный оксид индия  $\text{InO}_x$ .



**Рисунок 73.** Соотношения атомных концентраций In/Pd, рассчитанные из фотоэлектронных спектров, записанных при кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ, для PdIn/BOПГ-7 образца для различных экспериментальных условий (а); соотношения атомных концентраций InO<sub>x</sub>/Pd<sub>сумм</sub> (б) и Pd<sup>0</sup>/C (в) в зависимости от кинетической энергии фотоэлектронов/глубины анализа, рассчитанные из фотоэлектронных спектров, измеренных в токе O<sub>2</sub> при комнатной температуре, 150°C и 200°C при различных кинетических энергиях фотоэлектронов.

Как уже упоминалось выше, в работе [145] нами было показано, что окислительная обработка PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в O<sub>2</sub> (200 мбар) при 150°C повышает его каталитическую активность в жидкофазном гидрировании дифенилацетилена без снижения селективности. Было высказано предположение, что такое улучшение каталитических свойств является результатом трансформации изолированных одноатомных центров Pd<sub>1</sub> на поверхности PdIn частиц в многоатомные центры Pd<sub>n</sub>, преимущественно димеры Pd<sub>2</sub>, что подтверждается данными, полученными методом ИК-спектроскопии диффузного отражения. Однако, несмотря на то что в результате

окислительной обработки изолированные центры  $Pd_1$  превращаются в многоатомные  $Pd_n$ -центры, которые являются более эффективными в процессе диссоциации  $H_2$ , катализаторы  $PdIn/Al_2O_3$  по-прежнему демонстрируют высокую селективность, поскольку  $PdIn$  не поглощает  $H_2$  [29]. В нашем случае мягкая окислительная обработка в  $O_2$  (0.25 мбар) при  $150^\circ C$  приводит к сегрегации индия (атомное отношение  $In/Pd$  увеличивается (Рисунок 73а)), при этом образующийся оксид  $InO_x$  равномерно распределён по глубине  $PdIn$  частицы. В то же время, обработка в кислороде при температуре  $200^\circ C$  приводит к обогащению поверхности частиц этим оксидом. Таким образом, можно предположить, что мягкая обработка в кислороде при  $150^\circ C$  повышает каталитическую активность  $PdIn$  катализаторов за счёт лишь частичного превращения  $PdIn$  ИМС в  $Pd^0$  и  $InO_x$ , сопровождающегося преобразованием изолированных центров  $Pd_1$  в нужные для повышения активности  $Pd_n$  центры [145]. 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, предположительно полностью блокируют активную поверхность биметаллических частиц. Такое превращение должно снижать активность катализатора. Эволюция формирования интерметаллических  $PdIn$  частиц на поверхности ВОПГ в зависимости от обработок схематично изображена на Рисунке 74.



**Рисунок 74.** Схематичное изображение эволюции формирования интерметаллических PdIn частиц на поверхности ВОПГ в зависимости от обработок.

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 (путем предварительной обработки в  $O_2$ ) с целью достижения наилучших каталитических свойств (соотношение каталитической активности/селективности) в той или иной реакции.

#### **4.2. Использование адсорбционно-индуцированных эффектов для «тонкой» настройки поверхности PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена**

В данной части диссертационной работы представлены результаты исследования эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации под воздействием  $O_2$  и разработке рекомендаций по «тонкой» настройке поверхности биметаллических PdIn наночастиц, нанесённых на оксид алюминия, для улучшения их каталитических характеристик (активность,



селективность) в реакции селективного гидрирования дифенилацетилена [145, 227]. Для сопоставления спектроскопических данных о структуре поверхности PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора с его каталитическими характеристиками были использованы методы ИК-спектроскопии адсорбированного СО в режиме диффузного отражения и РФЭС, в том числе в режиме *in situ*. В этих экспериментах использовался 2.5%Pd-2.7%In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор (методика синтеза катализатора приведена в Главе 1). Каталитические свойства PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после различных обработок были изучены в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена (подробности проведения каталитического тестирования описаны в Главе 1).

Структуру поверхности приготовленного катализатора модифицировали с помощью следующего набора последовательных окислительно-восстановительных обработок:

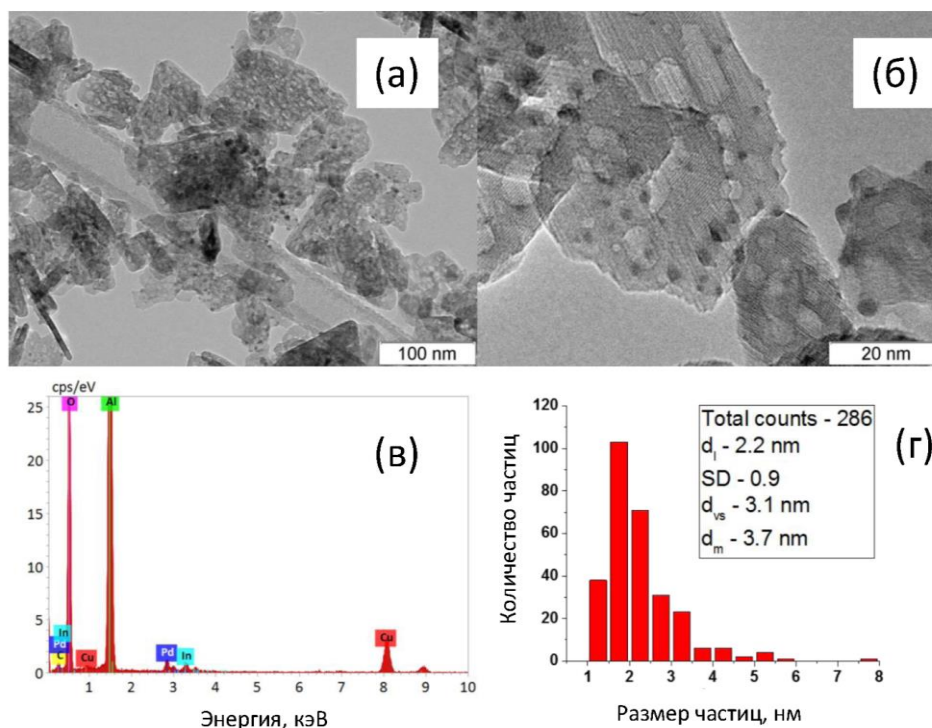
- 1) Восстановление в Н<sub>2</sub> при 500°С в течение 1 ч;
- 2) Окисление в О<sub>2</sub> при 25°С в течение 1 ч;
- 3) Окисление в О<sub>2</sub> при 100°С в течение 1 ч;
- 4) Окисление в О<sub>2</sub> при 150°С в течение 1 ч;
- 5) Окисление в О<sub>2</sub> при 200°С в течение 1 ч;
- 6) Окисление в О<sub>2</sub> при 250°С в течение 1 ч;
- 7) Восстановление Н<sub>2</sub> при 250°С в течение 1 ч;
- 8) Восстановление Н<sub>2</sub> при 500°С в течение 1 ч.

Изучение каталитических характеристик PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образца проводили после обработок № 1, 2, 4, 6 и 8.

#### **4.2.1. Данные ПЭМ-микроскопии**

Для определения морфологии, фазового состава и размера биметаллических частиц в PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе проводилось его исследование методом ПЭМ с высоким разрешением. Морфология образца изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония) (см. Главу 1).

Из данных ПЭМ, представленных на Рисунке 75а, видно, что частицы носителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствуют в виде агломератов с широким распределением по размерам (от 20 нм до нескольких мкм). На поверхности катализатора находятся частицы PdIn округлой формы, равномерно распределенные по поверхности носителя (Рисунок 75б). Фазовый состав частиц определяли по межплоскостным расстояниям и данным энергодисперсионного анализа (Рисунок 75в). По наблюдаемому набору  $d_{hkl}$  частицы активного компонента можно отнести к фазе  $\text{Pd}_2\text{In}$ . (PDF № 65-1514). Микрофотографии, полученные в разных областях образца, показывают примерное массовое соотношение между Pd и In близкое к 1, что достаточно близко к номинальной стехиометрии (заданной на стадии синтеза). Средний размер интерметаллических частиц PdIn составил 2.2 нм (Рисунок 75г). Однако на гистограмме также проявляется небольшая доля частиц размером более 5 нм, которые видны на ПЭМ-изображениях, измеренных при меньшем увеличении (Рисунок 75а).

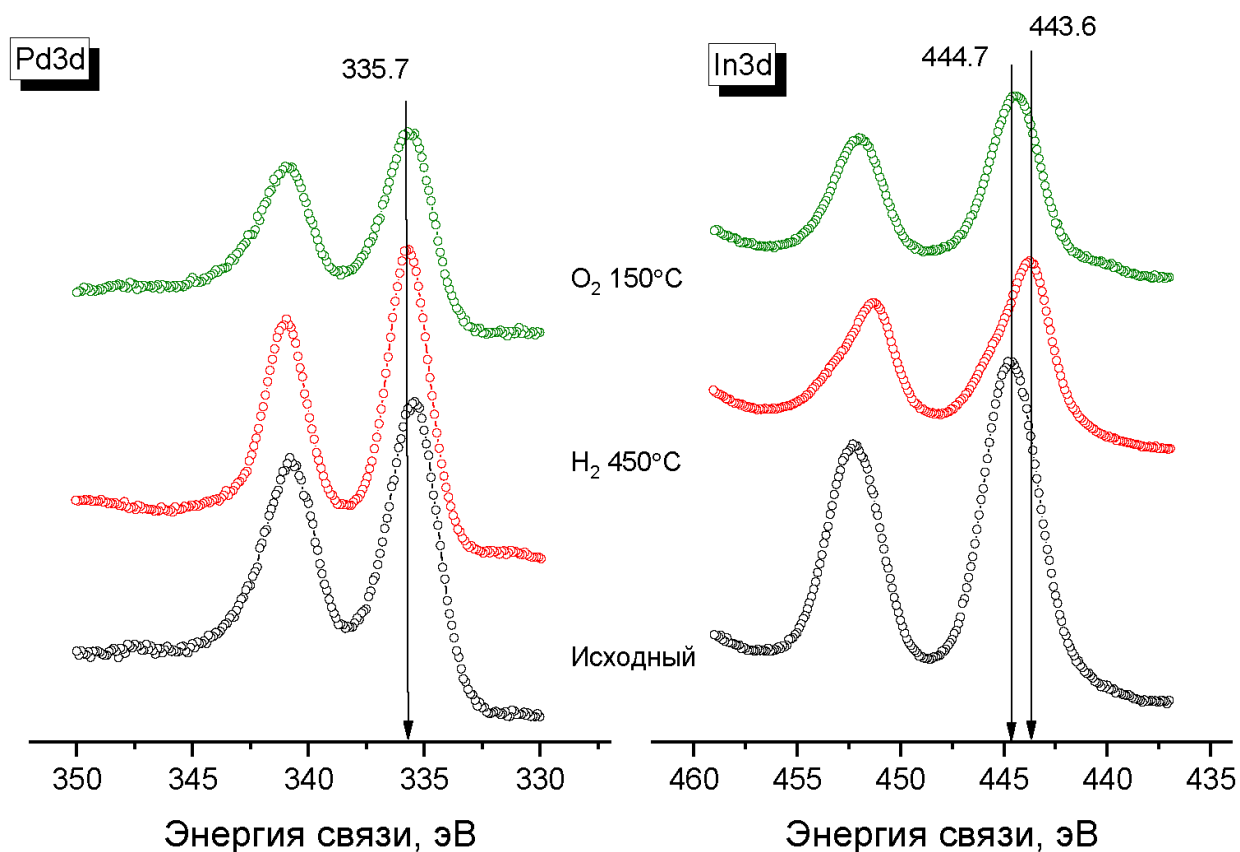


**Рисунок 75.** ПЭМ изображения (а) и (б), энергодисперсионный спектр (в) и распределение частиц по размерам (г) для 2.5%Pd-2.7%In/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора.

#### 4.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Чтобы получить представление о превращениях, происходящих на поверхности PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора при окислительно-восстановительных обработках, их поверхностный состав и химическое состояние элементов были исследованы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Предварительные результаты исследования влияния окислительной обработки на состояние поверхности катализатора PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом РФЭС были получены на фотоэлектронном спектрометре SPECS, оснащённом дополнительной камерой с ячейкой высокого давления, позволяющей проводить обработку образцов при давлениях до 1 атмосферы и температуре до 500°C, более подробное описание которого представлено в Главе 1. В качестве примера на Рисунке 76 представлены спектры Pd3d и In3d, измеренные для исходного, восстановленного в 300 мбар H<sub>2</sub> при 450°C, а также предобработанного в 200 мбар O<sub>2</sub> при 150°C 2.5%Pd-2.7%In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора. Видно, что положение (значение энергии связи в максимуме интенсивности) и форма фотоэлектронных спектров Pd3d и In3d меняются в зависимости от условий обработки. Из спектра Pd3d, измеренного для исходного образца, после его длительного хранения на воздухе видно, что Pd находится в основном в металлическом состоянии ( $E_{св} = 335.5$  эВ). Из-за высокой оксофильности ( $\Delta G_f(\text{PdO}) = -115.6$  кДж/моль,  $\Delta G_f(\text{In}_2\text{O}_3) = -926.4$  кДж/моль [228, 229]), индий селективно окисляется с образованием оксида индия, в тоже время палладий остается в металлическом состоянии. После восстановления катализатора в 300 мбар H<sub>2</sub> при температуре 450°C наблюдается сдвиг положения линии Pd3d<sub>5/2</sub> в сторону больших значений энергии связи, а также сдвиг линии In3d<sub>5/2</sub> в противоположную сторону, по сравнению с линиями, измеренными для исходного образца (после его длительного хранения на воздухе), что указывает на образование PdIn ИМС [143, 145, 146].



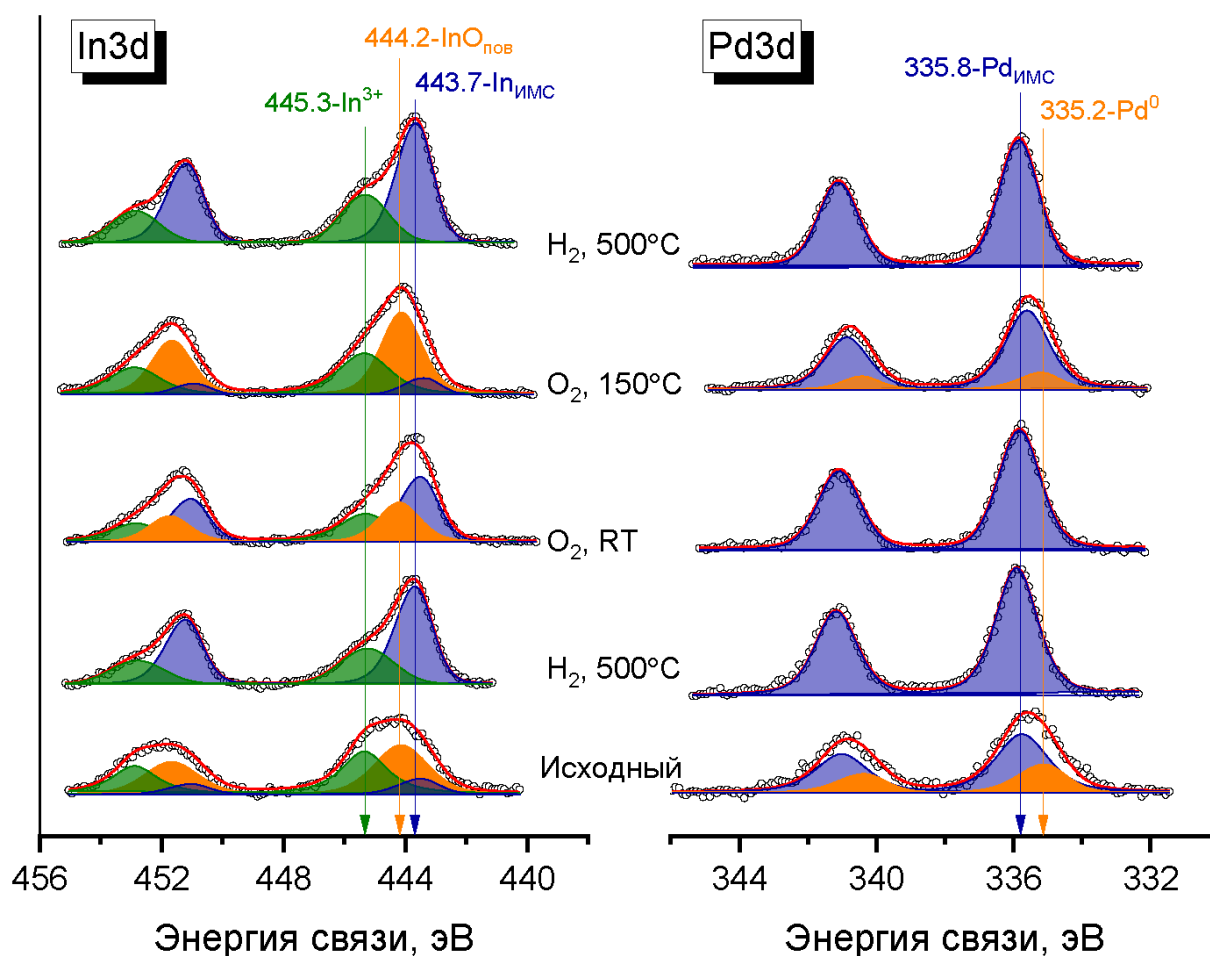
**Рисунок 76.** Фотоэлектронные спектры Pd3d и In3d, измеренные для исходного, восстановленного в 300 мбар H<sub>2</sub> при 450°C, а также предобработанного в 200 мбар O<sub>2</sub> при 150°C 2.5%Pd-2.7%In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора.

Кроме того, данные РФЭС показывают, что соотношение атомных концентраций In/Pd (~ 1.05) хорошо соответствует интерметаллиду PdIn со стехиометрией 1:1. Дальнейшее окисление PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора при температуре 150°C приводит к обратному сдвигу значения энергии связи In3d<sub>5/2</sub> в сторону больших значений до ~ 444.5 эВ, что свидетельствует об окислении индия. При этом соотношение атомных концентраций In/Pd увеличивается до 1.55. Такое поведение указывает на то, что такая обработка PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образца приводит к частичному окислению In с одновременной сегрегацией его на поверхность биметаллических PdIn наночастиц. Это хорошо согласуется с данными, ранее полученными для модельных

PdIn/ВОПГ образцов. Однако спектрального разрешения, с которым были измерены фотоэлектронные линии In3d и Pd3d недостаточно для проведения однозначного их разложения на индивидуальные компоненты, что необходимо для корректной идентификации химических состояний палладия и индия и проведения количественного анализа полученных результатов.

Для того, чтобы улучшить спектральное разрешение Pd3d и In3d и, соответственно, точность идентификации различных состояний Pd и In, аналогичное исследование проводилось с использованием фотоэлектронного спектрометра SPECS с возможностью проведения экспериментов при повышенном давлении (SPECS NAP XPS) в Техническом университете г. Вена, Австрия (подробное описание представлено в Главе 1). Эксперименты проводили следующим образом: восстановительную обработку проводили в камере анализатора спектрометра в токе  $H_2$  при давлении 3 мбар при  $500^\circ C$  в течение 1 часа, затем образец охлаждали до комнатной температуры, проводили измерение спектров в потоке газа для устранения эффектов дифференциальной зарядки, а также для исключения окисления поверхности следами  $O_2$  в ходе измерения. Окислительную обработку проводили в 3 мбар  $O_2$  при соответствующей температуре в течение 1 часа, затем образец охлаждали до комнатной температуры,  $O_2$  заменяли на 2 мбар  $N_2$  (для устранения эффектов дифференциальной зарядки) и проводили измерение спектров. Основным преимуществом данного спектрометра является наличие рентгеновского монохроматора, позволяющего значительно улучшить качество данных РФЭС (Рисунок 77). Следует отдельно отметить, что максимальное давление  $O_2$  и  $H_2$  при обработке составляло 3 мбар, что позволяло сохранить достаточную интенсивность фотоэлектронных спектров Pd3d и In3d. Эти условия обработки значительно отличаются от тех, которые в дальнейшем использовались перед проведением каталитических тестов или в спектрометре с ячейкой высокого давления. Следует отметить, что наблюдаемые изменения в спектрах Pd3d и In3d качественно согласуются с данными РФЭС, полученными при более высоких давлениях (см. ниже), и

позволяют надежно идентифицировать различные состояния Pd и In на поверхности PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора.



**Рисунок 77.** Фотоэлектронные спектры In3d и Pd3d, измеренные для 2.5%Pd-2.7%In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора (SPECS NAP XPS) в зависимости от условий проведения эксперимента.

Данные РФЭС о составе поверхности исходного PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора (после его длительного хранения на воздухе) показывают, что соотношение атомных концентраций In/Pd на поверхности близко к значению 1.9, что указывает на значительное обогащение поверхности индием, поскольку соотношение значительно выше номинальной стехиометрии 1:1 интерметаллической фазы Pd<sub>1</sub>In<sub>1</sub>.

Разложение спектров, измеренных для исходного катализатора, на индивидуальные компоненты проводилось на основе литературных данных

[133, 134, 143, 145, 146]. Так, в спектрах Pd3d наблюдалось два состояния со значениями энергий связи  $\sim 335.2$  эВ и  $\sim 335.8$  эВ, которые соответствуют палладию в металлическом состоянии ( $\text{Pd}^0$ ) [81, 82] и Pd в составе PdIn ИМС соответственно [143, 145, 146]. В фотоэлектронном спектре In3d, в зависимости от условий обработки, присутствуют три состояния с разными значениями энергии связи. На основании литературных данных пики In3d<sub>5/2</sub> с  $E_{\text{св}} \sim 443.7$  эВ и  $\sim 445.3$  эВ были отнесены к In в составе PdIn ИМС и оксида In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно [143, 146]. Идентификация третьего состояния со значением  $E_{\text{св}} \sim 444.2$  эВ, которое является промежуточным между ИМС и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, потребовала детального анализа спектров, полученных после окислительных обработок в различных условиях (см. ниже).

После проведения восстановительной обработки в H<sub>2</sub> при давлении 3 мбар и температуре 500°C в спектрах Pd3d и In3d преобладают состояния, отнесённые к атомам палладия и индия в составе PdIn ИМС. При этом в спектре In3d также присутствует небольшое плечо, соответствующее In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Количественный анализ данных РФЭС также показывает, что соотношение атомных концентраций In/Pd на поверхности снижается до  $\sim 1.15$ , что вполне соответствует ожидаемой стехиометрии 1:1 интерметаллического соединения Pd<sub>1</sub>In<sub>1</sub>. Данные указывают на отсутствие заметного обогащения поверхности индием или палладием после проведения восстановительной обработки PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора.

