

## **Рассолов Александр Викторович**

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

Шифр специальности 02.00.15

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002 222 02

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

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

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

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

13 апреля 2020 года

Дата приема к защите

15 апреля 2020 года

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

16 апреля 2020 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)

*на правах рукописи*



РАССОЛОВ АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ

**Pd-Ag КАТАЛИЗАТОРЫ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СТРУКТУРОЙ ПОВЕРХНОСТИ В  
СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКИНОВ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Москва – 2020**

Работа выполнена в лаборатории катализа нанесенными металлами и их оксидами № 35  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической  
химии имени Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН).

**Научный руководитель:** **Стахеев Александр Юрьевич**  
доктор химических наук, профессор, заведующий  
лабораторией катализа нанесенными металлами и их  
оксидами № 35 Института органической химии имени  
Н. Д. Зелинского РАН

**Официальные оппоненты:** **Паренаго Олег Павлович**  
доктор химических наук, профессор, главный научный  
сотрудник Института нефтехимического синтеза имени  
А.В. Топчиева РАН

**Голубина Елена Владимировна**  
кандидат химических наук, доцент кафедры физической  
химии Химического факультета Московского  
государственного университета имени М.В. Ломоносова.

**Ведущая организация:** Институт тонких химических технологий Федерального  
государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования «Московский  
технологический университет»

Защита состоится «17» июня 2020 г. в 11.00 на заседании диссертационного совета  
Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте  
органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский  
проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте <http://zioc.ru/>.

Автореферат разослан « 15 » мая 2020 года.

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

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.222.02  
доктор химических наук



Елисеев О.Л.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

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

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

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

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

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

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

### **Цель и задачи работы**

Основным объектом исследования в рамках данной работы были металлнанесенные катализаторы на основе биметаллических Pd-Ag наночастиц. Этот выбор диктовался большим промышленным значением Pd-Ag катализаторов, поскольку они широко используются крупнотоннажных процессах очистки этилена и стирола от следов ацетиленовых соединений путем их гидрирования перед проведением полимеризации. В этой связи, вопрос повышения селективности Pd-Ag катализаторов гидрирования является актуальной и важной задачей. Перспективный метод решения этой задачи заключается в создании структуры однородных активных центров Pd<sub>1</sub> на поверхности Pd-Ag наночастиц.

В связи с этим **целью данной работы** явилось изучение условий формирования «single-atom» структуры моноатомных центров Pd<sub>1</sub> на поверхности биметаллических наночастиц и исследование их каталитических свойств в реакциях гидрирования алкиновых соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Разработать методологию синтеза нанесенных Pd-Ag катализаторов и определить условия формирования изолированных активных центров Pd<sub>1</sub> на поверхности биметаллических наночастиц Pd-Ag;
- Оценить стабильность образующихся поверхностных структур и ее зависимость от соотношения Pd/Ag;
- Исследовать каталитические свойства синтезированных образцов в реакциях гидрирования замещенных алкинов различной структуры (интернальных и терминальных);
- Выявить основные закономерности протекания реакции жидкофазного гидрирования и их зависимость от структуры алкиновых соединений;
- Изучить возможность направленного регулирования структуры активных центров путем изменения соотношения Pd/Ag, а также используя метод адсорбционно-индуцированной сегрегации для достижения оптимального соотношения активность/селективность.

### **Научная новизна**

Впервые детально исследован процесс формирования структуры изолированных активных центров Pd<sub>1</sub> на поверхности нанесенных биметаллических Pd-Ag катализаторов с различным соотношением Pd/Ag и определена степень ее устойчивости.

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

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

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Результаты, полученные в ходе выполнения данной работы, позволяют сформулировать условия, необходимые для формирования структуры изолированных активных центров Pd<sub>1</sub> на поверхности нанесенных Pd-Ag наночастиц, а также предложить на их основе методики приготовления биметаллических катализаторов, обладающих высокой селективностью в реакциях гидрирования замещенных алкинов.

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

### **На защиту выносятся:**

- Разработка методики синтеза нанесенных Pd-Ag катализаторов с высокоупорядоченной структурой активных центров;
- Результаты исследования условий формирования изолированных активных центров Pd<sub>1</sub> на поверхности биметаллических Pd-Ag наночастиц;
- Оценка стабильности структуры изолированных активных центров при проведении окислительно-восстановительных обработок и при адсорбции молекул с высокой энергией связи «Pd-адсорбат»;
- Результаты каталитических испытаний синтезированных Pd-Ag катализаторов в процессе селективного жидкофазного гидрирования замещенных алкинов различной структуры;
- Предложенный метод направленного регулирования поверхностной структуры синтезированных образцов за счет адсорбции молекул с высокой энергией связи «металл-адсорбат».

### **Степень достоверности**

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

### **Личный вклад соискателя**

Автор диссертации Рассолов А.В. самостоятельно выполнял поиск, анализ и обобщение научной информации по известным катализаторам процессов селективного гидрирования замещенных алкинов, выполнял описанные в диссертации каталитические эксперименты, а также проводил расчет параметров протекания процесса. Диссертант анализировал структуру синтезированных катализаторов с использованием спектральных методов анализа и устанавливал строение полученных соединений с помощью физико-химических методов, обрабатывал и интерпретировал полученные результаты. Физико-химические исследования были выполнены в результате совместных исследований с сотрудниками Отдела структурных исследований и Центра коллективного пользования ФГБУН ИОХ РАН. Соискатель также осуществлял апробацию работ на конференциях и выполнял подготовку публикаций по выполненным исследованиям.

### **Апробация работы**

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

### **Публикации**

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

### **Объем и структура работы**

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **Введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, обсуждены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** представлен обзор научно-технической литературы, посвященный исследованию «моноатомных» катализаторов с «single-atom» структурой активных центров, их классификация и методики приготовления. Особое внимание уделено рассмотрению преимуществ и структурных особенностей гетерогенных моноцентровых сплавных Pd-Ag катализаторов и их применению в процессах селективного гидрирования.

В **Главе 2** приведены методики приготовления катализаторов, описаны методы исследования их физико-химических и каталитических свойств.

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

1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (98,9 %, PURALOX 200/55, «Sasol», Германия; S<sub>БЭТ</sub> = 56 м<sup>2</sup>/г, смесь γ и δ – модификаций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в дальнейшем обозначаемый как γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);

2) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,9 %, «Alfa Aesar», США; S<sub>БЭТ</sub> = 8 м<sup>2</sup>/г).

Pd-Ag катализаторы со структурой «single-atom» были приготовлены с использованием методики совместной пропитки носителя растворами, содержащими смесь нитратов палладия и серебра. Полученные образцы восстанавливали в токе 5 % H<sub>2</sub>/Ar при 550 °С. Весовые содержания металлов в катализаторах с различным содержанием металлов были установлены методом масс-спектропии с индукционно-связанной плазмой и приведены в Таблице 1. В качестве катализаторов сравнения использовались монометаллические 2 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 4 % Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Высокое содержание активного компонента (Pd) в катализаторах обусловлено необходимостью проведения детального структурного исследования, а также для достижения высокой активности в реакции жидкофазного гидрирования.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ на электронном микроскопе Hitachi HT7700 («Hitachi», Япония). Средний размер металлических наночастиц и их распределение по размерам были определены на основе измерения 250–300 частиц на микрофотографиях различных участков образцов.

ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного СО регистрировались с помощью ИК-спектрометра Tensor 27 («Bruker», Германия), оснащенного приставкой диффузного отражения Harrick Diffuse Reflectance Kit («Harrick», Великобритания).

Фазовый состав наночастиц синтезированных катализаторов исследовался методом РФА. Дифрактограммы катализаторов и исходного носителя были получены на дифрактометре ДРОН-4 с использованием излучения Cu Kα (Ni-фильтр, длина волны λ=1,54059 нм) в диапазоне углов 15-95 ° (2θ) с шагом 0,02 ° (2θ) и выдержкой в точке 3 сек. Кристаллографические параметры были рассчитаны при использовании компьютерной программы Rietan-FT, реализующей метод Ритвельда.

Реакция жидкофазного гидрирования проводилась в стеклянном реакторе на каталитической установке автоклавного типа, оснащенной магнитной мешалкой, электронным датчиком давления, системой дозирования газов и отбора пробы при температуре 25 °С, начальном давлении водорода 5 бар и при постоянном перемешивании. Реакция проводилась в кинетическом режиме с целью корректного сопоставления результатов, полученных для разных катализаторов. Анализ продуктов реакции осуществляли на хроматографе Кристалл 5000, укомплектованном хроматографической



колонкой HP5-MS (5 % фенилдиметилсилоксан) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм.

Эффективность работы синтезированных катализаторов оценивали по числу оборотов катализатора TOF на первой ( $\text{TOF}_1$ ) и на второй ( $\text{TOF}_2$ ) стадиях гидрирования исходя из величин скоростей реакции на этих стадиях. Величины скоростей на первой и второй стадиях ( $r_1$  и  $r_2$  соответственно) определяли по углу наклона касательных, проведенных к графику зависимости количества поглощенного водорода от времени реакции в интервале 0,2–0,6 экв. поглощенного  $\text{H}_2$  (1-ая стадия) и 1,3–1,6 экв. (2-ая стадия). Расчет скорости поглощения водорода проводили на 1 г катализатора ( $\text{ммоль H}_2/\text{мин} \cdot \text{г}_{\text{кат}}$ ). Селективность образования целевого алкена вычисляли, основываясь на данных газохроматографического анализа реакционной смеси с использованием формулы (1):

$$S_{\pm} = n_{\pm} / (n_{\pm} + n), \quad (1)$$

где  $n_{\pm}$  и  $n$  — мольные доли образующихся алкена и алкана соответственно.

