

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



*на правах рукописи*

**Голубина Елена Владимировна**

**Взаимодействие металл-носитель в дизайне гетерогенных катализаторов  
на основе d-металлов для реакций с участием водорода и окисления CO**

1.4.14 - Кинетика и катализ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени

доктора химических наук

Научный консультант:

д.х.н., доцент Локтева Е.С.

Москва – 2024

<b>Оглавление</b>	
<b>Введение</b> .....	<b>4</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1. Типы взаимодействия металл-носитель: общие сведения</b> .....	<b>12</b>
<b>1.2. Особенности катализаторов для реакций гидродеchlorирования, гидрирования и окисления CO</b> .....	<b>25</b>
<b>Глава 2. Взаимодействие металл-носитель в каталитических системах на основе Ni, Pd и Pt на оксидных носителях</b> .....	<b>30</b>
<b>2.1. Экспериментальная часть к главе 2</b> .....	<b>31</b>
2.1.1. Методики синтеза катализаторов .....	31
2.1.2. Методы исследования физико-химических свойств катализаторов .....	34
2.1.3. Методики каталитических испытаний .....	36
<b>2.2. Взаимодействие металл-носитель в катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных формированием Ni на поверхности носителя</b> .....	<b>39</b>
2.2.1. Влияние содержания никеля и температуры обработки на воздухе .....	40
2.2.2. Влияние температуры восстановления на содержание различных форм Ni в катализаторе.....	46
2.2.3. Активность катализаторов Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с различной степенью ВМН в ГДХ хлорбензола.....	48
<b>2.3. Варьирование степени ВМН в Ni и Pd- катализаторах на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	<b>54</b>
2.3.1. Влияние малых добавок Pd на ВМН в катализаторах Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55
2.3.2. Варьирование степени ВМН в Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> модифицированием ГПС .....	66
<b>2.4. Взаимодействие металл-носитель в системах на основе ZrO<sub>2</sub></b> .....	<b>85</b>
2.4.1. Физико-химические характеристики образцов .....	86
2.4.2. Формы металла в составе Pd-содержащих образцов, нанесенных на ZrO <sub>2</sub> , и их каталитическая активность.....	92
<b>2.5. Взаимодействие металл - оксидный носитель в системах, полученных нанесением заранее приготовленных наночастиц металла на носитель</b> .....	<b>99</b>
2.5.1. Характеристики наночастиц металлов, полученных методом ЛЭД .....	101
2.5.2. ВМН в Ni-содержащих катализаторах, полученных осаждением методом ЛЭД и из КД.....	105
2.5.3. Варьирование степени ВМН в Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _лэд модифицированием Au .....	119
2.5.4. ВМН в катализаторах NiPd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _лэд, полученных из NiPd сплава .....	124
2.5.5. Влияние $\theta_{Pt}$ на ВМН и активность Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _лэд в окислении CO.....	136

<b>Глава 3. Образование активных центров с новыми свойствами в результате взаимодействия металл - углеродный носитель. ....</b>	<b>151</b>
<b>3.1. Экспериментальная часть к главе 3.....</b>	<b>152</b>
3.1.1. Методики синтеза катализаторов .....	152
3.1.2. Методы исследования физико-химических свойств катализаторов .....	155
3.1.3. Методики каталитических испытаний .....	156
<b>3.2. ВМН в биоморфных композитах металл-углерод .....</b>	<b>157</b>
3.2.1. Биоморфные композиты палладий - углерод .....	157
3.2.2. Со-содержащие композиты .....	177
<b>3.3. Композиты металл - углерод со структурой «ядро-оболочка».....</b>	<b>184</b>
3.3.1. Влияние характера углеродного покрытия в композитах Ni@C на каталитическую активность .....	184
3.3.2. Роль углеродной оболочки композитов Ni@C и Fe@C в активации водорода ....	189
<b>3.4. ВМН в катализаторах, включающих переходные металлы на наноалмазе .....</b>	<b>200</b>
3.4.1. ВМН в Pd, Ni и Au катализаторах, нанесенных на НА <sub>C</sub> .....	202
3.4.2. ВМН в системе Ni/НА.....	207
3.4.3. Варьирование степени ВМН в системе Ni/НА .....	214
3.4.4. Варьирование ВМН в Ni/НА за счет модификации цинком .....	216
<b>4. Заключение .....</b>	<b>227</b>
<b>Список сокращений .....</b>	<b>230</b>
<b>Благодарности.....</b>	<b>231</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>232</b>

# Введение

## Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Направленное формирование гетерогенных каталитических систем для промышленных химических и нефтехимических процессов является важной задачей современной науки. Для синтеза гетерогенных катализаторов с заданными свойствами необходимо глубокое понимание механизмов реакций, протекающих на их поверхности. В случае катализаторов, включающих наночастицы металла на носителе, мощным способом управления активностью и селективностью является регулирование взаимодействия металл-носитель ВМН<sup>1</sup> [1-4]. Оно может включать электронные эффекты, стабилизацию и декорирование поверхности металлических частиц носителем, образование новых каталитических центров или фаз в местах контакта и т. д. Перечисленные эффекты воздействуют на адсорбционные свойства поверхности катализатора и способность к активации связей в молекулах реагентов, что и определяет каталитические свойства.

Состав активных центров катализаторов на основе наночастиц металлов может варьироваться от одиночных атомов до группы из нескольких атомов. При малых размерах частиц значительный вклад в свойства активного центра вносит степень координационной ненасыщенности атомов металла, которая приводит к более сильному ВМН по сравнению с физической адсорбцией. В результате для реакций, которые могут протекать по различным маршрутам в зависимости от структуры активного центра, небольшие изменения свойств поверхности катализатора существенно влияют на селективность процесса.

В ряде случаев ВМН обеспечивает появление активных центров новой природы на границе контакта металл-носитель. При использовании оксидных носителей сила ВМН варьируется от небольшой, вызывающей перераспределение электронной плотности на границе носитель - нанесенная наночастица металла, до истинного химического взаимодействия. Мало изучено сильное взаимодействие металлов с углеродными носителями, приводящее, например, к образованию фазы карбида металла на поверхности катализатора.

Реакции с участием водорода (гидродехлорирование (ГДХ) хлорированных органических соединений, селективное гидрирование фенилацетилена (ФА) до стирола) и окисление СО кислородом имеют одновременно научную и практическую значимость. Реакция ГДХ, заключающаяся в замене хлора на водород, является перспективным способом переработки и утилизации хлорированных органических загрязнителей [5]. Она

---

<sup>1</sup> Список использованных в тексте сокращений приведён в конце диссертации.

исключает образование токсичных побочных продуктов (фосген, диоксины), характерных для окислительных превращений хлорорганических соединений. ГДХ подходит для утилизации широкого круга молекул, от хлорбензолов и  $CCl_4$  до полихлорированных стойких органических загрязнителей, таких как полихлорированные бифенилы и гексахлорбензол. Селективное гидрирование ФА до стирола используют в промышленности для очистки стирола, мономера в производстве полистирола, от этой примеси. Повышение селективности гидрирования тройной связи до двойной возможно за счет изменения адсорбционных свойств поверхности, а именно снижения энергии адсорбции стирола. Окисление СО проводят в трехмаршрутных конверторах дожига выхлопных газов, при очистке водорода для топливных элементов и в других промышленно важных процессах. Наряду с практической значимостью, эти реакции чувствительны к свойствам поверхности катализатора и могут быть использованы для выявления изменений, вызванных проявлением эффекта ВМН.

Понимание фундаментальных основ процессов, происходящих на границе металл-носитель, обеспечивает возможность управления степенью такого взаимодействия, а следовательно, важно для разработки методик получения гетерогенных катализаторов с заданными свойствами на основе наночастиц металлов. Особенно важно понимание природы ВМН и подбор способов для направленного регулирования свойств гетерогенных катализаторов для систем, приготовленных новыми оригинальными методами: лазерное электродиспергирование (ЛЭД), бесконтактная плавка металла в присутствии углеводорода (БППУ), пиролиз пропитанных солями металла древесных опилок (ППДО). Особенности ВМН в таких системах мало изучены и нуждаются в понимании и обобщении.

### **Цели и задачи работы**

Цель работы состояла в выявлении фундаментальных основ ВМН в гетерогенных катализаторах, включающих наночастицы переходных металлов, приготовленных традиционными и новыми оригинальными методами, и контролируемом формировании каталитически активных центров на основе анализа ВМН.

Для решения проблемы управления эффективностью нанесенных гетерогенных катализаторов в реакциях ГДХ, гидрирования ФА и окисления СО в работе поставлены следующие задачи:

1. Оптимизация свойств катализатора варьированием ВМН за счет изменения свойств носителя:

- термическая и/или химическая обработка носителя для регулирования размера наночастиц при синтезе катализаторов (на примере биоморфных композитов, синтезированных методом ППДО);

- выбор носителя, обладающего проводящими или непроводящими свойствами, с целью регулирования электронного состояния нанесенного компонента (на примере ЛЭД катализаторов);

- варьирование количества функциональных групп поверхности носителя, способных координировать катион металла, для изменения ВМН с целью контроля соотношения  $Ni^0/Ni^{2+}$  на стадии приготовления (на примере катализаторов на нанодиамаде);

## 2. Регулирование условий синтеза катализатора с целью направленного изменения ВМН:

- нанесение наночастиц металлов, сформированных без контакта с поверхностью носителя, и варьирование степени покрытия поверхности носителя такими частицами (на примере ЛЭД катализаторов);

- одновременное формирование наночастиц металла и носителя, приводящее к изменению типа ВМН по сравнению с традиционными методами (на примере катализаторов Pd-ZrO<sub>2</sub> и композитов металл-углерод, синтезированных методами БППУ и ППДО);

- варьирование условий термических окислительной и восстановительной обработок катализатора с целью управления типом связывания активного компонента с носителем (на примере изменения доли нестехиометрических шпинельных форм в катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 3. Управление степенью взаимодействия каталитически активного металла с носителем путем модификации состава катализатора:

- создание на поверхности носителя слоя модификатора (гетерополисоединение или второй металл), препятствующего непосредственному контакту металл-носитель (на примере систем Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приготовленных методами пропитки и ЛЭД);

- введение в состав активного центра второго металла с целью модифицирования гидрирующей способности или изменения адсорбционных характеристик активных центров, образованных вследствие ВМН (на примере NiPd ЛЭД катализаторов, композитов PdCo-C, приготовленных методом ППДО, и NiZn/HA);

## 4. Создание новых активных центров на основе дефектной углеродной оболочки, контактирующей с наночастицей металла (на примере композитов металл-углерод, синтезированных методами БППУ и ППДО).

## **Объект и предмет исследования**

Объектами исследования в работе служили катализаторы, включающие наночастицы металлов, а также оксидные или углеродные носители:

- Системы, полученные нанесением на поверхность носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ВОПГ, Сибунит) наночастиц металлов, заранее приготовленных методом ЛЭД (Pd, Pt, Ni, Au, NiPd) или стабилизацией в коллоидной дисперсии (Ni).
- Композиты металл-углерод, полученные методами БППУ (Ni, Fe) или ППДО (Pd, Co, PdCo).
- Наночастицы, нанесенные на поверхность НА пропиткой из раствора солей (Pd, Ni, Au, NiZn) или из коллоидной дисперсии (Au).
- Наночастицы палладия или никеля на оксидных носителях ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), в которых активные центры формировали на поверхности готового носителя, либо в ходе совместного синтеза с носителем, в том числе с использованием биотемплатов (древесные опилки, целлюлоза).

Предметом исследования служили особенности ВМН в перечисленных системах, влияние ВМН на физико-химические и каталитические свойства в процессах ГДХ хлорированных углеводородов, селективного гидрирования ФА в стирол и окисления СО.

## **Методология диссертационного исследования**

Работа представляет собой экспериментальное исследование. Для определения направлений формирования активных центров и регулирования ВМН каталитические системы синтезировали как традиционными (пропитка, осаждение), так и новыми методами (ЛЭД, ППДО, БППУ). Варьирование свойств поверхности катализатора достигалось с помощью совокупности экспериментальных подходов: (1) использование носителей различной природы, (2) модифицирование поверхности носителя, (3) формирование наночастиц металла на носителе или отдельно, что меняет тип контакта металла с носителем, (4) создание каталитических композитных систем металл-углерод со структурой «ядро-оболочка».

Каталитические свойства определяли в реакциях ГДХ хлорированных органических соединений (хлорбензол, 1,3,5-трихлорбензол, гексахлорбензол, 2,4,8-трихлордибензофуран), гидрирования ФА и окисления СО. Каталитические испытания проводили в условиях проточного реактора и/или реактора периодического действия. Степень ВМН и другие физико-химические свойства выявляли с помощью методов РФЭС, ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$ , ТПВ- $\text{H}_2$ , СЭМ, ПЭМ, XAFS-спектроскопии и др.

## **Научная новизна**

Научная новизна работы обусловлена комплексом подходов к направленному формированию и регулированию свойств каталитически активных центров за счет варьирования ВМН. В работе впервые выявлены особенности ВМН в составе катализаторов на основе наночастиц *d*-металлов, приготовленных новыми оригинальными методами: (1) нанесение на подложку наночастиц металлов, полученных методом ЛЭД или стабилизированных в коллоидной дисперсии; (2) формирование композитов металл-углерод методом БППУ (3) одностадийный метод ППДО; (4) нанесение наночастиц на поверхность детонационного наноалмаза.

Определены способы направленного регулирования эффективности катализаторов в реакциях ГДХ, гидрирования ФА и окисления СО путем управления степенью ВМН. Выявлены подходы к модификации ВМН и других физико-химических характеристик за счет варьирования условий синтеза, особенностей взаимного расположения наночастиц металла и носителя, состава функционального покрова поверхности носителя, позволяющие осуществлять направленный дизайн высокоэффективных каталитических систем. В работе получены новые сведения о проявлении ВМН в каталитических системах, синтезированных на основе заранее сформированных индивидуальных наночастиц металлов.

## **Теоретическая и практическая значимость работы**

Найденные в диссертационной работе оригинальные подходы к регулированию ВМН в традиционных и новых каталитических системах, включающих наночастицы *d*-металлов, имеют важное значение для разработки теоретических основ направленного синтеза нанесенных гетерогенных катализаторов.

Практическая значимость работы определяется разработкой новых способов направленного регулирования свойств поверхности катализаторов, включающих наночастицы металлов и углеродные/оксидные подложки, и предназначенных для реакций ГДХ, селективного гидрирования, окисления СО. Предложенные в работе новые катализаторы с оптимизированной степенью ВМН проявили улучшенные каталитические свойства (повышенная удельная каталитическая активность в ГДХ ХБ и полихлорированных органических соединений, окислении СО, повышенная селективность образования стирола из ФА) по сравнению с традиционными катализаторами. Показана высокая эффективность возможность катализаторов Pd-C и Pd/НА для утилизации полихлорированных органических экотоксикантов (гексахлорбензол, полихлорированные дибензофураны).