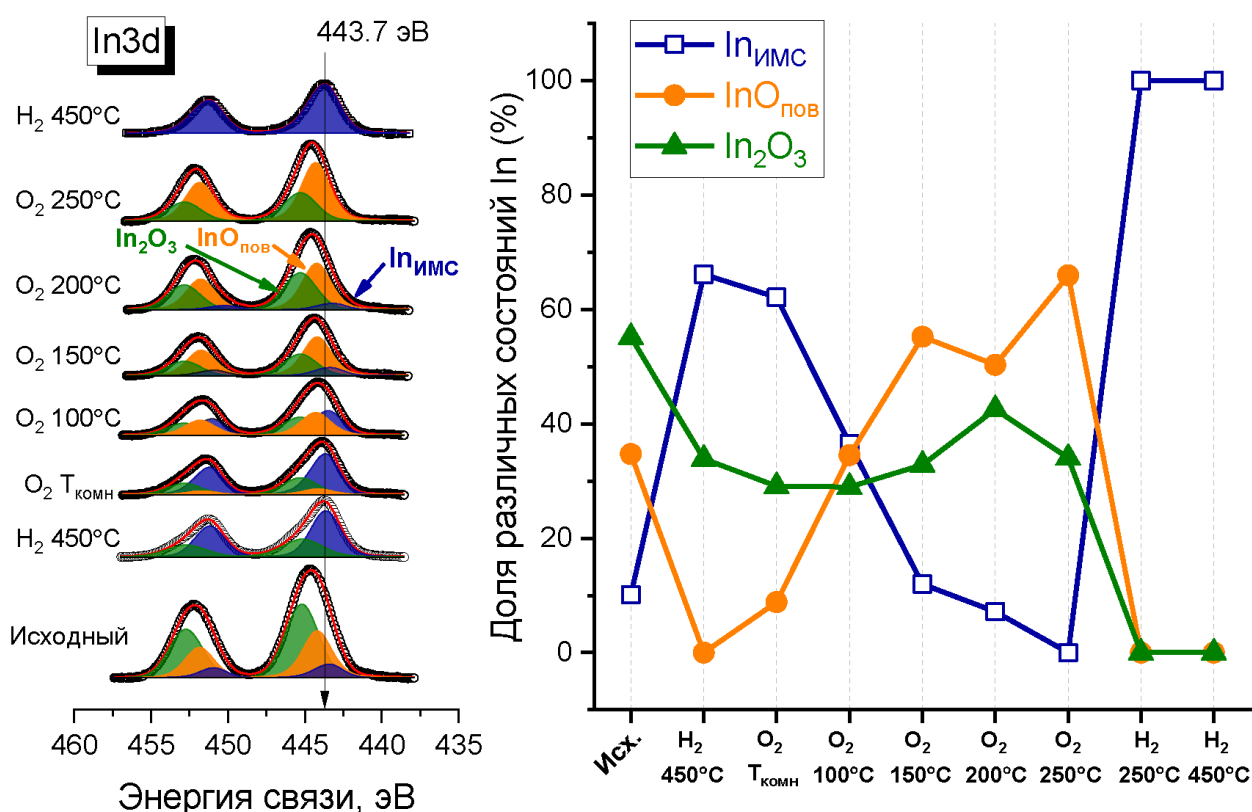
Состояние In3d<sub>5/2</sub> со значением энергии связи  $\sim 444.2$  эВ появляется уже после окислительной обработки (3 мбар O<sub>2</sub>) при комнатной температуре и его интенсивность постепенно возрастает с увеличением температуры окисления до 150°C (Рисунок 77). Одновременно соотношение атомных концентраций In/Pd постепенно увеличивается до значения  $\sim 1.55$ . Из этого можно сделать вывод, что «мягкое» окисление PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора приводит к частичному окислению компонента In, что приводит к сегрегации индия на поверхность наночастиц PdIn. Таким образом, мы предположили, что состояние In3d<sub>5/2</sub> с  $E_{\text{св}} \sim 444.2$  эВ можно связать с поверхностным

оксидом индия  $\text{In}_2\text{O}_3$  - далее  $\text{InO}_{\text{пов}}$ , который образуется в результате «мягкой» окислительной обработки катализатора. Кроме того, при проведении окислительной обработки при  $150^\circ\text{C}$  в фотоэлектронных спектрах Pd3d также наблюдаются изменения (Рисунок 77). В спектрах появляется дополнительная компонента, характерная для металлического палладия, что также свидетельствует о частичном разложении PdIn ИМС частиц. Как уже упоминалось выше, такие изменения структуры поверхности PdIn, вызванные окислением/сегрегацией индия, согласуются с термодинамическими данными:  $\Delta G_f(\text{In}_2\text{O}_3) = -926/4$  кДж/моль, а  $\Delta G_f(\text{PdO}) = -115.6$  кДж/моль [228, 229]. Повторное восстановление PdIn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора в тех же условиях (3 мбар  $\text{H}_2$ ,  $500^\circ\text{C}$ ) приводит к обратному воспроизведению спектральных характеристик (химическому составу поверхности) с перераспределением палладия и индия (соотношение атомных концентраций In/Pd до  $\sim 1.1$ ), что говорит об образовании интерметаллического соединения  $\text{Pd}_1\text{In}_1$ .

На следующем этапе исследования спектральные параметры индивидуальных пиков (положение пиков, формы различных состояний и отношения полной ширины на половине высоты между различными состояниями), полученные с использованием монохроматического рентгеновского излучения, использовались для разложения на индивидуальные компоненты спектров, измеренных после обработки в ячейке высокого давления в фотоэлектронном спектрометре SPECS (Новосибирск, Институт катализа СО РАН). В этом спектрометре была возможность проведения предобработки образца в условиях близких к тем, что использовались перед проведением каталитического тестирования образцов. На Рисунке 78 представлены соответствующие спектры In3d, а также доли различных состояний In, вносящих вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров In3d в зависимости от условий проведения эксперимента. Из представленных данных видно, что на поверхности исходного катализатора (после его длительного хранения на воздухе)



преобладают два окисленных состояния индия ( $\text{InO}_{\text{пов}}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ ). После восстановления в водороде при  $500^\circ\text{C}$  можно сделать тот же вывод, что и из спектров, измеренных с помощью системы SPECS NAP-XPS. В фотоэлектронном спектре  $\text{In}3d$  преобладает состояние, связанное с индием в составе  $\text{PdIn}$  ИМС, дополнительно присутствует небольшое количество окисленного индия в составе  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Это указывает на образование  $\text{PdIn}$  ИМС частиц.

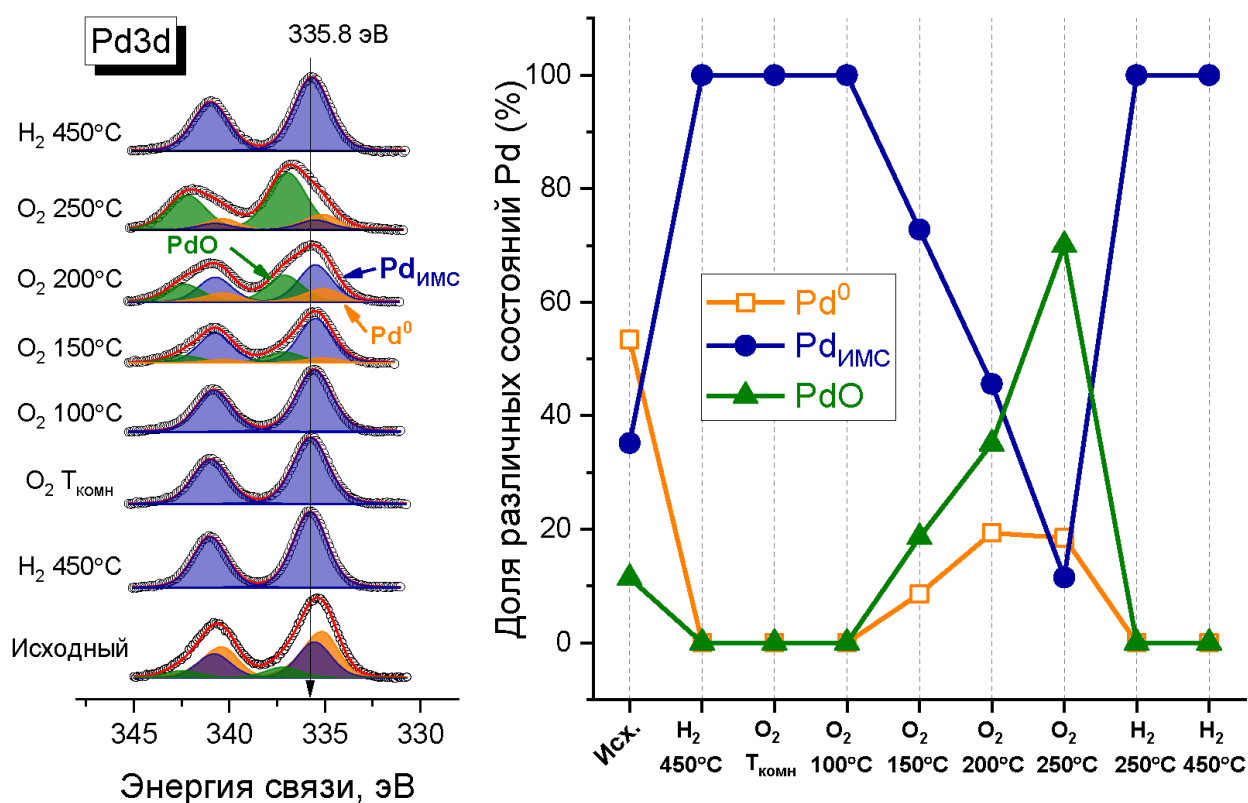


**Рисунок 78.** Фотоэлектронные спектры  $\text{In}3d$ , а также доли различных состояний  $\text{In}$ , вносящих вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров  $\text{In}3d$ , измеренных для  $2.5\%\text{Pd}-2.7\%\text{In}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора, в зависимости от условий проведения эксперимента.

После окислительной обработки ( $200$  мбар  $\text{O}_2$ ) при комнатной температуре в спектрах наблюдается образование состояния  $\text{InO}_{\text{пов}}$ , которое характеризуется пиком со значением энергии связи  $\sim 444.2$  эВ, интенсивность которого монотонно возрастает с повышением температуры

обработки до температуры 250°C. Стоит отметить, что в интервале температур 150–250°C наблюдается практически полное исчезновение состояния, отнесённого к индию в составе PdIn ИМС ( $E_{\text{св}} \sim 443.7$  эВ), что свидетельствует о разложении значительной доли интерметаллида PdIn в диапазоне температур выше 150°C.

На Рисунке 79 представлены соответствующие спектры Pd3d, а также доли различных состояний Pd, вносящих вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров Pd3d в зависимости от условий проведения эксперимента.



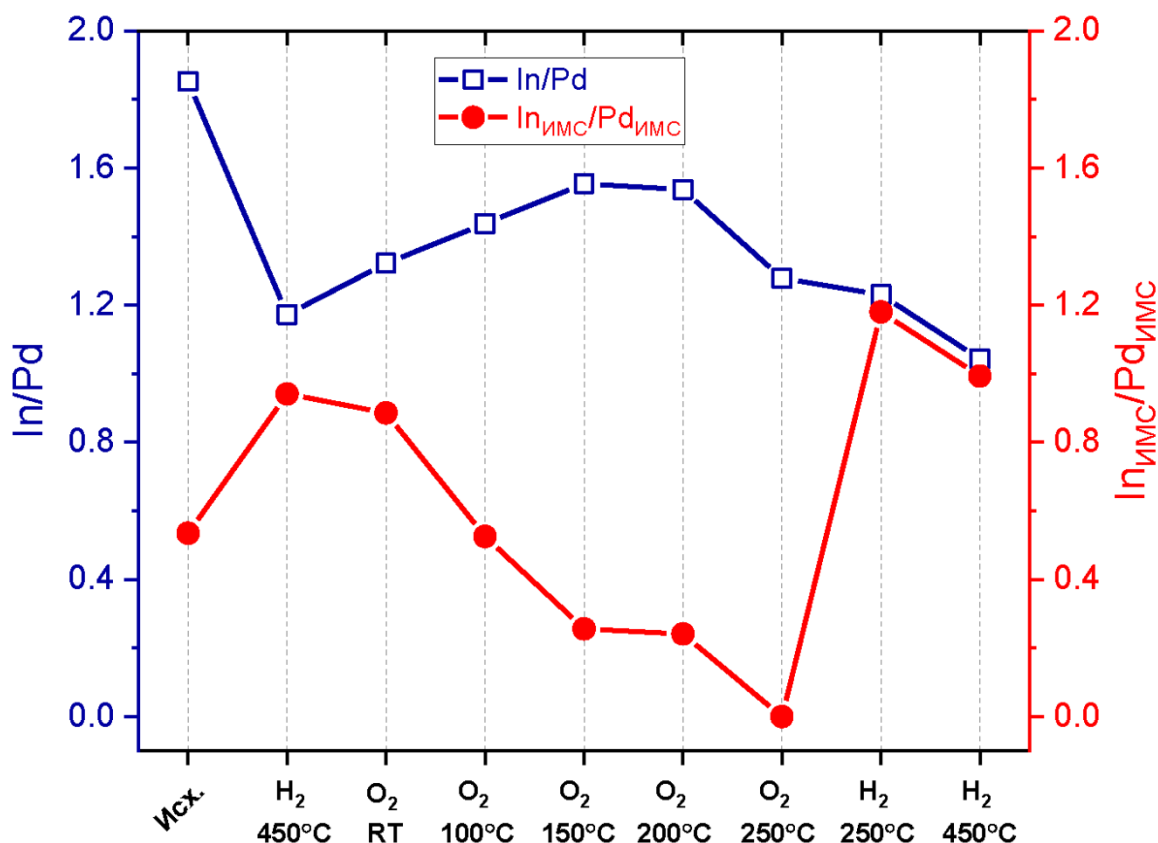
**Рисунок 79.** Фотоэлектронные спектры Pd3d, а также доли различных состояний Pd, вносящих вклад в общую интенсивность фотоэлектронных спектров Pd3d в зависимости от условий проведения эксперимента.

Разложение фотоэлектронных спектров Pd3d исходного катализатора показало присутствие трёх различных состояний Pd: монометаллическое  $\text{Pd}^0$  (335.2 эВ), палладий, входящий в состав интерметаллического соединения  $\text{Pd}_{\text{ИМС}}$  (335.8 эВ) и PdO (337.3 эВ). Видно, что преобладают фракции  $\text{Pd}^0$  и Pd

в составе ИМС (55 и 35 %, соответственно). Соотношение атомных концентраций In/Pd ( $\sim 1.85$ ) указывает на значительное обогащение поверхности индием. После проведения восстановительной обработки в спектре Pd3d присутствует только одно состояние – палладий в составе интерметаллического соединения ( $\text{Pd}_{\text{ИМС}}$ ). После проведения окислительных обработок при комнатной температуре и  $100^\circ\text{C}$  спектр Pd3d практически не меняется. Это указывает на то, что Pd все еще находится в составе PdIn ИМС частиц. При  $150^\circ\text{C}$  наблюдается пик от металлического палладия, что свидетельствует о начале разложения PdIn интерметаллида. Кроме того, в фотоэлектронном спектре Pd3d появляется новое состояние со значением энергии связи  $337.3$  эВ, которое является характерным для палладия в составе оксида PdO [133, 134]. Вклад этого состояния возрастает с увеличением температуры проведения окислительной обработки, что свидетельствует о постепенном разложении PdIn ИМС при температурах выше  $150^\circ\text{C}$  с одновременным образованием  $\text{Pd}^0$  и PdO. Окислительная обработка при  $250^\circ\text{C}$  приводит к разложению интерметаллида PdIn, о чем свидетельствует практически полное исчезновение компоненты  $\text{Pd}_{\text{ИМС}}$  ( $E_{\text{св}} = 335.8$  эВ). Последующая восстановительная обработка PdIn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора в водороде (300 мбар) при температуре  $250^\circ\text{C}$  приводит к образованию интерметаллических PdIn наночастиц, так как в фотоэлектронных спектрах In3d и Pd3d преобладают состояния  $\text{In}_{\text{ИМС}} \sim 443.7$  эВ и  $\text{Pd}_{\text{ИМС}} \sim 335.8$  эВ (Рисунки 78 и 79). Следует отметить, что соотношение атомных концентраций In/Pd падает до  $\sim 1.2$ , что несколько выше номинального значения 1:1, это позволяет предположить, что поверхность все еще незначительно обогащена индием (Рисунок 80). Дальнейшее повышение температуры восстановления до  $500^\circ\text{C}$  приводит к еще более глубокому восстановлению поверхности по сравнению с  $250^\circ\text{C}$ , и соотношение атомных концентраций In/Pd падает до  $\sim 1$ , близкого к стехиометрии 1:1, что соответствует интерметаллическому соединению

$\text{Pd}_1\text{In}_1$ , так можно предположить образование однородных интерметаллических  $\text{PdIn}$  наночастиц.

Следует отметить, что полученные результаты хорошо соответствуют тем, что наблюдались при исследовании образования  $\text{PdIn}$  ИМС наночастиц на поверхности ВОПГ, а также их последующей трансформации при проведении окислительно-восстановительных обработок [141, 225]. Напомним, что на примере модельных  $\text{PdIn}/\text{ВОПГ}$  катализаторов было продемонстрировано, что циклы окислительно-восстановительных обработок частиц  $\text{PdIn}$  приводят к формированию более равномерного распределения атомов металла внутри биметаллической частицы. На Рисунке 80 также представлены изменения соотношения атомных концентраций компонентов индия и палладия, входящих в состав  $\text{PdIn}$  ИМС -  $\text{In}_{\text{ИМС}}/\text{Pd}_{\text{ИМС}}$  (рассчитаны из разложений фотоэлектронных спектров  $\text{In}3d$  и  $\text{Pd}3d$ , приведённых на Рисунках 78 и 79) в зависимости от условий проведения окислительно-восстановительных обработок. Видно, что соотношение  $\text{In}_{\text{ИМС}}/\text{Pd}_{\text{ИМС}}$  последовательно снижается при увеличении температуры окислительной обработки. Такое поведение указывает на селективное «окислительное выщелачивание» компонента  $\text{In}$ , что свидетельствует о постепенном обеднении  $\text{In}$  наночастиц  $\text{PdIn}$  при окислении и образовании нестехиометрических ИМС с дефицитом атомов индия.

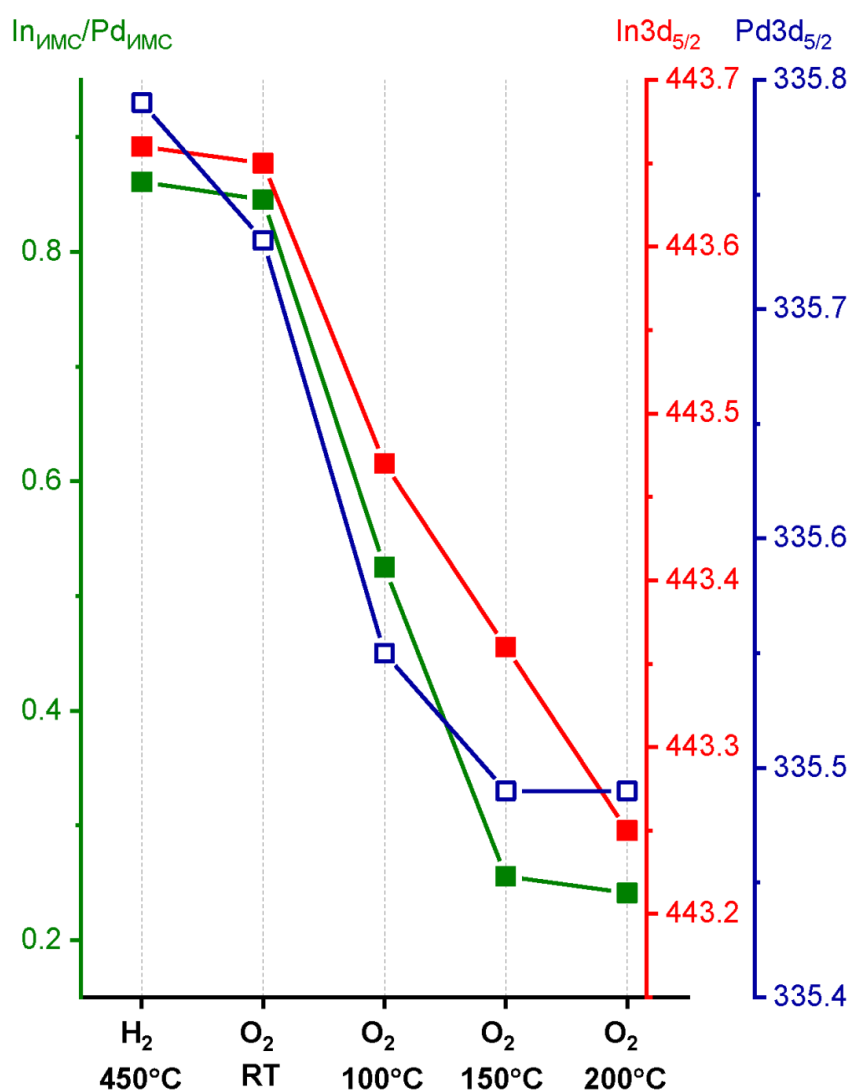


**Рисунок 80.** Соотношения атомных концентраций In/Pd и In<sub>ИМС</sub>/Pd<sub>ИМС</sub> в зависимости от условий проведения эксперимента.

Поскольку уменьшение концентрации индия в составе интерметаллической частицы должно приводить к изменению ее электронных характеристик, был проведён анализ изменения значений энергий связи компонентов Pd3d<sub>5/2</sub> и In3d<sub>5/2</sub>, которые были отнесены к атомам палладия и индия в составе PdIn ИМС в зависимости от температуры окислительной обработки. Такие зависимости, а также изменения соотношений атомных концентраций In<sub>ИМС</sub>/Pd<sub>ИМС</sub> представлены на Рисунке 81.

Значения энергий связи компонент Pd3d<sub>5/2</sub> и In3d<sub>5/2</sub>, отнесенных к атомам палладия и индия в составе PdIn ИМС, после восстановления при температуре 500°C составляют 335.8 и 443.7 эВ соответственно. Эти значения последовательно сдвигаются в сторону меньших значений в ходе окислительной обработки при повышении температуры от комнатной до

200°C. Сдвиги достигают значений 0.3 эВ и 0.4 эВ после обработки в O<sub>2</sub> при 200°C для Pd3d<sub>5/2</sub> и In3d<sub>5/2</sub> соответственно. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными при отработке методики приготовления модельных PdIn/ВОПГ катализаторов, которые подробно обсуждаются в Главе 2 [141]. В этой работе было показано, что значения E<sub>св</sub> фотоэлектронных линий Pd3d<sub>5/2</sub> и In3d<sub>5/2</sub>, отнесённых к атомам палладия и индия в составе PdIn ИМС, зависят от соотношения атомных концентраций In/Pd на поверхности модельных PdIn/ВОПГ.



**Рисунок 81.** Значения энергий связи компонент Pd3d<sub>5/2</sub> и In3d<sub>5/2</sub>, которые были отнесены к атомам палладия и индия в составе PdIn ИМС, а также соотношения атомных концентраций этих компонент In<sub>ИМС</sub>/Pd<sub>ИМС</sub>, в зависимости от температуры окислительной обработки.

Для качественного объяснения такого поведения была предложена традиционная модель переноса заряда  $\text{Pd}^{\delta+}\text{-In}^{\delta-}$ , которая также была предложена в работе [143]. Так, при уменьшении соотношения  $\text{In/Pd}$  снижается относительное количество связей  $\text{In-In}$  (с одновременным увеличением числа связей  $\text{In-Pd}$ ), что приводит к увеличению локального отрицательного заряда на атомах  $\text{In}$  и, как следствие, снижению энергии связи линии  $\text{In}3d_{5/2}$ . В свою очередь, сдвиг значений энергии связи  $\text{Pd}3d$  в меньшую сторону также ожидаем, поскольку  $\text{Pd}$  теряет положительный заряд в связи с тем, что атомы  $\text{Pd}$  становятся менее координированными по отношению ко второму металлу, т.е. ввиду уменьшения числа соседних атомов  $\text{In}$  в результате их «окислительного выщелачивания» и замещения соседними  $\text{Pd}$ . Таким образом, можно предположить, что при проведении мягкой окислительной обработки  $\text{PdIn/Al}_2\text{O}_3$  катализаторов должно происходить образование многоатомных  $\text{Pd}$ -центров.