Эффективность кинетического контроля протекания процесса оценивали по соотношению скоростей гидрирования алкина и алкена ( $r_1/r_2$ )

В **Главе 3** обобщены результаты исследования формирования изолированных активных центров  $\text{Pd}_1$  в составе сплавных Pd-Ag биметаллических катализаторов, основные результаты по изучению особенностей протекания реакций селективного жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов на синтезированных катализаторах, а также результаты исследования возможности направленного регулирования каталитических свойств Pd-Ag композиций методом адсорбционно-индуцированной сегрегации.

### **1 Исследование формирования сплавных Pd-Ag наночастиц**

В рамках выполнения этой работы были синтезированы две серии Pd-Ag сплавных катализаторов с различным содержанием серебра (Таблица 1), а также монометаллические Pd катализаторы сравнения. В качестве носителей были использованы коммерческие образцы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с различными значениями площади удельной поверхности (модификации  $\alpha$ -, смесь  $\gamma$  и  $\delta$ ). Широкий диапазон концентраций Ag позволил выявить влияние этого фактора на образование и устойчивость структуры изолированных активных центров  $\text{Pd}_1$  на поверхности Pd-Ag биметаллических наночастиц.

**Таблица 1.** Состав и обозначение катализаторов, используемых в работе

Состав катализатора*	Обозначение в работе**	Состав катализатора*	Обозначение в работе**
2 % Pd-0.0625 % Ag/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.03</sub> / $\alpha$	2 % Pd-0.0625 % Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.03</sub> / $\gamma$
2 % Pd-0.125 % Ag/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.06</sub> / $\alpha$	2 % Pd-0.125 % Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.06</sub> / $\gamma$
2 % Pd-0.25 % Ag/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.125</sub> / $\alpha$	2 % Pd-0.25 % Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.125</sub> / $\gamma$
2 % Pd-0.5 % Ag/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.25</sub> / $\alpha$	2 % Pd-0.5 % Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.25</sub> / $\gamma$
2 % Pd-1 % Ag/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.5</sub> / $\alpha$	2 % Pd-1 % Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>0.5</sub> / $\gamma$
2 % Pd-2 % Ag/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>1</sub> / $\alpha$	2 % Pd-2 % Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>1</sub> / $\gamma$
2 % Pd-4 % Ag/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub> / $\alpha$	2 % Pd-4 % Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub> / $\gamma$
2 % Pd-6 % Ag/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>3</sub> / $\alpha$	2 % Pd-6 % Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>3</sub> / $\gamma$
2%Pd/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd/ $\alpha$	2%Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd/ $\gamma$

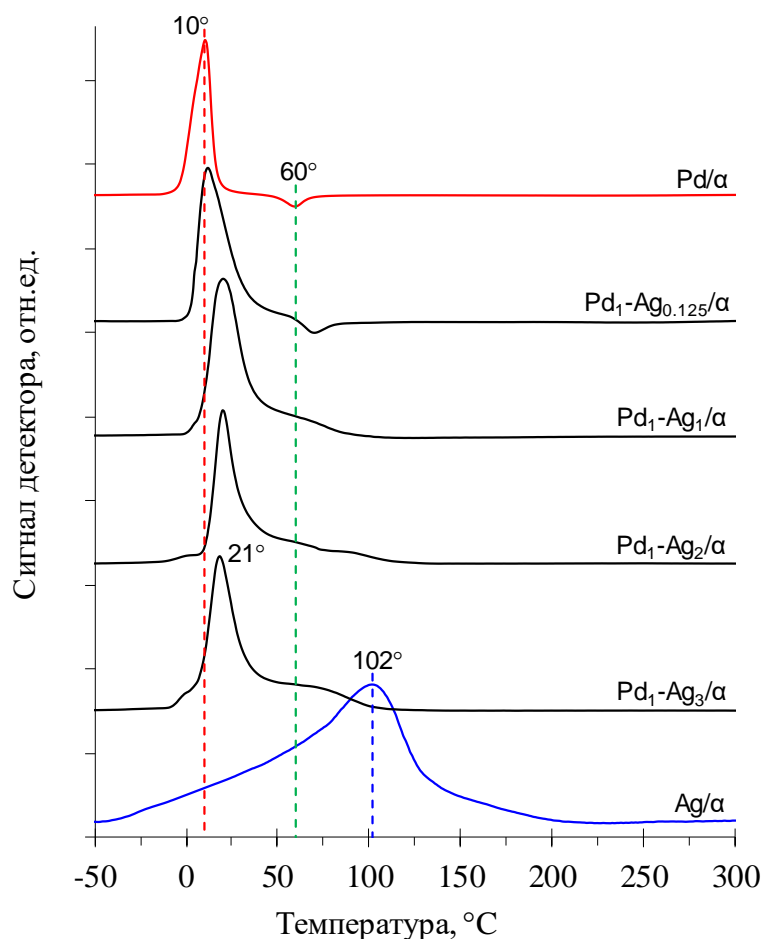
\* - Содержание металлов в катализаторах в мас. %

\*\* - Атомные соотношения металлов

### *1.1 Температурно-программированное восстановление водородом*

Для определения оптимальной температуры восстановления, требуемой для образования биметаллических Pd-Ag наночастиц, был использован метод H<sub>2</sub>-ТПВ. Анализ профилей ТПВ монометаллических образцов показал, что восстановление Pd<sup>2+</sup> → Pd<sup>0</sup> происходит в температурном диапазоне от -10 до 30 °С, а для полного восстановления Ag требуется температура 220 °С (Рис. 1). Восстановление Pd компонента в биметаллических образцах также протекает при температурах от -10 до 55 °С, тогда как восстановление Ag компонента протекает в температурном интервале от 50 до 125 °С. Снижение температуры восстановления Ag связано с активацией молекул H<sub>2</sub> на Pd<sup>0</sup> с последующим спилловером атомарного водорода к Ag компоненту, что существенно облегчает его восстановление.

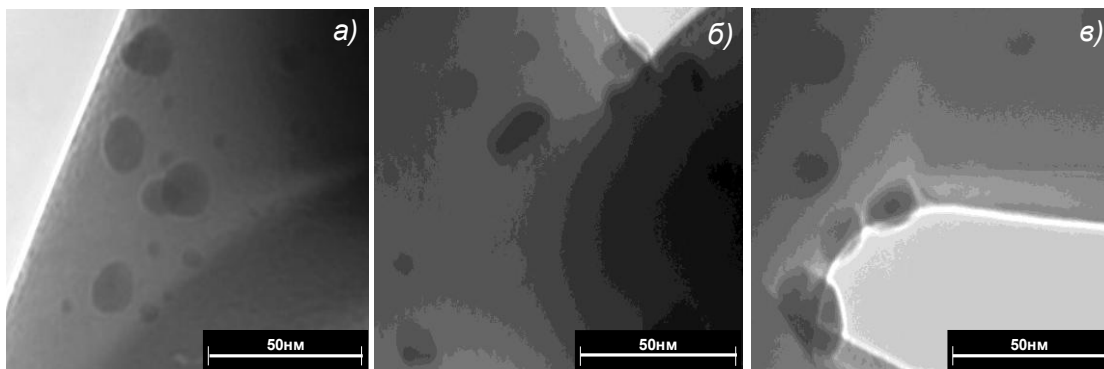
Поскольку для достижения цели работы было необходимо также обеспечить однородность структуры образующихся Pd-Ag наночастиц, восстановление катализаторов проводили при температуре 550 °С. Эта температура обеспечивает восстановление обоих компонентов, а также превышает температуру Хюттига (0,3 температуры плавления Pd), необходимую для обеспечения подвижности Pd и Ag атомов и гомогенизации структуры наночастиц. Выбранная температура восстановления катализатора также обеспечивала формирование наночастиц, устойчивых в условиях окислительно-восстановительных обработок, применяемых для регенерации дезактивированных катализаторов. В промышленности регенерацию катализаторов селективного гидрирования алкиновых углеводородов проводят обработкой в паровоздушных смесях при температурах 200-600 °С с последующим восстановлением в токе H<sub>2</sub> при 200-400 °С.



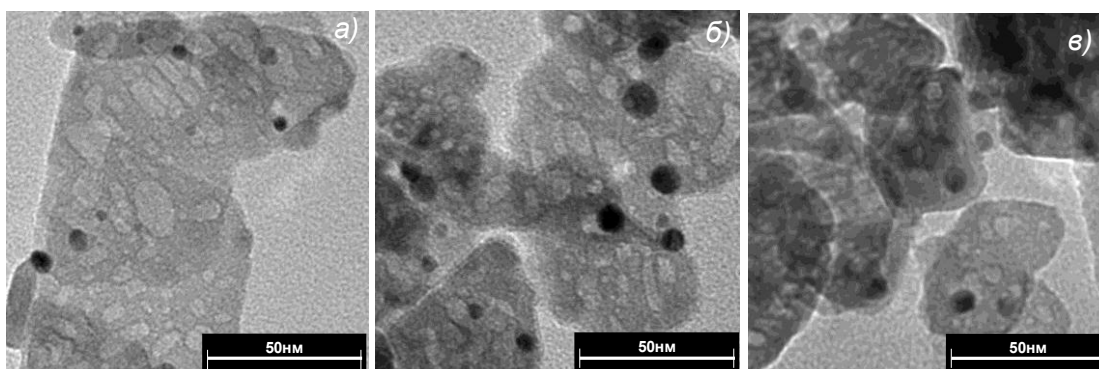
**Рисунок 1** – Температурные профили восстановления биметаллических Pd-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с различным содержанием серебра, а также Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 1.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Размер и форма образующихся металлических наночастиц в синтезированных моно- и биметаллических катализаторах, а также характер распределения наночастиц по размерам были определены методом просвечивающей электронной микроскопии. Типичные микрофотографии биметаллических катализаторов Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием серебра и монометаллических образцов сравнения приведены на рисунках 2 и 3. Наночастицы имеют форму близкую к сферической и равномерно распределены по поверхности носителя. Анализ гистограммы распределения по размерам показал, что для монометаллического образца Pd/ $\alpha$  характерно образование как небольших наночастиц (4-6 нм), так и более крупных, со средним размером  $\approx$  16 нм (Рис. 2 а). Для сплавных Pd-Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов наблюдается мономодальное распределение по размерам с максимумом при 12 нм (Рис. 2 б, в). Для образцов, нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, размер металлических наночастиц закономерно меньше и составляет в среднем 5-8 нм (Рис. 3 а-в). Для образцов обеих серий размер наночастиц лишь незначительно увеличивается с увеличением содержания Ag.