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Регулирование степени заполнения поверхности  $M/Al_2O_3$  металлическими наночастицами ( $M = Ni, Pd, Pt, NiPt$ ) методом ЛЭД позволяет повысить каталитическую активность в гидродехлорировании хлорированных органических соединений и окислении CO за счет оптимизации условий переноса электронов между частицами металла и между металлом и носителем и зарядового состояния металла; нанесение биметаллических ( $PdNi$ ) наночастиц или изменение последовательности их нанесения ( $Ni, Au$ ) меняет способность окисленных форм к восстановлению и эффективность в катализе.

2. Метод пиролиза пропитанных солями металлов опилок обеспечивает образование эффективных катализаторов ГДХ за счет стабилизации наночастиц Pd или CoO узкого размерного диапазона поверхностной углеродной оболочкой, препятствующей их агрегации в ходе синтеза и каталитической реакции.

3. Взаимодействие металла с дефектной графеновой оболочкой толщиной 1-3 слоя в нанокompозитах  $Me@C$  ( $Me=Fe, Ni$ ) со структурой «ядро-оболочка», а также присутствие дефектов графеновых слоев совместно обеспечивают возможность активации молекулы  $H_2$  на поверхности графена и высокую эффективность в реакциях с участием водорода (гидродехлорирование хлорбензола, гидрирование фенилацетилена).

4. Варьирование состава кислородсодержащих функциональных групп поверхности детонационного наноалмаза, а также добавление ZnO, меняет степень взаимодействия металла ( $Pd, Ni, Au$ ) с носителем и селективность гидрирования фенилацетилена до стирола.

5. Одностадийный синтез композиций  $Pd-ZrO_2$  в присутствии биотемплата (древесные опилки, целлюлоза) обеспечивает образование неоднородных по составу смешанно-оксидных форм  $Pd_xZr_yO_z$ , обладающих повышенной селективностью в образовании частично дехлорированных продуктов превращения 1,3,5-трихлорбензола; в отсутствие биотемплата образуются более однородные по составу формы  $Pd_xZr_yO_z$ , активные в газофазном гидродехлорировании хлорбензола.

6. Модифицирование поверхности  $Al_2O_3$  слоем гетерополисоединения на основе Mo и/или W снижает содержание никелевой шпинели и улучшает каталитические свойства  $Ni/Al_2O_3$  в гидродехлорировании хлорбензолов и селективность гидрирования фенилацетилена до стирола за счет появления новых дополнительных центров диссоциативной адсорбции  $H_2$ .

## **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов проведения каталитического эксперимента и физико-химических исследований, надежного оборудования, воспроизводимости получаемых данных, анализа и сопоставления результатов, полученных в работе различными методами, с известными из литературы. Достоверность подтверждается публикацией результатов исследований в рецензируемых журналах высокого научного уровня.

Результаты исследований и основные положения диссертации представлены автором лично или с соавторами на международных и российских конференциях: X International Conference on Nanostructured Materials NANO2010 (Roma, Italy, 2010), 5th Conference on bandgap materials – progress in synthesis and applications and 7th Diamond and Related Films together with 2nd International Workshop on science and applications of nanoscale diamond materials (Zakopane, Poland, 2010), Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Москва, Россия, 2011), XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, Россия, 2011), Europacat X (Glasgow, UK, 2011), 5th International FEZA Conference (Valencia, Spain, 2011), IX International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions. (St.Petersburg, Russia, 2012), 10th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals (Turku, Finland, 2013), International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (St.Petersburg, Russia, 2013), 2-й Российский конгресс «Роскатализ» (Самара, Россия, 2014), Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts – PREPA11 (Louvain-La-Neuve, Belgium, 2014), XII European Congress on Catalysis “Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources” (Kazan, Russia, 2015), Mechanisms of Catalytic Reactions. X International Conference – MCR-X (Svetlogorsk, Russia, 2016), III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Нижний Новгород, Россия, 2017), III Всероссийская конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, Россия, 2018), International scientific conference “Catalysis for a Sustainable World” (Moscow, Russia, 2020).

## **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоит в определении направления исследования, постановке целей и задач представляемой работы, выбору подходов к их решению. Представленные результаты исследования получены лично автором работы, при его непосредственном участии или под его руководством. Экспериментальная часть работы выполнена автором лично, либо совместно с соавторами. Часть исследованных каталитических систем синтезированы соавторами, а вклад автора состоял в организации, проведении и

интерпретации результатов каталитических испытаний и физико-химических исследований. Катализаторы, приготовленные методом ЛЭД, синтезированы сотрудниками Лаборатории полупроводниковой квантовой электроники ФТИ РАН им. А.Ф.Иоффе (группа проф. С.А.Гуревича). Часть образцов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированных ГПС, любезно предоставлены для исследования к.х.н. М.Д.Навалихиной (ОИВТ РАН). Композиты металл-углерод со структурой «ядро-оболочка» получены сотрудниками Лаборатории прикладного магнетизма ИФМ им. М.Н.Михеева УрО РАН (группа проф. А.Е.Ермакова). Исследование Ni/HA катализаторов методом XAFS-спектроскопии проведено совместно с д.ф.-м.н. Я.В.Зубавичусом и к.ф.-м.н. А.А.Велигжанином (НИЦ «Курчатовский институт»). В работах, опубликованных в соавторстве, вклад соискателя для работ, посвященных рассмотрению эффектов взаимодействия металл-оксидный носитель, составляет от 40 до 80%, а для работ, посвященных системам металл-углеродный носитель, составляет от 60 до 80%.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 32 печатные работы, в том числе 31 статья (общим объемом 33.96 печатных листов) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ» и 1 патент РФ на изобретение.

### **Структура и объем работы**

Материал диссертации изложен на 262 страницах машинописного текста. Диссертация включает введение, 3 главы, заключение, список сокращений и список литературы. Текст проиллюстрирован 133 рисунками, 17 таблицами. Библиографический список содержит 338 наименований.

# **Глава 1. Литературный обзор**

## **1.1. Типы взаимодействия металл-носитель: общие сведения**

Понимание природы взаимодействия нанесенных частиц активного компонента с носителем является мощным инструментом для направленного синтеза и повышения эффективности гетерогенных каталитических систем. Впервые термин «сильное взаимодействие металл-носитель» (СВМН) был введен С.Дж.Таустером в 1978 г. для описания процессов снижения хемосорбционной способности благородных металлов, нанесенных на  $\text{TiO}_2$ , после высокотемпературных обработок в восстановительной среде [6-8].

Оказалось, что на границе контакта металла с носителем происходит образование подвижной фазы « $\text{TiO}_x$ » и капсулирование частиц нанесенного металла. В течение последующего десятилетия с момента открытия явления СВМН похожее явление наблюдали для других носителей,  $\text{ZrO}_2$  [9] и  $\text{La}_2\text{O}_3$  [10]. В обоих случаях наблюдали частичное восстановление носителя. К настоящему времени по мере развития физико-химических методов исследования обнаружены другие типы взаимодействия нанесенного металла с носителем, которые основаны на процессах переноса электрона, изменения химического состава, взаимодействия на границе контакта металла с носителем и другие [2, 11]. В современной литературе эффект взаимодействия металл-носитель (ВМН) определяют в более широком смысле как любой эффект, при котором материал носителя изменяет характеристики нанесенного металлического катализатора в процессе синтеза или во время каталитической реакции. Такой взгляд позволил расширить концепцию эффекта ВМН и объяснить многие экспериментально наблюдаемые в гетерогенном катализе закономерности.

В последнее десятилетие многие авторы проводят обобщение многочисленных экспериментальных фактов с целью систематизации и выделения основных направлений взаимного влияния «наночастица металла – носитель». Так, в работе [11] на основании анализа результатов исследований катализаторов методом электронной микроскопии предложено 12 различных типов взаимодействия металлической наночастицы с носителем. В рамках этой классификации выделено несколько типов ВМН по силе взаимодействия (слабое, промежуточное, сильное), по способу закрепления частиц на поверхности носителя (на дефектах поверхности носителя, с помощью дополнительного компонента, по механизму эпитаксиального роста, закрепление поверхностными вакансиями, примесями и стабилизирующими добавками), по способу взаимодействия компонентов (химическое

взаимодействие на границе контакта, полное или частичное капсулирование, перенос электрона).

Позднее в обзоре [2] предложена более общая классификация, в которой авторы выделяют пять основных типов взаимодействия (Рисунок 1-1).

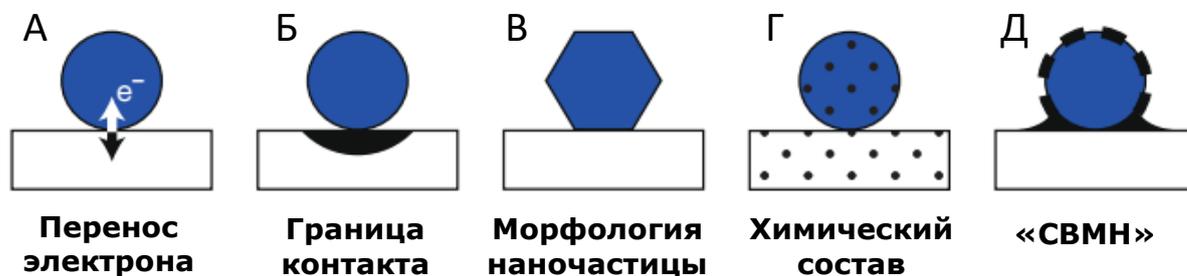


Рисунок 1-1. Схематичное представление об основных типах взаимодействия металл-носитель [2]

На границе между металлической частицей и носителем возможен процесс переноса электрона (Рисунок 1-1 А). Масштаб этого эффекта может ограничиваться несколькими атомными слоями на границе контакта, что приводит к небольшому перераспределению электронной плотности, но в некоторых случаях вызывает изменение степени окисления металла, из которого сформирована наночастица, или ионов металлов, входящих в состав носителя. Эффекты переноса электрона проявляются для металлических частиц в наноразмерном диапазоне [12] и зависят от многих факторов, среди которых можно упомянуть способность носителя к восстановлению и природу носителя [13]. Перенос заряда происходит при определенном взаимном расположении донорных и акцепторных уровней металлических наночастиц и носителя, что является ключевым аспектом, определяющим величину и направление переноса заряда. На невозстанавливаемых оксидах (например,  $MgO$  или  $SiO_2$ ) переноса заряда между частицей металла и носителем не происходит. В случае легко восстанавливаемых оксидных носителей, таких как  $TiO_2$  и  $CeO_2$ , нанесение наночастиц металлов с низким потенциалом ионизации вызывает спонтанную ионизацию с последующим восстановлением носителя ( $Ti^{3+}$  или  $Ce^{3+}$  центры для  $TiO_2$  и  $CeO_2$  соответственно). Перенос заряда может происходить от носителя к металлическому кластеру в случае, если оксидный носитель находится в восстановленной форме (например,  $TiO_{2-x}$  или  $CeO_{2-x}$ ) [13]. Наличие и направление переноса заряда на границе раздела металл/оксид определяют химическую активность нанесенного катализатора. Так, в [14] на примере моделирования частиц переходных металлов, нанесенных на  $MgO(100)$ , показано, что молекулы реагента, характеризующиеся высоким

сродством к электрону, стабилизируются на границе раздела металл-носитель, в то время как структурно-чувствительные многоатомные адсорбаты предпочитают адсорбироваться на гранях металлической частицы вдали от границы контакта металл-носитель. Экспериментальные результаты по выделению чистого водорода по реакции конверсии воды с выделением водорода в кислых и щелочных растворах в присутствии моноатомной Pt, нанесенной на дихалькогениды переходных металлов, показали, что каталитическая активность зависит от электронного состояния Pt [15]. Состав носителя влиял на электронное состояние нанесенного атома платины, что в свою очередь, сказывалось на значениях энергии адсорбции водорода и активности (Рисунок 1-2). С привлечением XAS-спектроскопии авторы показали, что процессы переноса электрона между атомом Pt и носителем вызывают сдвиг d-зоны одноатомной Pt. Изменение окислительного состояния Pt зависело от состава носителя, что позволило продемонстрировать влияние ВМН на активность в описываемой реакции (Рисунок 1-2 Б).

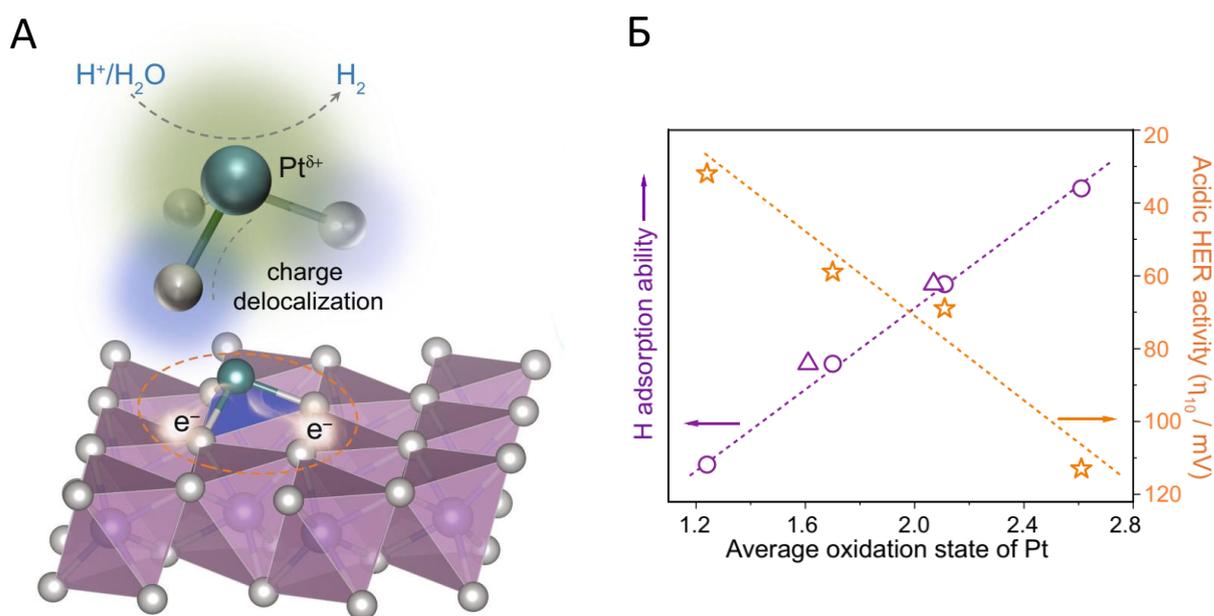


Рисунок 1-2. Схема расположения атома нанесенной Pt на халькогениде переходного металла (серые сферы : сера/селен, фиолетовые сферы: молибден/вольфрам; зеленые сферы: платина) (А); зависимость энергии адсорбции водорода и активности в реакции выделения водорода из воды от среднего окислительного состояния платины (Б) [15]

Граница контакта металл-носитель по периметру наночастицы (Рисунок 1-1 Б) обладает уникальным сочетанием свойств, поскольку обеспечивает координирование молекул - реагентов каталитической реакции одновременно с нанесенным металлом и носителем в составе катализатора. Граница контакта открывает возможности для переноса электрона, для проявления других эффектов, например, спилловера, а также возникновения

новых активных центров на границе металл - носитель [1]. Обобщение результатов каталитического окисления органических молекул в присутствии катализаторов на основе нанесенных наночастиц Au, Ag и Pt показало, что скорость реакции не пропорциональна количеству активных центров [16]. Решающую роль в общей активности катализатора играют «коммуникативные» активные центры на границе контакта частицы активного компонента с носителем. Так, в реакции тандемного окисления бензилового спирта в присутствии золота, нанесенного на слоистый двойной гидроксид NiAl (Au/NiAl-LDH), высокая активность обеспечивается совместным действием кислотных центров носителя, координационно-ненасыщенных центров Ni и изолированных катионов золота [17]. Показано, что активность катализатора обусловлена образованием на поверхности «гибридных» активных центров Au<sup>3+</sup>-Ni<sup>3+</sup>-OH (Рисунок 1-3), которые ответственны за координирование органической молекулы. Одновременно молекулы кислорода диссоциативно адсорбируются на кислородных вакансиях на границе раздела металл - носитель по периметру нанесенной частицы металла.