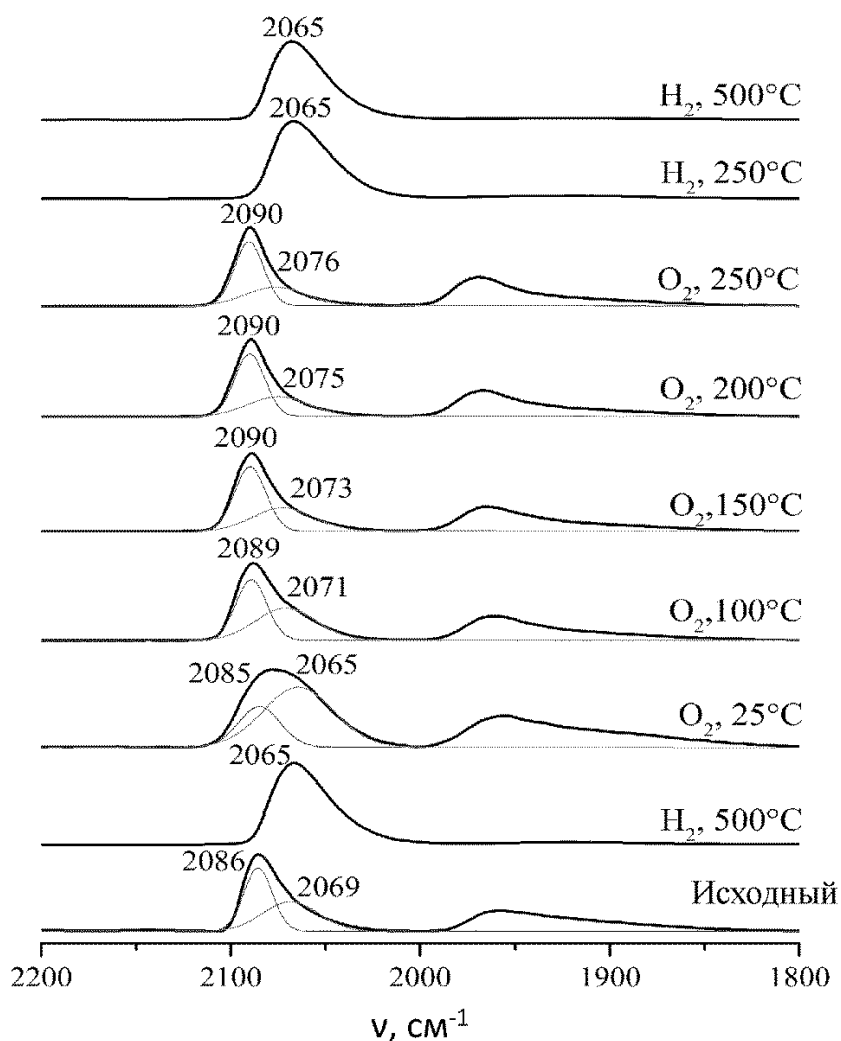
#### **4.2.3. ИК-спектроскопия адсорбированного CO в режиме диффузного отражения**

На Рисунке 82 представлены ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) адсорбированного CO, измеренные для  $\text{PdIn/Al}_2\text{O}_3$  катализатора после проведения различных обработок. В спектре, измеренном для исходного  $\text{PdIn/Al}_2\text{O}_3$  катализатора (после его длительного хранения на воздухе), наблюдаются две широкие полосы поглощения. Полоса поглощения с максимумом  $2125\text{--}2025\text{ см}^{-1}$  характерна для линейно-связанной формы CO [210]. Широкая асимметричная полоса поглощения с максимумом в области  $2000\text{--}1930\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к молекулам CO, адсорбированным в многоцентровой координации (мостиковой или трёхкоординированной).

Восстановительная обработка катализатора при  $500^\circ\text{C}$  в токе  $\text{H}_2/\text{Ar}$  в течение 1 ч существенно изменяет ИК-спектры хемосорбированного CO

(Рисунок 82). Полоса поглощения линейно-связанного CO смещается в сторону меньших волновых чисел с 2086 до 2065  $\text{cm}^{-1}$  и становится более симметричной. Примечательно, что полосы, соответствующие мостиковой и трёхкоординированной адсорбции CO, полностью исчезают после восстановления. Согласно литературным данным, отсутствие этих форм в инфракрасных спектрах адсорбированного CO указывает на образование интерметаллической фазы  $\text{Pd}_1\text{In}_1$  [136, 230, 231]. Более того, образование интерметаллической фазы  $\text{Pd}_1\text{In}_1$  со структурой типа CsCl при такой восстановительной обработке  $\text{PdIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  было подтверждено с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) [68]. В дополнение к данным РФА наши результаты, полученные с помощью расчётов методом ТФП, показали, что многоцентровая адсорбция CO на поверхности PdIn затруднена из-за большого расстояния между соседними атомами Pd (3.35 Å) [232]. Таким образом, полное исчезновение полос поглощения, соответствующих молекулам CO, адсорбированным в многоцентровой координации, позволяет предположить отсутствие таких Pd центров на поверхности PdIn ИМС частиц, и, соответственно, сделать вывод об образовании интерметаллической PdIn структуры, где на поверхности присутствуют только моноатомные  $\text{Pd}_1$  центры, изолированные друг от друга атомами In и способными связывать CO только в линейной координации.

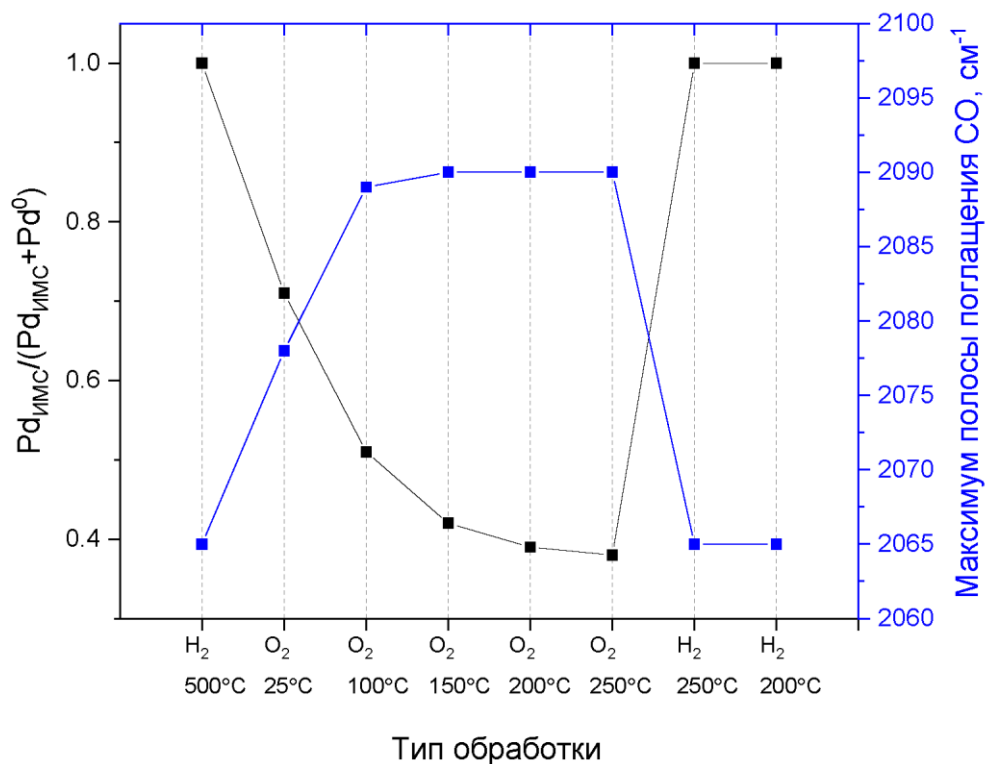




**Рисунок 82.** ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) адсорбированного CO, измеренные для PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора после проведения различных обработок.

Окислительная обработка при комнатной температуре приводит к уширению полосы поглощения, соответствующей линейно-адсорбированному CO, и её сдвигу в сторону больших значений волновых чисел на  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ . Разложение спектра полосы поглощения линейно-адсорбированного CO на индивидуальные компоненты показывает наличие двух адсорбционных состояний. Полоса поглощения с максимумом при  $2065 \text{ см}^{-1}$  соответствует CO, линейно-адсорбированному на интерметаллических наночастицах PdIn, тогда как полоса с максимумом при  $2086 \text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к CO, адсорбированному на интерметаллических PdIn частицах,

обедненных индием в результате «окислительного выщелачивания» In (Рисунок 82). Кроме того, в ИК-спектрах наблюдается широкая полоса поглощения в области 2000-1930  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая молекулам CO, адсорбированным на многоцентровых центрах  $\text{Pd}_n$ , что указывает на образование ансамблей атомов палладия на поверхности PdIn ИМС частиц. Вероятно, появление этой полосы поглощения свидетельствует о том, что мягкое окисление поверхности PdIn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора приводит к преимущественному окислению оксофильных атомов In с одновременным образованием многоатомных  $\text{Pd}_n$  центров на поверхности интерметаллических частиц. Таким образом, полосу поглощения, соответствующую линейной адсорбции CO, можно связать с присутствием на поверхности PdIn частиц атомов палладия в составе интерметаллида  $\text{Pd}_{\text{ИМС}}$ , тогда как полосу поглощения, отнесённую к многоцентровой адсорбции, можно связать с атомами палладия, образующими ансамбли, аналогичные присутствующим на монометаллических частицах палладия –  $\text{Pd}^0$ . Таким образом, интенсивности этих полос соответствуют количеству тех или иных центров, присутствующих на поверхности интерметаллических частиц в PdIn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора. Согласно результатам разложения ИК-спектров диффузного отражения (DRIFTS) CO на индивидуальные компоненты после проведения окислительной обработки катализатора при комнатной температуре около 30%  $\text{Pd}_{\text{ИМС}}$  на поверхности частиц переходит в металлический палладий  $\text{Pd}^0$ , а 70% остается в составе PdIn ИМС (Рисунок 83).



**Рисунок 83.** Соотношение интенсивностей полос поглощения  $Pd_{ИМС}/(Pd_{ИМС}+Pd^0)$  и положения максимумов поглощения, соответствующей присутствию на поверхности линейно-адсорбированного CO.

Постепенное увеличение температуры окислительной обработки с 25°C до 250°C приводит к постепенному сдвигу полосы поглощения линейно-адсорбированного CO в сторону больших значений частот колебания. При этом наблюдается дальнейшее снижение доли  $Pd_{ИМС}$  примерно до 38% (Рисунок 83), что качественно согласуется с результатами, полученными методом РФЭС (Рисунки 78 и 79). Интересно, что уменьшение интенсивности полосы CO, линейно-адсорбированного на  $Pd_{ИМС}$  центрах, сопровождается сдвигом полосы в сторону больших значений волновых чисел колебаний с 2065 до 2077  $cm^{-1}$ , что приближается к значениям, характерным для CO, линейно-адсорбированного на монометаллических частицах  $Pd^0$  (Рисунок 83). Этот результат хорошо соответствует данным об обеднении PdIn ИМС по индию, полученным методом РФЭС (Рисунок 80). Последующие восстановительные обработки при 250°C и 500°C приводят к

полному восстановлению исходной структуры поверхности с изолированными центрами Pd<sub>1</sub>, что подтверждается обратным сдвигом полосы поглощения линейно-адсорбированного СО, сопровождающимся полным исчезновением полос поглощения в районе 2000-1930 см<sup>-1</sup>, связанным с многоцентровой адсорбцией СО на Pd<sub>n</sub> центрах.

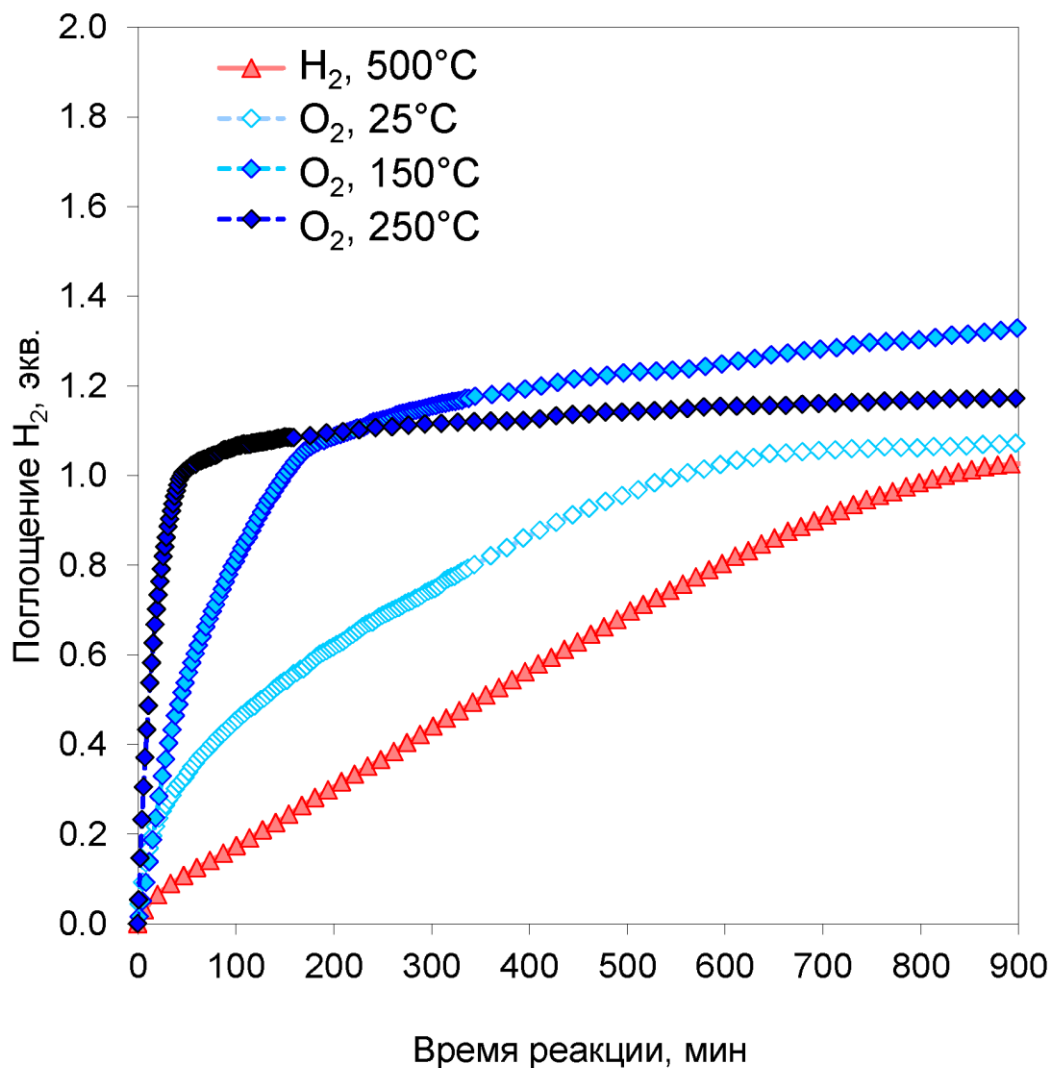
Таким образом, обобщая результаты, полученные методом ИК спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) СО, можно заключить, что для восстановленного PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора наблюдаются ИК-спектры адсорбированного СО, характерные для интерметаллических наночастиц Pd<sub>1</sub>In<sub>1</sub>. Это подтверждается отсутствием полос поглощения, соответствующих мостиковой и трёхкоординированной адсорбции СО, а также смещением полосы линейно-адсорбированного СО до минимального значения равного 2065 см<sup>-1</sup>. Эволюция ИК-спектров, наблюдаемая при последовательном увеличении температуры окислительной обработки, свидетельствуют о постепенном разрушении интерметаллидной структуры PdIn и образовании многоатомных Pd ансамблей, о чем свидетельствует появление в ИК-спектрах полос поглощения, связанных с многоцентровой адсорбцией СО (при 2000–1930 см<sup>-1</sup>). При этом положение полосы поглощения линейно-адсорбированного СО – 2088-2090 см<sup>-1</sup>, является характерным для адсорбции СО на поверхности металлического палладия. Следует отметить, что разложение наночастиц интерметаллида PdIn в результате окислительной обработки является обратимым, восстановление окисленного образца PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полностью восстанавливает спектр, характерный для адсорбции СО на поверхности интерметаллида Pd<sub>1</sub>In<sub>1</sub>.

#### 4.2.4. Каталитическое тестирование

Исследование каталитических свойств биметаллического PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в реакции жидкофазного гидрирования ДФА проводили в реакторе автоклавного типа. Восстановительные обработки проводились в потоке 5% об./об. H<sub>2</sub>/Ar, а окислительные обработки - в потоке 20% об./об.

$O_2/N_2$  (синтетический воздух), подробности проведения эксперимента описаны в Главе 1.

Кинетические кривые реакции гидрирования ДФА на биметаллическом  $PdIn/Al_2O_3$  катализаторе в зависимости от условий его предварительной обработки представлены на Рисунке 84.



**Рисунок 84.** Кинетические кривые реакции гидрирования ДФА на биметаллическом  $PdIn/Al_2O_3$  катализаторе в зависимости от условий его предварительной обработки.

Все профили имеют характерный излом после поглощения 1 экв.  $H_2$ . Такой характер кривой связан с тем, что реакция гидрирования ДФА включает две основные стадии: (1) гидрирование исходного ДФА до

стильбена, которое сопровождается поглощением 1 экв.  $H_2$ ; (2) полное гидрирование промежуточного стильбена до дифенилэтана с поглощением второго экв.  $H_2$ . Излом указывает на резкое снижение скорости реакции после завершения гидрирования ДФА до стильбена. Сравнение кинетических профилей указывает на значительное влияние окислительно-восстановительных обработок на скорость гидрирования.

Влияние окислительно-восстановительных обработок на скорость реакции и селективность по диарилалкену представлено на Рисунке 85. Кинетические параметры гидрирования ДФА и селективность образования стильбена приведены в Таблице 15. Скорость гидрирования на первой и второй стадиях реакции обозначена как  $r_1$  и  $r_2$  соответственно.

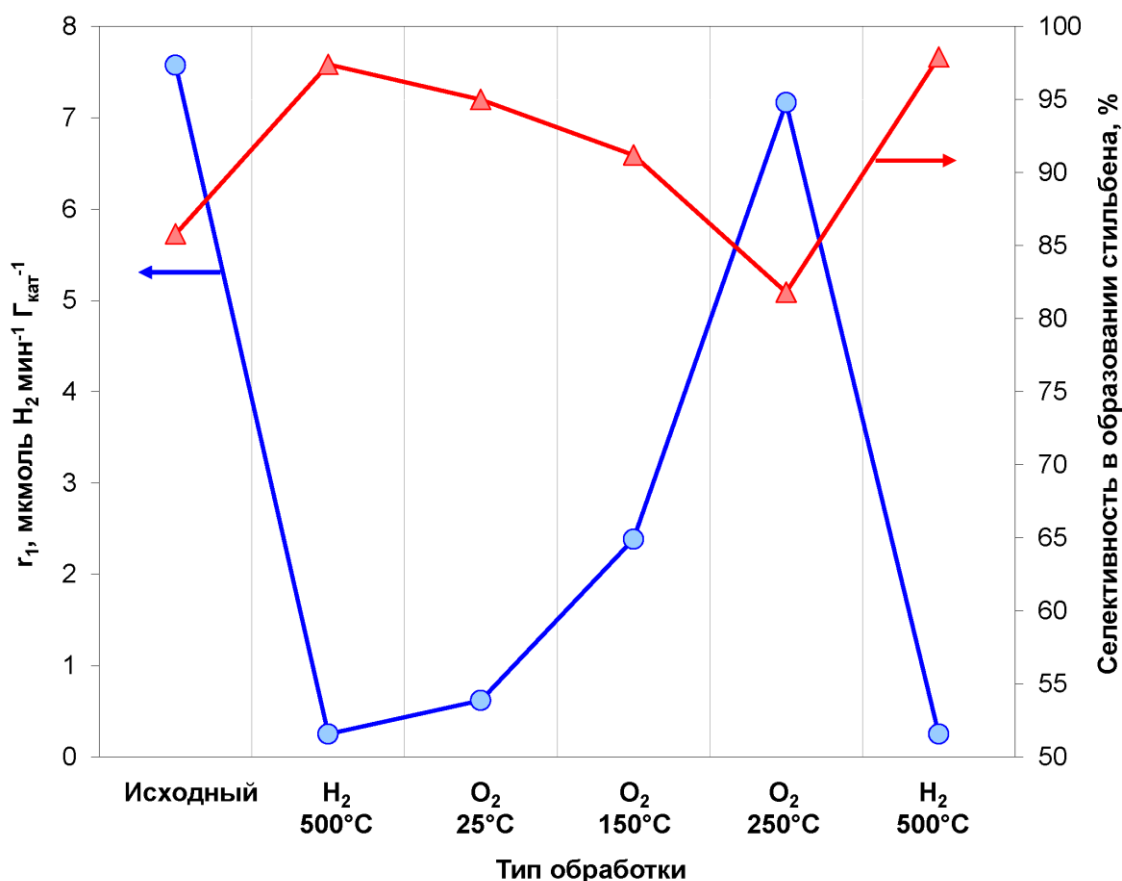
Кинетический профиль поглощения  $H_2$  для исходного катализатора PdIn/ $Al_2O_3$  (после его длительного хранения на воздухе) имеет характерный излом вниз после поглощения 1 экв.  $H_2$ , что, как уже упоминалось выше, указывает на значительное снижение скорости реакции после завершения гидрирования ДФА до стильбена. Расчеты дают значения  $r_1 = 7.58$  ммоль  $\text{мин}^{-1} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$  и  $r_2 = 0.043$  ммоль  $\cdot \text{мин}^{-1} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$  (Таблица 15). Следует отметить, что селективность по стильбену исходного катализатора после хранения на воздухе относительно невысока и не превышает 86% (Таблица 15, Рисунок 85).

После восстановительной обработки при  $500^\circ\text{C}$  активность катализатора существенно снижается, а профиль поглощения  $H_2$  сохраняет излом. По сравнению с исходным катализатором,  $r_1$  и  $r_2$  падают в 30 раз (с 7.58 до 0.25 ммоль  $\cdot \text{мин}^{-1} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ ) и в 6 раз (с 0.043 до 0.007 ммоль  $\cdot \text{мин}^{-1} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$ ) соответственно. Стоит отметить, что селективность катализатора после восстановительной обработки значительно возрастает, до  $\sim 97.4\%$  при конверсии ДФА 90% ( $S_{90\%}$  на Рисунке 85 и в Таблице 15).

При проведении окислительной обработки восстановленного катализатора при  $25^\circ\text{C}$  наблюдается улучшение его каталитических характеристик. Скорость гидрирования ДФА увеличивается более чем в два

раза по сравнению с восстановленным катализатором, скорость первой стадии  $r_1$  возрастает с 0.25 до 0.62  $\text{ммоль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$  (Таблица 15). При этом увеличение активности сопровождается незначительным снижением селективности с 97.4 до 95%.

Окислительная обработка при 150°C приводит к дальнейшему и более значительному повышению активности. Скорость реакции гидрирования ДФА  $r_1$  увеличивается более чем на порядок с 0.25 до 2.38  $\text{ммоль} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$  по сравнению с восстановленным PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцом (Таблица 15). При этом наблюдается увеличение скорости второй стадии, значение  $r_2$  в 17 раз. Столь значительное увеличение скорости гидрирования сопровождается дальнейшим снижением селективности по стильбену  $S_{90\%}$  до значения 91.2%.



**Рисунок 85.** Влияние окислительно-восстановительных обработок 2.5%Pd-2.7%In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора на скорость реакции селективного гидрирования ацетилена и селективность по стильбену.

**Таблица 15.** Кинетические параметры гидрирования ДФА и селективность по стильбену.

#	Тип обработк и	$r$ , ммоль·мин <sup>-1</sup> $\cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$		TOF, с <sup>-1</sup>		TOF <sub>1</sub> /TOF <sub>2</sub>	S <sub>90%</sub> , %
		$r_1$	$r_2$	TOF <sub>1</sub>	TOF <sub>2</sub>		
1	Исходны й	7.58	0.043	0.54	0.0030	178.0	85.8
2	H <sub>2</sub> , 500°C	0.25	0.007	0.018	0.0005	37.0	97.4
3	O <sub>2</sub> , 25°C	0.62	0.015	0.044	0.0011	40.7	95.0
4	O <sub>2</sub> , 150°C	2.38	0.121	0.169	0.0086	19.8	91.2
5	O <sub>2</sub> , 250°C	7.17	0.147	0.51	0.0104	48.7	81.8
6	H <sub>2</sub> , 500°C	0.26	0.007	0.019	0.0005	38.0	97.9

Условия: T = 25°C, P(H<sub>2</sub>) = 5 бар, *n*-гексан



После проведения окислительной обработки при температуре 250°C скорость гидрирования ДФА снова возрастает, значение  $r_1$  достигает значения 7.17 ммоль·мин<sup>-1</sup>·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> и почти возвращается к значению, наблюдаемому для исходного PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора (после его длительного хранения на воздухе). Однако повышение активности сопровождается значительным ухудшением селективности по стилибену (с 97.4 до 81.8 %), что крайне невыгодно для промышленного применения. Селективность окисленного при 250°C и исходного PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора по стилибену также практически совпадает (около 82–86 %). Стоит отметить, что изменения каталитических характеристик, наблюдаемые при ступенчатом окислении восстановленного PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора, оказались полностью обратимыми. Повторное восстановление катализатора при 500°C приводит к полному восстановлению высокой селективности образования стилибена и снижению скорости гидрирования до 0.26 ммоль·мин<sup>-1</sup>·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> (Таблица 15). В тоже время известно, что монометаллические Pd катализаторы, которые проявляют довольно высокую активность, теряют свою селективность при высоких конверсиях ацетилена за счёт протекания реакции полного гидрирования до этана. Так, например, в работе [64] приводятся данные, где в случае монометаллического Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора наблюдается постепенное снижение селективности во всем интервале конверсий ацетилена, при этом наиболее резкое изменение происходит в области конверсий выше 40%, а при полной конверсии ацетилена селективность падает до 35%.