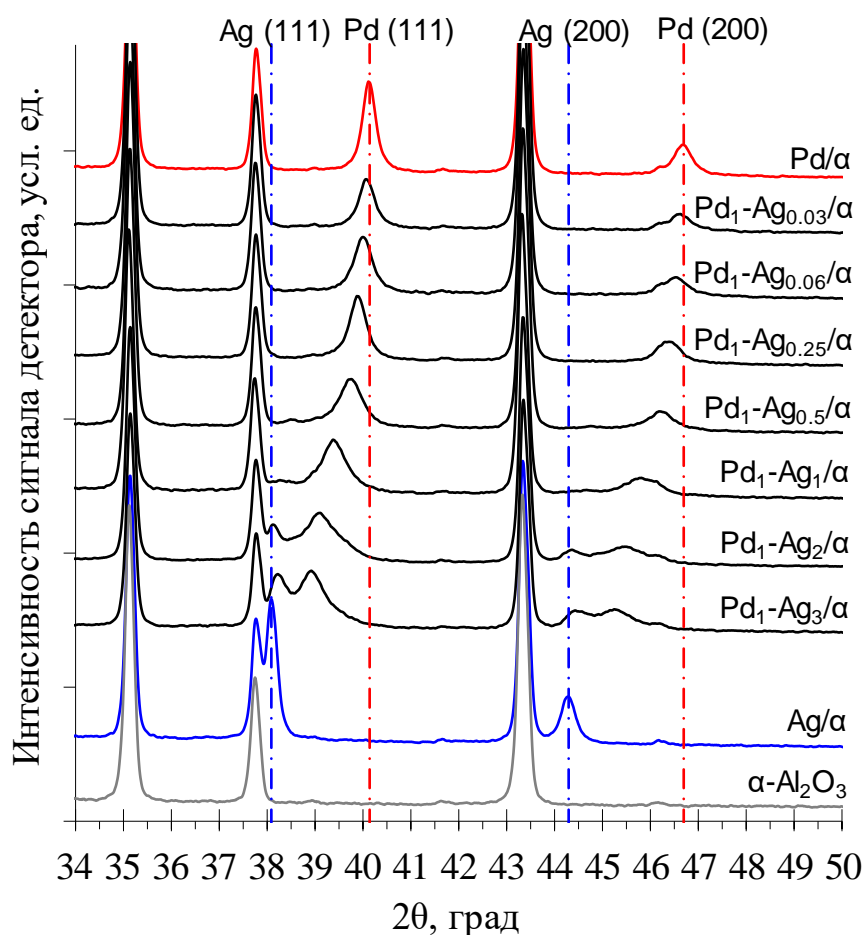
**Рисунок 2** – Микрофотографии ПЭМ наночастиц катализаторов: а) Pd/ $\alpha$ ;  
б) Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.25</sub>/ $\alpha$ ; в) Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/ $\alpha$ .



**Рисунок 3** – Микрофотографии ПЭМ наночастиц катализаторов: а) Pd/ $\gamma$ ;  
б) Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.125</sub>/ $\gamma$ ; в) Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/ $\gamma$ .

### 1.3 Рентгенофазовый анализ

Структура образующихся наночастиц Pd-Ag в катализаторах, нанесенных на  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, была изучена также методом рентгенофазового анализа. Возможность проведения исследования обеспечивалась спецификой кристаллической структуры  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и относительно большим размером наночастиц металла (10-12 нм) в этих катализаторах. Благодаря высокой степени кристалличности  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, его дифракционные пики обладают малой шириной, что позволило свести к минимуму перекрывание сигналов носителя и металлических наночастиц. На рисунке 4 представлены дифрактограммы в диапазоне углов  $2\theta = 34 - 50^\circ$  носителя  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, монометаллических образцов сравнения — Pd/ $\alpha$ , Ag/ $\alpha$ , и синтезированных Pd-Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с различным соотношением компонентов.



**Рисунок 4** – Дифрактограммы исходного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Pd-Ag/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов с различным содержанием серебра, а также монометаллических Pd/ $\alpha$  и Ag/ $\alpha$ .

На дифрактограммах монометаллических образцов, кроме рефлексов исходного носителя, наблюдаются пики при  $2\theta = 38,1^\circ$ ,  $40,2^\circ$ ,  $44,3^\circ$  и  $46,7^\circ$ , которые соответствуют Ag (111), Pd (111), Ag (200) и Pd (200). Анализ дифрактограмм Pd-Ag катализаторов позволяет заключить, что по мере увеличения содержания Ag происходит постепенное смещение брэгговских рефлексов, характерных для Pd<sup>0</sup>, в сторону меньших углов  $2\theta$ . Это смещение обусловлено изменением параметров кристаллической решетки Pd в результате замещения части атомов Pd атомами Ag при образовании Pd-Ag сплава.

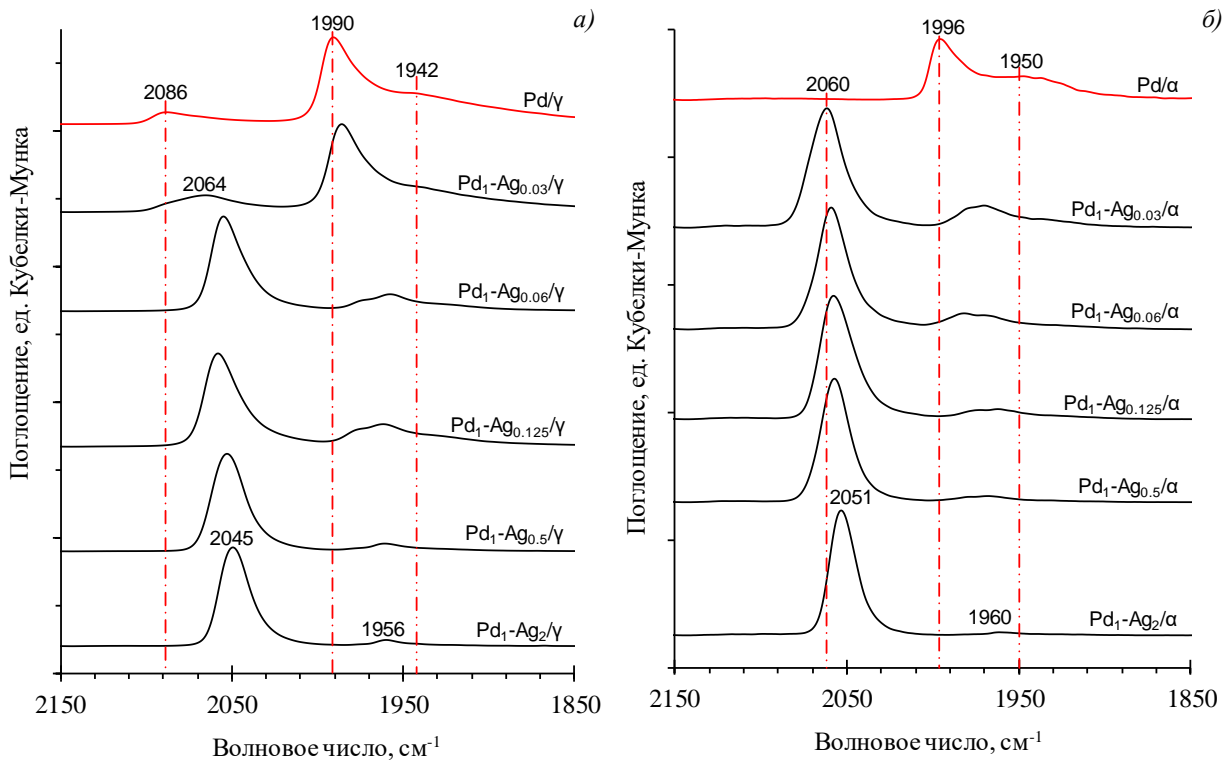
Наблюдаемый сдвиг пика Pd (111) дает возможность количественно проанализировать состав образующихся наночастиц, используя правило Вегарда, согласно которому параметр кристаллической решетки сплава линейно зависит от молярной концентрации одного из компонентов. Проведенный расчет показывает, что, согласно данным РФА, содержание серебра в составе наночастиц несколько ниже соотношения Pd/Ag в составе катализатора. Более того, для образцов с высоким содержанием серебра ( $\text{Ag/Pd} > 1/1$ ) на дифрактограммах наблюдается появление дополнительного пика в диапазоне углов  $2\theta \sim 38,1 - 38,6$ . Наблюдаемые экспериментальные результаты могут быть объяснены двумя причинами:

- (1) Образованием двух типов Pd-Ag наночастиц с различным соотношением Ag/Pd;

(2) Формированием наночастиц со структурой «ядро-оболочка», в которых внешняя часть (оболочка) частиц значительно обогащена Ag в результате его поверхностной сегрегации, тогда как в «ядре» содержание серебра оказывается пониженным. По-видимому, в образцах с низким содержанием Ag толщина внешней оболочки незначительна, в результате чего она остается практически недоступной для метода РФА. Однако с увеличением содержания Ag, толщина внешней оболочки увеличивается и ее образование детектируется по появлению дополнительного пика в области меньших углов  $2\theta$ . Данное объяснение представляется весьма вероятным, учитывая данные, полученные методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO, которые указывают на значительное обогащение поверхности наночастиц Ag компонентом в результате его поверхностной сегрегации (см. далее).