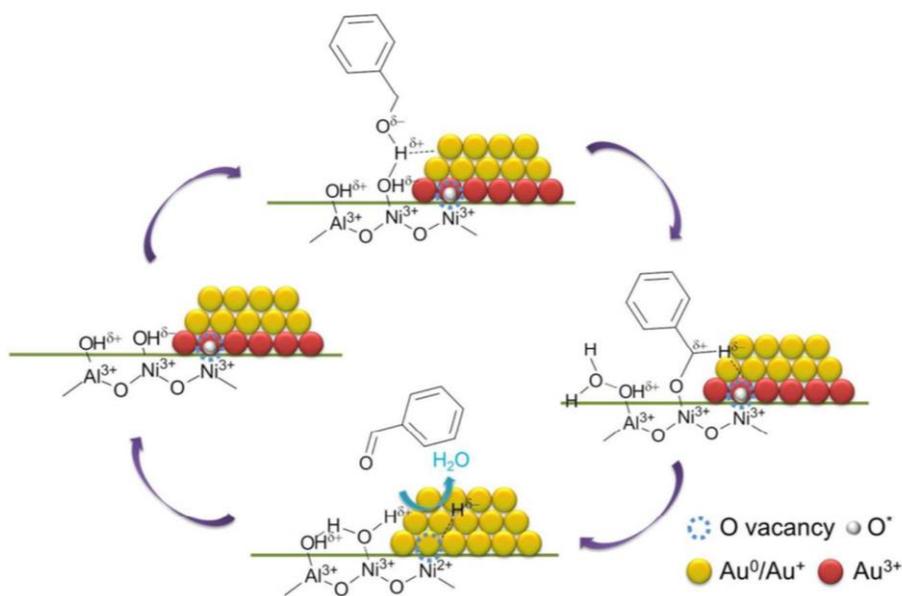


Рисунок 1-3. Возможный путь реакции окисления бензилового спирта на катализаторе Au/NiAl-LDH [17]

Схожий механизм проявляется при аэробном окислении спиртов в присутствии частиц золота, нанесенных на замещенный хромом гидроталькит (Au/Cr-НТ) [18]. Проведенное авторами комплексное исследование позволило установить, что высокая активность обусловлена возможностью обратимого окисления-восстановления ионов Cr<sup>3+</sup> ↔ Cr<sup>6+</sup> на границе раздела Au/Cr-НТ. В местах контакта происходит активация молекулы кислорода, сопровождающаяся переносом электрона от носителя к частице золота.

Одновременно активация связи О-Н приводит к образованию поверхностных частиц Au-H, которые участвуют в восстановлении  $\text{Cr}^{6+}$ . Авторы [18] показали, что уменьшение размера нанесенных частиц благоприятствует проявлению ВМН, что является определяющим фактором для высокой каталитической активности.

Существенную роль природы носителя в проявлении каталитической активности наглядно демонстрируют результаты сравнения Pt, Pd и Ni частиц, нанесенных на  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [19]. Кажущаяся энергия активации ( $E_a$ ) окисления CO для катализаторов на основе оксида церия в лежит в диапазоне 40-70 кДж/моль, независимо от природы металла (Рисунок 1-4). Для катализаторов на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  значения энергии активации оказались выше (50-150 кДж/моль), и скорость реакции, отнесенная к площади поверхности металла, не зависела от размера его частиц. Рассматривая активность Pt/ $\text{CeO}_2$  с частицами платины разного размера, авторы показали, что окисление CO проходит с непосредственным участием атомов платины, расположенных по периметру частицы и находящихся в контакте с поверхностью  $\text{CeO}_2$ .

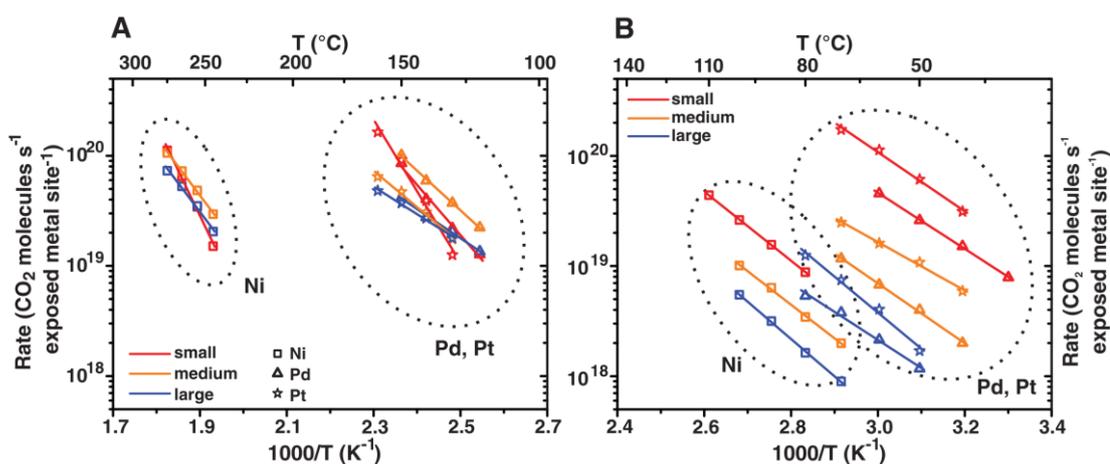


Рисунок 1-4. Кинетические данные по окислению CO в присутствии металлов, нанесенных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (A) и  $\text{CeO}_2$  (B) в координатах уравнения Аррениуса [19]

Природа носителя может оказывать влияние на форму частиц (Рисунок 1-1 В). Хорошо известно, что поверхностные атомы на ребрах, вершинах и гранях частиц могут обладать различными каталитическими свойствами и, как следствие, активность зависит от размера и формы частиц [20]. Не нанесенные кристаллические частицы характеризуются формой, которая отвечает минимальной поверхностной энергии [21]. Рост наночастиц металла на поверхности носителя может приводить к отличию формы частицы от равновесной; форма частиц зависит также от условий обработки в ходе приготовления катализаторов [22, 23]. Например, частицы платины, полученные в отсутствие носителя, имеют кубооктаэдрическую форму (Рисунок 1-5 А), тогда как в Pt/ $\text{SiO}_2$  частицы Pt размером

2-20 нм, полученные в атмосфере чистого водорода, преимущественно кубические (Рисунок 1-5 Б) с преобладанием кристаллографической грани (100) [22]. По данным ПЭМ, встречаются также частицы Pt другой формы (Рисунок 1-5 В), однако в них также преобладает грань (100).

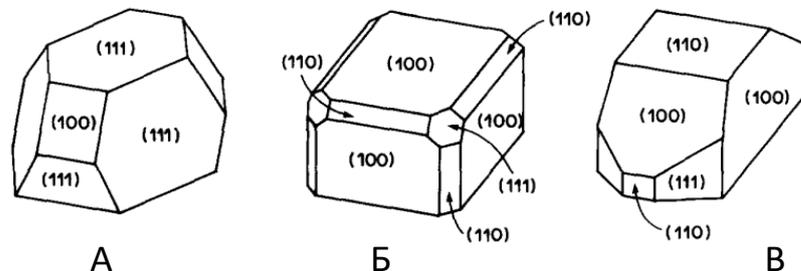


Рисунок 1-5. Эскизы форм частиц Pt: (А) кубооктаэдр, характерный для металла с ГЦК-решеткой, (Б) кубические частицы, образующиеся на поверхности SiO<sub>2</sub> при росте Pt в водороде; (С) третья форма частиц Pt, также обнаруженная в Pt/SiO<sub>2</sub> [22]

Изменение формы и размера частиц на поверхности носителя неразрывно связано с описанным ранее типом ВМН, заключающемся в переносе электрона на границе контакта от металла к носителю. Электронная структура наночастицы металла размером 1-2 нм существенно отличается от характерной для массивного металла [24]. Например, электронное состояние частиц золота размером менее 1 нм нельзя описать как металлическое [25]. В [24] показано, что работа выхода электрона для кластеров металлов нелинейно меняется при изменении количества атомов в кластере (Рисунок 1-6 А). В результате нелинейная зависимость проявляется и в зависимости энергии адсорбции СО (Рисунок 1-6 Б). Различия в электронном состоянии обуславливают разницу каталитической активности наночастиц и массивного металла.

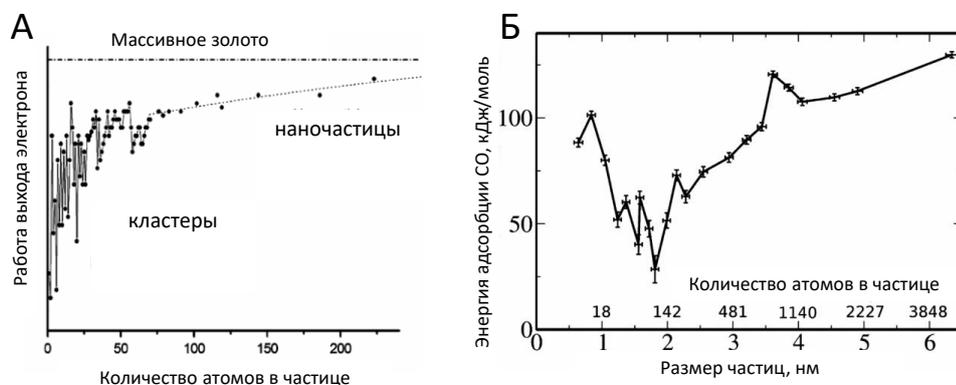


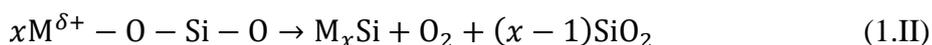
Рисунок 1-6. Работа выхода электрона для частиц золота с различным числом атомов (А) и энергия адсорбции СО в зависимости от размера частицы Pd от субнанометрических кластеров до наночастиц (Б) [24]

Природа поверхности носителя влияет не только на форму, но и на размер частиц. Как правило, этот эффект связан со скоростью и механизмом агрегации нанесенных на носитель частиц металла. Так, присутствие силанольных групп на поверхности  $\text{SiO}_2$  способствует миграции и коалесценции наночастиц Pd [26]. На поверхности  $\text{SiO}_2$  с низким содержанием -ОН групп изменение размера частиц происходит по механизму атомной диффузии по Оствальду.

Наиболее понятным типом ВМН является химическое взаимодействие компонентов катализатора, приводящее к изменению состава поверхности (Рисунок 1-1 Г). Изменение химического состава поверхности катализатора может происходить вследствие химического взаимодействия с образованием новых соединений, сплавов, обогащением поверхности одним из компонентов, декорированием/капсулированием одних компонентов другими [2]. Происходящие изменения могут приводить как к повышению активности, так и к дезактивации катализатора. Образование неактивных фаз, например шпинелей в случае никелевых катализаторов на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - хорошо известная причина снижения их активности [27]. С другой стороны, в результате химического взаимодействия возможно образование высокоактивных частиц, например интерметаллических соединений на поверхности катализатора вследствие миграции катионов металла, образующего оксидный носитель, в нанесенную частицу металла [28]. Взаимодействие может происходить при прямом контакте металла и оксидного носителя:



Оно также может осуществляться в ходе реакции на поверхности с участием поверхностного кислорода на границе контакта:



Авторы [26] показали, что присутствие силанольных групп предотвращает химическое взаимодействие металла с носителем в катализаторе Pd/ $\text{SiO}_2$ . Однако нагрев  $\text{SiO}_2$  выше  $500^\circ\text{C}$  приводит к десорбции воды и обеднению поверхности -ОН группами, что способствует сильному ВМН вплоть до образования интерметаллического соединения  $\text{Pd}_2\text{Si}$ . Образование силицидов также наблюдали в системах Ni/ $\text{SiO}_2$  [29], Pt/ $\text{SiO}_2$  [30] и многих других металл-оксидных системах [28]. С использованием метода ПЭМ авторы [30] показали, что в атмосфере водорода возможно несколько механизмов роста частиц Pt на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Так, частичное восстановление носителя с образованием тонкого слоя  $\text{SiO}_x$  способствует коалесценции частиц Pt, сопровождающейся миграцией атомов Si внутрь частицы Pt. Одновременно теплота, выделяющаяся в результате диссоциативной адсорбции водорода, приводит к локальному перегреву, что вызывает перекристаллизацию частиц и образование силицидов платины.

Образование интерметаллических соединений в системе металл/оксидный носитель оказывает существенное влияние на каталитическую активность и селективность протекания многих процессов [28]. В [31] показано, что формирование PdZn сплава в Pd/ZnO катализаторе служит ключевым фактором в обеспечении высокой селективности образования метанола в ходе гидрирования CO<sub>2</sub>. Образование сплава на поверхности катализатора способствует стабилизации частиц формиатов, которые являются промежуточными продуктами при синтезе метанола. Присутствие на поверхности катализатора металлических частиц Pd вместо сплава приводило к преимущественному образованию CO.

Возможность управления селективностью процесса за счет образования сплавов на поверхности катализатора показана также на примере реакции селективного гидрирования алкинов до алкенов [32, 33]. В [32] показано, что на поверхности сплавов палладия скорость присоединения атомов водорода к молекулам диена выше, чем скорость рекомбинации этих атомов с последующей десорбцией в виде молекул водорода. Это приводит к увеличению селективности образования ценных алкенов вместо алканов. Образование сплавов изменяет также адсорбционные характеристики катализаторов. Так, в [33] проведено сравнение энергетических барьеров адсорбции ацетилена и этилена на поверхности моно- и биметаллических систем различного состава, содержащих Fe, Ni, Co, Cu, Pd и др. Обобщение значительного массива данных позволило показать важную роль обеспечения быстрой десорбции этилена с целью предотвращения его дальнейшего гидрирования. Оказалось, что десорбции этилена способствует образование сплава. На основании этих данных была предсказана высокая селективность сплава 25%Ni 75%Zn, подтвержденная экспериментально для системы 10%NiZn<sub>3</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [33].