Таким образом, результаты каталитических экспериментов позволяют сделать вывод, что эффекты O<sub>2</sub>-индуцированной сегрегации могут быть использованы для целенаправленной контролируемой настройки каталитических характеристик (активности/селективности) интерметаллического катализатора PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции селективного гидрирования ДФА. Восстановленный в водороде при температуре 500°C

PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор показывает чрезвычайно высокую селективность по стильбену (селективность ~ 98%), однако проявляет относительно низкую активность в реакции. Мягкая окислительная обработка в кислороде в диапазоне температур 25–150°C приводит к увеличению активности в несколько раз, при этом наблюдается незначительное снижение селективности. Проведение окислительной обработки в более жестких условиях при температуре 250°C приводит к резкому увеличению активности катализатора с увеличением скорости гидрирования более чем на порядок. Однако повышение активности сопровождается значительной потерей селективности по стильбену, которая падает с ~ 97 до ~ 82%. Наблюдаемые изменения каталитических характеристик полностью обратимы при повторяющихся циклах окисления и восстановления, из чего можно сделать вывод, что эффект O<sub>2</sub>-индуцированной сегрегации может быть использован для настройки свойств катализатора для получения целевых каталитических характеристик: баланса активность/селективность.

#### 4.2.5. Обсуждение наблюдаемых закономерностей

Детальный анализ данных, полученных при изучении PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора комбинацией методов РФЭС *in situ* и DRIFTS CO, позволяет выделить несколько четко выраженных стадий трансформации наночастиц PdIn при восстановительных и окислительных обработках в зависимости от температуры и, соответственно, предложить следующие объяснения обратимых изменений каталитических характеристик, вызванных этими обработками.

*Исходный PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор (после его длительного хранения на воздухе)*

Исследование исходного PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора методом РФЭС показывает присутствие на поверхности палладия в металлическом состоянии Pd<sup>0</sup>, интерметаллических частиц PdIn, а также окисленного

палладия в составе оксида PdO, на что указывают характерные пики Pd3d<sub>5/2</sub> со значениями энергии связи 335.2 эВ, 335.8 эВ и 337.3 эВ соответственно, с преобладанием Pd<sup>0</sup> (Рисунок 78). Анализ фотоэлектронных спектров In3d показал, что индий на поверхности исходного катализатора присутствует, в основном, в двух окисленных состояниях с E<sub>св</sub> ~ 445.3 эВ (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и 444.2 эВ (InO<sub>пов</sub>). Кроме того, наблюдается небольшая доля индия в составе PdIn ИМС с E<sub>св</sub> ~ 443.7 эВ. Кроме того, согласно результатам РФЭС исследования исходного катализатора, соотношение атомных концентраций In/Pd составляет около 1.85, что свидетельствует о заметном обогащении поверхности наночастиц индием (Рисунок 80).

Идентификации различных форм Pd, полученная из данных метода РФЭС, хорошо согласуется с данными DRIFTS CO. Так, полоса поглощения с максимумом при 2086 см<sup>-1</sup> указывает на присутствие на поверхности линейно-адсорбированного CO, что можно связать с адсорбцией на Pd<sup>0</sup> [215, 233]. Спектр также содержит широкую полосу поглощения с максимумом при 1960 см<sup>-1</sup>, характерную для многоцентровой адсорбции CO (мостиковая и трёхкоординированная адсорбция), также на металлическом Pd<sup>0</sup>. На присутствие палладия в составе интерметаллических PdIn частиц указывает наличие ИК сигнала при ~ 2065 см<sup>-1</sup> [145]. Отсутствие полос поглощения, соответствующих CO, адсорбированному на частицах PdO, можно объяснить восстановлением PdO в условиях проведения эксперимента методом DRIFTS CO, то есть при 50°C в потоке CO (являющимся восстановительной атмосферой).

Таким образом, данные РФЭС и DRIFTS CO позволяют сделать вывод о том, что гидрирование ДФА на исходном катализаторе PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, по видимому, протекает на активных центрах Pd<sup>0</sup> и Pd<sub>ИМС</sub>, при этом на поверхности частиц преобладает монометаллический палладий Pd<sup>0</sup>. Исходный катализатор демонстрирует сочетание высокой активности в гидрировании ДФА ( $r_1 = 7.6 \text{ ммоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ) (Таблица 15) и достаточно

низкой селективностью образования целевого стильбена (Рисунок 85). При конверсии ДФА 90% селективность составляет около 86%.

#### *Восстановление PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в H<sub>2</sub> при температуре 500°C*

Данные РФЭС, полученные для PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора после его обработки в водороде при температуре 500°C показывают, что на поверхности преобладают интерметаллические PdIn частицы. Об этом свидетельствует резкое увеличение интенсивности компоненты Pd3d<sub>5/2</sub> со значением энергии связи 335.8 эВ, характерной для Pd<sub>ИМС</sub>, и сопутствующее полное исчезновение сигнала, отнесённого к Pd<sup>0</sup>, с E<sub>св</sub> 335.2 эВ. Следует также отметить, что после восстановления соотношение атомных концентраций In/Pd падает примерно до значения 1.2, что достаточно близко к стехиометрии ожидаемого интерметаллического соединения PdIn с соотношением металлов 1:1. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными методом DRIFTS CO, которые показывают полное исчезновение полос поглощения, характерных как для Pd<sup>0</sup> (2086 см<sup>-1</sup>), так и для многоцентровой адсорбции (2000-1900 см<sup>-1</sup>). Наличие полосы поглощения с максимумом при 2065 см<sup>-1</sup> свидетельствует об образовании интерметаллических наночастиц Pd<sub>1</sub>In<sub>1</sub> с моноатомными Pd<sub>1</sub> центрами, полностью изолированными друг от друга атомами In, и способными адсорбировать CO исключительно в линейной конфигурации [136, 230, 231]. Восстановление катализатора приводит к резкому снижению скорости в реакции гидрирования ДФА, ~ в 30 раз до 0.25 ммоль·Г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup> по сравнению с исходным PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатором (Таблица 15). Снижение активности сопровождается значительным увеличением селективности по стильбену до 98% (Рисунок 85). Этот результат согласуется с ранее опубликованными данными о рекордно высокой селективности PdIn ИМС в гидрировании ацетилена, а также замещенных алкинов в алкены [145, 215, 234]. Полученные данные позволяют предположить, что наблюдаемое снижение каталитической активности восстановленного PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

катализатора связано с превращением смеси различных Pd центров ( $Pd^0$ ,  $Pd_{ИМС}$ ) в интерметаллические наночастицы  $Pd_1In_1$  [222, 223, 235]. Наблюдаемое снижение каталитической активности связано с электронными и геометрическими эффектами и может быть объяснено следующим образом:

1) Электронный эффект. Когда пара металлов, включающая d-переходный металл (Pd) и металл основной группы с sp конфигурацией (In), образует интерметаллическое соединение, d-зона переходного металла заполняется за счёт переноса заряда, что приводит к ее стабилизации и понижению энергии [236, 237]. В результате, происходит обеднение парциальной плотности d-состояний вблизи уровня Ферми, что приводит к уменьшению энергии адсорбции молекул алкинов на поверхности частиц и соответствующему изменению каталитической активности [141, 215].

2) Геометрический эффект. Восстановительная обработка катализатора приводит к образованию центров  $Pd_1$ , изолированных друг от друга атомами In, что приводит к слабосвязанной адсорбции молекул алкинов на поверхности  $PdIn$  с изолированными атомами Pd [215]. Как сообщалось ранее, энергия адсорбции ацетилена на поверхности  $PdIn$ , содержащей только изолированные центры  $Pd_1$ , в 3.5 раза ниже, чем на поверхности  $Pd_3In$ , обедненной индием, которая содержит соседние центры  $Pd_n$  ( $n \geq 2$ ): 0.58 эВ и 1.96 эВ соответственно. Столь значительное снижение энергии адсорбции, по-видимому, снижает и кажущуюся каталитическую активность [235].

На селективность также влияют электронный и геометрический факторы, поскольку они определяют соотношение между энергией десорбции промежуточной молекулы алкена и активационным барьером его последующего гидрирования. Так, для селективного гидрирования ацетилена в этилен на  $PdIn$  ИМС расчет методом ТФП показал, что молекула этилена слабо связана с изолированными центрами  $Pd_1$  d-связью с энергией адсорбции -0.34 эВ на поверхности  $Pd_1In_1$  [235]. Дальнейшее гидрирование  $C_2H_4$  соответствует барьеру активации 0.68 эВ, что делает десорбцию молекулы олефина с поверхности катализатора энергетически выгодной по

сравнению с маршрутом его полного гидрирования, что приводит к повышению селективности по целевому продукту [201]. Наоборот,  $C_2H_4$  имеет тенденцию к адсорбции в ди- $\sigma$ -конфигурации на поверхности  $Pd_3In$  ИМС, обедненного индием, с энергией десорбции 1.09 эВ, что близко к активационному барьеру его последующего гидрирования (1.16 эВ). Это приводит к низкой селективности по целевому продукту, подобно той, что наблюдается в случае монометаллических Pd-катализаторов [235].

*«Мягкая» окислительная обработка PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в O<sub>2</sub> (25 – 100°C)*

Мягкая окислительная обработка при 25 и 100°C приводит к преимущественному окислению In, на что указывает рост интенсивности в фотоэлектронных спектрах  $In3d_{5/2}$  сигнала со значением энергии связи  $\sim 444.2$  эВ, отнесённого к поверхностному оксиду In ( $InO_{пов}$ ) – Рисунок 78. Окисление индия приводит к его поверхностной сегрегации, на что указывает постепенное увеличение соотношения атомных концентраций In/Pd до значения 1.35 и 1.4 для температур обработки 25 и 100°C соответственно. Следует отметить, что после окисления при 25 и 100°C в фотоэлектронных спектрах  $Pd3d$  наблюдается только одно состояние, но для него характерен отчётливый сдвиг в сторону меньших значений энергии связи до  $\sim 335.6$  эВ (Рисунок 79). Принимая во внимание «окислительное выщелачивание» компонента In и его поверхностную сегрегацию в виде  $InO_{пов}$ , а также последовательное снижение соотношения атомных концентраций  $In_{ИМС}/Pd_{ИМС}$  (Рисунок 80), такой сдвиг положения линии  $Pd3d_{5/2}$  можно объяснить обеднением интерметаллических PdIn наночастиц по индию.

Данные ИК спектроскопии адсорбированного CO в режиме диффузного отражения также подтверждают наблюдаемые трансформации интерметаллической PdIn структуры при окислении PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в «мягких» условиях. На это указывает появление в спектрах

дополнительной полосы поглощения с максимумом при 2085–2087  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей линейно адсорбированной форме CO, сопровождающееся сдвигом и уширением полосы поглощения в районе 2000–1900  $\text{см}^{-1}$ , характерной для мостиковой и трёхкоординированной адсорбции CO (Рисунок 82). Эти полосы поглощения связаны с адсорбцией CO на многоатомных  $\text{Pd}_n$  центрах ( $n \geq 2$ ), образующихся на поверхности наночастиц  $\text{PdIn}_{1-x}$  в результате «выщелачивания» индия. Повышение температуры окисления приводит к дальнейшему смещению полос линейно-адсорбированных молекул CO в сторону более высоких волновых чисел, что связано с продолжающимся обеднением наночастиц  $\text{PdIn}_{1-x}$  по индию.

Мягкая окислительная обработка катализатора при комнатной температуре приводит к заметному увеличению активности  $\text{PdIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора, значение  $r_1$  возрастает с 0.25  $\text{ммоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  до 0.62  $\text{ммоль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  и незначительному снижению селективности по алкену с 97.4 до 95% (Таблица 15, Рисунок 85). Наблюдаемое улучшение активности предположительно связано с двумя факторами: (1) превращением части изолированных моноатомных центров  $\text{Pd}_1$  в многоатомные центры  $\text{Pd}_n$  и (2) изменением электронного состояния атомов Pd за счёт уменьшения числа соседних атомов индия, в результате их «окислительного выщелачивания» и замещения атомов In на Pd.

*«Жёсткая» окислительная обработка  $\text{PdIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора в  $\text{O}_2$  (150 – 250°C)*

Окислительная обработка  $\text{PdIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  образца при температурах 150–250°C приводит к более выраженным изменениям в структуре металлических частиц. Наблюдается постепенное смещение энергии связи фотоэлектронной линии  $\text{Pd}3d_{5/2}$ , отнесённой к PdIn ИМС, в сторону более низких значений. Одновременно с этим происходит уменьшение соотношения атомных концентраций  $\text{In}_{\text{ИМС}}/\text{Pd}_{\text{ИМС}}$  (Рисунок 81). Это

свидетельствует о продолжающемся «окислительном выщелачивании» индия из  $\text{PdIn}_{1-x}$  при повышении температуры окислительной обработки до  $250^\circ\text{C}$ .

Кроме того, после проведения окислительной обработки при температуре  $150^\circ\text{C}$  данные РФЭС показывают образование окисленной формы палладия в составе  $\text{PdO}$  ( $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 337.3$  эВ) и металлического  $\text{Pd}^0$  ( $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.2$  эВ). Интенсивность этих пиков достаточно низкая, а основной вклад в фотоэлектронный спектр  $\text{Pd}3d$  по-прежнему вносит состояние, отнесённое к  $\text{Pd}_{\text{ИМС}}$  (доля  $\text{Pd}_{\text{ИМС}}$  около 70%, Рисунок 79). Тем не менее, это свидетельствует о том, что при температуре  $150^\circ\text{C}$  помимо прогрессирующего «окислительного выщелачивания» In из  $\text{PdIn}_{1-x}$  ИМС начинается параллельный процесс разложения интерметаллических  $\text{PdIn}$  частиц.

Окислительная обработка при температуре  $150^\circ\text{C}$  существенно влияет на каталитические характеристики  $\text{PdIn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Каталитическая активность увеличивается почти в 4 раза, значение  $r_1$  возрастает с 0.62 до 2.38  $\text{ммоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  (Таблица 15). Повышение активности сопровождается снижением селективности по стильбену с 95.0 до 91.2% (Рисунок 85). Предположительно, наблюдаемые изменения каталитических характеристик связаны с двумя факторами: (1) образованием форм  $\text{Pd}^0$ , а также (2) продолжающимся обеднением наночастиц  $\text{PdIn}_{1-x}$  по индию, что приводит к дальнейшему снижению соотношения атомных концентраций  $\text{In}_{\text{ИМС}}/\text{Pd}_{\text{ИМС}}$  до 0.3 (Рисунок 81). Наблюдаемое снижение селективности качественно согласуется с данными, полученными при сравнении селективностей  $\text{Pd}_1\text{In}_1$  и  $\text{Pd}_3\text{In}_1$  в реакции гидрирования ацетилена [235]. Авторами было обнаружено, что селективность по этилену  $\text{Pd}_3\text{In}_1$  катализатора, обогащённого палладием, значительно снижается по сравнению с  $\text{Pd}_1\text{In}_1$ , ввиду снижения концентрации изолированных моноатомных  $\text{Pd}_1$ -центров на поверхности катализатора.

С повышением температуры окислительной обработки до температуры  $200^\circ\text{C}$  и далее до  $250^\circ\text{C}$  интенсивность фотоэлектронных пиков  $\text{PdO}$  и  $\text{Pd}^0$  в спектрах  $\text{Pd}3d$  последовательно возрастает. Увеличение интенсивности



сигналов PdO и Pd<sup>0</sup> сопровождается увеличением интенсивности пиков, отнесённых к In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и InO<sub>пов</sub> в фотоэлектронных спектрах In3d (Рисунок 78). Параллельно снижается интенсивность сигнала Pd3d<sub>5/2</sub>, отнесённого к палладию в составе PdIn интерметаллида, что свидетельствует о дальнейшем разложении интерметаллида PdIn<sub>1-x</sub>. После окисления при 250°C вклад от Pd<sub>ИМС</sub>, рассчитанный из РФЭС данных, не превышает 10–15%, что свидетельствует о разложении значительной части интерметаллида, а в фотоэлектронном спектре Pd3d преобладает окисленное состояние палладия PdO (доля PdO увеличивается до ~ 70%, Рисунок 79).

Данные, полученные методом DRIFTS CO, также указывают на постепенное обеднение наночастиц PdIn<sub>1-x</sub> по In, о чем свидетельствует постепенный сдвиг полосы поглощения, соответствующей линейно адсорбированным молекулам CO на PdIn ИМС, с 2065 до 2076 см<sup>-1</sup> в сторону положения, характерного для CO, линейно-адсорбированного на монометаллических Pd<sup>0</sup> центрах. Одновременное снижение интенсивности этой полосы свидетельствует об уменьшении доли атомов палладия, находящихся в составе PdIn интерметаллида, за счёт его разложения. Одновременно с этим в ИК-спектрах наблюдается появление новой полосы поглощения с максимумом при 2089–2090 см<sup>-1</sup>, которая характерна для CO, линейно-адсорбированного на монометаллических частицах Pd, что полностью согласуется с результатами, полученными методом РФЭС.

Следует отметить, что даже после окислительной обработки при 250°C мы не наблюдали полос, характерных для адсорбции CO на окисленных центрах типа Pd<sup>2+</sup> или Pd<sup>+</sup> (2215–2110 см<sup>-1</sup>). Отсутствие этих полос поглощения в спектрах ИК диффузного отражения можно объяснить быстрым восстановлением Pd<sub>n</sub><sup>+</sup> до Pd<sup>0</sup>, о чем свидетельствует появление полос с максимумом ниже 2100 см<sup>-1</sup> в условиях проведения эксперимента (поток CO/He, 50°C) [238]. Действительно, согласно литературным данным, палладий достаточно легко восстанавливается при комнатной температуре в восстановительной среде. Так, результаты измерения низкотемпературного

ТПВ для PdO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> указывают на значительное потребление водорода при комнатной температуре, которое авторы связали с восстановлением PdO до металлического палладия [147]. Эти данные также хорошо согласуются с результатами исследований, опубликованными Парийчак (Paryjczak) и соавторами, которые изучали восстановление системы PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [239].

Такая существенная трансформация структуры поверхности PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора приводит к значительному изменению его каталитических характеристик. Каталитическое тестирование образца, окисленного при температуре 250°C в токе O<sub>2</sub>, демонстрирует увеличение каталитической активности в 28 раз по сравнению с восстановленным катализатором: значение  $r_1$  возрастает с 0.25 ммоль·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup> до 7.17 ммоль·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>. Одновременно с увеличением активности наблюдается резкое снижение селективности по диарилалкену с 97% до 82% (Таблица 15 и Рисунок 85). Следует отметить, что значение селективности катализатора после окисления при 250°C становится близкой к наблюдаемому для монометаллического образца Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [68], полностью нивелируя при этом синергические эффекты, наблюдаемые для PdIn катализатора.

Результаты исследований, полученные с привлечением комбинации методов РФЭС и DRIFTS CO, позволяют сделать вывод о том, что наблюдаемые изменения каталитических характеристик вызваны почти полным разложением интерметаллических PdIn частиц после окислительной обработки PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в «жестких» условиях, т.е. при температуре 250°C. Поэтому реакция гидрирования ДФА протекает, в основном, на многоатомных Pd<sup>0</sup> центрах, обеспечивающих высокую активность, но меньшую селективность по олефину, как и в случае монометаллического Pd-катализатора.

*Повторное восстановление PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в H<sub>2</sub> при температуре 500°C.*

Примечательно, что повторное восстановление катализатора после его окисления приводит к практически полному восстановлению интерметаллических PdIn наночастиц, о чем свидетельствуют данные РФЭС и DRIFTS CO. Восстановительная обработка при 500°C приводит к полному исчезновению сигналов, отнесённых к InO<sub>пов</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в фотоэлектронных спектрах In3d, при этом наблюдается рост интенсивности пика In3d<sub>5/2</sub> со значением энергии связи 443.7 эВ, характерного для индия в составе PdIn ИМС. Анализ фотоэлектронных спектров Pd3d показывает, что после восстановления катализатора в спектре присутствует только одно состояние со значением энергии связи 335.8 эВ, также отнесённое к Pd в составе PdIn ИМС наночастиц. Восстановление структуры PdIn ИМС также подтверждается уменьшением значения соотношения атомных концентраций In/Pd до ~1.1, которое очень близко к ожидаемой стехиометрии 1:1 интерметаллической фазы Pd<sub>1</sub>In<sub>1</sub>.

Эти превращения дополнительно подтверждаются данными DRIFTS CO. Как показано на Рисунке 82, в ИК спектре CO, адсорбированного на повторно восстановленном PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, наблюдается только одна полоса поглощения с максимумом при 2065 см<sup>-1</sup>, которая соответствует молекулам CO, адсорбированным на PdIn ИМС, в линейной координации. Исчезновение полос поглощения, соответствующих мостиковой и трёхкоординированной адсорбции CO (в диапазоне 1900–1780 см<sup>-1</sup>), также свидетельствует об образовании изолированных друг от друга атомами индия Pd<sub>1</sub> центров, что указывает на образование PdIn ИМС наночастиц.

Повторное восстановление окисленного PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора водородом при 500°C приводит к радикальному изменению каталитических характеристик по сравнению с окисленным образцом. Скорость гидрирования ДФА значительно снижается с 7.17 ммоль·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup> до 0.26

ммоль·Г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>, что сопровождается значительным увеличением селективности по диарилалкену с 82% до 98% (Таблица 15, Рисунок 85). Такое изменение каталитических характеристик связано с восстановлением интерметаллической структуры PdIn наночастиц.

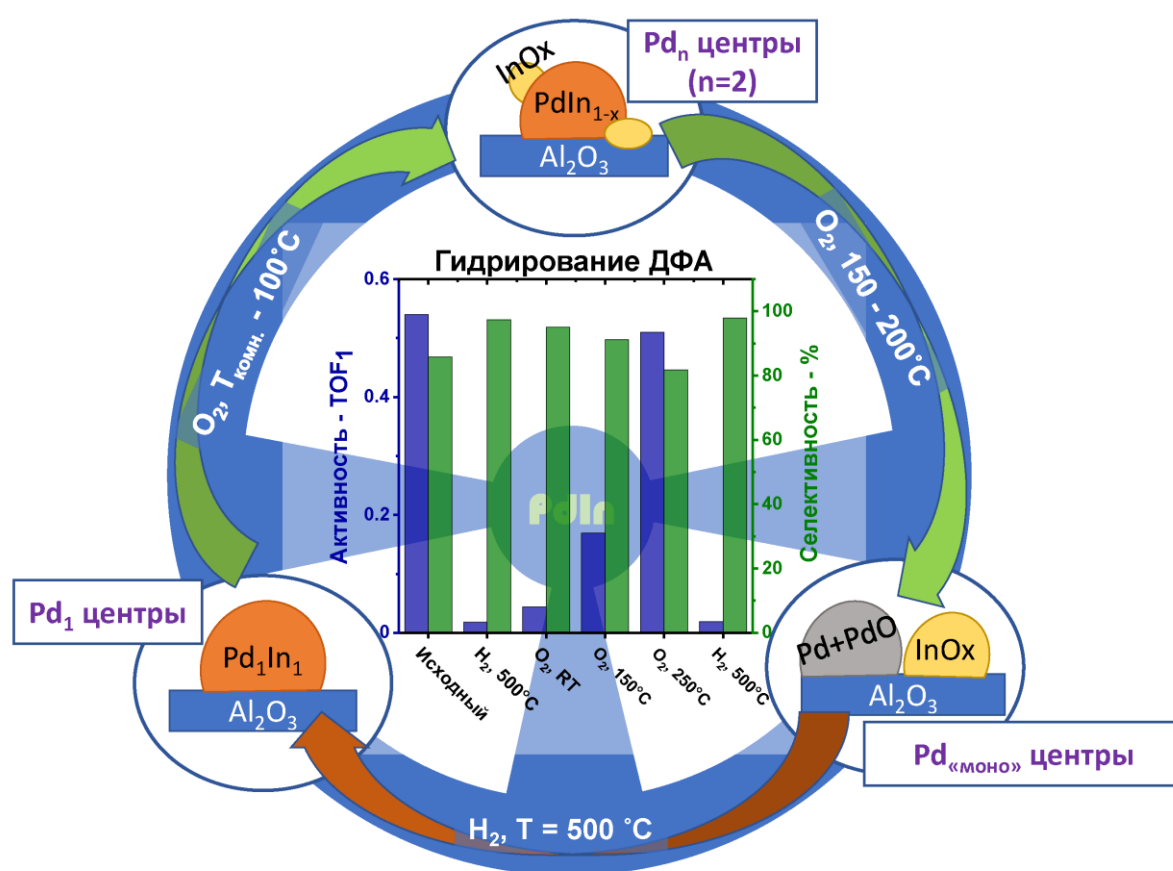
Фактически каталитические свойства повторно восстановленного PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора становятся идентичными наблюдаемым для катализатора после первой восстановительной обработки, что свидетельствует об обратимости всех изменений, происходящих при окислительно-восстановительных обработках.