#### 1.4 ИК-спектроскопия адсорбированного CO

Поскольку при комнатной температуре молекулы монооксида углерода адсорбируются только на атомах Pd, ИК-спектроскопия адсорбированного CO является эффективным инструментом исследования структуры активных Pd центров в синтезированных катализаторах (Рис. 5).



**Рисунок 5** – ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на поверхности свежевосстановленных биметаллических Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцов с различным содержанием серебра и Pd-катализаторов, нанесенных на а)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В ИК-спектре CO, адсорбированного на монометаллическом катализаторе Pd/ $\gamma$ , преобладают интенсивные полосы поглощения (п.п.) с максимумами при 1990 и 1942  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям CO, координированного с двумя (мостиковая форма) или тремя поверхностными атомами Pd (центры Pd<sub>n</sub>,  $n \geq 2$ ) (Рис. 5 а, спектр Pd/ $\gamma$ ).

Интенсивность полосы линейной формы CO ( $\nu = 2086 \text{ см}^{-1}$ ), адсорбированного на одном атоме Pd весьма незначительна, что указывает на преобладание на поверхности наночастиц многоатомных центров Pd<sub>n</sub>.

Введение даже небольших количеств серебра в состав металлических частиц (Ag/Pd = 0,03/1, Рис. 5 а, спектр Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0,03</sub>/γ) приводит к заметному снижению интенсивности полосы трехкоординированного CO (~1942 см<sup>-1</sup>) и некоторому увеличению интенсивности линейной формы CO (2064 см<sup>-1</sup>). При дальнейшем увеличении количества серебра до Ag/Pd > 0,06/1 линейная форма становится преобладающей, а интенсивность полос мультикоординированного CO резко снижается. Это свидетельствует о том, что на поверхности Pd-Ag наночастиц преобладают атомы Pd, изолированные друг от друга атомами Ag и многоточечная адсорбция монооксида углерода на таких центрах невозможна.

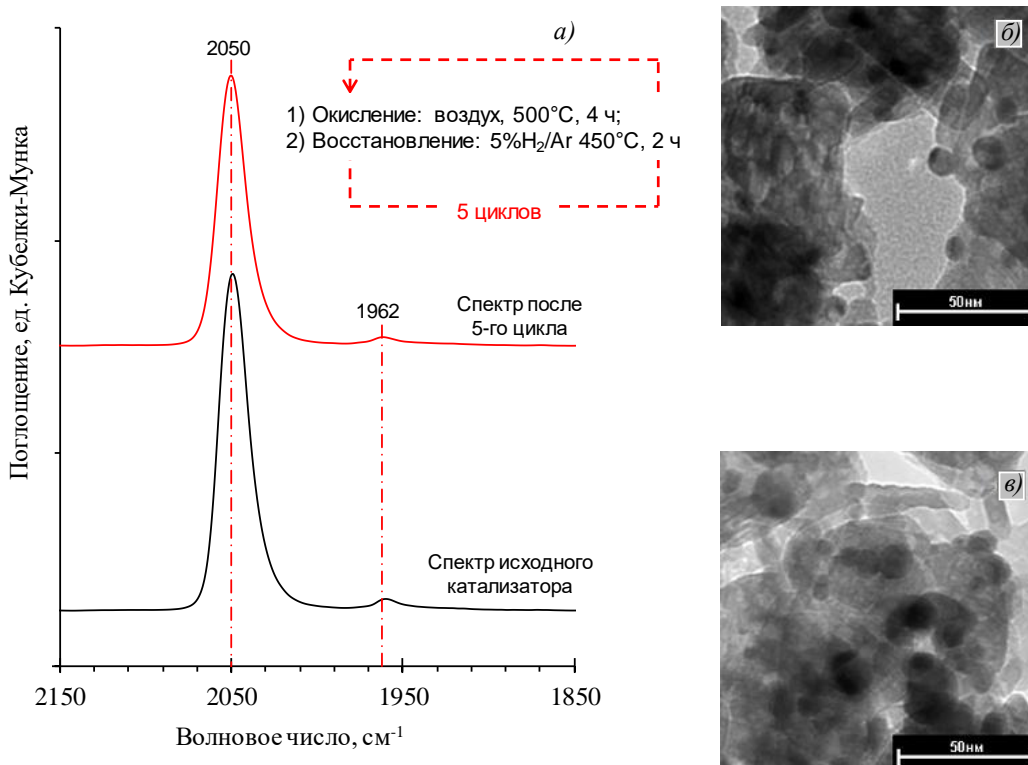
Увеличение интенсивности полосы линейно адсорбированного CO сопровождается ее смещением в область низких частот на 20-30 см<sup>-1</sup>. Наблюдаемое уменьшение частоты согласуется с предположением об образовании изолированных Pd<sub>1</sub> центров, и связано с возрастанием электронной плотности на атомах Pd в результате её донирования окружающими атомами Ag.

При увеличении количества серебра до соотношений Ag/Pd = 0,5/1 полосы поглощения, характерные для мультикоординированных форм адсорбированного CO ( $\nu < 2000 \text{ см}^{-1}$ ), исчезают практически полностью и преобладающей становится линейная форма адсорбированного CO с частотой валентных колебаний 2050-2045 см<sup>-1</sup>. Наблюдаемые изменения позволяют сделать вывод о формировании поверхностной структуры моноатомных центров Pd<sub>1</sub>, изолированных друг от друга атомами Ag.

### *1.5 Устойчивость поверхностной структуры моноатомных Pd<sub>1</sub> центров*

Устойчивость поверхностных центров Pd<sub>1</sub> в условиях регенерационных обработок была исследована для катализатора Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/γ путем проведения серии из 5 окислительно-восстановительных циклов (воздух, 450 °C / 5 % H<sub>2</sub> + Ar, 500°C) с последующим исследованием структуры образца методами ПЭМ и ИК-спектроскопии адсорбированного CO. Было установлено (Рис. 6), что поверхностная структура, дисперсность биметаллических наночастиц и характер их распределения по размерам остаются практически неизменными после проведения 5 окислительно-восстановительных обработок. Этот результат свидетельствует о термодинамической устойчивости структуры моноатомных центров Pd<sub>1</sub>.

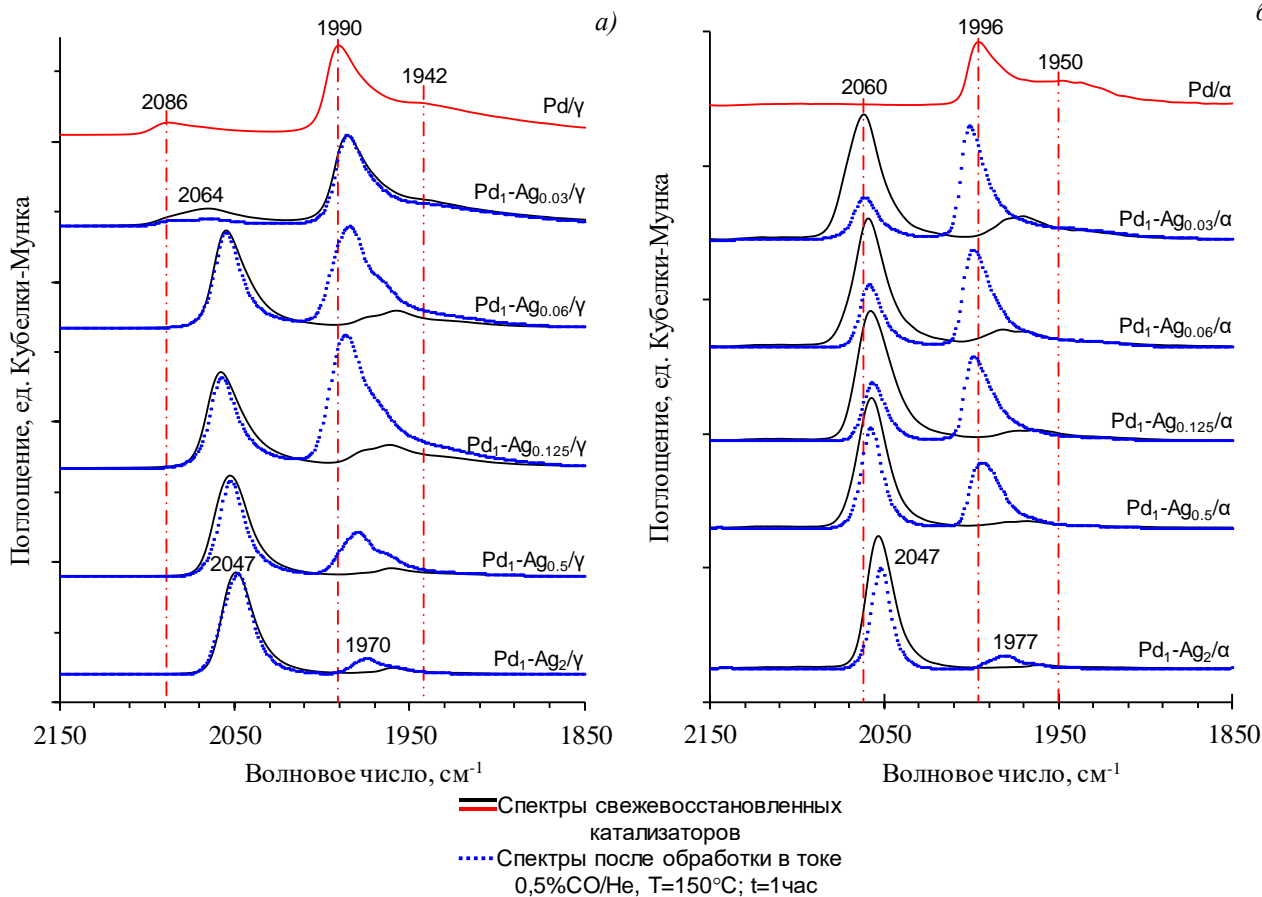
Важным аспектом устойчивости поверхностной структуры моноатомных центров Pd<sub>1</sub> является их стабильность в условиях адсорбции молекул, имеющих высокую энергию взаимодействия с атомами палладия. Это связано с тем, что присутствие таких адсорбатов может вызывать миграцию атомов активного металла на поверхность наночастиц (адсорбционно-индуцированная сегрегация), приводящую к нарушению структуры изолированных центров Pd<sub>1</sub>, кластеризованию атомов Pd и образованию мультиатомных центров Pd<sub>n</sub>.