В нанесенных гетерогенных катализаторах часто встречается еще один тип химического взаимодействия - образование смешанно-оксидных форм на границе контакта металл-носитель, которое связано с формированием химических связей и переносом электронов на границе контакта нанесенной металлической частицы и носителя [2, 13, 34]. Например, в составе Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ионы Al<sup>3+</sup> могут замещать ионы Ni<sup>2+</sup> в октаэдрических положениях без заметного искажения структуры, создавая катионные вакансии [35]. При повышении степени замещения часть алюминия занимает тетраэдрические позиции, образуя структуру, похожую на шпинельную. Поскольку замещение происходит неупорядоченно, то образуется нестехиометрическая шпинелеподобная структура. В случае нанесенных наночастиц сильным становится влияние размерных эффектов, что вызывает появление различающихся типов ВМН в составе катализаторов одного состава, но с разным размером частиц нанесенного металла. За счет этого эффекта они проявляют

различные каталитические свойства. Разнообразие нанесенных активных компонентов, размеров их частиц и многообразие типов носителей создает особенности формирования своего типа эффекта ВМН в каждом отдельном случае [36].

Капсулирование металла носителем (Рисунок 1-1 Д), как указано выше, служило исторически первым объяснением эффектов СВМН, обнаруженных для катализаторов, содержащих Pd или Pt, нанесенные на оксидные носители, способные к частичному восстановлению, например  $TiO_2$ . Хотя декорирование/капсулирование нанесенной частицы металла носителем, как правило, приводит к потере каталитической активности вследствие снижения доступной для реагентов площади поверхности активного компонента, в настоящее время этот эффект все чаще и более детально изучают с целью поиска возможностей регулирования структуры поверхности гетерогенных катализаторов.

Так, обработка  $Cu_xNi_{1-x}/CeO_2$  ( $0 < x < 1$ ) водородом при  $500^\circ C$  приводила к формированию тонкой оболочки  $CeO_2$  (Рисунок 1-7 А) на поверхности нанесенной металлической частицы вследствие эффекта СВМН [37]. Формирование оболочки напрямую связано с соотношением  $Cu/Ni$  в нанесенной биметаллической частице. Наиболее сильно эффект выражен для частиц, обогащенных медью. Интересно, что в обогащенных медью образцах даже в восстановительной атмосфере происходит окисление церия - уменьшение доли  $Ce(III)$  с образованием  $Ce(IV)$ . Этот процесс с переходом кислорода от нанесенной частицы  $CuO$  к носителю является важной стадией формирования оболочки  $CeO_2$  на поверхности активного компонента. Снижение доли меди в  $Cu_xNi_{1-x}/CeO_2$  приводило к снижению эффекта капсулирования.

Хотя капсулирование чаще наблюдают при обработке катализатора в восстановительной атмосфере, в литературе имеются сведения о появлении этого эффекта и в окислительных условиях. Так, обработка  $Au/(Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6)$  кислородом вызывала наползанные носителя на частицу золота (Рисунок 1-8) [38]. На основании анализа результатов ИК-спектроскопии адсорбированного  $CO$  и данных ПЭМ авторы выяснили, что эффект капсулирования начинается при обработке катализатора при температуре не менее  $300^\circ C$ .

Еще одним важным наблюдением является обратимость формирования оболочки носителя на  $CuNi$  частице: обработка в атмосфере  $CO_2$  приводила к исчезновению слоя  $CeO_2$  (Рисунок 1-7 Б). Обратимость капсулирования также наблюдали для частиц  $Au$ , нанесенных на гидроксиапатит ( $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ ) [38]. Оболочка носителя вокруг наночастицы золота, образовавшаяся в окислительных условиях обработки, полностью пропадала после воздействия  $H_2$  при  $500^\circ C$  (Рисунок 1-8 f).

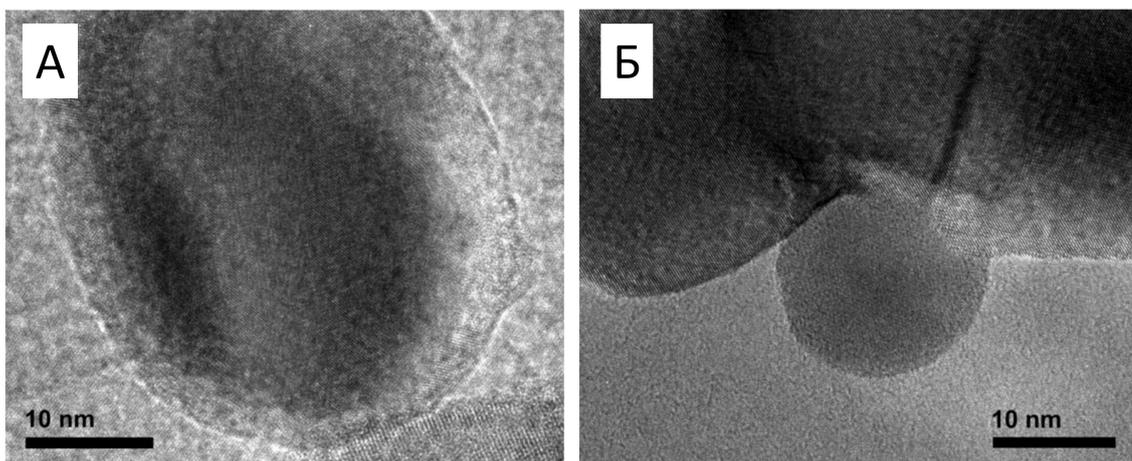


Рисунок 1-7. Микрофотографии ПЭМ ВР катализатора Cu/CeO<sub>2</sub> после обработки водородом (А) и последующей обработки в атмосфере CO<sub>2</sub> (по данным [37]).

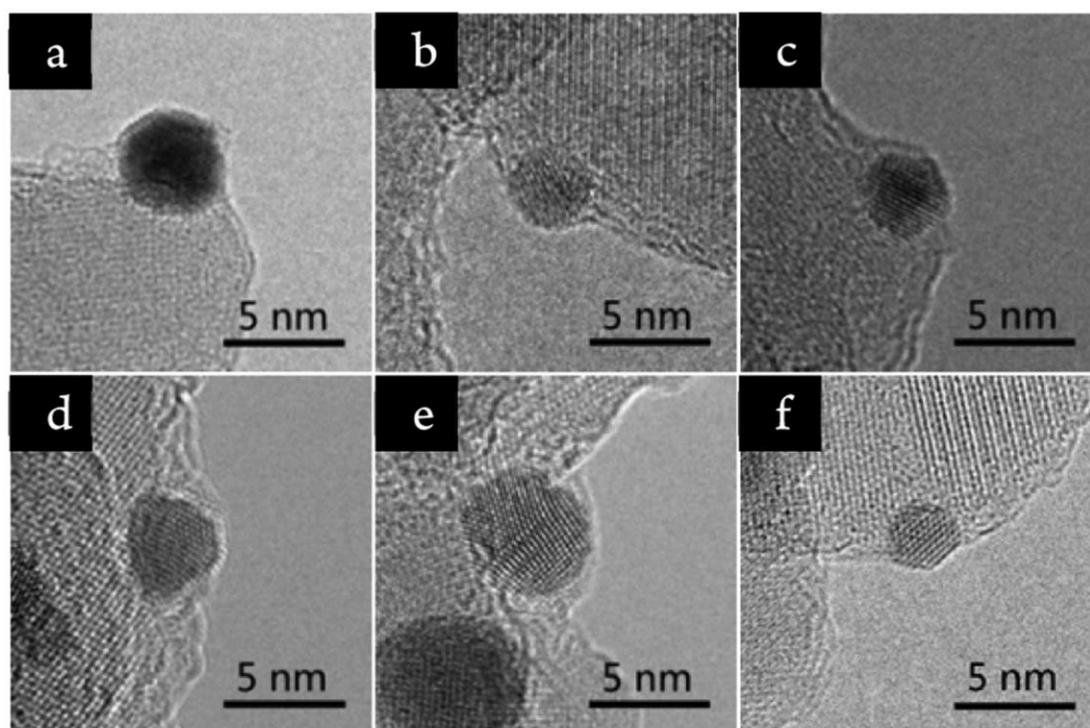


Рисунок 1-8. ПЭМ ВР для образцов Au/Ca<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, обработанных водородом при 200 (а), 300 (b), 400 (c), 500 (d), 600°C (e), и для Au/Ca<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>, обработанного сначала H<sub>2</sub>, а затем O<sub>2</sub> при 500°C (f) [38]

На примере Pt/TiO<sub>2</sub> методами *in situ* (РФА, ПЭМ и РФЭС) показано, что под воздействием восстановительной атмосферы на поверхности частицы Pt происходит образование тонкого слоя кристаллического TiO<sub>2</sub> (Рисунок 1-9) [39]. Толщина этого слоя в ходе более длительной восстановительной обработки снижается за счет образования Pt-Ti сплава. Последующее воздействие окислительной атмосферы приводит к разрушению сплава. Титан снова окисляется, в результате чего толщина слоя оксида титана на

поверхности частицы Pt увеличивается. Образование сплава и капсулирование на границе контакта металл-носитель являются конкурирующими процессами [39]. Таким образом, чередование восстановительных и окислительных обработок позволяет регулировать состав поверхности катализатора.

Эффекты СВМН наблюдали также для катализаторов Ni@TiO<sub>2-x</sub> [40], Au/TiO<sub>2</sub> [41], Au/гидроксиапатит [42].

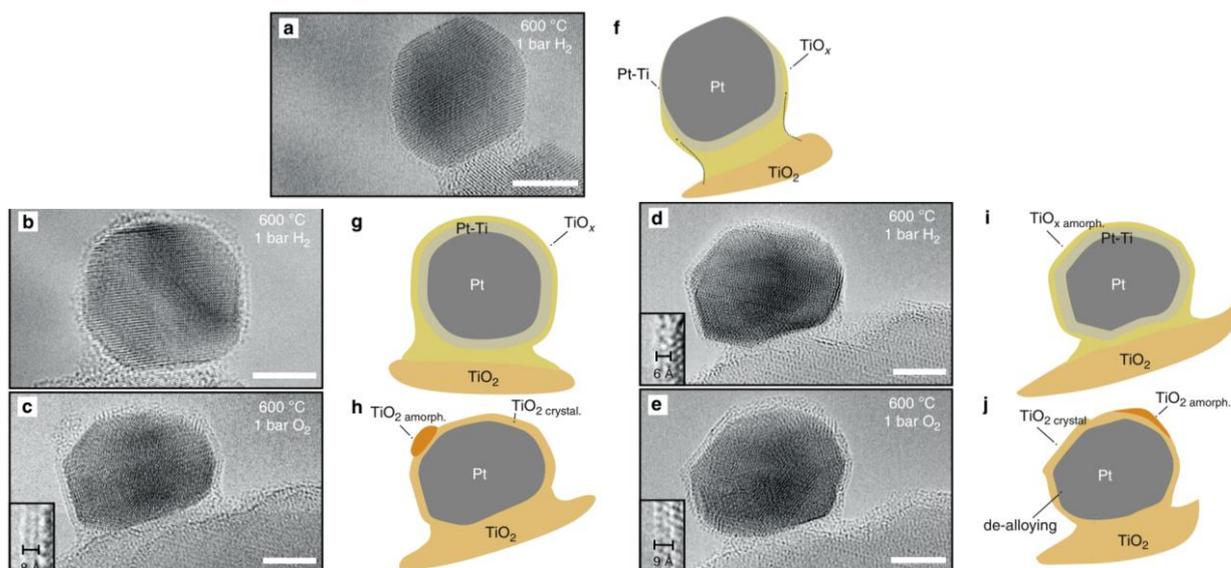


Рисунок 1-9. Изменения структуры Pt/TiO<sub>2</sub> в ходе последовательных обработок при 600°C водородом и кислородом: микрофотографии ПЭМ ВР и соответствующие им реконструкции структуры катализатора (масштаб шкалы на всех снимках 5 нм) [39].

Непосредственно после обнаружения эффекта капсулирования нанесенных частиц металла носителем его сочли ответственным за дезактивацию катализаторов. Однако впоследствии оказалось, что в некоторых случаях капсулирование носителем позволяет увеличить эффективность катализатора. Так, в реакции конверсии водяного газа в присутствии Ni@TiO<sub>2</sub> активность катализатора и скорость реакции зависела от доли Ti<sup>3+</sup>, образовавшегося за счет эффекта СВМН (Рисунок 1-10) [40]. Наиболее активному катализатору соответствует 75% покрытия Ni диоксидом титана. Высокую активность катализатора Ni@TiO<sub>2-x</sub> по сравнению с аналогом Ni/TiO<sub>2</sub> авторы связывают с перераспределением электронной плотности, которая приводит к образованию новых активных центров состава Ni<sup>δ-</sup>-O<sub>v</sub>-Ti<sup>3+</sup> на границе контакта Ni – TiO<sub>2</sub>.

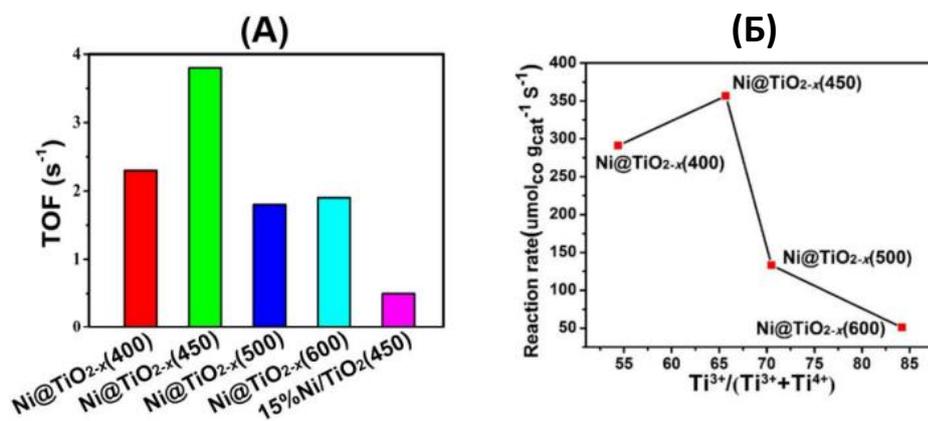


Рисунок 1-10. Зависимость TOF и скорости реакции конверсии водяного газа в присутствии композитов Ni@TiO<sub>2</sub>, восстановленных при различных температурах (А); зависимость скорости реакции от доли Ti<sup>3+</sup> в катализаторе (Б) (по данным [40])

Капсулирование нанесенных частиц металла слоем носителя используют для повышения их стабильности. Например, в системе Au/гидроксиапатит [42] частичное покрытие гидроксиапатитом стабилизирует нанесенные частицы золота, предотвращая их агрегацию. Проявление эффекта СВМН зависит от размера частиц. В катализаторах Au/TiO<sub>2</sub> частицы размером 3 и 7 нм оказались менее подвержены капсулированию по сравнению с более крупными частицами размером 9-13 нм [41]. Оказалось, что такие различия связаны с минимизацией поверхностной свободной энергии: эффект смачивания поверхности Au диоксидом титана увеличивается с повышением размера частиц Au. Благодаря пониманию этого явления удалось увеличить селективность реакции гидрирования 3-нитростирола до 3-этилнитробензола. Авторы предложили использовать обнаруженный эффект для улучшения характеристик катализаторов с неравномерным распределением частиц по размерам, что особенно важно в случае структурно-чувствительных реакций.

Повышение эффективности вследствие эффекта СВМН наблюдали для Pt-Ti/SiO<sub>2</sub> и Pt-Nb/SiO<sub>2</sub> а реакции неокислительного дегидрирования пропана [43]. Хотя удельная каталитическая активность катализаторов была немного ниже по сравнению с системами, в которых не происходило капсулирования частиц, селективность образования пропилена оказалась заметно выше.