### 4.3. Заключение к Главе 4

Таким образом, используемый при исследовании интерметаллических PdIn катализаторов подход, который описан в данной Главе и заключается в совместном использовании модельных и реальных катализаторов (PdIn/ВОПГ и PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также поверхностно-чувствительных методов исследования в режиме *in situ* (РФЭС и DRIFTS CO), однозначно демонстрирует, что структура поверхности PdIn наночастиц может быть целенаправленно «настроена» с использованием эффектов O<sub>2</sub>-индуцированной сегрегации.

Так, на примере PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора показано, что посредством использования восстановительно-окислительных обработок при определенных условиях можно управлять его каталитическими свойствами в реакции жидкофазного гидрирования дифенилацетилена. Схематичное изображение эволюции палладиевых центров на поверхности PdIn частиц нанесённых на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости условий обработки приведено на Рисунке 86. Восстановленный при 500°C в H<sub>2</sub> катализатор обеспечивает рекордно высокую селективность по стильбену (около 98%), при этом демонстрирует низкую активность ввиду того, что на поверхности упорядоченной ИМС структуры In<sub>1</sub>Pd<sub>1</sub> наночастиц преобладают моноатомные Pd<sub>1</sub> центры. Напротив, полностью окисленное состояние катализатора, на поверхности

которого преобладают многоатомные  $Pd_n$  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, выглядит эффективным инструментом для предобработки поверхности для достижения оптимальных каталитических характеристик (активности и селективности) катализатора.



**Рисунок 86.** Схематическое изображение эволюции палладиевых центров на поверхности  $PdIn$  частиц нанесённых на  $Al_2O_3$  в зависимости условий обработки

## **Глава 5. Обсуждение причин наблюдаемых различий проявления эффектов адсорбционно индуцированной сегрегации для двух типов биметаллических систем: на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений, а также перспектив развития данного исследования**

Представленная диссертационная работа посвящена исследованию явления адсорбционно-индуцированной сегрегации, в основе которого лежит эффект обогащения поверхности биметаллической частицы одним из ее компонентов при обработке реакционными газами. Такой подход может быть применен для атомарного конструирования активных центров, обладающих уникальными каталитическими характеристиками, а также способных сохраняться в условиях протекания каталитической реакции. В данной главе обсуждаются особенности протекания и причины различий адсорбционно-индуцированных процессов для биметаллических систем различного типа на основе палладия – твёрдых растворов замещения (PdAu и PdAg) и интерметаллических соединений (PdIn), при воздействии на них различных газовых сред – CO и O<sub>2</sub>. Согласно литературным данным, а также результатам, представленным в данной диссертационной работе, характер протекания сегрегационных процессов для этих каталитических систем существенно различается. Так, для интерметаллидов эффекты сегрегации, вызванные, например, адсорбцией CO, проявляются в незначительной степени, что связано с их более высокой термодинамической стабильностью по сравнению с твёрдыми растворами замещения. Однако при окислительной обработке кислородом при повышенной температуре происходит преимущественное окисление компонента, обладающего большим сродством к кислороду: индия (или галлия). Это позволяет формировать поверхностные структуры с соседствующими металлическими (Pd) и металло-оксидными доменами, а также системы ядро-оболочка M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd (где M = In или Ga).

С другой стороны, в случае Pd-Ag и Pd-Au биметаллических систем, для которых характерно образование непрерывного ряда твердых растворов замещения, не проявляющих тенденции к сверхструктурному упорядочению, обработка в атмосфере СО в определенном диапазоне температур приводит к обогащению их поверхности палладием с образованием одиночных, а также многоатомных поверхностных Pd<sub>n</sub> центров.

Таким образом, активационная предобработка биметаллических частиц может использоваться для «тонкой» настройки структуры поверхности и целенаправленного создания центров нужного типа, обеспечивающих оптимальный баланс каталитических свойств (активность, селективность и стабильность).

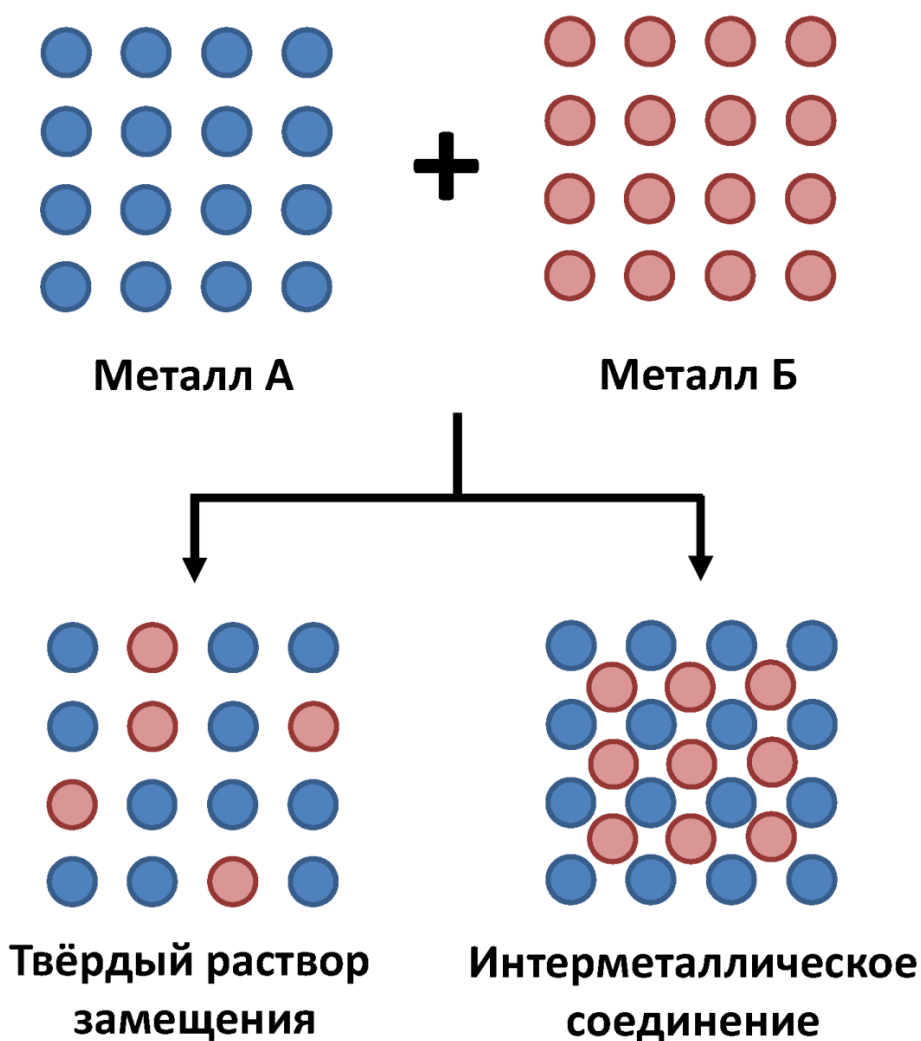
Поскольку в данной Главе рассматриваются два типа биметаллических систем – PdAg (твёрдый раствор замещения) и PdIn (интерметаллическое соединение), то, прежде всего, необходимо уточнить, что понимается под этими двумя типами биметаллических систем, и каковы различия между ними [219, 240]. На Рисунке 87 в виде схемы представлено образование двух типов биметаллических соединений, состоящих условно из двух различных атомов металлов – А и Б, речь о которых пойдёт ниже.

1) Твёрдый раствор замещения можно представить как соединение состава A<sub>x</sub>B<sub>1-x</sub>, где металл А способен встраиваться в решетку второго металла Б в широком диапазоне соотношений, которое определяется пределом его «растворимости», в результате чего происходит образование смешанной фазы. Важно, что при этом не происходит каких-либо значимых структурных изменений [241, 242]. В качестве примера можно привести сплав PdCu с соотношением металлов 1:1, с гранецентрированной кубической (ГЦК) решёткой, состоящей из атомов Pd и Cu, при этом соответствующие монометаллические фазы (Pd и Cu) также имеют структуру ГЦК. В данном случае, индивидуальные металлы и их сплав имеют одинаковую структуру, где атомы меди и палладия занимают кристаллографические положения случайным образом, то есть их

чередование имеет стохастический характер. Такой сплав определяется как твёрдый раствор замещения  $\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$  [243, 244].

2) Интерметаллическое соединение (ИМС) можно представить как соединение состава  $\text{A}_x\text{B}_y$ , образующееся из металлов А и Б, с совершенно другим структурным упорядочением, по сравнению с его составными элементами, таким образом, можно сказать, что они представляют из себя «упорядоченные сплавы». Такие ИМС фазы имеют совершенно определенный состав  $\text{A}_x\text{B}_y$ , где  $x$  и  $y$  — целые числа, а атомы в структуре будут чередоваться строго регулярным образом [241, 245]. Так, например, те же Pd и Cu, которые в индивидуальном состоянии обладают структурой ГЦК, также при смешении в равных пропорциях при определенных условиях синтеза могут образовывать  $\text{Pd}_1\text{Cu}_1$  ИМС, которое имеет совершенно другую структуру — объёмноцентрированную кубическую (ОЦК) решётку, при этом гетероатомы в ней строго упорядочены, в отличие от твёрдого раствора замещения  $\text{Pd}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$  (ГЦК) [246, 247].





**Рисунок 87.** Схематичное представление образования биметаллических твердых растворов замещения и интерметаллических соединений на атомарном уровне.

Природа связи между двумя гетероатомами в этих двух типах биметаллических соединений также сильно различается:

В твёрдых растворах замещения один металл смешивается с другим в пределах его растворимости с образованием непрерывного ряда составов за счёт металлической связи [248]. Образование ИМС возможно только между элементами, которые отличаются по размеру и довольно сильно по значениям электроотрицательности, в противном случае, согласно правилам Юма-Розери (Hume-Rothery) [249], они должны образовывать твердый раствор. Эти правила представляют собой набор базовых условий, при

которых один элемент может растворяться в металле с образованием твердого раствора. В случае твердых растворов замещения, правила Юма-Розери можно сформулировать следующим образом:

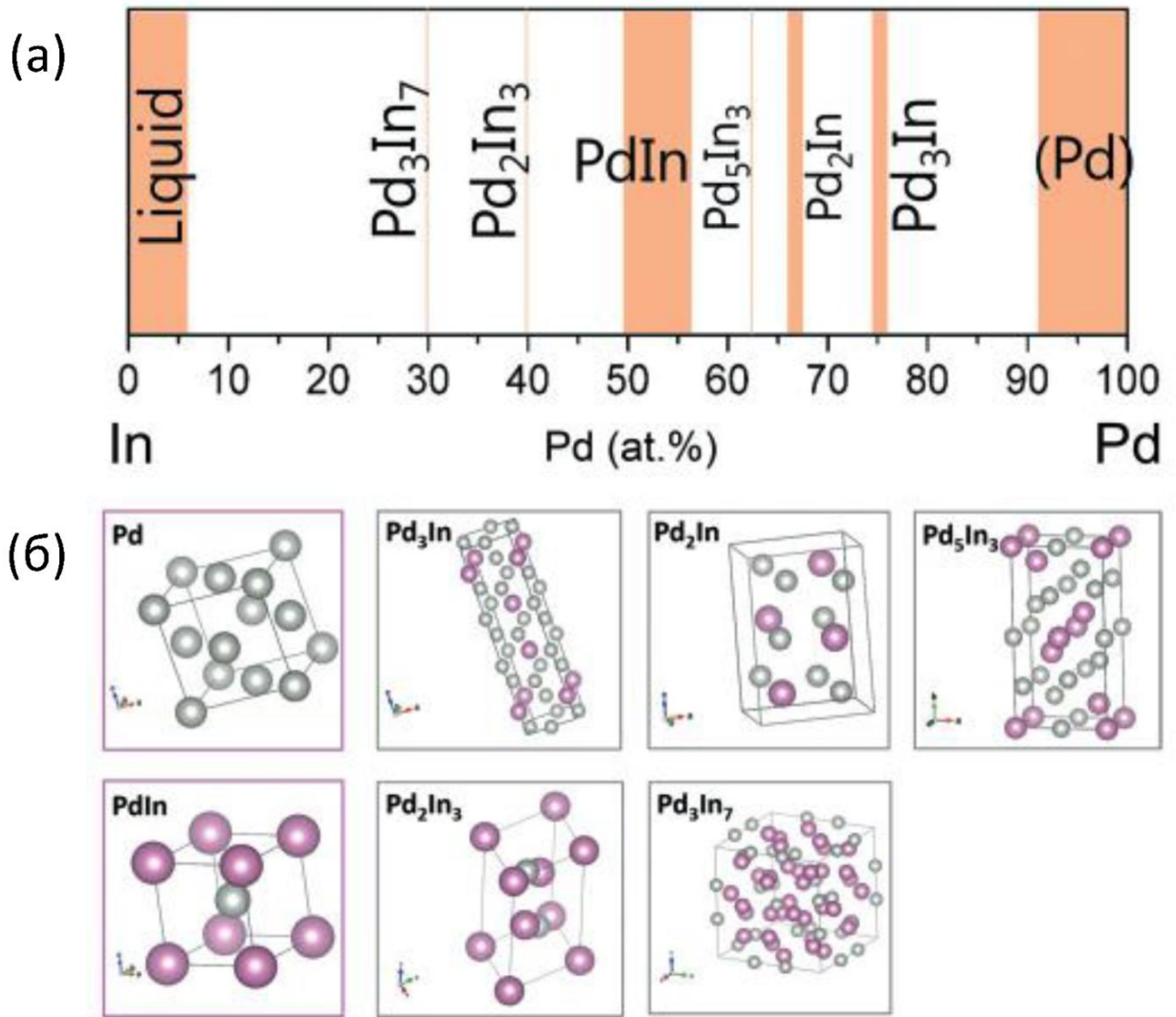
- 1) Атомный радиус атомов «растворенного» вещества и «растворителя» должен отличаться не более чем на 15%.
- 2) Кристаллические структуры «растворенного» вещества и «растворителя» должны быть одинаковыми.
- 3) Полная растворимость возникает, когда «растворитель» и «растворенное» вещество имеют одинаковую валентность.
- 4) «Растворенное» вещество и «растворитель» должны иметь близкие значения электроотрицательности. Если разница электроотрицательностей слишком велика, металлы проявляют тенденцию образовывать интерметаллические соединения, а не твердые растворы.

Так, согласно этим правилам, образование ИМС между двумя соседними металлами в таблице Менделеева невозможно [242, 250]. Основной причиной образования четко определенной периодической структуры в интерметаллидах является образование выраженной ковалентной связи между атомами металлов, из которых он состоит. Такая природа взаимодействия способствует образованию уникальных и сложных кристаллических структур, которые отличаются от структуры любого из исходных металлов, тогда как в случае твёрдых растворов замещения сохраняется кристаллическая структура одного из исходных металлов (растворителя). Так, основными особенностями ИМС при их применении в катализе, помимо электронного («эффект лиганда») и геометрического («эффект ансамбля») факторов, которые также рассматриваются и при изучении твёрдых растворов замещения, являются их высокая стабильность и упорядоченность структуры [251, 252].

Согласно литературным данным In и Pd могут образовывать шесть различных фаз Pd–In ИМС с различной стехиометрией и, соответственно, структурой (Рисунок 88) [136, 253 - 256]. Такие упорядоченные массивные

структуры, где два этих разных атома находятся в конкретных кристаллографических позициях, характерных для ИМС с соответствующей стехиометрией, образуют активные Pd центры со строго определенной геометрической координацией на поверхностных гранях. С другой стороны, в случае биметаллических систем, сформированных из атомов Pd и Ag, образования ИМС не происходит во всём диапазоне соотношений металлов и диапазоне температур до 900°C (Рисунок 89) [257].

Таким образом, можно сказать, что 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. Из этого следует, что системы на основе PdAg, твёрдых растворов замещения, должны быть более «лабильными» по отношению к воздействию реакционной среды и/или температурным обработкам, по сравнению с PdIn системами, на основе ИМС структур. Логично предположить, что возможность сегрегации одного из компонентов под воздействием адсорбатов, как это было показано в Главе 3 диссертации на примере PdAu наночастиц, определяется изменением общей энергии системы адсорбат + частица, по сравнению с частицей без адсорбата.



**Рисунок 88.** (а) Сечение фазовой диаграммы InPd при температуре 600°C и (б) кристаллическая структура Pd и различных фаз PdIn ИМС [136].

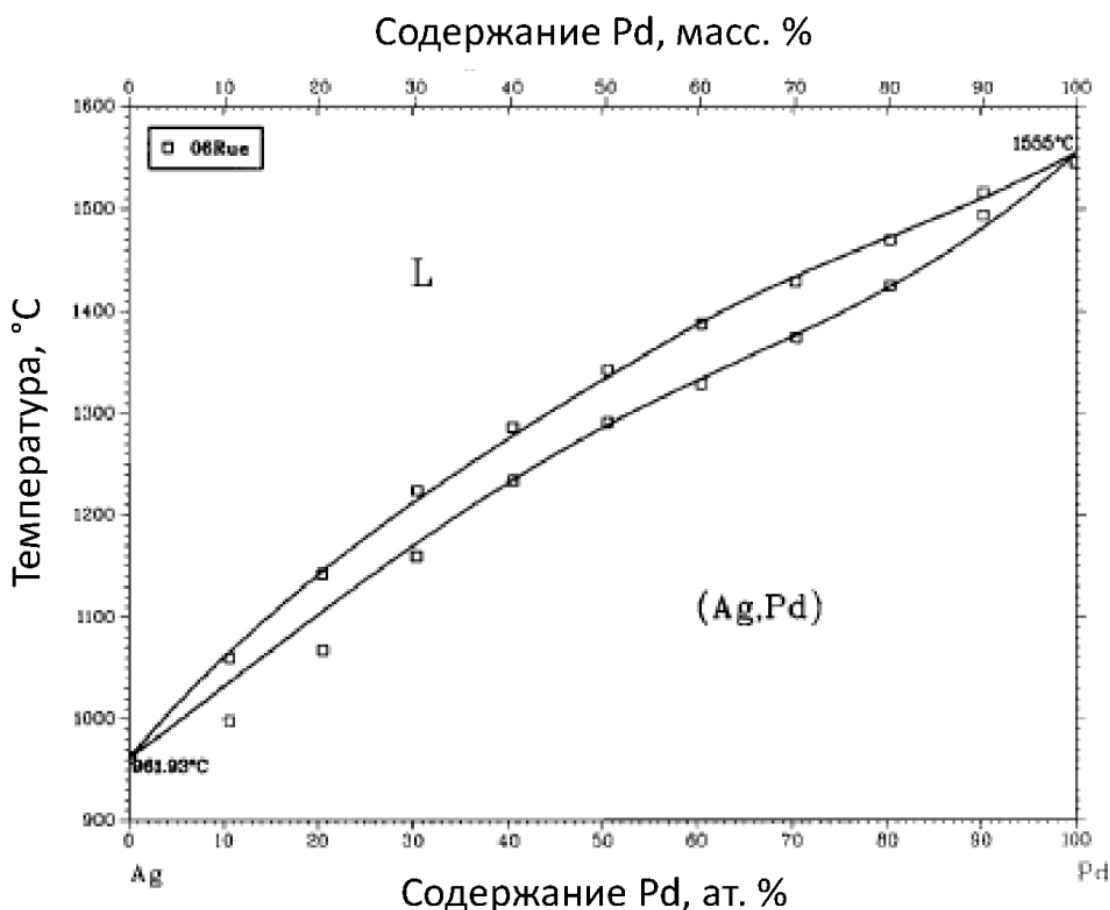


Рисунок 89. Фазовая диаграмма биметаллической системы PdAg [257].

### 5.1. Воздействие CO на различные типы биметаллических частиц: на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений

Известно, что с точки зрения упорядочения атомов, в отсутствие адсорбатов, PdAg частицы очень похожи на PdAu, так, например, в работе группы проф. Неймана (Neuman) [61] при помощи теоретических расчётов, аналогичных приведённым в Главе 3, то есть с использованием TOP-метода, показано, что для обеих этих систем наиболее термодинамически выгодным состоянием являются наночастицы, где атомы Au или Ag стремятся быть расположенными на поверхности наночастицы (top most layer).

Такая поверхностная сегрегация одного металла относительно другого в биметаллических системах, в значительной степени, определяется различной свободной поверхностной энергией этих металлов [20, 258]. Согласно простому эмпирическому правилу, элемент с наименьшей поверхностной энергией в условиях вакуума сегрегирует на поверхность. Как

уже упоминалось, в литературе есть целый ряд работ, основанных как на экспериментальных данных [182, 183], так и на результатах теоретических расчётов [184–189], где продемонстрировано, что для биметаллических PdAg систем в условиях сверхвысокого вакуума поверхность обогащена атомами серебра. Такое взаимное расположение атомов металлов, по-видимому, обусловлено более низкой поверхностной энергией серебра, по сравнению с палладием [183, 184, 187]. Так, разница в поверхностных энергиях между Pd и Ag составляет порядка 25 кДж/моль [183, 259, 260], что существенно превосходит теплоту смешения элементов при образовании твёрдого раствора Pd-Ag (4–5 кДж/моль) [261]. В результате, поверхность сплава обогащается элементом с меньшей поверхностной энергией.

В работе [262] Эом (Eom) с соавторами, используя моделирование методами молекулярной динамики и Монте-Карло, изучали тенденции к образованию структур типа «ядро-оболочка» для 45 различных биметаллических комбинаций. В итоге авторы показали, что обе биметаллические системы – PdAu и PdAg проявляют тенденцию к образованию структур такого типа, где «ядро» обогащено атомами палладия, а «оболочка» атомами золота или серебра. Причём, согласно полученным результатам, в случае PdAg систем эффект поверхностной сегрегации выражен даже в большей степени, чем в случае PdAu.

Стоит напомнить, что, согласно полученным нами данным (см. Главу 3), адсорбция CO уже при покрытии поверхности менее чем в 0.3 монослоя достаточна для термодинамической стабилизации структуры биметаллических PdAu частиц, где все террасы (111) полностью заняты атомами палладия. Если учесть тот факт, что энергии адсорбции CO на палладии и золоте/серебре достаточно близки и составляют ~ 1.5 – 2 эВ и 0.3 эВ соответственно [61, 257], то и в случае твёрдых растворов замещения на основе PdAg должна наблюдаться CO-индуцированная сегрегация атомов палладия на поверхность этих частиц, за счёт более сильного взаимодействия CO с атомами палладия. Папаниколау (Papanikolaou) с соавторами [263]

методами ТФП также исследовали изменение структуры сильно разбавленных биметаллических частиц на основе металлов платиновой группы. Они обнаружили, что сильное взаимодействие между СО и одним из металлов значительно влияет на морфологию поверхности катализаторов, и делают вывод о том, что, варьируя давление СО, можно контролируемым образом управлять структурой ансамблей активного металла на поверхности частиц, таких, например, как PdAu и PdAg. В другой работе [264] Свенум (Svenum) с соавторами исследовали влияние эффектов адсорбционно-индуцированной сегрегации в присутствии различных адсорбатов на тонких мембранах из сплава PdAg с содержанием серебра ~ 20–25 % методами ТФП. В результате авторы пришли к выводу, что адсорбция СО может приводить к сегрегации атомов палладия на поверхность таких систем и, соответственно, к изменению состава поверхности. Наблюдаемая в данном случае адсорбционно-индуцированная сегрегация определяется сильным взаимодействием металл-адсорбат, при этом не происходит изменения валентных состояний атомов металлов или изменения кристаллической структуры твёрдого раствора замещения.

Таким образом, варьируя условия обработки в СО (давление, температура), можно проводить «тонкую» настройку поверхности PdAg биметаллических катализаторов. Результаты, представленные в данной диссертационной работе, демонстрируют, что предварительная обработка PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в токе СО 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.