**Рисунок 6** – Исследование стабильности Pd<sub>1</sub>-центров. (а) ИК-спектры диффузного отражения СО, адсорбированного на поверхности свежевосстановленного биметаллического катализатора Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/γ и после проведения пяти последовательных циклов окислительно-восстановительных обработок; (б) микрофотографии ПЭМ наночастиц исходного катализатора Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/γ и (в) после обработок.

Для исследования стабильности центров Pd<sub>1</sub>, катализаторы с различным содержанием серебра обрабатывались в потоке 0,5 % СО + Не в течение 30 мин при температуре 25, 50 и 150 °С. Было установлено, что при 25 и 50 °С поверхностной сегрегации Pd не происходит, что может быть объяснено низкой подвижностью атомов сплава при этих температурах. Увеличение температуры до 150 °С приводит к значительному росту интенсивности (Рис. 7) полосы поглощения мостиковой формы адсорбированного СО ( $\nu = 1986-1998 \text{ см}^{-1}$ ), что указывает на поверхностную сегрегацию Pd и образование мультиатомных центров Pd<sub>n</sub> ( $n > 1$ ), на которых возможна многоточечная адсорбция монооксида углерода. Следует отметить, что после проведения адсорбционно-индуцированной сегрегации Pd интенсивность полосы трехкоординированного СО ( $\nu = 1940-1900 \text{ см}^{-1}$ ) остается низкой и наблюдается только в образцах с малым содержанием серебра. Полученные данные позволяют заключить, что в результате сегрегации Pd на поверхности наночастиц образуются преимущественно центры Pd<sub>2</sub> (димеры), на которых возможна только двухточечная (мостиковая) форма адсорбции СО.





**Рисунок 7** – ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на поверхности свежевосстановленных и обработанных в токе 0,5 % CO/He биметаллических Pd-Ag катализаторов с различным содержанием серебра и Pd-катализаторов, нанесенных на а)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , б)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

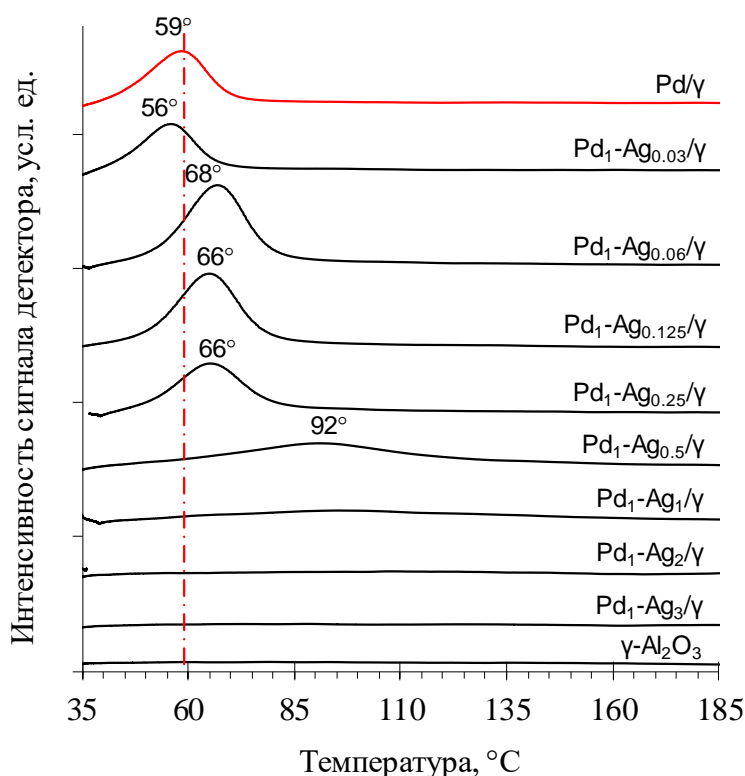
Устойчивость поверхностной структуры центров Pd<sub>1</sub> в условиях адсорбции CO определяется количеством Ag в составе наночастиц и возрастает с ростом его доли. Анализ зависимости относительной интенсивности полосы поглощения мультикоординированных форм CO ( $\nu = 2000\text{-}1900\text{ см}^{-1}$ ) от содержания серебра показывает, что при увеличении его количества до Ag/Pd > 1/1 адсорбция CO при 150 °C практически не приводит к увеличению интенсивности полос поглощения мультикоординированных форм, что указывает на высокую стабильность поверхностной структуры моноатомных центров Pd<sub>1</sub>.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что даже при небольших содержаниях серебра (Ag/Pd = 0,06/1) на поверхности Pd-Ag наночастиц образуется система активных центров, представляющих собой атомы Pd, изолированные друг от друга атомами Ag (одноатомные центры Pd<sub>1</sub>). Однако для достижения необходимой степени устойчивости данной структуры необходимым условием является 2-х – 3-х кратный избыток серебра.

### 1.6 Температурно-программированная десорбция водорода

Одной из особенностей палладия является его способность образовывать гидрид палладия PdH<sub>x</sub>, что приводит к накоплению в приповерхностных слоях значительного количества атомарного водорода. Это оказывает отрицательное влияние на селективность

Pd катализаторов в процессах парциального гидрирования замещенных алкинов, поскольку водород, находящийся в составе гидрода палладия, в ходе реакции мигрирует к поверхности наночастиц и приводит к протеканию полного гидрирования адсорбированного алкина. Однако формирование биметаллического сплава позволяет предотвратить образование фазы PdH<sub>x</sub>. Для выяснения взаимосвязи между количеством Ag в составе наночастиц Pd-Ag и их способностью образовывать гидрид палладия количество гидридной фазы было определено методом температурно-программированной десорбции водорода после насыщения катализатора водородом при комнатной температуре (Рис. 8).



**Рисунок 8** – Кривые ТПД-H<sub>2</sub> для биметаллических катализаторов Pd-Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным содержанием Ag, а также монометаллического образца Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ag/Pd = 1/1 пик десорбции водорода практически исчезает, что свидетельствует о полном подавлении образования гидрода Pd.

Проведенные исследования указывают на то, что увеличение доли Ag позволяет избежать формирования гидридной PdH<sub>x</sub> фазы, однако для полного подавления образования гидрода палладия необходимым условием является введение значительного количества серебра в состав наночастиц (Ag/Pd ≥ 1).

## **2 Исследование каталитических характеристик Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

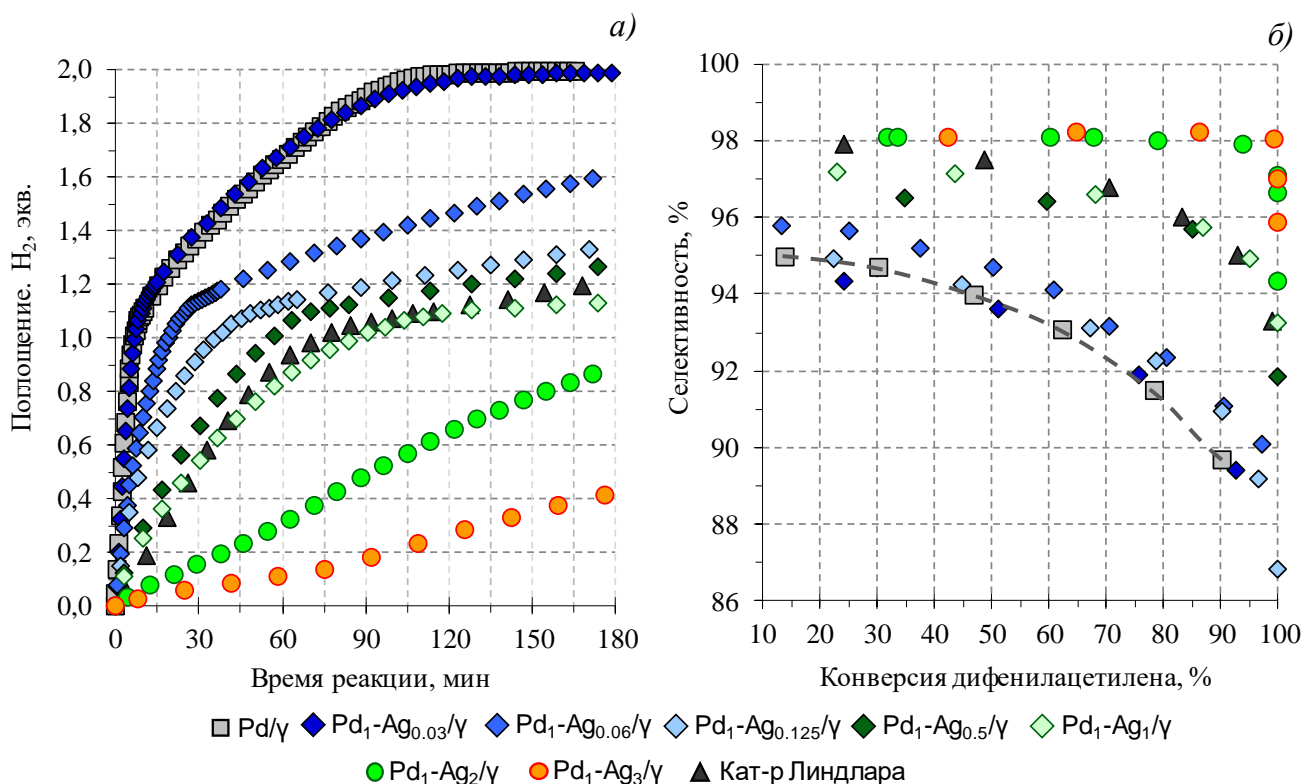
### *2.1 Селективное гидрирование дифенилацетилена*