В последнее время положительные эффекты капсулирования нанесенных частиц активного компонента описаны в литературе для катализаторов, включающих носители сложного состава [44]. Так, в катализаторе Pd/Ca<sub>2</sub>AlMnO<sub>5+δ</sub> обработка водородом приводила к образованию тонкого слоя смешанного оксида MnO-CaO на поверхности частиц Pd. Сравнение результатов физико-химических исследований и теоретического

моделирования позволило выяснить, что образующийся тонкий слой MnO–CaO характеризуется неравномерным распределением компонентов: часть этого слоя, контактирующая с Pd, обогащена MgO, а доступная для реагентов поверхность представляет собой CaO, допированный Mn<sup>2+</sup> (Рисунок 1-11). Именно такое строение поверхности и обеспечивает высокую каталитическую активность в реакции восстановления NO, несмотря на отсутствие доступной для реагентов металлической поверхности Pd. Активность катализатора, в котором такого эффекта капсулирования не происходило, была значительно ниже.

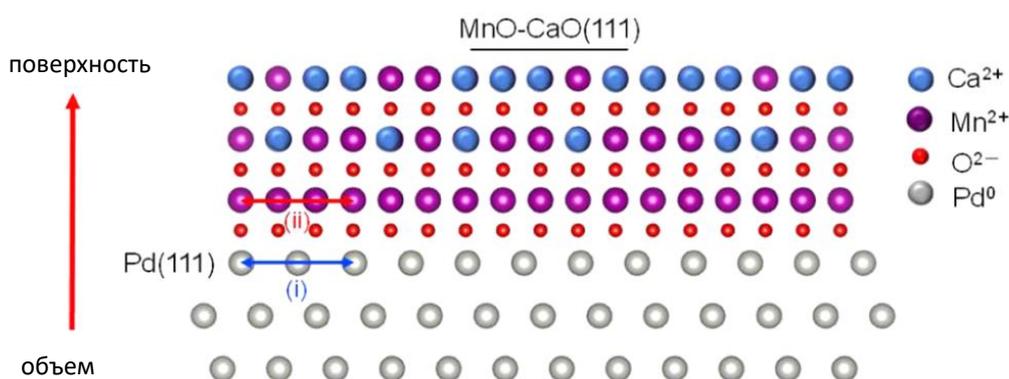


Рисунок 1-11. Модель строения MnO–CaO оболочки на поверхности частицы Pd в структуре Pd/Ca<sub>2</sub>AlMnO<sub>5+δ</sub> [44]

Таким образом, различные типы взаимодействия на границе металл-носитель могут играть существенную роль в эффективности каталитического процесса. Понимание природы взаимодействия и возможность направленного регулирования ВМН открывают пути понимания механизмов протекания реакции на поверхности катализатора и возможности оптимизации активности катализатора и селективности протекания реакции. Многообразие сочетаний активный компонент - носитель, размерные эффекты, а также возможность варьирования условий приготовления определяют огромные перспективы использования в катализе.

Развитие современной науки обеспечивает появление новых оригинальных методик синтеза гетерогенных катализаторов, включая системы, содержащие металлы на носителях. Методики могут различаться не только условиями прокаливания и восстановления, но и подходами к формированию наночастиц металлов. Так, стремительно развиваются способы, в которых наночастицы формируют не только на носителе в ходе синтеза, но и отдельно от носителя в виде индивидуальных наночастиц в коллоидном растворе или газовой фазе. Одним из таких методов включает лазерное электродиспергирование (ЛЭД) металлов [45]. Технология ЛЭД основана на облучении металлической мишени мощным

лазерным импульсом, приводящим к плавлению металла и образованию зоны заряженных частиц вблизи поверхности мишени. Заряженные капли нестабильны и подвергаются самопроизвольному каскадному делению, в результате которого формируются частицы в наноразмерном диапазоне. Нанесенные на носитель, эти частицы образуют структуры с уникальными электрическими и адсорбционными свойствами [46, 47]. Катализаторы на основе наночастиц, нанесенных на подложки методом ЛЭД, имеют большие перспективы применения в катализе [48, 49].

Степень ВМН в каталитических системах, приготовленных новыми методами, может сильно отличаться от таковой в составе катализаторов, приготовленных традиционными способами. Особенности ВМН и его воздействие на эффективность многих из этих новых каталитических систем в катализе ранее не изучали, и этот недочет мы постарались восполнить в данной работе.

## **1.2. Особенности катализаторов для реакций гидродехлорирования, гидрирования и окисления СО**

На каталитические свойства наночастиц металлов на носителе влияют многие факторы, такие как их размер, форма, степень окисления, взаимодействие с носителем и т. д. [50-52]. В частности, размер металлических частиц имеет решающее значение для использования катализаторов в структурно-чувствительных реакциях. Многие авторы считают, что к этому типу следует отнести реакцию ГДХ органических соединений, включающих хлор [53-56]. Эта реакция является весьма перспективной при очистке отходов и стоков, содержащих экологически опасные хлорированные органические вещества. Поэтому получение металлических наночастиц выбранного размера, а также повышение их устойчивости к спеканию путем настройки ВМН представляет большой практический и теоретический интерес.

Целенаправленное использование эффектов ВМН может помочь в решении проблем с дезактивацией катализаторов. Для многих реакций основные причины дезактивации известны, и необходимо искать способы, позволяющие минимизировать вклад этих процессов. Так, для реакции ГДХ основной причиной дезактивации является окисление активного компонента под действием реакционной смеси, которая неизбежно включает образующийся в реакции HCl [57, 58]. Правильный выбор носителя и регулирование ВМН дает инструмент для снижения воздействия HCl на активный металл в составе катализатора.

Имеется мнение, что присутствие Pd в двух степенях окисления, Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>δ+</sup>, является причиной высокой активности катализаторов в реакции ГДХ [59, 60]. В соответствии с механизмом, предложенным Gomes-Sainero et al. [60], активация связи R – Cl в молекуле

тетрахлорметана происходит на  $\text{Pd}^{\delta+}$  с образованием ковалентной связи  $[\text{Pd}^{\delta+} - \text{Cl}]$ .  $\text{Pd}^0$  координирует электрофильный ион  $\text{R}^+$  посредством донорно-акцепторной связи и активирует хемосорбированный  $\text{H}_2$ , который затем реагирует с  $[\text{Pd}^{\delta+} - \text{Cl}]$  с образованием  $\text{HCl}$ . Присутствующий на поверхности ион также реагирует с водородом и десорбируется с поверхности в виде  $\text{RH}$ . Аналогичные закономерности установлены для пар  $\text{Pd}^{n+}/\text{Pd}^0$  и  $\text{Rh}^{n+}/\text{Rh}^0$  в реакции в ГДХ 4-хлорфенола [61, 62]. Отмечается, что оптимальными каталитическими свойствами должен обладать катализатор с соотношением форм  $\text{Pd}^0$  и  $\text{Pd}^{n+}$ , близким к единице [60].

Формирование электронно-дефицитной формы палладия в активном компоненте катализатора авторы [61] связывали с малым размером частиц металла. В высокоактивных нанесенных наночастицах соотношение  $\text{Pd}^{n+}/\text{Pd}^0$  было близко к оптимальному, что обеспечивалось оптимальным соотношением атомов с большим и малым координационным числом на поверхности наночастиц.

Существенное влияние температуры прокаливания катализатора  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  на состав продуктов ГДХ 4-хлорфенола авторы работы [63] связывают с увеличением отношения  $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{n+}$  (с 1,15 до 2,17 при увеличении температуры прокаливания от 200 °С до 400 °С) из-за изменения размера частиц  $\text{Pd}$ . Повышение доли  $\text{Pd}^{n+}$  способствует образованию продукта ГДХ, тогда как повышение доли  $\text{Pd}^0$  - дальнейшему гидрированию с образованием циклогексана. Электронные эффекты возникают при участии в каталитическом действии координационно-ненасыщенных атомов поверхностных дефектов; таким образом, ГДХ хлорфенолов при низких температурах в основном происходит на дефектах на поверхности  $\text{Pd}$ , на которых реагент адсорбируется за счет образования  $\sigma$ -комплекса [64].

Электронное состояние металла определяет свойства катализаторов селективного гидрирования. Существующие способы оптимизации свойств катализаторов гидрирования тройной связи углерод-углерод с целью повышения селективности образования алкенов основаны в первую очередь на облегчении десорбции образующегося алкена, что позволяет предотвратить его дальнейшее гидрирование [65, 66].

Реакция окисления  $\text{CO}$  на нанесенных гетерогенных катализаторах также чувствительна к электронному состоянию металла [67]. Роль окисленного металла в окислении  $\text{CO}$  в литературе рассматривают по-разному в зависимости от природы металла в катализаторе. Для  $\text{Pt}$ -содержащих катализаторов в литературе встречаются противоположные мнения о роли окисленного металла. Так, в работах [68, 69] для  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  катализаторов утверждается, что увеличение отношения  $\text{Pt}^0/\text{Pt}^{n+}$  приводит к повышению эффективности катализаторов. Авторы выражают мнение, что центры  $\text{Pt}^0$  участвуют в активации молекулы  $\text{CO}$ , тогда как на  $\text{Pt}^{n+}$   $\text{CO}$  сильно адсорбирован и не участвует в

реакции. Но существуют и другие наблюдения. При исследовании зависимости окисления CO от размера кластера Pt на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [70] методом ИКДО-спектроскопии установлено, что на границе контакта с носителем образуются катионные формы платины, доля которых снижается с увеличением размера кластера. Хотя авторы обнаружили нелинейную зависимость количества превращенного CO от размера кластера, четкой корреляции активности с катионными формами выявить не удалось. В [71] также исследовали зависимость окисления CO от размера кластеров Pt в  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полученную зависимость авторы связывают с изменением соотношения низко- и высоко-координированных атомов в кластере. Высокая активность наблюдалась для частиц с высокой долей низко-координированных поверхностных атомов ( $<3$  нм), а максимальной активностью обладал  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 2 нм. В этом размерном интервале основной вклад в активность, по мнению авторов, вносит активация CO. А в присутствии катализатора, содержащего частицы Pt с размерами более 3, также становится значимой стадия активации молекулы  $\text{O}_2$ .

В случае Pd-содержащих катализаторов о роли форм  $\text{Pd}^{n+}$  в окислении CO в литературе создано более однозначное мнение. Многие авторы отмечают повышенную активность именно окисленных форм палладия [72].

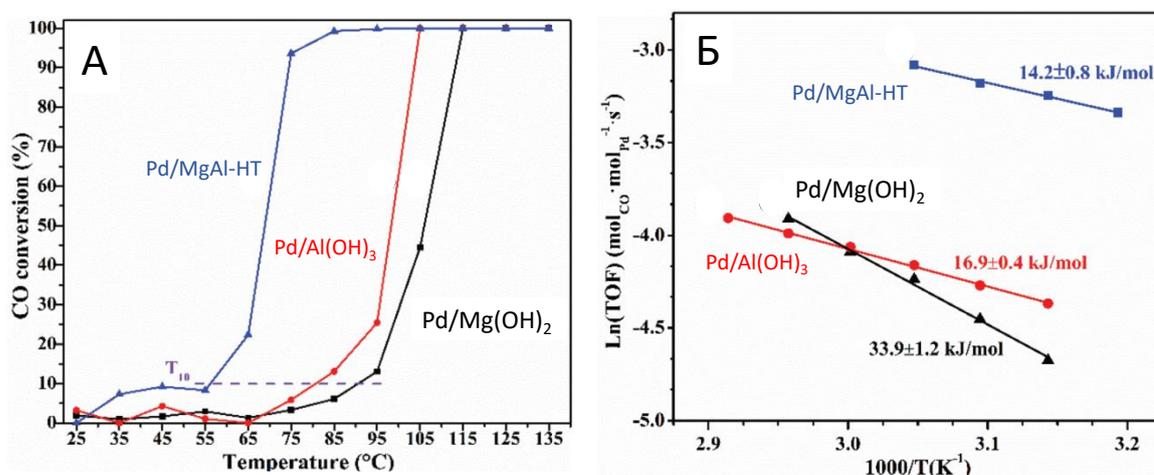


Рисунок 1-12. Температурная зависимость конверсии CO (А) и зависимость скорости окисления от температуры в координатах уравнения Аррениуса (Б) для Pd/MgAl-HT, Pd/Al(OH)<sub>3</sub>, Pd/Mg(OH)<sub>2</sub> [72]

В работе [72] долю окисленного металла варьировали, используя в качестве носителя  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и гидроксипатит  $\text{MgAl}$  ( $\text{MgAl-HT}$ ). Катализатор Pd/MgAl-HT, характеризующийся наибольшим содержанием  $\text{Pd}^{n+}$ , проявил наибольшую активность в окислении CO (Рисунок 1-12 А). Причиной наблюдаемого явления является снижение

барьера активации CO на Pd<sup>n+</sup>, что хорошо иллюстрируется графиком в координатах уравнения Аррениуса (Рисунок 1-12 Б).

Изменение зарядового состояния может происходить под действием CO, содержащегося в реакционной среде, поэтому окисленные формы должны быть стабильными в условиях реакции. Известно, что в процессе окисления CO на поверхности катализатора может происходить попеременное восстановление/окисление частиц металла [73]. Окисленные формы, особенно на границе контакта с носителем, могут выступать в качестве резервуара кислорода, обеспечивая эффективность в окислении CO [74]. На примере модельного катализатора Pd/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показано, что на границе раздела металл-носитель образуется тонкий слой тонкий слой PdO, причем процессы его образования и восстановления до Pd<sup>0</sup> обратимы. Степень образования поверхностных оксидов зависит от температуры реакции. При более высоких температурах реакции, выше 300°C, основную роль играют центры Pd<sup>0</sup>. Изменение соотношения PdO/Pd под действием реакционной смеси наблюдали также для модельной поверхности Pd(111) [75], Pd/SiO<sub>2</sub> [76] и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [77]. Осциллирующий характер изменений связан не только с контактом металл-носитель, но и с формой частиц. В случае, когда частицы палладия имели форму кубооктаэдра, на кинетической кривой наблюдались четкие колебания в составе реакционной смеси, чего не наблюдали для кубических частиц (Рисунок 1-13) [78].