В случае интерметаллических систем, таких как, например PdGa, воздействие СО не приводит к изменению его поверхности, то есть к сегрегации Pd или Ga на поверхность [265]. Это связано, прежде всего, с тем,

что добавление к палладию второго компонента – галлия, приводит к сильному изменению его электронного состояния в результате образования ковалентных связей в образующемся ИМС, что, в свою очередь, влияет на его адсорбционные свойства. Так, например, в работе [266] авторы проводили исследование модельной системы, которая представляла из себя монокристалл PdGa типа Б с ориентацией (111), методами РФЭС, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), СТМ, рентгеновской фотоэлектронной дифракции, дифракции медленных электронов (ДМЭ), которые применялись для изучения электронных и геометрических свойств поверхности такой системы. При этом сравнение данных, полученных методами УФЭС и температурно-программируемой десорбции хемосорбированного СО, для монокристаллов PdGa(111) и Pd(111) позволило установить корреляции между электронной структурой атомов палладия и их адсорбционной способностью. Так, было показано, что десорбция СО с поверхности Pd(111) наблюдается при температуре около 510 К, в то же время СО полностью десорбируется с поверхности PdGa(111) уже при температуре 260 К. Авторы связывают такую значительную разницу в температурах десорбции (250 К) с сильным изменением электронной структуры атомов палладия. Таким образом, наличие ковалентных связей и образование другой кристаллической структуры в ИМС приводит к увеличению плотности состояний (DOS) на внешних уровнях (то есть к более высокой степени заполнения d-состояний), что приводит к возникновению частичного отрицательного заряда на атомах палладия и, соответственно, это приводит к значительному изменению его адсорбционной способности. Другими словами, энергия адсорбции СО на атомах палладия, находящихся в составе PdGa ИМС, значительно снижается по сравнению с монометаллическим палладием. Аналогичные результаты были получены в работах [245, 267], где авторы показали сдвиг плотности состояний при образовании PdGa интерметаллида, который также приводил к изменению адсорбционных свойств. Так, согласно данным, представленным в [267],



энергия адсорбции CO на PdGa снижается до -1.07 эВ, по сравнению с монометаллическим палладием, для которого она составляет - 1.5–1.6 эВ.

Это может обуславливать стабильность этой системы по отношению к CO-индуцированной сегрегации атомов палладия. ИМС на основе PdIn является близким аналогом PdGa [29]. Также известно, что электронное состояние палладия в этих системах при добавлении In или Ga меняется похожим образом по сравнению с монометаллическим палладием [268]. Этот вывод также подтверждается и данными РФЭС, представленными в настоящей диссертационной работе. Таким образом, стабильность PdIn по отношению к адсорбции CO может быть связана не только с более высокой стабильностью структуры интерметаллида PdIn, но и понижением энергии адсорбции монооксида углерода 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. Следует отметить, что таких резких изменений электронных свойств палладия не наблюдается при добавлении к нему атомов серебра [269]. Действительно, в нашей недавно опубликованной работе [232] комбинацией DRIFTS CO и расчётов методом ТФП была изучена локальная структура одиночных Pd<sub>1</sub> центров на поверхности интерметаллических наночастиц Pd<sub>1</sub>In<sub>1</sub>, нанесенных на α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Значения энергий адсорбции CO на различных центрах Pd и PdIn ИМС поверхностей, полученные методом ТФП, приведены в Таблице 16. Согласно расчетам, CO не адсорбируется на атомах индия, адсорбция происходит только на Pd центрах. Из представленных данных видно, что энергия адсорбции CO на поверхности PdIn ИМС значительно ниже, чем на поверхности монометаллического палладия. Энергия адсорбции CO в мостиковой форме на грани (110) незначительна (-0.09 эВ). Это объясняет, почему этой полосы поглощения не наблюдалось в экспериментах ИК-спектроскопии диффузного отражения CO. Столь низкое значение энергии адсорбции по сравнению с мостиковой формой CO на монометаллическом палладии (-1.51 – 1.71 эВ, см.

Таблицу 16) может быть связано с различной геометрией Pd<sub>2</sub> центров, в случае PdIn(110) и монометаллического Pd. Для монометаллического Pd расстояние между соседними атомами Pd составляет 2.8 Å, тогда как для PdIn(110) - 3.35 Å.

**Таблица 16.** Значения энергий адсорбции CO, а также положения полос поглощения в ИК спектрах на различных центрах Pd и PdIn ИМС поверхностей, полученные методом ТФП

Поверхность	Тип адсорбции (Центр)	E <sub>адс</sub> (эВ)	ν(CO), см <sup>-1</sup>	
			ТФП расчёты	Эксперимент
Pd(111)	Линейная	-1.17	2092	2086
Pd(111)	Мостиковая	-1.51	1925	1942
Pd(111)	Координированная на трёх атомах	-1.62	1848	1896
Pd(100)	Линейная	-1.33	2122	не наблюдается
Pd(100)	Мостиковая	-1.71	1949	1977
Pd(100)	Координированная на трёх атомах	-1.58	1756	не наблюдается
PdIn (110)	Линейная	-0.39	2058	2055
PdIn (110)	Мостиковая	-0.09	-	не наблюдается
PdIn(111)	Координированная на трёх атомах	-0.77	2065	2064

С другой стороны, меньшая склонность к сегрегации атомов Pd под воздействием CO в случае PdIn ИМС может быть связана с большей прочностью связи Pd–In по сравнению с Pd–Au (как аналога Pd–Ag). Действительно, анализ опубликованных в литературе значений энергий связи, которые были рассчитаны для стехиометрического интерметаллида Pd–In [128] и твердых растворов Pd–Au различного состава [270], позволяет

сделать вывод о том, что энергия связи Pd-In (- 0.44 эВ или - 42.5 кДж/моль) значительно больше, чем Pd-Au (от -0.25 эВ/-24.1 кДж/моль до -0.31 эВ/-29.9 кДж/моль в зависимости от соотношения металлов).

Не стоит забывать и о «кинетической» устойчивости интерметаллических структур к сегрегационным процессам, которая обычно определяется диффузионными барьерами [20]. Связь между атомами Pd и In в ИМС носит преимущественно ковалентный характер, как было показано ранее для различных Pd-содержащих интерметаллидов с использованием расчетов функции электронной локализации (ELF) [29, 237, 245]. Из этого следует, что 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. Если представить путь атома Pd к поверхности интерметаллида Pd-In как серию его прыжков через вакансии, то каждый шаг представляет собой смещение атома Pd либо в вакансию индия, либо в вакансию палладия. Однако, в случае ИМС вакансии индия являются специфичными именно для атомов индия и поэтому труднодоступны с энергетической точки зрения для атомов Pd, тогда как вакансии палладия расположены относительно далеко от атомов Pd, в основном, окруженных индием ввиду упорядоченной структуры интерметаллида [263], поэтому процесс диффузии Pd в этом случае затруднен. В твердых растворах замещения на основе Pd, со случайным распределением металлов, прохождение атомов Pd через вакансии Pd облегчается, поскольку ожидается, что большее количество соседних позиций будет занято атомами того же типа, и поверхностная сегрегация атомов Pd может происходить существенно легче.

## **5.2. Воздействие O<sub>2</sub> на различные типы биметаллических частиц: на основе твёрдых растворов замещения и интерметаллических соединений**

Как уже обсуждалось, обработка PdIn или PdGa ИМС систем кислородом при повышенной температуре приводит к преимущественному

окислению компонента, обладающего большим сродством к кислороду: индия (или галлия), что позволяет формировать поверхностные структуры с соседствующими металлическими (Pd) и металло-оксидными доменами, а также системы со структурой типа «ядро-оболочка» –  $M_2O_3$ -Pd (где  $M = In$  или  $Ga$ ). Несмотря на то, что в данной диссертации этот процесс, как и при воздействии CO на твёрдые растворы замещения, называется адсорбционно-индуцированной сегрегацией, природа происходящего процесса здесь сильно отличается. Происходит разрушение структуры интерметаллида в результате селективного окисления оксофильного In компонента (коррозионной хемосорбции), приводящего к его миграции на поверхность наночастицы, и образования поверхностного оксида индия. При этом, структурные изменения ИМС 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. Действительно, результаты, представленные в Главе 4 данной диссертации, показывают, что при использовании «жестких» условий ( $T > 150^\circ C$ ) окислительной предобработки  $Pd_1In_1/Al_2O_3$  катализатора приводит к значительному падению селективности в реакции селективного гидрирования ДФА, которое происходит в результате существенной трансформации/разложения поверхности ИМС с образованием оксидов индия и палладия. В то же время, предобработка в более «мягких» условиях ( $T = 100\text{--}150^\circ C$ ) приводит к значительному увеличению активности катализатора с сохранением высокой селективности по стильбену.

Известно, что обработка кислородом биметаллических систем на основе твёрдых растворов замещения, таких как PdAg или PdAu, также может приводить к поверхностной сегрегации Pd [178], однако при этом сегрегация сопровождается образованием поверхностного оксида палладия. Такая разница в изменении структуры поверхности PdIn и PdAg, вызванной их обработкой в кислороде, согласуется с термодинамическими данными. Так, энергии Гиббса образования оксидов  $\Delta G_f(\text{In}_2\text{O}_3) = -926.4$  кДж/моль, а  $\Delta G_f(\text{PdO}) = -115.6$  кДж/моль [228, 229], а для серебра  $\Delta G_f(\text{Ag}_2\text{O}) = -31.0$  кДж/моль. Из этих данных можно сделать вывод о том, что в случае PdAg частиц в первую очередь будет происходить окисление палладия, а уже потом образование оксида серебра. В таком случае, несмотря на то, что в ходе протекания реакции гидрирования  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи палладий будет восстанавливаться (по аналогии с PdIn), вероятно, как и в случае PdIn ИМС, это будет приводить к образованию протяжённых ансамблей палладия на поверхности и, соответственно, к значительному снижению селективности

### 5.3. Перспективы развития данного исследования

Как было показано в ходе выполнения Диссертационной работы, метод адсорбционно-индуцированной сегрегации может быть успешно использован для создания центров с определённой структурой в случае PdAg и PdIn систем, что, в свою очередь, позволяет оптимизировать каталитические характеристики таких систем в процессах селективного гидрирования  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи. Использование комбинации методов *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии диффузного отражения позволяет получать детальную информацию об эволюции активного компонента таких катализаторов в зависимости от условий обработки, что в свою очередь даёт информацию о структуре наиболее эффективных центров, участвующих в реакции. Это в свою очередь даёт возможность предложить стратегию по выбору условий предобработки таких систем для достижения оптимальных каталитических свойств.

Логичным продолжением исследований в этой области видится многопараметрическая оптимизация этих катализаторов за счёт изменения соотношений металлов и использования эффектов адсорбционно-индуцируемой сегрегации.

В случае каталитических систем на основе твёрдых растворов замещения, в последнее время большую популярность среди исследователей набирают так называемые сильно разбавленные сплавы (highly deluted alloys) [32, 271-275]. Такие системы представляют собой биметаллические сплавы, состоящие из «инертного» металла (например, Cu, Au и Ag) и очень небольшого количества «активного» металла платиновой группы. Катализаторы на основе разбавленных сплавов имеют огромное промышленное значение, поскольку они могут проявлять высокую активность и селективность в целом ряде реакций при минимизации использования дорогостоящего компонента. Очевидно, что и в нашем случае для дальнейшей оптимизации PdAg катализаторов следует двигаться в сторону снижения содержания палладия с одновременным изучением влияния СО-индуцированной сегрегации палладия на каталитические свойства в реакциях селективного гидрирования  $C\equiv C$  связи. В случае интерметаллических систем PdIn, интересным направлением исследования является изучение катализаторов со стехиометрией, отличающейся от 1:1, которой уделяется основное внимание в настоящей диссертационной работе, и влияние на их каталитическую активность предобработок в кислороде при различных условиях.

Предложенный в работе подход позволит создать комплексную методологию формирования поверхностной структуры активных центров Pd-содержащих биметаллических катализаторов, основанную на совместном использовании адсорбционно-индуцированной поверхностной сегрегации активного компонента и оптимизации состава биметаллической наночастицы.

## 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 СО 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 СО 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 СО. Снижение соотношения Pd/Au(Ag) позволяет минимизировать этот негативный эффект и избежать дезактивации катализаторов.
4. Комбинацией методов *in situ* РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО 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/VOПГ катализаторов протекает в кислород-содержащей 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 и просвечивающую электронную микроскопию сверхвысокого разрешения установлено, что «тонкая» настройка поверхности интерметаллических PdIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

## Благодарности

Автор выражает огромную благодарность своему научному консультанту д.х.н., профессору Стахееву А.Ю. за помощь и наставничество при проведении научной работы, а также за помощь в обсуждении диссертации и подготовки её к публичной защите.

Отдельную благодарность автор выражает своему наставнику, проводнику в мир науки и в жизнь д.х.н., проф., акад. Бухтиярову В.И. за всестороннюю поддержку, без которой данная работа не состоялась бы.

Автор выражает благодарность коллективу сотрудников Отдела физико-химических методов исследования ИК СО РАН, который внёс значительный вклад в развитие данной темы (д.х.н. Зубавичус Я.В., к.х.н. Квон Р.И., к.х.н. Четырин И.А., к.х.н. Просвирин И.П., к.х.н. Панафидин М.А., к.х.н. Нартова А.Н., к.х.н. Калинин А.В., к.х.н. Низовский А.И., к.х.н. Смирнов М.Ю., Федоров А.Ю.)

Автор выражает благодарность коллективу сотрудников ИОХ РАН, который внёс значительный вклад в развитие данной темы (к.х.н. Машковский И.С., к.х.н. Смирнова Н.С., к.х.н. Марков П.В., Рассолов А.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н.)

Автор также выражает благодарность сотрудникам Венского Технического университета (г. Вена, Австрия) и Института Фрица-Габера (г. Берлин, Германия), которые внесли вклад в развитие данной работы (Проф. Кристофу Рамешану, Др. Рафаэлю Рамешану, Др. Акселю Кноп-Герике и Др. Александру Ключину).

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Маматкулову М.И., к.ф.-м.н. Юданову И.В. (ИК СО РАН), а также Проф. Константину Нейману (Университет Барселоны, Испания) за помощь в проведении теоретических расчётов.

Автор также выражает благодарность Саввиных М.А. (ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН) за помощь в редактировании текста диссертации.

Автор выражает отдельную благодарность своей семье, маме Галине Александровне, жене Евгении и детям – Лие и Саше за всестороннюю поддержку и заботу.

**Список литературы**

- [1] Wang A., Liu X.Y., Mou C.-Y., Zhang T. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts // *J. Catal.* – 2013. – V. 308. – P. 258-271.
- [2] Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G. Metallic nanosystems in catalysis // *Russ. Chem. Rev.* – 2001. – V. 70. – P. 147-159.
- [3] Tao F., Zhang S., Nguyen L., Zhang X. Action of bimetallic nanocatalysts under reaction conditions and during catalysis: evolution of chemistry from high vacuum conditions to reaction conditions // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 7980-7993.
- [4] Tao F., Grass M.E., Zhang Y., Butcher D.R., Renzas J.R., Liu Z., Chung J.Y., Mun B.S., Salmeron M., Somorjai G.A. Reaction driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles. // *Science.* – 2008. – V. 322. – P. 932-934.
- [5] Gao F., Goodman D.W. Pd-Au bimetallic catalysts: understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles. // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 8009-8020.
- [6] Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M. Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis of industrially important reactions: synergetic effects and structural organization of the active components. // *Russ. Chem. Rev.* – 2014. – V. 83. – P. 718-732.
- [7] Chen M.S., Kumar D., Yi C.-W., Goodman D.W. The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold // *Science.* – 2005. – V. 310. – P. 291-2938
- [8] Xu J., White T., Li P., He C.H., Yu J.G., Yuan W.K., Han Y.F. Biphasic Pd–Au alloy catalyst for low-temperature CO oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 10398-10406.
- [9] Gao F., Wang Y.L., Goodman D.W. CO oxidation over AuPd(100) from ultrahigh vacuum to near-atmospheric pressures: the critical role of contiguous Pd atoms // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 5734-5735.
- [10] Gao F., Wang Y., Goodman D.W. CO/NO and CO/NO/O<sub>2</sub> reactions over a Au–Pd single crystal catalyst // *J. Catal.* – 2009. – V. 268. – P. 115–121.

- [11] Zhang Y., Diao W., Williams C. T., Monnier J. R. Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene using Ag- and Au-Pd/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts prepared by electroless deposition // *Appl. Catal. A: General.* – 2014. – V. 469. – P. 419-426.
- [12] McCue A.J., Anderson J.A. Recent advances in selective acetylene hydrogenation using palladium containing catalysts // *Front. Chem. Sci. Eng.* - 2015. – V. 9. – P. 142-153.
- [13] Zou S., Wang L., Wang H., Zhang X., Sun H., Liao X., Huang J., Masria A.R. Structure-performance correlation on bimetallic catalysts for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation // *Energy Environ. Sci.* – 2023. – V. 16. – P. 5513-5524.
- [14] Chen Zh.-X., Neyman K.M., Rosch N. Theoretical study of segregation of Zn and Pd in Pd-Zn alloys // *Surf. Sci.* – 2004. – V. 548. – P. 291-300.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Delannoy L., Giorgio S., Mattei J.G., Henry C.R., Kolli N.E., Methivier C., Louis C. Surface Segregation of Pd from TiO<sub>2</sub>-Supported AuPd Nanoalloys under CO Oxidation Conditions Observed In-situ by ETEM and DRIFTS // *Chem. Cat. Chem.* – 2013. – V. 5. – P. 2707-2716.
- [18] Zakharov D.N., Lechner B.A.J., Stach E.A., Biener J., Salmeron M., Madix R.J., Friend C.M. Dynamic restructuring drives catalytic activity on nanoporous gold-silver alloy catalysts // *Nat. Mater.* – 2017. – V. 16. – P. 558-564.
- [19] Christoffersen E., Stoltze P., Norskov J.K. Monte Carlo simulations of adsorption-induced segregation // *Surf. Sci.* – 2002. – V. 505. – P. 200-214.

- [20] Zafeiratos S., Piccinin S., Teschner D. Alloys in catalysis: phase separation and surface segregation phenomena in response to the reactive environment // *Catal. Sci. Technol.* – 2012. – V. 2. – P. 1787-1801.
- [21] Mayrhofer K.J.J., Juhart V., Hartl K., Hanzlik M., Arenz M. Adsorbate-induced surface segregation for core-shell nanocatalysts. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 3529-3531.
- [22] McCue A.J., Anderson J.A. CO induced surface segregation as a means of improving surface composition and enhancing performance of CuPd bimetallic catalysts. // *J. Catal.* – 2015. – V. 329. – P. 538-546.
- [23] McCue A.J., Gibson A., Anderson J.A. Palladium assisted copper/alumina catalysts for the selective hydrogenation of propyne, propadiene and propene mixed feeds. // *Chem. Eng. J.* – 2016. – V. 285. – P. 384-391.
- [24] Bukhtiyarov A.V., Kvon R.I., Nartova A.V., Bukhtiyarov V.I. An XPS and STM Study of the Size Effect in NO Adsorption on Gold Nanoparticles // *Russ. Chem. Bull.* – 2011. – V. 60. – P. 1977-1984.
- [25] Demidov D.V., Prosvirin I.P., Sorokin A.M., Rocha T., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I. Preparation of Ag/HOPG Model Catalysts with a Variable Particle Size and an in Situ XPS Study of Their Catalytic Properties in Ethylene Oxidation // *Kinet. Catal.* – 2011. – V. 52. – P. 855-861.
- [26] 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.
- [27] Bukhtiyarov A.V., Nartova A.V., Kvon R.I. Identification of Nitrogen-Containing Species Obtained by Nitric Oxide Adsorption on the Surface of Model Gold Catalysts // *Kinet. Catal.* – 2011. – V. 52. – P. 756-760.
- [28] 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.
- [29] 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. – V. 55. – P. 56-65.

[30] Kovnir K., Osswald J., Armbrüster M., Teschner D., Weinberg G., Wild U., Knop-Gericke A., Ressler T., Grin Y., and Schlögl R. Etching of the intermetallic compounds PdGa and Pd<sub>3</sub>Ga<sub>7</sub>: An effective way to increase catalytic activity? // *J. Catal.* – 2009. – V. 264. – P. 93-103.

[31] Zhang L., Wang A., Miller J.T., Liu X., Yang X., Wang W., Li L., Huang Y., Mou C.-Y., and Zhang T. Efficient and Durable Au Alloyed Pd Single-Atom Catalyst for the Ullmann Reaction of Aryl Chlorides in Water // *ACS Catal.* – 2014. – V. 4. – P. 1546-1553.

[32] 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., and Zhang T. Ag Alloyed Pd Single-Atom Catalysts for Efficient Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in Excess Ethylene // *ACS Catal.* – 2015. – V. 5. – P. 3717-3725.

[33] Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок: пер. с англ. - М.: Мир, 1989. – 344 с.

[34] Миначев Х.М., Антошин Г.В., Шпиро Е.С. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. - М.: Наука, 1981. – 216 с.

[35] Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin- Elmer, Eden Prairie. MN, 1992. – 261 p.

[36] Анализ поверхности методом Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под редакцией Д. Бриггса и М.П. Сиха. - М.: Мир, 1987. – 600 с.

[37] Scofield J.H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 1976. – V. 8. – P. 129–137.

[38] URL: <http://xpspeak.software.informer.com/4.1>.

[39] URL: <http://www.bessy.de/rglab/index.html>.

- [40] Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range // *Surf. Interf. Anal.* – 1994. – V. 21. – P. 165-176.
- [41] Yeh J.-J., Lindau I. Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters:  $1 \leq Z \leq 103$  // *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* – 1985. – V. 32. – P. 1-155.
- [42] URL: <http://www.quases.com/products/quases-imfp-tpp2m/>.
- [43] Knop-Gericke A., Kleimenov E., Hävecker M., Blume R., Teschner D., Zafeirotos S., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Nizovskii A.I., Bluhm H., Barinov A., Dudin P., Kiskinova M. X-ray photoelectron spectroscopy for investigation of heterogeneous catalytic processes // *Adv. Catal.* – 2009. – V. 52. – P. 213-272.
- [44] Klyushin A., Arrigo R., Pfeifer V., Jones T., Velasco Velez J., Knop-Gericke A. (2018). Catalyst Electronic Surface Structure Under Gas and Liquid Environments. In K. Wandelt (Ed.), *Encyclopedia of Interfacial Chemistry* (pp. 615-631). Amsterdam: Elsevier.
- [45] Bluhm H., Hävecker M., Knop-Gericke A., Kiskinova M., Schlögl R., Salmeron M. In Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Gas-Solid Interfaces at Near-Ambient Conditions // *MRS Bull.* – 2007. – V. 32 – P. 1022–1030.
- [46] D. E. Starr, Z. Liu, M. Havecker, A. Knop-Gericke and H. Bluhm. Investigation of solid/vapor interfaces using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 5833 – 5857.
- [47] A. Opitz, T. Martin Huber, C. Rameshan, Novel Sample-Stage for Combined Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy, Catalytic Characterization and Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Crystals.* – 2020. – V. 10 – №. 947.
- [48] Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. - М: Техносфера, 2004. –144 с



- [49] Paredes J.I., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. Application of scanning tunneling and atomic force microscopies to the characterization of microporous and mesoporous materials // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2003. – V. 65. – P. 93 – 126.
- [50] Нартова А.В., Бурмасов В.С., Квон Р.И. Исследование поверхности твердых тел методами туннельной и атомно-силовой микроскопии. Методическое пособие по выполнению лабораторных работ. Выпуск 6. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского государственного университета, - 21 с.
- [51] Шайхутдинов Ш.К., Кочубей Д.И. Исследования гетерогенных каталитических систем и их моделей методом сканирующей туннельной микроскопии // *Успехи химии*. – 1993. – Т. 62 – С. 443 – 453.
- [52] Kuk Y., Sulverman P.J. Scanning tunneling microscope instrumentation // *Rev. Sci. Instrum.* – 1989. – V. 60. – P. 165 – 180.
- [53] Franchy R. Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxinitride films on metal and metal alloy surfaces // *Surf. Sci. Rep.* – 2000. – V. 38. – P. 195 – 294.
- [54] Howland R.S. *How to Buy a Scanning Probe Microscope*. Stanford: Park Scientific Instruments, 1993. – 44 p.
- [55] Smith B.C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Taylor & Francis: 1995.
- [56] Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. – М.: Автоиздат, 1977. – 304 с.
- [57] Уэстон Дж. Техника сверхвысокого вакуума: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 366 с.
- [58] Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учебное пособие для вузов. – М.: Москва: Лаборатория знаний, – 2017. – 520 с.
- [59] Perdew, J., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation // *Made Simple. Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77. – P. 3865–3868.
- [60] Perdew, J., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 78. – P. 1396–1396.