Типичные кинетические кривые поглощения водорода в ходе гидрирования дифенилацетилена (ДФА) на катализаторах с различным содержанием Ag приведены на

Для монометаллического Pd/γ и биметаллических катализаторов с низким содержанием Ag (Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.03</sub>/γ – Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>0.5</sub>/γ), характерно образование фазы PdH<sub>x</sub>, о чем свидетельствует пик десорбции водорода с максимумом в интервале 59–92 °C (Рис. 8). Снижение площади этого пика по мере увеличения доли Ag в образце обусловлено уменьшением количества гидридной фазы, а смещение максимума в область более высоких температур позволяет предположить, что Ag препятствует транспорту гидридного водорода к поверхности наночастицы из-за образования структуры «ядро-оболочка» с оболочкой, обогащенной Ag. При увеличении доли серебра до

рисунке 9а. После поглощения 2 эквивалентов  $H_2$  реакция останавливается, что свидетельствует о том, что гидрированию подвергается только тройная связь, а ароматические радикалы в реакцию не вступают. Этот вывод подтвержден данными ГХ-МС анализа продуктов реакции. Кривые имеют характерный излом, наблюдаемый после поглощения 1 эквивалента  $H_2$ , который связан с уменьшением скорости реакции при переходе от стадии гидрирования тройной связи к стадии гидрирования образовавшегося алкенового интермедиата.

С увеличением доли Ag в составе наночастиц Pd-Ag происходит постепенное уменьшение скорости первой стадии ( $r_1$ ) от 102,8 ммоль/(мин ·  $\Gamma_{кат}$ ) до 3,6 ммоль/(мин ·  $\Gamma_{кат}$ ). Скорость реакции на стадии гидрирования стилибена ( $r_2$ ) замедляется в еще большей степени:  $r_2$  уменьшается с 5,8 до 0,10 ммоль/(мин ·  $\Gamma_{кат}$ ), что приводит к увеличению величины  $r_1/r_2$  от 17 до 37. О преимущественном замедлении реакции на второй стадии свидетельствует и значительно более резкий перелом кинетических кривых после поглощения 1 экв.  $H_2$ .



**Рисунок 9** – Каталитические свойства Pd-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с различным содержанием Ag, образца сравнения Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и катализатора Линдлара в гидрировании дифенилацетилена. (а) Кинетические профили поглощения водорода; (б) зависимости селективности по дифенилэтилену от конверсии дифенилацетилена.

Поскольку данные электронной микроскопии показывают, что размер наночастиц металла при увеличении количества Ag меняется незначительно (раздел 1.2), следует заключить, что наблюдаемое снижение скорости реакции связано с замещением атомов Pd на поверхности Pd-Ag наночастиц неактивными атомами серебра.

По мере увеличения доли серебра селективность в образовании стилибена постепенно возрастает, и резкое увеличение селективности наблюдается для катализаторов

$\text{Pd}_1\text{-Ag}_2/\gamma$  (Рис. 9 б ●) и  $\text{Pd}_1\text{-Ag}_3/\gamma$  (Рис. 9 б ○). Селективность в образовании целевого алкена для этих катализаторов значительно превышает селективность коммерческого катализатора Линдлара, особенно в области высоких конверсий (Рис. 9 б).

Сопоставление результатов каталитических экспериментов с данными физико-химического исследования структуры катализаторов Pd-Ag позволяет заключить, что наблюдаемый рост селективности определяют 2 фактора:

1. Образование на поверхности наночастиц Pd-Ag устойчивой структуры моноатомных Pd<sub>1</sub> центров, изолированных друг от друга атомами Ag;
2. Полное подавление образования фазы гидрида палладия PdH<sub>x</sub>.

Для катализаторов Pd-Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленных с использованием  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве носителя, гидрирование ДФА протекает в 5-10 раз медленнее из-за существенно большего размера наночастиц Pd-Ag. При этом, однако, сохраняются все закономерности в изменениях активности и селективности, наблюдаемые при увеличении содержания Ag, для катализаторов Pd-Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2.2 Селективное гидрирование 1-фенил-1-пропина и фенилацетилена

Каталитические характеристики Pd-Ag катализаторов в гидрировании 1-фенил-1-пропина и фенилацетилена в значительной степени аналогичны их характеристикам, установленным в гидрировании дифенилацетилена. Так, скорость гидрирования 1-фенил-1-пропина (на первой стадии процесса) для катализаторов Pd-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с увеличением доли Ag постепенно снижается от 81,5 до 5,1 ммоль/(мин ·  $\Gamma_{\text{кат}}$ ) (в 16 раз), а в гидрировании фенилацетилена с 70 до 1,4 ммоль/(мин ·  $\Gamma_{\text{кат}}$ ) (в 50 раз). Для катализаторов Pd-Ag/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> скорость гидрирования 1-фенил-1-пропина снижается с 15,4 до 1,8 ммоль/(мин ·  $\Gamma_{\text{кат}}$ ), а в гидрировании фенилацетилена — с 18,3 до 2,5 ммоль/(мин ·  $\Gamma_{\text{кат}}$ ).

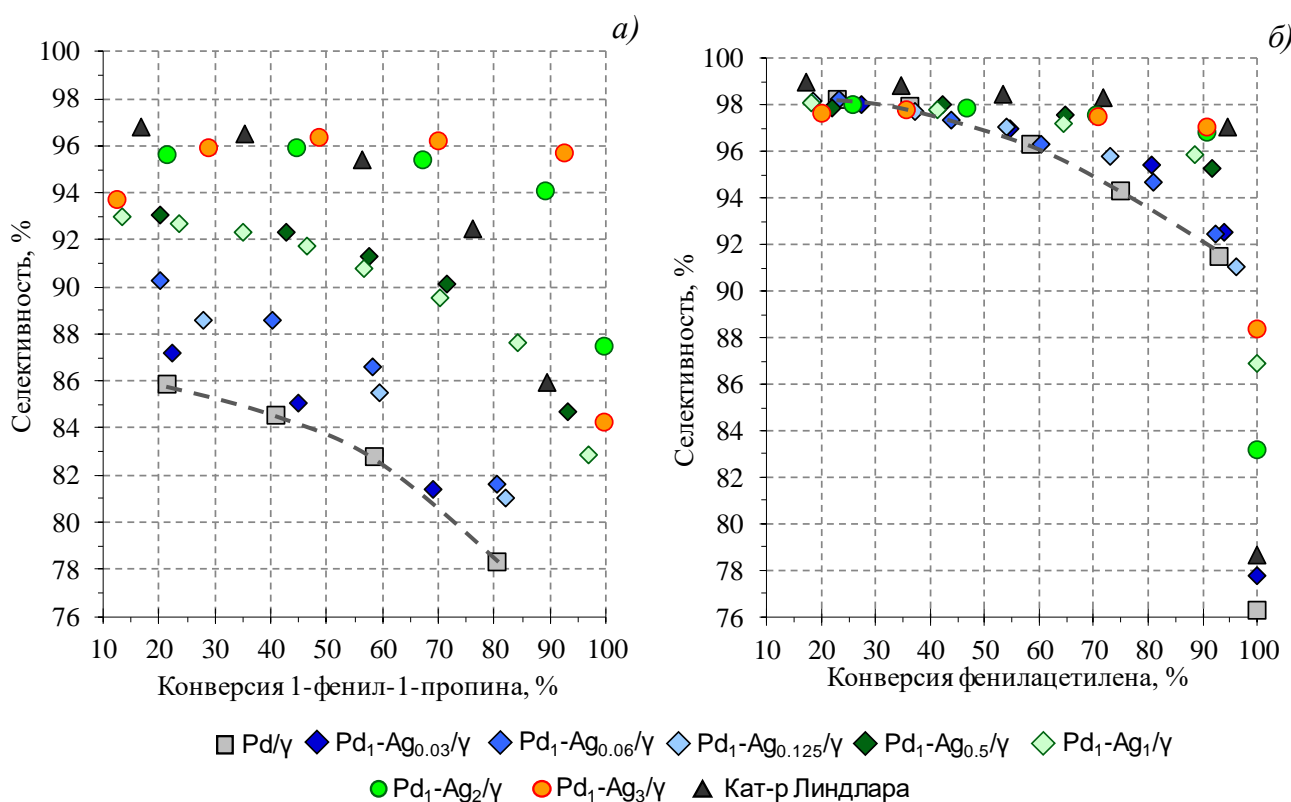
Следует также отметить, что в гидрировании 1-фенил-1-пропина (как и в случае ДФА) с увеличением количества Ag наблюдается преимущественное снижение скорости процесса на второй стадии (гидрирование 1-фенил-1-пропена), которая для катализаторов Pd-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшается в 80 раз от 68,9 до 0,8 ммоль/(мин ·  $\Gamma_{\text{кат}}$ ). В результате соотношение скоростей гидрирования первой и второй стадий ( $r_1/r_2$ ) для катализаторов Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/ $\gamma$  и Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>3</sub>/ $\gamma$  возрастает до 5,5 – 6,5. С практической точки зрения преимущественное снижение скорости гидрирования на второй стадии процесса облегчает кинетический контроль его протекания и позволяет прервать реакцию, чтобы минимизировать нежелательное гидрирование целевого 1-фенил-1-пропена.