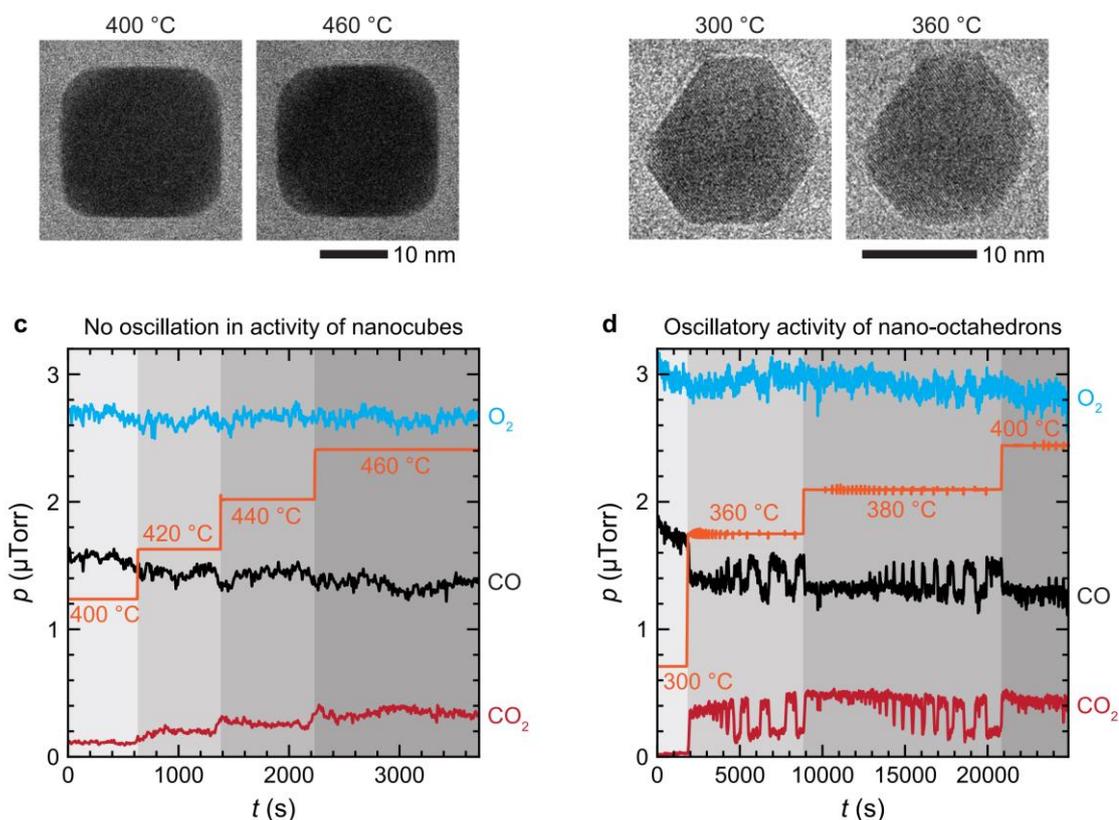


Рисунок 1-13. Микрофотографии ПЭМ и зависимость состава реакционной смеси от времени для Pd частиц различной формы [78]

На активность гетерогенных катализаторов в окислении СО может влиять множество факторов (размер и форма частиц, степень взаимодействия металл-носитель и др.) [79], что затрудняет выявление общих закономерностей. Для катализаторов, содержащих одинаковый по химической природе металл в качестве активного компонента, реакция может протекать по различным механизмам, Ленгмюра-Хиншельвуда, Ридила-Или или Марса-ван Кревелена [80-82].

Изменение состояния наночастиц металлов и свойств активных центров в составе гетерогенных катализаторов, в частности за счет варьирования силы ВМН, является мощным инструментом для регулирования и направленного создания необходимых каталитических свойств. Однако в этих целях необходимо понимание возможностей для регулирования ВМН. Отсутствие в большинстве случаев систематических данных, а также широкий круг факторов, влияющих на структуру конечного катализатора, затрудняют возможности направленного дизайна катализаторов. Понимание причин возникновения и способов управления силой ВМН особенно актуально для катализаторов, приготовленных новыми нетрадиционными методами, для которых сведения о ВМН в литературе очень скудные или отсутствуют.

## **Глава 2. Взаимодействие металл-носитель в каталитических системах на основе Ni, Pd и Pt на оксидных носителях**

Глава посвящена определению путей и способов формирования активных центров в Ni-, Pd- и Pt-содержащих каталитических системах на оксидных носителях, причем основное внимание уделяется способам изменения степени взаимодействия металл-носитель. Объектами исследования в этой главе служили два типа каталитических систем, принципиально различающихся по способу формирования нанесенных наночастиц металлов. Первая группа систем (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/ZrO<sub>2</sub>) получена традиционными методами пропитки или осаждения. В этом случае образование наночастиц металлов происходило непосредственно на поверхности катализатора на стадии восстановления нанесенного предшественника активного компонента. При приготовлении второй группы систем (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiAu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на поверхность носителя наносили заранее сформированные наночастицы металлов. Образование наночастиц в этом случае проходило вне поверхности носителя в газовой фазе либо в растворе.

Выбор объектов исследования обусловлен несколькими факторами. Система Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется возможностью химического взаимодействия компонентов с образованием фазы шпинели и набора нестехиометрических соединений смешанных оксидов никеля и алюминия. Состав и соотношение образующихся фаз может оказывать существенное влияние на каталитические свойства. В других системах, например Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/ZrO<sub>2</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> химическое взаимодействие металл-носитель менее выражено, но оно может возникать не в объеме, а на границе их контакта. Образование новых соединений на поверхности катализатора может существенным образом влиять на каталитическую активность в гетерогенном катализе. Понимание происходящих процессов и возможность управления составом поверхности является актуальной задачей исследований, направленных на разработку основ направленного синтеза катализаторов с заданными каталитическими свойствами в целевых реакциях гидрохлорирования хлорорганических соединений, селективного гидрирования фенилацетилена до стирола и полного окисления CO.

## 2.1. Экспериментальная часть к главе 2

### 2.1.1. Методики синтеза катализаторов

#### *Синтез катализаторов на основе $Al_2O_3$*

Серию катализаторов  $Ni/Al_2O_3$  готовили методом влажной пропитки из водного раствора нитрата никеля. При постоянном перемешивании на магнитной мешалке к водной суспензии носителя,  $\gamma-Al_2O_3$  (Engelhard, США), по каплям добавляли раствор  $Ni(NO_3)_2 \times 6 H_2O$  (ООО «АО РЕАХИМ», Россия). После добавления всей соли перемешивание проводили еще 10 мин, и затем воду медленно выпаривали на водяной бане. Полученный порошок предшественника катализатора сушили при  $110^\circ C$  в течение 3 ч. Последующую температурную обработку на воздухе проводили в течение 3 ч при температуре, которая указана в обозначении конкретного образца. Восстановление проводили в потоке водорода в проточном реакторе непосредственно перед каждым каталитическим экспериментом. Конкретная температура, при которой проводили восстановление, указана в шифре образцов. Количество никеля в катализаторах контролировали методом ААС. Во всех образцах содержание никеля соответствует теоретически рассчитанному [83]. Далее в работе образцы этой серии обозначены  $X\%Ni/Al_2O_3-[T_c/T_r]$ , где X – содержание никеля в образце (масс.%),  $T_c$  и  $T_r$  – температуры прокаливания и восстановления соответственно (в  $^\circ C$ ). Образец сравнения  $NiO/NiAl_2O_4$  (6 масс.% Ni) готовили прокаливанием при  $1050^\circ C$  смеси нитрата никеля и нитрата алюминия.

Биметаллические  $PdNi/Al_2O_3$  катализаторы готовили методом пропитки носителя водным раствором, содержащим одновременно  $Pd(NO_3)_2$  и  $Ni(NO_3)_2$ . После выпаривания растворителя на водяной бане образцы сначала сушили 3 ч при  $110^\circ C$ , а затем прокаливали на воздухе 3 ч при  $300^\circ C$ . Восстановление проводили газообразным водородом (12 мл/мин) при  $300^\circ C$  в течение 3 ч непосредственно перед каталитическим опытом.

#### *Синтез катализаторов на основе $ZrO_2$*

Носители  $ZrO_2$  и  $ZrO_2-Al_2O_3$  (1, 5 и 10 мольн. %  $Al_2O_3$ ) готовили осаждением аммиаком при  $pH=9-10$  из водных растворов, содержащих рассчитанное количество оксинитрата циркония (99.5%, Acros Organics, Бельгия), а также, в случае бинарных систем, нитрата алюминия. Осадок отфильтровывали, промывали, а затем сушили при  $85^\circ C$ . После этого образцы прокаливали на воздухе при  $600^\circ C$  в течение 4 часов.

Для синтеза катализаторов  $Pd/ZrO_2$  и  $Pd/ZrO_2-Al_2O_3$  использовали метод осаждения  $Pd(OH)_2$  из подкисленного водного раствора  $PdCl_2$  («ч», ООО «АО РЕАХИМ», Россия), которым заливали носитель и добавляли по каплям 1М раствор  $NaOH$  до  $pH 10$ .

Осадок многократно промывали водой для удаления ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Полученный образец сначала сушили при  $85^\circ\text{C}$ , а затем прокаливали при  $600^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Синтез **биоморфных** катализаторов проводили с использованием биологических темплатов. Для приготовления **PdO-ZrO<sub>2</sub>\_древ** использовали сосновые опилки (*Pinus sylvestrius*, фракция 0.65-1.25 мм). Образец **PdO-ZrO<sub>2</sub>\_целл** приготовлен с использованием целлюлозы (Whatman, плотный беззольный фильтр, № 1454917, зольный остаток <0.006%). Темплат пропитывали раствором  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , сушили при 20 и затем при  $85^\circ\text{C}$ , а далее прокаливали на воздухе при  $600^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Для синтеза двойных систем PdO-ZrO<sub>2</sub>\_древ и PdO-ZrO<sub>2</sub>\_целл пропитку проводили раствором, содержащим  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Количество солей рассчитывали таким образом, чтобы отношение массы образующегося оксидного компонента к массе темплата составляло 1:10. Во всех катализаторах содержание палладия составляло 2 масс.% Pd. Восстановление катализаторов проводили непосредственно перед каталитическими испытаниями в потоке водорода (12 мл/мин) при  $350^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

### ***Модифицирование катализаторов гетерополикислотой***

Синтез модифицированного носителя **ГПС/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** проводили пропиткой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Engelhard, США) водным раствором гетерополикислоты  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а., “Диам”, Россия). К суспензии высушенного носителя при постоянном перемешивании добавляли по каплям раствор гетерополикислоты (из расчета 20 масс. % ГПС на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Перемешивание продолжали в течение 10 мин, затем упаривали на водяной бане и сушили на воздухе сначала при комнатной температуре в течение 12 ч, а затем при  $110^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. После этого образец прокаливали на воздухе 1 ч при  $200^\circ\text{C}$  и 3 ч при  $400^\circ\text{C}$ .

Образцы **Ni/ГПС/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (6 масс.% Ni) и **Pd/ГПС/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (2 масс.% Pd) получали нанесением металла методом пропитки из водных растворов соответствующих нитратов на предварительно модифицированный носитель. Носитель с нанесенной солью сначала сушили при  $110^\circ\text{C}$ , а затем прокаливали при  $400^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Восстановление проводили газообразным водородом (10 мл/мин) в проточном реакторе при  $500^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. После охлаждения в потоке водорода до  $50^\circ\text{C}$  образец пассивировали в атмосфере азота (технический, содержание кислорода не более 0.4%) с примесью кислорода.

Образцы **Ni/ГПС<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **NiPd/ГПС<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **Ni/ГПС<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **NiPd/ГПС<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** приготовлены с использованием гетерополисоединений типа Кеггина  $\text{K}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$  (ГПС<sub>1</sub>) и  $\text{K}_4[\text{SiW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}]$  (ГПС<sub>2</sub>) по методике, описанной в [84]. Образцы синтезированы к.х.н. М.Д.Навалихиной и любезно предоставлены для исследования.

### *Нанесение наночастиц металлов методом ЛЭД*

Нанесение наночастиц металлов на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (АОК-63-11, удельная поверхность 180  $\text{м}^2/\text{г}$ , содержание основной модификации 95%, размер гранул 0.4–1 мм, АО «СКТБ «Катализатор», Россия) методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД) проводили в Лаборатории полупроводниковой квантовой электроники (группа проф. С.А.Гуревича, Физико-технический институт РАН им. А.Ф.Иоффе) [45]. В качестве металлической мишени использовали пластины металлов (Ni, Pd, Au, Pt). Для нанесения биметаллических частиц в качестве мишени использовали PdNi сплав с содержанием 77 ат.% (65 масс.%) Ni и 23 ат.% (35 мас.%) Pd. Металлическую мишень помещали в вакуумную камеру (рабочее давление  $1.3 \times 10^{-4}$  Па) и ее поверхность облучали излучением импульсного YAG : Nd лазера с энергией в импульсе  $\approx 0.3$  Дж (длина волны 1.06 мкм, длительность импульса 20 нс, частота повторения импульсов 30 Гц). Под действием лазерного излучения металл испаряется, и вблизи поверхности мишени происходит оптический пробой паров с образованием плазмы лазерного факела. Образующиеся при этом капли металла заряжаются в плазме до порога капиллярной неустойчивости. Заряженные капли подвергаются каскадному делению, быстро остывают, превращаясь в наночастицы, и осаждаются на поверхность носителя. Сферические гранулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  помещали на пьезоэлектрическую пластинку, вибрирующую с частотой 16 КГц, что обеспечивало перемешивание носителя и равномерность покрытия поверхности наночастицами.

Количество нанесенного металла контролировали временем нанесения на основании заранее определенных калибровочных зависимостей. Пример зависимости количества Pt от времени нанесения представлен на Рисунке 2-1. Реальное содержание металла в конечном катализаторе дополнительно контролировали методом ААС. Биметаллические Au-Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторы готовили последовательным нанесением соответствующих наночастиц в различном порядке. Для ПЭМ исследования в некоторых случаях наночастицы металла наносили методом ЛЭД непосредственно на медную сетку, предназначенную для размещения образцов.

Образцы, приготовленные методом ЛЭД, далее в работе обозначены  $\theta_{\text{M}}(\text{X}\%)\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{лэд}}$ , где  $\theta_{\text{M}}$  - степень покрытия поверхности носителя наночастицами, X% – содержание металла (масс.%), M – нанесенный металл/металлы (Ni, Pd, Pt, Au, NiPd).

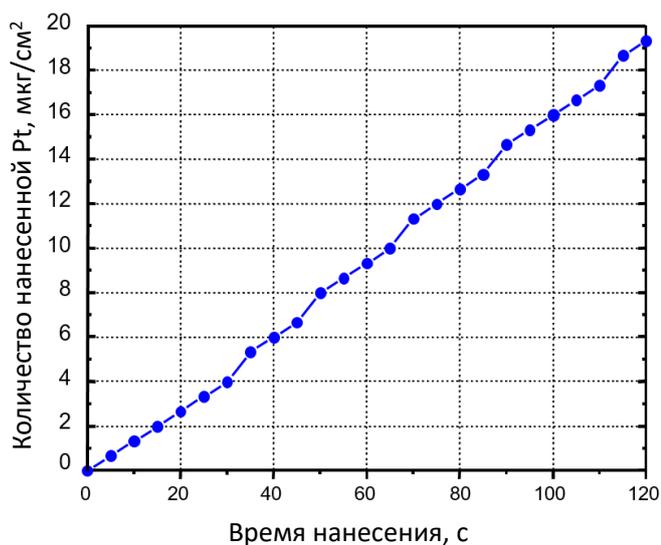


Рисунок 2-1. Зависимость количества нанесенной методом ЛЭД платины от времени нанесения [85]

### *Нанесение наночастиц никеля из коллоидной дисперсии*

Коллоидный раствор наночастиц Ni получали по методике, описанной в [86]. Ацетилацетонат никеля (НФП «Синтэкс», Россия) растворяли в гексадецилаmine (техн. 90%, Aldrich, США) в инертной атмосфере при нагревании до температуры около 100°C. Полученный раствор быстро приливали раствору NaBF<sub>4</sub> в гексадецилаmine при той же температуре. Образовавшуюся суспензию перемешивали в инертной атмосфере при 160°C в течение 30 мин. После охлаждения до комнатной температуры осадок отделяли центрифугированием и редиспергировали в н-гексане (C<sub>Ni</sub>=146 мг/л).