- [61] Kozlov S. M.; Kovács G.; Ferrando R.; Neyman K. M. How to Determine Accurate Chemical Ordering in Several Nanometer Large Bimetallic Crystallites from Electronic Structure Calculations // *Chem. Sci.* – 2015. – V. 6. – P. 3868-3880.
- [62] Kovács, G.; Kozlov, S. M.; Neyman, K. M. Versatile Optimization of Chemical Ordering in Bimetallic Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – V. 121. – P. 10803 – 10808.
- [63] Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., 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. – С. 648.
- [64] 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.
- [65] Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Baeva G.N., Markov P.V., Smirnova N.S., Wärnå J., Stakheev A.Yu., Murzin D.Yu. Kinetics of liquid-phase diphenylacetylene hydrogenation on “single-atom alloy” Pd-Ag catalyst: Experimental study and kinetic analysis // *Mol. Catal.* – 2021. – V. 506. – P. 111550:1-11.
- [66] 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. – С. 599 – 605.
- [67] P.A. Ramachandran, R.V. Chaudhari, *Three-phase Catalytic Reactors*, Gordon & Breach, New York, 1983.
- [68] Mashkovsky I., Markov P., Bragina G., Baeva G., Rassolov A., Yakushev I., Vargaftik M., Stakheev A. Highly-Ordered PdIn Intermetallic Nanostructures

Obtained from Heterobimetallic Acetate Complex: Formation and Catalytic Properties in Diphenylacetylene Hydrogenation // *Nanomaterials*. – 2018. – V. 8. – P. 769.

[69] Markov P.V., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Wärnå J., Gerasimov E.Yu., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu., Murzin D.Yu. Particle size effect in liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene over Pd catalysts: Experimental data and theoretical analysis // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 358. – P. 520.

[70] Schubert M.M., Hackenberg S., Veen A.C. van, Muhler M., Plzak V., Behm R.J. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction // *J. Catal.* – 2001. – V. 197. – P. 113-122.

[71] Haruta M., Tsubota S., Kobayashi T., Kageyama H., Genet M.J., Delmon B. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // *J. Catal.* – 1993. – V. 144. – P. 175-192.

[72] Cho A. Connecting the Dots to Custom Catalysts // *Science*. – 2003. – V. 299. – P. 1684-1685.

[73] Kholmanov I.N., Edgeworth J., Cavaliere E., Gavioli L., Magnuson C., Ruoff R.S. Healing of structural defects in the topmost layer of graphite by chemical vapor deposition // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 1675–1678.

[74] Lahiri J., Lin Y., Bozkurt P., Oleynik I.I., Batzill M. An extended defect in graphene as a metallic wire // *Nat. Nanotechnol.* – 2010. – V. 5. – P. 326–329.

[75] Liu L., Rim K.T., Eom D., Heinz T.F., Flynn G.W. Direct observation of atomic scale graphitic layer growth // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8 – P. 1872–1878.

[76] Lopez V., Sundaram R.S., Gomez-Navarro C., Olea D., Burghard M., Gomez-Herrero J., Zamora F., Kern K. Graphene monolayers: chemical vapor deposition repair of graphene oxide: a route to highly-conductive graphene monolayers // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 4683–4686.

[77] Xie W., Weng L.-T., Ng K.M., Chan C.K., Chan C.-M. Defects of clean graphene and sputtered graphite surfaces characterized by time-of-flight secondary

ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy // *Carbon*. – 2017. – V. 112. – P. 192–200.

[78] Buono C., Davies P.R., Davies R.J., Jones T., Kulhavy J., Lewis R., Morgan D.J., Robinson N, Willock D.J. Spectroscopic and atomic force studies of the functionalisation of carbon surfaces: new insights into the role of the surface topography and specific chemical states // *Faraday Discuss.* – 2014. – V. 173. – P. 257–272.

[79] Favaro M., Rizzi G.A., Nappini S., Magnano E., Bondino F., Agnoli S., Granozzi G. A synchrotron-based spectroscopic study of the electronic structure of N-doped HOPG and PdY/N-doped HOPG // *Surf. Sci.* – 2016. – V. 646. – P. 132–139.

[80] Ju W., Favaro M., Durante C., Perini L., Agnoli S., Schneider O., Stimming U., Granozzi G. Pd Nanoparticles deposited on nitrogen-doped HOPG: new insights into the Pd-catalyzed oxygen reduction reaction // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 141. – P. 89–101.

[81] Nartova A.V., Kvon R.I. Model Ag/HOPG and Ag/Alumina catalysts: STM and XPS study // *Chem. Sustain. Dev.* – 2003. – V. 11. – P. 209–214.

[82] Demidov D.V., Prosvirin I.P., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I. Model Ag/HOPG catalysts: preparation and STM/XPS study // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – V. 1. – P. 1432–1439.

[83] Wang L.L., Ma X.C., Qi Y., Jiang P., Jia J.F., Xue Q.K., Jiao J., Bao X.H. Controlled growth of uniform silver clusters on HOPG // *Ultramicroscopy*. – 2005. – V. 105. – P. 1–5.

[84] Duan Y., Teplyakov A.V. Deposition of copper from Cu(i) and Cu(ii) precursors onto HOPG surface: Role of surface defects and choice of a precursor // *J. Chem. Phys.* – 2017. – V. 146. – P. 052814-1-052814-8.

[85] Lopez-Salido I., Lim D.C., Kim Y.D. Ag nanoparticles on highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) surfaces studied using STM and XPS // *Surf. Sci.* – 2005. – V. 588. – P. 6–18.

- [86] Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis // *Carbon*. – 1998. – V. 36. – P. 159–175.
- [87] Lewis L.J., Jensen P., Combe N., Barrat J.-L. Diffusion of gold nanoclusters on graphite // *Phys. Rev. B* – 2000. – V. 61. – P. 16084-16090.
- [88] Bardotti L., Jensen P., Hoareau A., Treilleux M., Cabaud B. Experimental observation of fast diffusion of large antimony clusters on graphite surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 74. – P. 4694-4697.
- [89] Burgess R., Buono C., Davies P.R., Davies R.J., Legge T., Lai A., Lewis R., Morgan D.J., Robinson N., Willock D.J. The functionalisation of graphite surfaces with nitric acid: Identification of functional groups and their effects on gold deposition // *J. Catal.* – 2015. – V. 323. – P. 10–18
- [90] Bowden B., Davies M., Davies P.R., Guan S., Morgan D.J., Roberts V., Wotton D. The deposition of metal nanoparticles on carbon surfaces: the role of specific functional groups // *Faraday Discuss.* – 2018. – V. 208. – P. 455-470.
- [91] Bouleghlimat E., Davies P.R., Davies R.J., Howarth R., Kulhavy J., Morgan D.J. The effect of acid treatment on the surface chemistry and topography of graphite // *Carbon*. – 2013. – V. 61. – P. 124–133.
- [92] Favaro M., Perini L., Agnoli S., Durante C., Granozzi G., Gennaro A., Electrochemical behavior of N and Ar implanted highly oriented pyrolytic graphite substrates and activity toward oxygen reduction reaction // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 88. – P. 477–487.
- [93] 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.
- [94] Jensen P. Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models // *Rev. Mod. Phys.* – 1999. – V. 71. – P. 1695-1735.
- [95] Binns C. Nanoclusters deposited on surfaces // *Surf. Sci. Rep.* – 2001. – V. 44. – P. 1-49.

- [96] Di Viece M., Palomba S., Palmer R. E. Pinning of size-selected gold and nickel nanoclusters on graphite // *Phys. Rev. B* – 2005. – V. 72. – P. 0734071-0734074.
- [97] Seminara L., Convers P., Monot R., Harbich W. Implantation of size-selected silver clusters into graphite // *Eur. Phys. J. D* – 2004. – V. 29. – P. 49-56.
- [98] Rivera M., Rios-Reyes C. H., Mendoza-Huizar L.H. Morphological and magnetic properties of cobalt nanoclusters electrodeposited onto HOPG // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – V. 255. – P. 1754-1758.
- [99] Morante-Catacora T.Y., Ishikawa Y., Cabrera C.R. Sequential electrodeposition of Mo at Pt and PtRu methanol oxidation catalyst particles on HOPG surfaces // *J. Electroanal. Chem.* – 2008. – V. 621. – P. 103-112.
- [100] Tang Z., Liu S., Dong S., Wang E. Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles on functional carbon surfaces // *J. Electroanal. Chem.* 2001. – V. 502. – P. 146-151.
- [101] 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.
- [102] Davis S.M. Particle size information from dispersed phase photoemission intensity ratios // *J. Catal.* – 1989. – V. 117. – P. 432-446.
- [103] Wojcieszak R., Genet M.J., Eloy P., Ruiz P., Gaigneaux E.M. Determination of the Size of Supported Pd Nanoparticles by X-ray Photoelectron Spectroscopy. Comparison with X-ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy, and H<sub>2</sub> Chemisorption Methods // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114 – P. 16677-16684.
- [104] Coronel L., Múnera J.F., Tarditi A.M., Moreno M.S., Cornaglia L.M. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Rh nanoparticles supported on lanthana/silica systems // *Appl. Catal. B.* – 2014. – V. 160–161. – P. 254-266.
- [105] Tarditi A.M., Barroso N., Galetti A.E., Arrúa L.A., Cornaglia L., Abello M.C. XPS study of the surface properties and Ni particle size determination of Ni-supported catalysts // *Surf. Interface Anal.* – 2014. – V. 46. – P. 521-529.

- [106] Kalinkin A.V., Smirnov M.Yu., Nizovskii A.I., Bukhtiyarov V.I. X-ray photoelectron spectra of platinum compounds excited with monochromatic AgL $\alpha$  irradiation // *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* – 2010. – V. 177. – P. 15-18.
- [107] Mironenko R.M., Belskaya O.B., Talsi V.P., Gulyaeva T.I., Kazakov M.O., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I., Lavrenov A.V., Likholobov V.A. Effect of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrothermal treatment on the formation and properties of platinum sites in Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Appl. Catal. A.* – 2014. – V. 469. – P. 472-482.
- [108] Jiang H.-L., Xu Q. Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21 – P. 13705–13725.
- [109] Pritchard J.C., He Q., Ntainjua E.N., Piccinini M., Edwards J.K., Herzing A.A., Carley A.F., Moulijn J.A., Kiely C.J., Hutchings G.J. The effect of catalyst preparation method on the performance of supported Au–Pd catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide // *Green Chem.* – 2010. – V. 12. – P. 915–921.
- [110] Pawelec B., Venezia A.M., La Parola V., Cano-Serrano E., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. AuPd alloy formation in Au–Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and its role on aromatics hydrogenation // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 242. – P. 380–391.
- [111] Venezia A.M., La Parola V., Deganello G., Pawelec B., Fierro J.L.G. Synergetic effect of gold in Au/Pd catalysts during hydrodesulfurization reactions of model compounds // *J. Catal.* – 2003. – V. 215. – P. 317–325.
- [112] Venezia A.M., La Parola V., Nicolì V., Deganello G. Effect of gold on the HDS activity of supported palladium catalysts // *J. Catal.* – 2002. – V. 212. – P. 56–62.
- [113] Lim D.C., Lopez-Salido I., Dietsche R., Bubek M., Kim Y.D. Oxidation of Au nanoparticles on HOPG using atomic oxygen // *Surf. Sci.* – 2006. – V. 600. – P. 507-513.
- [114] Herranz T., Deng X., Cabot A., Liu Z., Salmeron M. In situ XPS study of the adsorption and reactions of NO and O<sub>2</sub> on gold nanoparticles deposited on TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> // *J. Catal.* – 2011. – V. 283. – P. 119-123.

- [115] Ouyang L., Da G.J., Tian P.F., Chen T.Y., Liang G.D., Xu J., Han Y.F. Insight into active sites of Pd–Au/TiO<sub>2</sub> catalysts in hydrogen peroxide synthesis directly from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> // *J. Catal.* – 2014. – V. 311. – P. 129-136.
- [116] Buttner M., Oelhafen P. XPS study on the evaporation of gold submonolayers on carbon surfaces // *Surf. Sci.* – 2006. – V. 600. – P. 1170-1177.
- [117] Yao Y., Fu Q., Zhang Z., Zhang H., Ma T., Tan D., Bao X. Structure control of Pt–Sn bimetallic catalysts supported on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – V. 254. – P. 3808-3812.
- [118] Yi C.-W., Luo K., Wei T., Goodman D.W. The composition and structure of Pd–Au surfaces // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 18535–18540.
- [119] Lee Y.S., Jeon Y., Chung Y.D., Lim K.Y., Whang C.N., Oh S.J. Charge Redistribution and Electronic Behavior in Pd-Au Alloys // *J. Korean Phys. Soc.* – 2000. – V. 37. – P. 451-455.
- [120] Watson R.E., Hudis J., Perlman M.L. Charge Flow and d Compensation in Gold Alloys // *Phys. Rev. B.* – 1971. – V. 4. – P. 4139-4143.
- [121] Li Z., Gao F., Wang Y., Calaza F., Burkholder L., Tysoe W.T. Formation and characterization of Au/Pd surface alloys on Pd(111) // *Surf. Sci.* – 2007. – V. 601. – P. 1898-1908.
- [122] 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.
- [123] 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.
- [124] Yang D-Q., Zhang G-Z., Sacher E., Jose-Yacaman M., Elizondo N. Evidence of the Interaction of Evaporated Pt Nanoparticles with Various Treated



Surfaces of Highly Oriented Pyrolytic Graphite // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 8348-8356.

[125] Ono L.K., Sudfeld D., Roldan Cuenya B. In situ gas-phase catalytic properties of TiC-supported size-selected gold nanoparticles synthesized by diblock copolymer encapsulation // *Surf. Sci.* – 2006. – V. 600. – P. 5041-5050.

[126] Harikumar K.R., Ghosh S., Rao C.N.R. X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigations of Cu–Ni, Au–Ag, Ni–Pd, and Cu–Pd Bimetallic Clusters // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – V. 101. – № 4. – P. 536–540.

[127] M. Kuhn, T.K. Sham. Charge redistribution and electronic behavior in a series of Au-Cu alloys // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49. P. 1647-1661.

[128] Schmid M., Madix R.J., Friend C.M. The creation of microscopic surface structures by interfacial diffusion of Au and Ag on Ag(110): A XPS and STM study // *Surf. Sci.* – 2016. – V. 643. – P. 36-44.

[129] Fiorenza R., Crisafulli C., Condorelli G.G., Lupo F., Scire S. Au–Ag/CeO<sub>2</sub> and Au–Cu/CeO<sub>2</sub> Catalysts for Volatile Organic Compounds Oxidation and CO Preferential Oxidation // *Catal. Lett.* – 2015. – V. 145. – P. 1691–1702.

[130] 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.

[131] 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.

[132] Bukhtiyarov A.V., Stakheev A.Yu., Mytareva A.I., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. In situ XPS study of the size effect in the interaction of NO with the surface of the model Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl catalysts // *Russ. Chem. Bull.* – 2015. – V. 64. – P. 2780-2785.

[133] Khudorozhkov A.K., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. Propane Oxidation Over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Kinetic and In Situ XPS Study // *Topics in Catalysis.* – 2017. – V. 60. – P. 190–197.

- [134] Zemlyanov D., Aszalos-Kiss B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeirotos S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B. In situ XPS study of Pd(1 1 1) oxidation. Part 1: 2D oxide formation in  $10^{-3}$  mbar  $O_2$  // *Surf. Science*. – 2006. – V. 600. – P. 983-994.
- [135] Wowsnick G., Teschner D., Kasatkin I., Girgsdies F., Armbrüster M., Zhang A., Grin Y., Schlögl R., Behrens M. Surface dynamics of the intermetallic catalyst Pd<sub>2</sub>Ga, Part I - Structural stability in UHV and different gas atmospheres // *J. Catal.* – 2014. – V. 309. – P. 209–220.
- [136] Wu Z., Wegener E.C., Tseng H.T., Gallagher J.R., Harris J.W., Diaz R.E., Ren Y., Ribeiro F.H., Miller J.T. Pd-In intermetallic alloy nanoparticles: Highly selective ethane dehydrogenation catalysts // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – V. 6. – № 18. – P. 6965–6976.
- [137] Guo S., Heck K., Kasiraju S., Qian H., Zhao Z., Grabow L.C., Miller J.T., Wong M.S. Insights into Nitrate Reduction over Indium-Decorated Palladium Nanoparticle Catalysts // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – № 1. – P. 503–515.
- [138] Men Y., Kolb G., Zapf R., O'Connell M., Ziogas A. Methanol steam reforming over bimetallic Pd–In/ $Al_2O_3$  catalysts in a microstructured reactor // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – V. 380. – № 1–2. – P. 15–20.
- [139] García-Trencó A., Regoutz A., White E.R., Payne D.J., Shaffer M.S.P., Williams C.K. PdIn intermetallic nanoparticles for the Hydrogenation of  $CO_2$  to Methanol // *Appl. Catal. B Environ.* – 2018. – V. 220. – P. 9–18.
- [140] Wu P., Yang B. Intermetallic PdIn catalyst for  $CO_2$  hydrogenation to methanol: Mechanistic studies with a combined DFT and microkinetic modeling method // *Catal. Sci. Technol.* – 2019. – V. 9. – № 21. – P. 6102–6113.
- [141] 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  $O_2$ -Induced Segregation // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – V. 525. – P. 146493:1-8.

- [142] 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.
- [143] Rameshan C., Lorenz H., Mayr L., Penner S., Zemlyanov D., Arrigo R., Haevecker M., Blume R., Knop-Gericke A., Schlögl R., Klötzer B. CO<sub>2</sub>-selective methanol steam reforming on In-doped Pd studied by in situ X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Catal.* – 2012. – V. 295. – P. 186–194.
- [144] McGuirk G.M., Ledieu J., Gaudry É., de Weerd M.-C., Fournée V. Surface structures of In-Pd intermetallic compounds. I. Experimental study of In thin films on Pd(111) and alloy formation // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 141. – № 8. – P. 084702: 1-10.
- [145] 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 // *Mendeleev Commun.* – 2018. – V. 28. – № 6. – P. 603–605.
- [146] 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., Koptuyug I. V. Selective Single-Site Pd–In Hydrogenation Catalyst for Production of Enhanced Magnetic Resonance Signals using Parahydrogen // *Chem. - A Eur. J.* – 2018. – V. 24. – P. 2547–2553.
- [147] Neumann M., Teschner D., Knop-Gericke A., Reschetilowski W., Armbrüster M. Controlled synthesis and catalytic properties of supported In–Pd intermetallic compounds // *J. Catal.* – 2016. – V. 340. – P. 49–59.
- [148] McGuire G.E., Schweitzer G.K., Carlson T.A. Study of Core Electron Binding Energies in Some Group IIIA, VB, and VIB Compounds // *Inorg. Chem.* – 1973. – V. 12. – № 10. – P. 2450–2453.

- [149] Sen P., Kar D., Laha R., Ananthan M.R., Kasiviswanathan S. Electrical conduction in gold nanoparticles embedded indium oxide films: a crossover from metallic to insulating behavior // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2019. – V. 31. – № 50. – P. 505702.
- [150] Pancotti A., de Siervo A., Carazzolle M.F., Landers R., Nascente P.A.P. Ultra-thin films of In on Pd(111) characterized by X-ray photoelectron diffraction // *Thin Solid Films.* – 2019. – V. 688. – P. 137442: 1-8.
- [151] 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.
- [152] Ye Q., Wang J.A., Zhao J.S., Yan L.N., Cheng S.Y., Kang T.F., Dai H.X. Pt or Pd-doped Au/SnO<sub>2</sub> Catalysts: High Activity for Low-temperature CO Oxidation // *Catal. Lett.* – 2010. – V. 138. – P. 56-61.
- [153] Ward T., Delannoy L., Hahn R., Kendell S., Purcell C.J., Louis C., Chandler B.D. Effects of Pd on Catalysis by Au: CO Adsorption, CO Oxidation, and Cyclohexene Hydrogenation by Supported Au and Pd–Au Catalysts // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – P. 2644-2653.
- [154] Venezia A.M., Liotta L.F., Pantaleo G., La Parola V., Deganello G., Beck A., Koppány Zs., Frey K., Horváth D., Gucci L. Activity of SiO<sub>2</sub> supported gold-palladium catalysts in CO oxidation // *Appl. Catal. A.* – 2003. – V. 251. – P. 359-368.
- [155] Qian K., Luo L., Jiang Z., Huang W. Alloying Au surface with Pd reduces the intrinsic activity in catalyzing CO oxidation // *Catal. Today.* – 2017. – V. 280. – P. 253-258.
- [156] Gao F., Wang Y., Goodman D.W. CO Oxidation over AuPd(100) from Ultrahigh Vacuum to Near-Atmospheric Pressures: CO Adsorption-Induced Surface Segregation and Reaction Kinetics // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 14993–15000.

- [157] Nascente P.A.P., de Castro S.G.C., Landers R., Kleiman G.G. X-ray photoemission and Auger energy shifts in some gold-palladium alloys // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43. – № 6. – P. 4659–4666.
- [158] Scott R.W.J., Sivadinarayana C., Wilson O.M., Yan Z., Goodman D.W., Crooks R.M. Titania-Supported PdAu Bimetallic Catalysts Prepared from Dendrimer-Encapsulated Nanoparticle Precursors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127. – № 5. – P. 1380–1381.
- [159] Toyoshima R., Hiramatsu N., Yoshida M., Amemiya K., Mase K., Mun B.S., Kondoh H. CO Adsorption on Pd-Au Alloy Surface: Reversible Adsorption Site Switching Induced by High-Pressure CO // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120. – № 1. – P. 416–421.
- [160] Strømsheim M.D., Knudsen J., Farstad M.H., Sørvik L., Guo X., Venvik H.J., Borg A. Near Ambient Pressure XPS Investigation of CO Oxidation Over Pd<sub>3</sub>Au(100) // *Top. Catal. Springer US*, – 2017. – V. 60. – № 17–18. – P. 1439–1448.
- [161] Languille M.A., Ehret E., Lee H.C., Jeong C.K., Toyoshima R., Kondoh H., Mase K., Jugnet Y., Bertolini J.C., Aires F.J.C.S., Mun B.S. In-situ surface analysis of AuPd(110) under elevated pressure of CO // *Catal. Today. Elsevier B.V.*, – 2016. – V. 260. – P. 39–45.
- [162] Zhang G., Yang D., Sacher E.J. X-ray Photoelectron Spectroscopic Analysis of Pt Nanoparticles on Highly Oriented Pyrolytic Graphite, Using Symmetric Component Line Shapes // *Phys. Chem. C* – 2007. V. 111. – P. 565-570.
- [163] Wolfbeisser A., Kovács G., Kozlov S.M., Föttinger K., Bernardi J., Klötzer B., Neyman K.M., Rupprechter G. Surface Composition Changes of CuNi-ZrO<sub>2</sub> During Methane Decomposition: An Operando NAP-XPS and Density Functional Study // *Catal. Today.* – 2017. – V. 283. – P. 134–143.
- [164] Kovács G., Kozlov S.M., Matolínová I., Vorokhta M., Matolín V., Neyman K.M. Revealing Chemical Ordering in Pt-Co Nanoparticles Using Electronic Structure Calculations and X-Ray Photoelectron Spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17. – P. 28298-28310.