Зависимости селективности в образовании целевого алкена от конверсии исходного алкинового соединения (1-фенил-1-пропина и фенилацетилена) приведены на рисунках 10 (а) и (б) соответственно.

В гидрировании 1-фенил-1-пропина (Рис. 10 а) зависимость селективности от доли Ag в составе Pd-Ag наночастиц аналогична зависимости, наблюдаемой в гидрировании ДФА (Рис. 9 б). Как и в случае ДФА, с увеличением количества Ag происходит постепенное увеличение селективности, и резкий ее рост при переходе к катализаторам

$\text{Pd}_1\text{-Ag}_2/\gamma$  (Рис. 10 а ●) и  $\text{Pd}_1\text{-Ag}_3/\gamma$  (Рис. 10 а ○). Селективность этих катализаторов значительно превышает селективность коммерческого катализатора Линдлара.

В гидрировании фенилацетилена наблюдаются аналогичные закономерности, однако эффект увеличения селективности выражен в меньшей степени (Рис. 10 б).



**Рисунок 10** – Зависимости селективности по целевому алкену от конверсии исходного алкина для Pd-Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов с различным содержанием Ag, образца сравнения Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и катализатора Линдлара в гидрировании (а) 1-фенил-1-пропина и (б) фенилацетилена.

Сопоставление закономерностей гидрирования алкиновых соединений различной структуры позволяет сделать вывод, что наиболее выраженный эффект увеличения селективности на Pd-Ag катализаторах достигается для интернальных алкинов (дифенилацетилена и 1-фенил-1-пропина). В гидрировании этих субстратов образование устойчивой структуры моноатомных Pd<sub>1</sub> центров приводит к увеличению селективности в образовании целевого алкенового соединения до 98 и 95 % соответственно при конверсии исходного субстрата 90 %. В результате селективность Pd-Ag катализаторов существенно превышает селективность коммерческого катализатора Линдлара.

### **3 Управление структурой поверхности Pd-Ag наночастиц методом адсорбционно-индуцированной сегрегации**

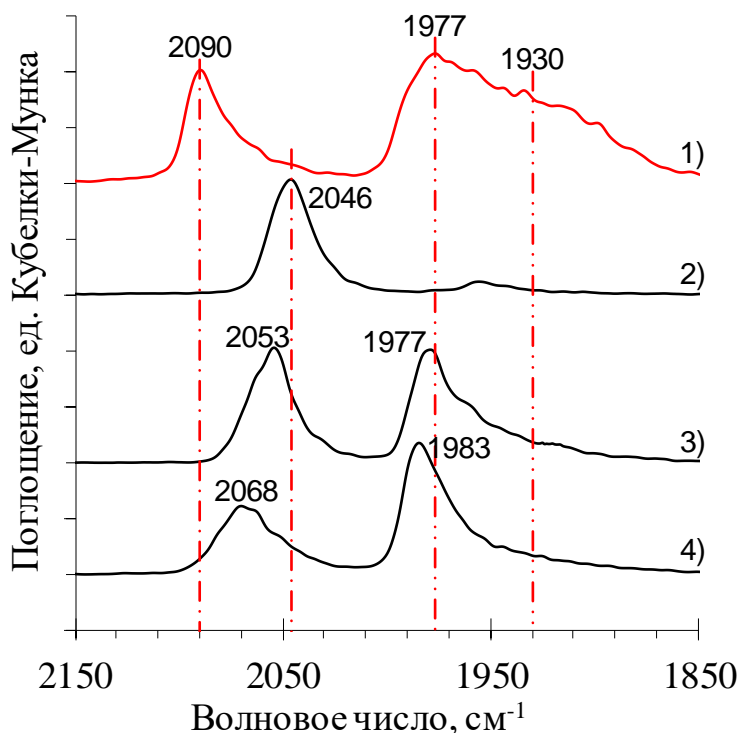
На заключительном этапе работы была изучена возможность направленного регулирования структуры поверхности и каталитических характеристик Pd-Ag биметаллического катализатора с использованием метода адсорбционно-индуцированной поверхностной сегрегации, который основан на миграции одного из компонентов

биметаллического сплава на его поверхность в результате взаимодействия с молекулами, обладающими высокой теплотой адсорбции на данном компоненте.

В качестве объекта исследования использовали катализатор Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/γ, для которого было установлено формирование стабильной структуры изолированных моноатомных центров Pd<sub>1</sub> на поверхности Pd-Ag наночастиц. Адсорбционно-индуцированную сегрегацию Pd проводили путем обработки предварительно восстановленного катализатора в потоке 30 % CO/N<sub>2</sub> или 20 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> в течение 1 часа при температуре 250 °С.

Для исследования изменений в структуре поверхности Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/γ, происходящих при обработках в CO- и O<sub>2</sub>-содержащих газовых средах, использовали метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО (Рис. 11).

В спектре монометаллического образца сравнения Pd/γ (спектр 1) наблюдается полоса поглощения с максимумом при ~2090 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям молекул СО, адсорбированным в линейной форме, и широкая группа полос в диапазоне от 2000 до 1850 см<sup>-1</sup>, характерных для двух- и трех- координированных форм адсорбции (~1977 см<sup>-1</sup> и ~1930 см<sup>-1</sup> соответственно). Для свежевосстановленного Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/γ (спектр 2) характерно наличие интенсивной полосы поглощения с максимумом при 2049 см<sup>-1</sup>, тогда как полосы поглощения двух- и трех-координированных форм отсутствуют, что указывает на формирование изолированных активных центров Pd<sub>1</sub> на поверхности Pd Ag наночастиц.



**Рисунок 11** – ИК-спектры диффузного отражения СО, адсорбированного на (1) катализаторе сравнения Pd/γ, (2) на восстановленном Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/γ, а также на Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/γ после обработки в токе (3) 30 % CO/N<sub>2</sub> или (4) 20 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

адсорбции СО с максимумом при 1983 см<sup>-1</sup>, интенсивность которого существенно превосходит интенсивность полосы линейно адсорбированного СО. Значительно более

Последующая обработка катализатора Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/γ в 30 % CO/N<sub>2</sub> (спектр 3) приводит к появлению интенсивной п.п. мостиковой формы адсорбированного СО (п.п. с максимумом при 1977 см<sup>-1</sup>). Ее появление указывает на образование димерных центров Pd<sub>2</sub>, на которых возможна адсорбция СО в двух-координированной (мостиковой) форме. Также наблюдается некоторое смещение п.п. линейной формы адсорбции СО на ~ 7 см<sup>-1</sup> в область больших волновых чисел (2052 см<sup>-1</sup>).

Обработка свежевосстановленного катализатора в 20 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> приводит к еще более значительным изменениям поверхностной структуры (спектр 4). В ИК-спектре возникает пик мостиковой формы



выражен и сдвиг п.п. линейно адсорбированного СО, максимум которой ( $2068 \text{ см}^{-1}$ ) смещен более чем на  $20 \text{ см}^{-1}$  в область больших волновых чисел относительно положения п.п. СО, адсорбированного на исходном катализаторе ( $2049 \text{ см}^{-1}$ ).

Полученные результаты указывают на то, что проведение адсорбционно-индуцированной сегрегации Pd приводит к частичной трансформации изолированных центров Pd<sub>1</sub> в двухатомные димерные центры Pd<sub>n</sub> ( $n \geq 2$ ) и уменьшению электронной плотности на атомах Pd, о чем свидетельствует смещение полосы поглощения линейно адсорбированного СО в сторону более высоких частот.

Исследование влияния адсорбционно-индуцированной сегрегации Pd на каталитические свойства в гидрировании ДФА показало, что обработка в СО приводит к более чем 2-кратному росту каталитической активности Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/γ, а в результате обработки в 20 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> активность увеличивается почти в 3 раза (Таблица 2).

Весьма интересным является тот факт, что СО-индуцированная сегрегация Pd практически не снижает селективности катализатора. Однако проведение адсорбционно-индуцированной сегрегации под воздействием O<sub>2</sub> приводит к заметному уменьшению селективности до 93,9 %.

**Таблица 2.** Результаты каталитических испытаний Pd/γ и Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/γ после проведения различных обработок.