Для приготовления катализатора носитель засыпали в рассчитанный объем коллоидной дисперсии наночастиц никеля, выпаривали растворитель на роторном испарителе и промывали полученный осадок этиловым спиртом. Образцы этой серии обозначены в работе как X%M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд, где X – содержание никеля в образце (масс.%).

#### **2.1.2. Методы исследования физико-химических свойств катализаторов**

Определение площади удельной поверхности для части катализаторов проводили методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе ГХ-1, сопоставляя количество азота, адсорбированного в одинаковых условиях на образце с известной поверхностью (стандарт Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 135 м<sup>2</sup>/г) и исследуемом образце. Для других систем изотермы адсорбции/десорбции регистрировали при 77К на автоматизированном сорбтометре Autosorb-1 (Quantachrome, США). Расчеты площади удельной поверхности и среднего диаметра пор проводили с помощью программного обеспечения, входящего в комплектацию прибора. Ошибка в определении величины S<sub>БЭТ</sub> составляет 10%.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре STOE GmbH. Диапазон углов съемки  $2\theta$  составлял от 20 до 70° с шагом 0.05° и временем накопления 5 с на точку (излучение Cu K $\alpha$ 1). Анализ фазового состава проводили с использованием программы StoeWinxrow.

Температурно-программированное восстановление (ТПВ-H $_2$ ) проводили на лабораторной установке собственного изготовления, включающей систему подготовки газов, реактор с трубчатой печью и детектор по теплопроводности, или на анализаторе хемосорбции УСГА-101 (ООО “Унисит”, Россия). Невосстановленный образец (50 мг) помещали в кварцевый реактор и проводили восстановление, пропуская смесь 5% H $_2$  + 95% Ar (26 - 30 мл/мин). Скорость нагрева составляла 10–12°/мин. Поглощение водорода контролировали при помощи детектора по теплопроводности на выходе из реактора. Калибровку сигнала детектора проводили по восстановлению NiO.

Содержание металла в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе Thermo iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific Inc., США) с пламенным атомизатором (ацетилен-воздух). Навеску катализатора растворяли при 80°C в смеси кислот: разбавленной HNO $_3$  (1:1 по объему), HF (конц.) и разбавленной H $_2$ SO $_4$  (1:1 по объему) в соотношении 1:0.1:0.5 (по объему). После остывания раствор доводили до требуемого объема добавлением дистиллированной воды. Стандартные растворы готовили непосредственно перед проведением измерений.

Анализ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили на приборе JSM 6490 LV (JEOL, Япония), оснащенный приставкой для локального энергодисперсионного анализа (ЭДА).

Микрофотографии ПЭМ получали на приборе JEOL JEM 2100F/UHR (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм, оснащенный приставками для локального энергодисперсионного анализа и электронной дифракции. Анализ проводили в режимах светлого поля и темного поля, регистрируя рассеяние на больших углах. Образцы наносили из суспензии исследуемого образца в метаноле на стандартные медные сетки. Средний размер частиц рассчитывали на основании анализа большого числа частиц по формуле:

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}, \quad (3.1)$$

где  $n_i$  – количество частиц, имеющих размер  $d_i$  (нм)

Обработку микрофотографий ПЭМ проводили с помощью программы ImageJ [87].

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos, Великобритания) с использованием

монохроматического Al K $\alpha$  излучения. Для устранения эффекта зарядки образцов съемку спектров проводили с использованием нейтрализатора. Условия компенсации статического заряда выбирали так, чтобы обеспечить наибольшую интенсивность и наименьшую ширину пика. Спектры регистрировали при энергии пропускания, равной 160 эВ для обзорного спектра и 20 эВ для спектров отдельных линий. Размер анализируемой области составлял около 300×700 мкм. Проведенная предварительно калибровка шкалы энергии отвечала следующим значениям пиков стандартов (очищенных ионным распылением поверхностей металлов): Au 4f5/2 – 83.96 эВ, Cu 2p3/2 – 932.62 эВ, Ag 3d5/2 – 368.21 эВ. Полученные спектры калибровали по энергии связи линии 1s электронов углерода, адсорбированного на поверхности образцов, которая была принята равной 285.0 эВ. Случаи, когда отнесение положений линий проводили по другим линиям, указаны в тексте. Спектры аппроксимировали с использованием программы CasaXPS сверткой функций Гаусса и Лоренца с одновременной оптимизацией параметров фона.

ИК спектры диффузного отражения адсорбированного СО (ИКДО СО<sub>адс</sub>) образцов, полученных методом пропитки, регистрировали на ИК-Фурье спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker, Германия). Порошок образца помещали в кварцевую ампулу, оснащенную оптическим окном из СаF<sub>2</sub>, и прокачивали при 550°С сначала 1 ч на воздухе, а затем 2.5 ч под вакуумом не хуже  $5 \times 10^{-5}$  Торр. Ампулу заполняли газообразным СО до заданного давления и регистрировали спектр. Дифференциальные спектры адсорбированного СО получали вычитанием фонового спектра из экспериментального спектра образца с последующей коррекцией базовой линии в программе OPUS 6.0.

Спектры ИКДО СО<sub>адс</sub> образцов, полученных методом ЛЭД, регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-801» (Люмекс-Сибирь, Россия), оснащенном приставкой диффузного отражения, в диапазоне 6000–900 см<sup>-1</sup>. Образец помещали в кварцевую ампулу, снабженную оптическим окошком из СаF<sub>2</sub>, и подвергали обработке (2 ч при 200°С, затем 2 ч при 400°С) в вакууме (не ниже 0.01 Па). Спектры ИКДО СО<sub>адс</sub> регистрировали при комнатной температуре и давлениях СО 0.08—30 кПа.

### **2.1.3. Методики каталитических испытаний** *Газофазное гидродехлорирование хлорбензола*

Газофазное гидродехлорирование хлорбензола (ХБ) проводили в проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора. Навеску образца (50 мг) в реакторе закрепляли между слоями кварцевого фильтра. Перед опытом проводили восстановление в токе водорода (12 мл/мин) при заданной температуре в течение трех часов. Затем, не выключая поток Н<sub>2</sub>, реактор охлаждали до температуры реакции и подавали реакционную

смесь в реактор снизу. Смесь ХБ (99,5%, Acros Organics, США) с водородом (мольное соотношение ХБ/Н<sub>2</sub> = 1/50) получали, пропуская поток Н<sub>2</sub> (12 мл/мин) через барботер, содержащий хлорбензол. Эксперименты проводили в интервале температур 100-350°C со ступенчатым повышением/понижением температуры. После установления при данной температуре значения конверсии, различающегося не более чем на 1-2% в 4-5 пробах, подачу потока хлорбензол/Н<sub>2</sub> переключали на Н<sub>2</sub> и изменяли температуру до следующего значения. После установления заданной температуры в реактор снова начинали подавать смесь ХБ/Н<sub>2</sub>. Пробы отбирали газовым шприцем на выходе из реактора каждые 20-30 минут. Состав продуктов анализировали на газо-жидкостном хроматографе Agilent 6890N (капиллярная колонка DBWax, длина 30 м, диаметр 0.25 мм, пламенно-ионизационный детектор).

### ***Мультифазное ГДХ 1,3,5-трихлорбензола***

Мультифазное ГДХ 1,3,5-трихлорбензола (ТХБ, Aldrich, США) проводили при атмосферном давлении в трехгорлой колбе с термостатирующей рубашкой, обратным холодильником и системой подачи водорода. Перемешивание реакционной смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки. В реактор помещали 100 мг катализатора и пропускали поток водорода (5 мл/мин) в течение 1 ч. Затем в реактор помещали 3 мл изооктана, 2 мл 0.13 М раствора Аликват-336 (Aldrich, США) в изооктане, 6 мл 20% водного раствора КОН и раствор 63.6 мг ТХБ в 5 мл изооктана. Момент загрузки раствора ТХБ в реактор считали временем начала реакции. Реакцию проводили при постоянном барботировании газообразного водорода через реакционную смесь (5 мл/мин). Для анализа состава смеси через определенные промежутки времени перемешивание останавливали, дожидались приемлемого расслоения смеси и отбирали пробу из органической фазы. Анализ проводили на газовом хроматографе GC 6890N (Agilent, CIF; капиллярная колонка DB-WAX, длина 30 м, диаметр 0.25 мм, пламенно-ионизационный детектор), а также на приборе PU4410 (Philips, США; капиллярная колонка DB-WAX, длина 30 м, диаметр 0.25 мм, пламенно-ионизационный детектор). Дополнительный контроль состава реакционной смеси проводили, анализируя отдельные пробы методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Trace DSQ II (Thermo Fisher Scientific Inc., США; капиллярная колонка DB-5, длина 15 м).

### ***Гидрирование фенилацетилена в жидкой фазе***

Жидкофазное гидрирование в реакторе периодического действия проводили в трехгорлой колбе, оснащенной термостатирующей рубашкой, системой подачи водорода,

обратным холодильником и септой для отбора проб. Непосредственно перед опытом катализатор восстанавливали в трубчатом реакторе в потоке водорода при 300°C в течение 3 ч. Катализатор охлаждали в токе водорода и быстро переносили в колбу, предварительно заполненную водородом. Затем загружали 15 мл 0,1 М раствора фенилацетилена в толуоле, начинали перемешивание с помощью магнитной мешалки и включали поток водорода (12 мл/мин). Образцы для анализа отбирали шприцем через равные промежутки времени. Катализатор, содержащийся в пробах, отделяли от реакционной смеси центрифугированием.

Жидкофазное гидрирование в проточном режиме проводили в стеклянном реакторе, оборудованном термостатирующей рубашкой, системами подачи жидкости и газа. В реактор помещали 50 мг катализатора и восстанавливали при 300°C в течение 3 часов. После охлаждения катализатора в токе водорода в реактор подавали 0,1 М раствор фенилацетилена в толуоле со скоростью 10 мл/ч. Одновременно через реактор пропускали водород со скоростью 6 мл/мин. Реакционную смесь для анализа собирали на выходе из реактора.

Состав реакционной смеси определяли методом ГХ/МС на приборе Trace DSQ II (Thermo Fisher Scientific Inc., США), колонка DB-5, длина 30 м. Количественный анализ проводили методом внутреннего стандарта (нонан). Для этого к исходному раствору ФА добавляли известное количество нонана. Калибровку отношения площадей хроматографических пиков осуществляли по анализу проб известного состава.

### ***Окисление СО кислородом***

Окисление СО в импульсной микрокаталитической установке (ИМП-(СО+О<sub>2</sub>)) проводили в кварцевом трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора, оснащенный термопарой, в интервале температур 150 – 450°C. Температуру регулировали с помощью программатора «Ursamar-RK42». Реакционную смесь (2 об.% СО, 1 об.% О<sub>2</sub>, 97 об.% Не) подавали в реактор импульсами с помощью шестиходового крана, соединенного с хроматографической петлей объемом 1 мл. Каждый новый импульс подавали в реактор после полного выхода предыдущего импульса из хроматографической колонки. Анализ содержания СО и СО<sub>2</sub> в реакционной смеси проводили с помощью хроматографа ЛХМ-8МД (детектор по теплопроводности; колонка набивная длиной 1 м, неподвижная фаза Porapak Q, температура колонки 30°C; скорость потока газа-носителя (Не) 30 мл/мин) с использованием программно-аппаратного комплекса «ЭКОХРОМ». Конверсию СО рассчитывали на основании площадей хроматографических пиков.

Окисление СО в режиме температурно-программированной реакции (ТПР-(СО+О<sub>2</sub>)) проводили на автоматической установке, оснащенной проточным стальным реактором с неподвижным слоем катализатора и газофазным масс-спектрометрическим анализатором. В реактор помещали 300 мг катализатора и начинали подачу реакционной смеси (СО/О<sub>2</sub> = 0.2: 1 об.% СО, 5.0 об.% О<sub>2</sub>, 0.5 об.% Не в качестве внутреннего стандарта, остальное Не) со скоростью 200 мл/мин. Реакцию проводили в неизотермическом режиме от комнатной температуры до 450°С со скоростью нагрева 10°С/мин. Состав реакционной смеси на выходе из реактора контролировали с частотой 0,34 Гц. Начальную скорость реакции оценивали по уравнению [88, 89]:

$$r_0 = \frac{c_0(\text{CO}) \cdot X \cdot Q}{m \cdot S_{\text{БЭТ}}} \quad (2.1)$$

где  $c_0(\text{CO})$  – начальная концентрация СО (молекул/см<sup>3</sup>),  $X$  – конверсия СО,  $Q$  – скорость потока реакционной смеси (см<sup>3</sup>/с),  $m$  и  $S_{\text{БЭТ}}$  – масса (г) и удельная поверхность (см<sup>2</sup>/г) катализатора. Выражение скорости реакции в координатах Аррениуса позволило рассчитать кажущуюся энергию активации ( $E_A$ ). TOF рассчитывали по скорости реакции, нормированной на количество поверхностных атомов Pt, которое оценивали по загрузке Pt, предполагая размер частиц Pt равным 2 нм [47].

## 2.2. Взаимодействие металл-носитель в катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных формированием Ni на поверхности носителя

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работе [83]<sup>2</sup>.

В главе рассмотрена роль ВМН, которое может приводить к формированию активных центров новой природы, в катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследована серия предшественников катализатора, различающихся содержанием никеля, температурами прокаливания и восстановления. Приготовленные образцы обозначены X%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–[T<sub>c</sub>/T<sub>r</sub>], где X – содержание никеля в образце (масс.%), T<sub>c</sub> и T<sub>r</sub> – температуры прокаливания и восстановления (в °С) соответственно.

Влияние температуры восстановления на содержание восстановленного металла, и, следовательно, на эффективность соответствующих катализаторов в реакциях окислительно-восстановительного катализа хорошо изучено. Однако значительно меньше

<sup>2</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кавалерская Н.Е., Маслаков К.И. Влияние температуры прокаливания на эффективность Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции гидрохлорирования // Кинетика и катализ. — 2020. — Т. 61. — № 3. — С. 410-427. ([83], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 80%).

имеется систематических данных о том, как влияет варьирование температуры сушки и прокаливания металлсодержащих катализаторов. Данная стадия направлена на разложение соли - прекурсора с образованием оксида металла, и проводится обычно на воздухе (или реже в инертной атмосфере) для удаления продуктов разложения. При этом очень вероятно возникновение ВМН, причем от условий проведения сушки/прокаливания будет зависеть сила этого эффекта.