- [165] Vorokhta M., Khalakhan I., Václavů M., Kovács G., Kozlov S.M., Kúš P., Skála T., Tsud N., Lavková J., Potin V., Matolínová I., Neyman K.M., Matolín V. Surface Composition of Magnetron Sputtered Pt-Co Thin Film Catalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cells // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – V. 365. – P. 245-251.
- [166] Neitzel A., Kovács G., Lykhach Y., Kozlov S.M., Tsud N., Skála T., Vorokhta M., Matolín V., Neyman K.M., Libuda J. Atomic Ordering and Sn Segregation in Pt-Sn Nanoalloys Supported on CeO<sub>2</sub> Thin Films // *Top. Catal.* – 2017. – V. 60. – P. 522-532.
- [167] Marchal R., Genest A., Krüger S., Rösch N. Structure of Pd/Au Alloy Nanoparticles from a Density Functional Theory-Based Embedded-Atom Potential // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 21810–21822.
- [168] Kim H.Y., Henkelman G. CO Adsorption-Driven Surface Segregation of Pd on Au/Pd Bimetallic Surfaces: Role of Defects and Effect on CO Oxidation // *ACS Catal.* – 2013. – V. 3. – P. 2541–2546.
- [169] Cheng D., Xu H., Fortunelli A. Tuning the catalytic activity of Au–Pd nanoalloys in CO oxidation via composition // *J. Catal.* – 2014. – V. 314. – P. 47–55.
- [170] Sitja G., Henry C.R. Molecular Beam Study of the CO Adsorption on a Regular Array of PdAu Clusters on Alumina // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123. – P. 7961–7967.
- [171] Zhu X., Guo Q., Sun Y., Chen S., Wang J.Q., Wu M., Fu W., Tang Y., Duan X., Chen D., Wan Y. Optimising Surface d Charge of AuPd Nanoalloy Catalysts for Enhanced Catalytic Activity // *Nat. Comm.* – 2019. – V. 10. – P. 1–11.
- [172] Nørskov J.K., Bligaard T., Rossmeisl J., Christensen C.H. Towards the Computational Design of Solid Catalysts // *Nat. Chem.* – 2009. – V. 1. – P. 37–46.
- [173] Groß A. Reactivity of Bimetallic Systems Studied from First Principles // *Top. Catal.* – 2006. – V. 37. – P. 29–39.

- [174] 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.
- [175] Venezia A.M., Liotta L.F., Deganello G., Schay Z., Horváth D., Guzzi L. Catalytic CO oxidation over pumice supported Pd–Ag catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2001. – V. 211. – P. 167–174.
- [176] Fernandes V.R., Van Den Bossche M., Knudsen J., Farstad M.H., Gustafson J., Venvik H.J., Grönbeck H., Borg A. Reversed Hysteresis during CO Oxidation over Pd<sub>75</sub>Ag<sub>25</sub>(100) // *ACS Catal.* – 2016. – V. 6. – P. 4154–4161.
- [177] Strømsheim M.D., Svenum I.-H., Mahmoodinia M., Boix V., Knudsen J., Venvik H.J. Segregation dynamics of a Pd-Ag surface during CO oxidation investigated by NAP-XPS // *Catal. Today.* – 2022. – V. 384–386. – P. 265–273.
- [178] 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 O<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123. – P. 8312–8323.
- [179] Mehar V., Almithn A., Egle T., Yu M.-H., O'Connor C.R., Karatok M., Madix R.J., Hibbitts D., Weaver J.F. Oxophilicity Drives Oxygen Transfer at a Palladium–Silver Interface for Increased CO Oxidation Activity // *ACS Catal.* – 2020. – V. 10. – P. 13878–13889.
- [180] Farkas A.P., Diemant T., Bansmann J., Behm R.J. The Adsorption of Oxygen and Coadsorption of CO and Oxygen on Structurally Well-Defined PdAg Surface Alloys // *Chem. Phys. Chem.* – 2012. – V. 13. – P. 3516–3525.
- [181] Bondarchuk I.S., Mamontov G.V. Role of PdAg interface in Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts in low-temperature oxidation of carbon monoxide // *Kinet. Catal.* – 2015. – V. 56. – P. 379–385.

- [182] Marten T., Hellman O., Ruban A. V., Olovsson W., Kramer C., Godowski J.P., Bech L., Li Z., Onsgaard J., Abrikosov I.A. Double-segregation effect in  $\text{Ag}_x\text{Pd}_{(1-x)}/\text{Ru}(0001)$  thin film nanostructures // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 77. – № 12. – P. 125406.
- [183] Wouda P.T., Schmid M., Nieuwenhuys B.E., Varga P. STM study of the (111) and (100) surfaces of PdAg // *Surf. Sci.* – 1998. – V. 417. – № 2–3. – P. 292–300.
- [184] Løvvik O.M. Surface segregation in palladium based alloys from density-functional calculations // *Surf. Sci.* – 2005. – V. 583. – № 1. – P. 100–106.
- [185] Kitchin J.R., Reuter K., Scheffler M. Alloy surface segregation in reactive environments: First-principles atomistic thermodynamics study of  $\text{Ag}_3\text{Pd}(111)$  in oxygen atmospheres // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2008. – V. 77. – № 7. – P. 1–12.
- [186] Khanra B.C., Menon M. Adsorption-introduced MC simulation technique for segregation studies in Pd-Ag nanoparticles // *Phys. B Condens. Matter.* – 2000. – V. 291. – № 3–4. – P. 368–372.
- [187] Ropo M., Kokko K., Vitos L., Kollár J. Segregation at the PdAg(111) surface: Electronic structure calculations // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2005. – V. 71. – № 4. – P. 1–6.
- [188] Kim D.H., Kim H.Y., Kim H.G., Ryu J.H., Lee H.M. The solid-to-liquid transition region of an Ag-Pd bimetallic nanocluster // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2008. – V. 20. – № 3.
- [189] 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 // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – № 18. – P. 6852–6856.
- [190] 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.

[191] 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.

[192] Li X.-T., Chen L., Wei G.-F., Shang C., Liu Z.-P. Sharp Increase in Catalytic Selectivity in Acetylene Semihydrogenation on Pd Achieved by a Machine Learning Simulation-Guided Experiment // *ACS Catal.* – 2020. – V. 10 – P. 9694–9705.

[193] Qi Y., Shao X., Wang B., Ling L., Zhang R. Theoretical studies about C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> semi-hydrogenation on the carbon material supported metal cluster catalysts: Influences of support type and cluster size on the catalytic performance // *Mol. Catal.* – 2021. – V. 514. – P. 111840:1-10.

[194] Zhang Q., Xu Y., Wang Q., Huang W., Zhou J., Jiang Y., Xu H., Guo L., Zhang P., Zhao J., Feng F., Li X. Outstanding catalytic performance in the semi-hydrogenation of acetylene in a front-end process by establishing a “hydrogen deficient” phase // *Chem. Commun.* – 2019. – V. 55. – P. 14910–14913.

[195] Wang Q., Xu Y., Zhou J., Xu L., Yu L., Jiang D., Lu C., Pan Z., Zhang Q., Li X. Synergy of ionic liquid and confinement in the design of supported palladium catalyst for efficient selective hydrogenation of acetylene // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2021. – V. 93. – P. 448–460.

[196] Abe K., Tsukuda R., Fujita N., Kameoka S. High catalytic performance of Al–Pd–(Ru, Fe) icosahedral approximants for acetylene semi-hydrogenation // *RSC Adv.* – 2021. – V. 11. – P. 15296–15300.

- [197] Glyzdova D.V., Vedyagin A.A., Tsapina A.M., Kaichev V.V., Trigub A.L., Trenikhin M.V., Shlyapin D.A., Tsyrunikov P.G., Lavrenov A.V. A study on structural features of bimetallic Pd-M/C (M: Zn, Ga, Ag) catalysts for liquid-phase selective hydrogenation of acetylene // *Appl. Catal. A Gen.* – 2018. – V. 563. – P. 18–27.
- [198] Bu J., Liu Z., Ma W., Zhang L., Wang T., Zhang H., Zhang Q., Feng X., Zhang J. Selective electrocatalytic semihydrogenation of acetylene impurities for the production of polymer-grade ethylene // *Nat. Catal.* – 2021. – V. 4. – P. 557–564.
- [199] Nikolaev S.A., Zanaevskiy L.N., Smirnov V.V., Averyanov V.A., Zanaevskiy K.L. Catalytic hydrogenation of alkyne and alkadiene impurities from alkenes. Practical and theoretical aspects // *Russ. Chem. Rev.* – 2009. – V. 78. – P. 231–247.
- [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 // *J. Catal.* – 2001. – V. 203. – P. 292–306.
- [201] Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Sørensen R.Z., Christensen C.H., Nørskov J.K. Identification of Non-Precious Metal Alloy Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene // *Science.* – 2018. – V. 320. – P. 1320–1322.
- [202] Rassolov A.V., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Stakheev A.Y. PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for Sonogashira cross-coupling: effect of a Pd/Cu ratio on the catalytic performance // *Mend. Comm.* – 2018. – V. 28. – P. 538–540.
- [203] Pachulski A., Schödel R., Claus P. Performance and regeneration studies of Pd–Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective hydrogenation of acetylene // *Appl. Catal. A Gen.* – 2011. – V. 400. – P. 14–24.
- [204] He Y., Liu Y., Yang P., Du Y., Feng J., Cao X., Yang J., Li D. Fabrication of a PdAg mesocrystal catalyst for the partial hydrogenation of acetylene // *J. Catal.* – 2015. – V. 330. – P. 61–70.

- [205] Ball M.R., Rivera-Dones K.R., Gilcher E.B., Ausman S.F., Hullfish C.W., Lebrón E.A., Dumesic J.A. AgPd and CuPd Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene // *ACS Catal.* – 2020. – V. 10. – P. 8567–8581.
- [206] Takht Ravanchi M., Rahimi Fard M., Sahebdehfar S., Bigdeli P. Synthesis of Pd–Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by colloidal oxide method for acetylene selective hydrogenation: a study on the sintering of PdO nanoparticles // *Res. Chem. Intermed.* – 2022. – V. 48. – P. 817–837.
- [207] Kuhn M., Lucas M., Claus P. Long-Time Stability vs Deactivation of Pd–Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Egg-Shell Catalysts in Selective Hydrogenation of Acetylene // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – V. 54. – P. 6683–6691.
- [208] Takht Ravanchi M., Sahebdehfar S. Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Stages of deactivation in tail-end acetylene selective hydrogenation // *Appl. Catal. A Gen.* – 2016. – V. 525. – P. 197–203.
- [209] Zugic B., Wang L., Heine C., Zakharov D.N., Lechner B.A.J., Stach E.A., Biener J., Salmeron M., Madix R.J., Friend C.M. Dynamic restructuring drives catalytic activity on nanoporous gold–silver alloy catalysts // *Nat. Mater.* – 2017. – V. 16. – P. 558–564.
- [210] 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 // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 10485-10492.
- [211] Stakheev A.Y., Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Bragina G.O., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S. Adsorption-Induced Segregation as a Method for the Target-Oriented Modification of the Surface of a Bimetallic Pd–Ag Catalyst // *Kinet. Catal.* – 2018. – V. 59. – P. 610–617.
- [212] Vignola E., Steinmann S.N., Vandegehuchte B.D., Curulla D., Sautet P. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Induced Surface Restructuring of Pd–Ag Catalysts: Insights from Theoretical Modeling // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120. P. 26320-26327.

- [213] Rassolov A.V., Bragina G.O., Baeva G.N., Smirnova N.S., Kazakov A.V., Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Zubavichus Y.V., Stakheev A.Y. Formation of Isolated Single-Atom Pd<sub>1</sub> Sites on the Surface of Pd–Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bimetallic Catalysts // *Kinet. Catal.* – 2020. – V. 61. – P. 758–767.
- [214] Schauermaun S., Hoffmann J., Johánek V., Hartmann J., Libuda J., Freund H.-J. Catalytic activity and poisoning of specific sites on supported metal nanoparticles // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2002. – V. 41. – P. 2532–5.
- [215] Lear T., Marshall R., Antonio Lopez-Sanchez J., Jackson S.D., Klapötke T.M., Bäumer M., Rupprechter G., Freund H.-J., Lennon D. The application of infrared spectroscopy to probe the surface morphology of alumina-supported palladium catalysts // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – P. 174706:1-13.
- [216] Glyzdova D.V., Afonassenko T.N., Khramov E.V., Leont'eva N.N., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov A.V., Shlyapin D.A. Liquid-phase acetylene hydrogenation over Ag-modified Pd/Sibunit catalysts: Effect of Pd to Ag molar ratio // *Appl. Catal. A Gen.* – 2020. – V. 600. – P. 117627: 1-9.
- [217] Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Baeva G.N., Bragina G.O., Smirnova N.S., Markov P.V., Bukhtiyarov A.V., Wärnå J., Stakheev A.Y., Murzin D.Y. Liquid-Phase Hydrogenation of 1-Phenyl-1-propyne on the Pd<sub>1</sub>Ag<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single-Atom Alloy Catalyst: Kinetic Modeling and the Reaction Mechanism // *Nanomaterials.* – 2021. – V. 11. – P. 3286:1-23.
- [218] Li X.-T., Chen L., Shang C., Liu Z.-P. In Situ Surface Structures of PdAg Catalyst and Their Influence on Acetylene Semihydrogenation Revealed by Machine Learning and Experiment // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143. – P. 6281–6292.
- [219] Dasgupta A., Rioux R.M. Intermetallics in Catalysis: An Exciting Subset of Multimetallic Catalysts // *Catal. Tod.* – 2019. – V. 330. – P. 2–15.
- [220] Furukawa S., Komatsu T. Intermetallic Compounds: Promising Inorganic Materials for Well-Efficient Catalysis // *ACS Catal.* – 2017. – V. 7. – P. 735–765.

- [221] Osswald J., Giedigkeit R., Jentoft R.E., Armbrüster M., Girgsdies F., Kovnir K., Ressler T., Grin Yu., Schlögl R. Palladium–gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene Part I: Preparation and structural investigation under reaction conditions // *J. Catal.* – 2008. – V. 258. – P. 210–218.
- [222] Osswald J., Kovnir K., Armbrüster M., Giedigkeit R., Jentoft R.E., Wild U., Grin Yu., Schlögl R. Palladium-gallium intermetallic compounds for the selective hydrogenation of acetylene. Part II: Surface characterization and catalytic performance // *J. Catal.* – 2008. – V. 258. – P. 219–227.
- [223] Armbrüster M., Kovnir K., Behrens M., Teschner D., Grin Yu., Schlögl R. Pd-Ga Intermetallic Compounds as Highly Selective Semihydrogenation Catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 14745–14747.
- [224] Wowsnick G., Teschner D., Armbrüster M., Kasatkin I., Girgsdies F., Grin Yu., Schlögl R., Behrens M. Surface dynamics of the intermetallic catalyst Pd<sub>2</sub>Ga, Part II – Reactivity and stability in liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene // *J. Catal.* – 2014. – V. 309. – P. 221–230.
- [225] 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.
- [226] Köwitsch N., Thoni L., Klemmed B., Benad A., Paciok P., Heggen M., Köwitsch I., Mehring M., Eychmüller A., Armbrüster M. Proving a Paradigm in Methanol Steam Reforming: Catalytically Highly Selective In<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interfaces // *ACS Catal.* – 2021. – V. 11. – P. 304–312.
- [227] 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.

[228] Markov P.V., Mashkovsky I.S., Bragina G.O., Wärnå J., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Y., Murzin D.Y. Experimental and theoretical analysis of particle size effect in liquid-phase hydrogenation of diphenylacetylene // *Chem. Eng. J.* – 2021. – V. 404. – P. 126409:1-11.

[229] Gaudry É., McGuirk G.M., Ledieu J., Fournée V. Surface structures of In-Pd intermetallic compounds. II. A theoretical study // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 141. P. 084703: 1-9.

[230] Ye J., Ge Q., Liu C. Effect of PdIn bimetallic particle formation on CO<sub>2</sub> reduction over the Pd–In/SiO<sub>2</sub> catalyst // *Chem. Eng. Sci.* – 2015. – V. 135. – P. 193–201.

[231] Stakheev A.Y., Smirnova N.S., Krivoruchenko D.S., Baeva G.N., Mashkovsky I.S., Yakushev I.A., Vargaftik M.N. Single-atom Pd sites on the surface of Pd–In nanoparticles supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : a CO-DRIFTS study // *Mend. Comm.* – 2017. – V. 27. – P. 515–517.

[232] 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.

[233] 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 // *Catal. Lett.* – 1998. – V. 55. – P. 147–156.

[234] 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 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 7294–7301.

[235] 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 // *Chem. Cat. Chem.* – 2012. – V. 4. – P. 1048–1063.

[236] Meyer R.J., Zhang Q., Kryczka A., Gomez C., Todorovic R. Perturbation of Reactivity with Geometry: How Far Can We Go? // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – P. 566–570.

[237] Friedrich M., Ormeci A., Grin Y., Armbrüster M. PdZn or ZnPd: Charge transfer and Pd-Pd bonding as the driving force for the tetragonal distortion of the cubic crystal structure // *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* – 2010. – V. 636. – P. 1735–1739.

[238] Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N. Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule // *Adv. Catal.* – 2002. – V. 47. – P. 307–511.

[239] Paryjczak T., Farbotko J.M., Jóźwiak K.W. Temperature-programmed reduction and oxidation of bimetallic Pd–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1982. – V. 20. – P. 227–231.

[240] 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. – V. 52. – P. 1–30.

[241] Wallace W. E. The solid state: intermetallic compounds // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1964. – V. 15. – P. 109–30.

[242] Bruni G. Solid solutions // *Chem Rev.* – 1925. – V. 1. – P. 345–375.

[243] Wu J., Shan S., Luo J., Joseph P., Petkov V., Zhong C. J. PdCu nanoalloy electrocatalysts in oxygen reduction reaction: role of composition and phase state in catalytic synergy // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – V. 7. – P. 25906–25913.

- [244] Castegnaro M.V., Gorgeski A., Balke B., Alves M.C., Morais J. Charge transfer effects on the chemical reactivity of Pd(x)Cu(1-x) nanoalloys // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8. – P.641–647.
- [245] 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 // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2007. – V.8 – P. 420–427.
- [246] Wang C., Chen D.P., Sang X, Unocic R.R., Skrabalak S.E. Size-dependent disorder-order transformation in the synthesis of monodisperse intermetallic PdCu nanocatalysts // *ACS Nano*. – 2016. – V. 10. – P. 6345–6353.
- [247] Marakatti V.S., Sarma S.C., Joseph B., Banerjee D., Peter S.C. Synthetically tuned atomic ordering in PdCu nanoparticles with enhanced catalytic activity toward solvent-free benzylamine oxidation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – V. 9. – P. 3602–3615.
- [248] Nesper R. Bonding patterns in intermetallic compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1991. – V. 30. – P. 789–817.
- [249] Mizutani U. Hume-rothery rules for structurally complex alloy phases. CRC Press. 2016.
- [250] Peng Z., You H., Yang H. Composition-dependent formation of platinum silver nanowires // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4. – P. 1501–1510.
- [251] Armbrüster M. Intermetallic compounds in catalysis. *Encyclopedia of catalysis*. John Wiley & Sons, Inc.; 2002.
- [252] Deutschmann O., Knözinger H., Kochloefl K., Turek T. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2000.
- [253] Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P., Kacprzak L., Scott W.W. *Binary alloy phase diagrams*, American Society for Metals Metals Park, OH, 1986.



- [254] Häussermann U., Elding-Pontén M., Svensson C., Lidin S. Compounds with the Ir<sub>3</sub>Ge<sub>7</sub> Structure Type: Interpenetrating Frameworks with Flexible Bonding Properties // *Chem. – Eur. J.* – 1998. – V. 4. – P. 1007–1015.
- [255] Kohlmann H., Ritter C., *Anorg Z.* Reaction Pathways in the Formation of Intermetallic InPd<sub>3</sub> Polymorphs // *J. Inorg. Gen. Chem.* – 2009. – V. 635. – P. 1573–1579.
- [256] Kohlmann H., Ritter C., *Naturforsch Z. Chemical Bonding and Physical Properties of Yb<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>* // *B: J. Chem. Sci.* – 2007. – V. 62. – P. 929–934.
- [257] Christoffersen E., Stoltze P., Nørskov J.K. Monte Carlo simulations of adsorption-induced segregation // *Surf. Sci.* – 2002. – V. 505. – P. 200–214.
- [258] Pleth Nielsen L., Besenbacher F., Stensgaard I., Laegsgaard E., Engdahl C., Stoltze P., Jacobsen K.W., Nørskov J.K. Initial growth of Au on Ni(110): Surface alloying of immiscible metals // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71. – P. 754-757.
- [259] Skriver H.L., Rosengaard N.M. Surface energy and work function of elemental metals // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 7157-7168.
- [260] Methfessel M., Hennig D., Scheffler M. Trends of the surface relaxations, surface energies, and work functions of the 4d transition metals // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46. – P. 4816-4829.
- [261] Chan J.P., Hultgren R. The thermodynamic properties of silver + palladium alloys // *J. Chem. Therm.* – 1969. – V. 1. – P. 45-50.
- [262] Eom N., Messing M.E., Johansson J., Deppert K. General Trends in Core–Shell Preferences for Bimetallic Nanoparticles // *ACS Nano.* – 2021. – V. 15. – P. 8883–8895.
- [263] Papanikolaou K.G., Darby M.T., Stamatakis M. CO-Induced Aggregation and Segregation of Highly Dilute Alloys: A Density Functional Theory Study // *J. Phys. Chem. C.* – 2019. – V. 123. – P. 9128–9138.
- [264] Svenum I.-H., Herron J.A., Mavrikakis M., Venvik H.J. Adsorbate-induced segregation in a PdAg membrane model system: Pd<sub>3</sub>Ag(111) // *Cat. Tod.* – 2012. – V. 193. – P. 111–119.

- [265] Armbrüster M., Schlögl R., Grin Y. Intermetallic compounds in heterogeneous catalysis - A quickly developing field // *Sci. and Tech. of Adv. Mat.* – 2014. – V. 15. – P. 034803:1-17.
- [266] Rosenthal D., Widmer R., Wagner R., Gille P., Armbrüster M., Grin Y., Schlögl R., Gröning O. Surface Investigation of Intermetallic PdGa( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) // *Langmuir.* – 2012. – V. 28. – P. 6848–6856.
- [267] Kauppinen M., Grönbeck H. Hydrogen Adsorption on Pd–In Intermetallic Surfaces // *Top. Catal.* – 2023. – V. 66. – P. 1457–1464.
- [268] Villaseca S.A., Ormeci A., Levchenko S.V., Schlögl R., Grin Y., Armbrüster M. CO Adsorption on GaPd—Unravelling the Chemical Bonding in Real Space // *Chem. Phys. Chem.* – 2017. – V. 18. – P. 334-337.
- [269] Li Q., Song L., Pan L., Chen Y., Ling M., Zhuang X., Zhang X. Density functional theory studies of electronic properties of PdAg/Pd surface alloys // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – V. 288. – P. 69–75.
- [270] Tang K., Wang T., Qi W., Li Y. Debye temperature for binary alloys and its relationship with cohesive energy // *Physica B: Cond. Matt.* – 2018. – V. 531. – P. 95–101.
- [271] Marcella N., Lim J.S., Płonka A.M., Yan G., Owen C.J., van der Hoeven J.E.S., Foucher A.C., Ngan H.T., Torrisi S.B., Marinkovic N.S., Stach E.A., Weaver J.F., Aizenberg J., Sautet Ph., Kozinsky B., Frenkel A.I. Decoding reactive structures in dilute alloy catalysts // *Nat. Comm.* – 2022. – V. 13 – P. 832:1-9.
- [272] Lee J.D., Miller J.B., Shneidman A.V., Sun L., Weaver J.F., Aizenberg J., Biener J., Boscoboinik J.A., Foucher A.C., Frenkel A.I., van der Hoeven J.E.S., Kozinsky B., Marcella N., Montemore M.M., Ngan H.T., O'Connor Ch.R., Owen C.J., Stacchiola D.J., Stach E.A., Madix R.J., Sautet Ph., Friend C.M. Dilute Alloys Based on Au, Ag, or Cu for Efficient Catalysis: From Synthesis to Active Sites // *Chem. Rev.* – 2022. – V. 122. – P. 8758–8808.

[273] Papanikolaou K.G., Darby M.T., Stamatakis M. Engineering the Surface Architecture of Highly Dilute Alloys: An ab Initio Monte Carlo Approach // ACS Catal. – 2020. – V. 10. – P. 1224–1236.

[274] Li H., Chai W., Henkelman G. Selectivity for Ethanol Partial Oxidation: The Unique Chemistry of Single-Atom Alloy Catalysts on Au, Ag, and Cu(111) // J. Mater. Chem. A – 2019. – V. 7. – P. 23868–23877.

[275] Filie A., Shirman T., Foucher A.C., Stach E.A., Aizenberg M., Aizenberg J., Friend C.M., Madix R.J. Dilute Pd-in-Au alloy RCT-SiO<sub>2</sub> catalysts for enhanced oxidative methanol coupling // J. Catal. – 2021. – V. 404. – P. 943–953.