Образец	r <sub>1</sub> <sup>а)</sup>	r <sub>2</sub> <sup>а)</sup>	TOF <sub>1</sub> <sup>б)</sup>	TOF <sub>2</sub> <sup>б)</sup>	S <sub>50%</sub> , %	S <sub>90%</sub> , %
Исходный Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub> /γ	3.06	0.08	0.54	0.013	97.1	95.6
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub> /γ + СО	6.72	0.13	1.19	0.023	96.9	95.4
Pd <sub>1</sub> -Ag <sub>2</sub> /γ + O <sub>2</sub>	8.37	0.16	1.49	0.028	96.1	93.9
Исходный Pd/γ	15,1	3,70	5,38	1,31	93,2	92,7

а) ммоль H<sub>2</sub> · Γ<sub>кат</sub><sup>-1</sup> · мин<sup>-1</sup>

б) с<sup>-1</sup>

Сопоставление результатов каталитических испытаний с данными ИК-спектроскопии позволяет заключить, что рост активности, наблюдаемый после проведения СО- и O<sub>2</sub>-индуцированной сегрегации Pd, происходит в результате увеличения количества активных центров на поверхности Pd-Ag наночастиц и трансформации части моноатомных центров Pd<sub>1</sub> в мультиатомные Pd<sub>n</sub>, которые могут обладать большей активностью. Снижение же селективности после O<sub>2</sub>-обработки вызвано глубокой перестройкой поверхности и изменением электронного состояния атомов Pd, о чем свидетельствует сдвиг максимума полосы поглощения линейно адсорбированного СО в область высоких частот более чем на  $20 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с исходным катализатором.

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

## ВЫВОДЫ

1. Впервые, с использованием комплекса физико-химических методов (ИК-спектроскопия адсорбированного СО, Н<sub>2</sub>-ТПВ, Н<sub>2</sub>-ТПД, электронная микроскопия, РФА), исследован процесс формирования моноатомных Pd<sub>1</sub> центров, изолированных друг от друга атомами серебра, на поверхности нанесенных биметаллических Pd-Ag наночастиц с различным атомным соотношением Ag/Pd. Установлено, что в результате поверхностной сегрегации Ag интенсивное образование центров Pd<sub>1</sub> происходит уже при небольших содержаниях Ag (Ag/Pd = 0,03/1), а при атомном соотношении Ag/Pd > 0,125/1 центры Pd<sub>1</sub> остаются практически единственным типом поверхностных центров.
2. Определена степень устойчивости структуры моноатомных Pd<sub>1</sub> центров в биметаллических Pd-Ag катализаторах. Установлено, что увеличение нуклеарности Pd центров на поверхности наночастиц может происходить в результате адсорбции молекул, образующих прочную связь с атомами Pd (на примере адсорбции СО), приводящей к поверхностной сегрегации Pd. При температурах, не превышающих 50 °С, поверхностная структура моноатомных центров Pd<sub>1</sub> остается стабильной, однако при увеличении температуры до 150 °С наблюдается рост количества мультиатомных центров Pd<sub>n</sub> (n ≥ 2). Показано, что устойчивость поверхностной структуры изолированных центров Pd<sub>1</sub> может быть обеспечена увеличением содержания серебра до соотношений Ag/Pd ≥ 2/1. Циклические окислительно-восстановительные обработки при 500 °С не приводят к нарушению степени изолированности моноатомных центров Pd<sub>1</sub> и агрегации Pd в мультитатомные поверхностные кластеры, что делает возможным регенерацию и повторное использование моноатомных Pd-Ag катализаторов.
3. Исследование зависимости процесса образования гидрида палладия (Pd<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) от соотношения Ag/Pd показало, что с увеличением содержания серебра происходит уменьшение количества образующегося гидрида и для катализаторов с соотношением Ag/Pd ≥ 2/1 образование гидрида полностью подавляется.
4. Исследованы каталитические характеристики Pd-Ag катализаторов в жидкофазном гидрировании замещенных алкинов различного строения (интернальных дифенилацетилена и 1-фенил-1-пропина и терминального фенилацетилена). Установлено, что «моноатомные» катализаторы, активными центрами которых являются центры Pd<sub>1</sub> (Ag/Pd > 1/1), обладают чрезвычайно высокой селективностью в гидрировании интернальных алкиновых соединений, превышающей селективность коммерческого катализатора Линдлара.
5. Впервые показана возможность направленного регулирования структуры активных центров и каталитических характеристик нанесенных Pd-Ag наночастиц путем поверхностной сегрегации Pd индуцированной адсорбцией СО и О<sub>2</sub> при повышенных температурах и высоком парциальном давлении адсорбатов (250 °С, 200-300 мбар). Для катализатора Pd<sub>1</sub>-Ag<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показано, что в результате обработки в СО происходит увеличение числа поверхностных центров Pd<sub>1</sub> и образование димерных центров Pd<sub>2</sub>,



приводящее к 2-3 кратному увеличению активности Pd-Ag катализаторов в жидкофазном гидрировании дифенилацетилена без снижения селективности по олефину. Обработка в O<sub>2</sub> вызывает более интенсивную миграцию Pd на поверхность Pd-Ag наночастиц, в результате чего активность увеличивается в 5-6 раз, однако при этом происходит некоторое снижение селективности.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. **Рассолов А. В.**, Марков П. В., Брагина Г. О., Баева Г. Н., Криворученко Д. С., Машковский И. С., Якушев И. А., Варгафтик М. Н., Стахеев А. Ю. Формирование наночастиц Pd-Ag в нанесенных катализаторах на основе гетеробиметаллического комплекса PdAg<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>(HOAc)<sub>4</sub> // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57, № 6. – С. 865-873.
2. **Рассолов А. В.**, Марков П. В., Брагина Г. О., Баева Г. Н., Машковский И. С., Якушев И. А., Варгафтик М. Н., Стахеев А. Ю. Каталитические свойства наноструктурированных Pd-Ag-катализаторов жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов // Кинетика и катализ. – 2016. – Т. 57, № 6. – С. 857-864.
3. **Rassolov A. V.**, Krivoruchenko D. S., Medvedev M. G., Mashkovsky I. S., Stakheev A. Y., Svitanko I. V. Diphenylacetylene hydrogenation on a PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single-atom catalyst: an experimental and DFT study // Mendeleev Communications. – 2017. – Т. 27, № 6. – С. 615-617.
4. Стахеев А. Ю., Смирнова Н. С., Марков П. В., Баева Г. Н., Брагина Г. О., **Рассолов А. В.**, Машковский И. С. Адсорбционно-стимулированная сегрегация как метод направленного модифицирования поверхности биметаллического Pd-Ag-катализатора // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59, № 5. – С. 601-609.
5. **Рассолов А. В.**, Брагина Г. О., Баева Г. Н., Смирнова Н. С., Казаков А. В., Машковский И. С., Стахеев А. Ю. Жидкофазное гидрирование интернальных и терминальных алкинов на Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторе // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, № 5. – С. 644-651.
6. **Рассолов А. В.** Pd-M «single-atom» катализаторы селективного гидрирования с высокоупорядоченной структурой / Машковский И. С., Рассолов А. В., Марков П. В., Брагина Г. Н., Баева Г. Н., Стахеев А. Ю. // Сборник тезисов Научной конференции грантодержателей РНФ Фундаментальные химические исследования XXI-го века. — Москва, Россия. — 2016. — С. 505.
7. **Рассолов А. В.** Активность Pd-Ag “single-atom” катализаторов с высокоупорядоченной структурой в процессе селективного гидрирования алкинов / Рассолов А.В., Машковский И.С., Марков П.В., Брагина Г.Н., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю. // Сборник тезисов VII Молодежной конференции ИОХ РАН. — Москва, Россия. — 2017. — С. 149.
8. **Рассолов А. В.** Исследование структуры и каталитических свойств Pd-Ag катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования терминальных и интернальных алкинов / Рассолов А. В. // Материалы XXVI Международной научной конференции

студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция «Химия». — 2019. — С. 320.

9. **Рассолов А. В.** Гетерогенные сплавные катализаторы на основе наночастиц Pd-Ag с высокоупорядоченными активными центрами Pd<sub>1</sub> / Рассолов А.В., Стахеев А.Ю. // Сборник тезисов Всероссийской конференции Взаимосвязь ионных и ковалентных взаимодействий в дизайне молекулярных и наноразмерных химических систем ChemSci-2019. — 2019. — С. 115.

10. **Рассолов А. В.** Pd-Ag катализаторы с изолированными активными центрами Pd<sub>1</sub> («Single-atom alloyed catalysts») / Рассолов А.В., Стахеев А.Ю. // Сборник тезисов VII Молодежной конференции ИОХ РАН. — Москва, Россия. — 2019. — С. 34.

11. **Rassolov A.V.** Specific structure and catalytic properties of Pd-Ag alloyed catalysts / Rassolov A.V., Baeva G. N., Stakheev A.Yu. // Book of abstracts of International conference «Catalysis and organic synthesis» ICCOS – 2019. — 2019. — P. 211.

12. **Rassolov A.V.** Regulation of the catalytic properties of Pd-Ag alloyed catalysts with isolated active sites / Rassolov A.V., Baeva G.N., Smirnova N.S., Stakheev A.Yu. // Book of abstracts of International conference «Catalysis and organic synthesis» ICCOS – 2019. — 2019. — P. 212.

## Благодарности

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

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

Автор выражает благодарность д.х.н. Варгафтику Михаилу Натановичу и к.х.н. Якушеву Илье Аркадьевичу за предоставление гетеробиметаллических PdAg-комплексов для приготовления катализаторов, к.х.н. Пенцаку Евгению Олеговичу за исследование образцов методом ПЭМ, к.х.н. Капустину Геннадию Ивановичу за исследование образцов методом ТПВ-Н<sub>2</sub>, к.х.н. Смирновой Надежде Сергеевне за исследование образцов методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО, а также Казакову Александру Вениаминовичу за исследование катализаторов методом РФА.