### **2.2.1. Влияние содержания никеля и температуры обработки на воздухе**

Температурный интервал обработки предшественника катализатора на воздухе очень важен. При недостаточно высокой температуре обработки в образце может остаться неразложившаяся соль металла – предшественника активного компонента. Слишком высокие температуры обработки часто приводят к нежелательным процессам, таким как химическое взаимодействие с носителем, агрегация/спекание частиц активного компонента и/или носителя. В ходе прокаливания возможно также образование дополнительных активных центров смешанного состава. В работе температуру сушки/прокаливания на воздухе предшественника катализатора варьировали в широком температурном диапазоне (от 110 до 550°C).

Анализ изотерм адсорбции/десорбции азота показал, что величина  $S_{БЭТ}$  не изменяется при нанесении никеля на поверхность  $Al_2O_3$  (149 м<sup>2</sup>/г) с последующим прокаливанием при температурах до 400 °С; она несколько снижается (до 130 м<sup>2</sup>/г), если прокаливание проводить при более высокой температуре 500-550 °С [83]. Методом СЭМ-ЭДА показано, что процесс нанесения никеля пропиткой из раствора нитрата никеля не влияет на морфологические характеристики носителя  $Al_2O_3$ . Согласно картам распределения элементов, полученным методом СЭМ-ЭДА, области повышенной или пониженной концентрации никеля отсутствуют. Ввиду малого содержания металла метод РФА не позволил зафиксировать присутствие фаз NiO или NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на поверхности  $Al_2O_3$  [83]. Обработка на воздухе в использованном в работе интервале температур не приводит к заметным изменениям текстурных характеристик и морфологии образцов. Таким образом, описанные далее изменения в составе активного компонента катализаторов связаны с изменением взаимодействия металл-носитель, а не с изменением морфологии и текстуры носителя.

В качестве основного метода исследования влияния ВМН на свойства катализаторов в работе выбрано температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-Н<sub>2</sub>), которое для подобного рода систем является исключительно информативным. Температура максимальной скорости восстановления Ni<sup>2+</sup> зависит от размера частиц, природы аниона

(оксид, гидроксид, нитрат) и от наличия взаимодействия с носителем, поэтому метод ТПВ- $H_2$  позволяет определить присутствие различных форм  $Ni^{2+}$  в образце, а также оценить их содержание количественно. В литературе пики поглощения водорода, наблюдающиеся в ходе восстановления систем  $NiO/Al_2O_3$ , как правило, делят на три группы [90-92]. Считается, что в температурном интервале до  $400^\circ C$  происходит восстановление физически адсорбированных частиц  $NiO$  ( $\alpha$ - $NiO$ ). К группе  $\beta$ - $NiO$  относят формы оксида никеля, химически взаимодействующие с поверхностью  $Al_2O_3$  с образованием нестехиометрических двойных оксидов, которые восстанавливаются при температурах  $400-700^\circ C$ . В литературе отмечается возможность образования различных нестехиометрических смешанно-оксидных форм  $Ni-O-Al$ , температура восстановления которых лежит в интервале от  $300$  до  $700^\circ C$  и зависит от соотношения  $Ni/Al$  [93-95]. Образование нестехиометрических алюминатов никеля на границе контакта  $NiO-Al_2O_3$  происходит из-за встраивания ионов  $Al^{3+}$ , переходящих в раствор на стадии пропитки, в структуру  $NiO$  [96]. Более высокотемпературные пики поглощения водорода относятся к восстановлению стехиометрической шпинели  $NiAl_2O_4$  ( $\gamma$ - $NiO$ ), которое в условиях ТПВ- $H_2$  происходит при температурах выше  $800^\circ C$  [93, 97].

На рисунке 2-2 представлены профили ТПВ- $H_2$  и фотографии образцов предшественников 2%  $Ni/Al_2O_3$ , которые были подвергнуты обработке на воздухе при температурах в интервале от  $110$  до  $550^\circ C$ . Результаты ТПВ- $H_2$  показали, что прогрев образца при  $110^\circ C$  недостаточен для разложения нитрата никеля. В профиле ТПВ- $H_2$  2% $Ni/Al_2O_3$ -[110/-] присутствует низкотемпературный пик при температуре  $210^\circ C$ , который связан с восстановлением аниона  $NO_3^-$  [98]. Для образца, прокаленного при  $200^\circ C$ , этот пик имеет низкую интенсивность. В профилях ТПВ- $H_2$  образцов, подвергнутых более высокотемпературным обработкам, пик поглощения водорода при  $210^\circ C$  отсутствует. Также пик с максимумом при  $210^\circ C$  может быть связан с восстановлением продуктов частичного разложения нитрата никеля, например,  $Ni(NO_3)(OH)$  [98] или  $xNi(NO_3)_2 \cdot yNi(OH)_2$  [99].

Анализ рисунка 2-2 подтверждает литературные данные о том, что при нанесении на  $Al_2O_3$  температура восстановления  $Ni(NO_3)_2$  снижается на  $30^\circ C$  [99, 100]. Более широкая форма низкотемпературного пика для образца 2% $Ni/Al_2O_3$ -[110/-] связана с одновременным разложением и восстановлением  $Ni(NO_3)_2$  в условиях ТПВ [83]. В литературе описано, что разложение нитрата может сопровождаться окислением  $Ni^{2+}$  в  $Ni^{3+}$  с образованием  $Ni_2O_3$ , восстановление которого происходит при  $321^\circ C$  [98]. Из сравнения профилей ТПВ- $H_2$  хорошо видно, что повышение температуры обработки прекурсора катализатора на воздухе от  $110$  до  $300^\circ C$  приводит к снижению интенсивности этого пика

восстановления, что свидетельствует об увеличенной степени разложения нитрата никеля в образце 2%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–[300/-].

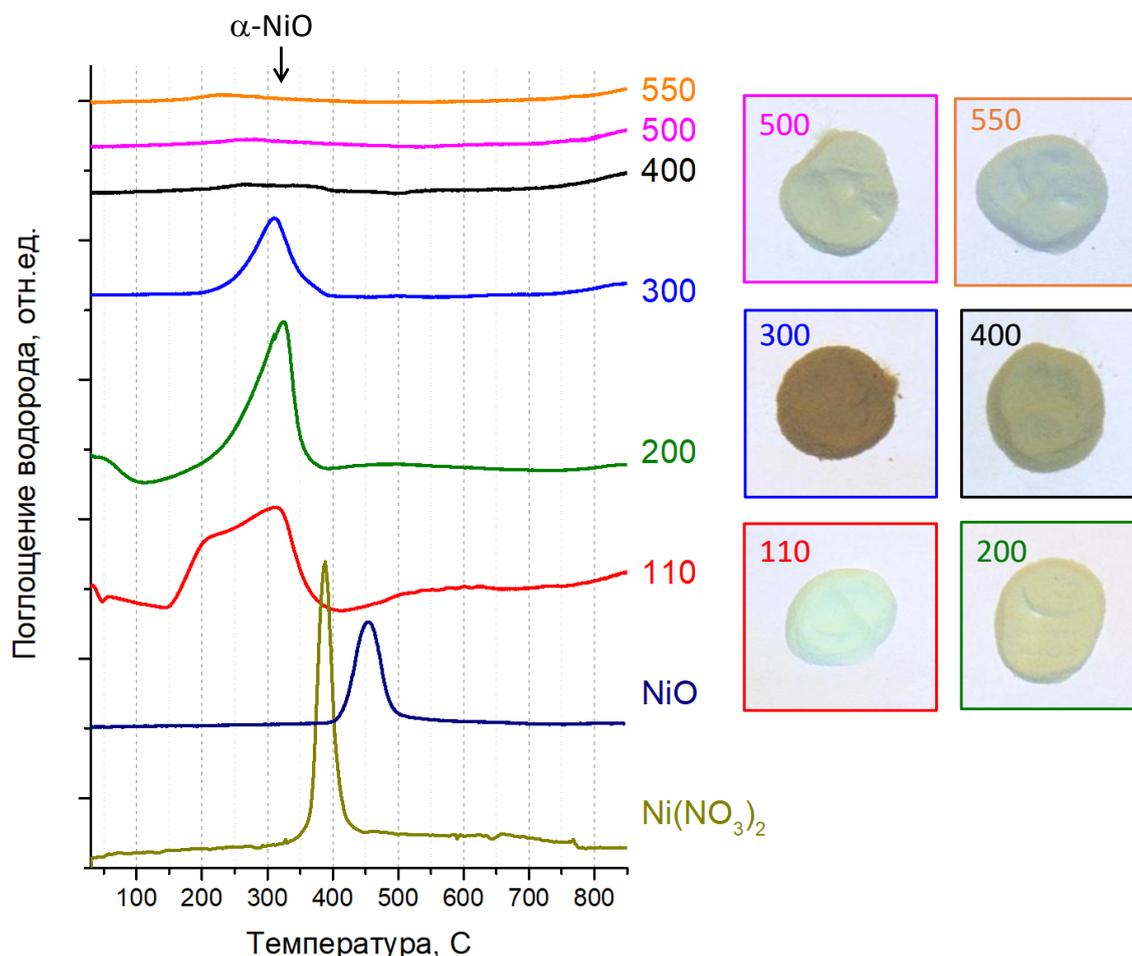


Рисунок 2-2. Профили ТПВ-H<sub>2</sub> и фотографии предшественников 2%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подвергнутых обработке на воздухе при температурах от 110 до 550°C, а также профили ТПВ-H<sub>2</sub> образцов NiO и Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. (На фотографиях числами обозначены температуры сушки/прокаливания)

В профилях ТПВ-H<sub>2</sub> трех образцов, термообработанных на воздухе при 110, 200 и 300°C, присутствует пик поглощения водорода с максимумом при температуре 310°C. Этот пик восстановления можно отнести к α-NiO. Присутствие в профиле ТПВ-H<sub>2</sub> этого пика связано с восстановлением в образцах NiO, не связанного химически с поверхностью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [83, 101, 102]. Наблюдаемые изменения логично коррелируют с изменением окраски образцов. Зеленоватая окраска 2% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–[110/-] связана с присутствием Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Более темный цвет образцов, прокаленных при 200 и 300°C, обеспечивается образованием NiO.

Повышение температуры прокаливания до 400°C и выше приводит к существенным изменениям в составе образцов. Это отчетливо проявляется в форме профиля ТПВ-H<sub>2</sub>, в котором практически не наблюдается поглощения водорода. Отсутствие поглощения

водорода в профиле ТПВ-Н<sub>2</sub> в температурном интервале до 800°C и небольшое повышение сигнала при температурах выше 800°C свидетельствует об образовании никель-алюминиевой шпинели, по составу близкой к стехиометрической [83]. Известно, что NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> восстанавливается водородом при температурах выше 800°C [101, 103-106]. Изменение химического состава проявляется и в окрашивании образцов (Рисунок 2-2), которые становятся светлее и приобретают синеватый оттенок вследствие образования нестехиометрических NiAl шпинелей.

Таким образом, прокаливание образцов при температурах 200-300°C в ходе приготовления приводит к образованию на поверхности NiO. Прокаливание при более высоких температурах приводит к химическому взаимодействию компонентов катализатора с образованием нестехиометрических и стехиометрической шпинелей. На следующем этапе исследовали закономерности образования различных форм никеля при изменении содержания металла.

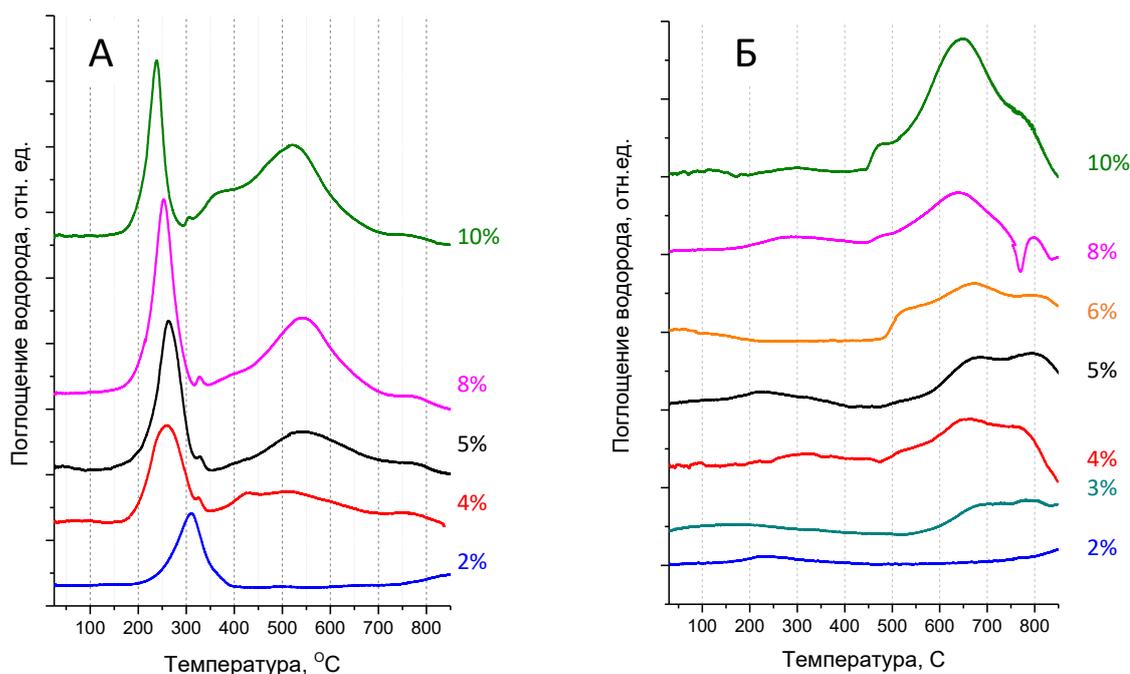


Рисунок 2-3. Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> предшественников катализаторов (2 – 10%)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прокаленных при 300°C (А) и 550°C (Б)

В профилях ТПВ-Н<sub>2</sub> образцов с различным содержанием никеля (Рисунок 2-3 А), подвергнутых только высушиванию на воздухе при 110°C, наблюдается поглощение водорода при 310°C, которое соответствует восстановлению α-NiO [83, 101, 102]. Неизменность температуры максимума этого пика свидетельствует о схожей природе и морфологии частиц NiO в этих образцах, поскольку различия, например, в размере частиц, сказались бы на значении температуры максимума пика восстановления [107]. Некоторые

различия в профилях ТПВ-Н<sub>2</sub> 2; 4 и 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–[110/–] проявляются в областях более низких и более высоких температур. По мере увеличения содержания никеля пик при температуре 210°C, соответствующий восстановлению NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, становится менее интенсивным. Повышение содержания никеля от 2 до 4 % приводит к уширению пика восстановления α-NiO со стороны высоких температур (высокотемпературное плечо), а дальнейшее повышение количества никеля до 6% сопровождается появлением широкого пика поглощения водорода в интервале температур 350-500°C. Эти изменения отвечают появлению форм никеля, химически связанных с поверхностью носителя [83, 101]. В среде слабокислого водного раствора Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> может происходить частичное растворение поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [108-112]. В результате возможно формирование сильно связанных форм никеля даже при низкотемпературных обработках. Поскольку температура обработки недостаточна для образования шпинельных форм, изменения в характере восстановления могут быть связаны с формированием соединений, близких по природе к слоистым двойным гидроксидам, состоящим из заряженных слоев, образованных ионами Al<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и OH<sup>-</sup>, и подвижных анионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Температура восстановления слоистых гидроксидов со структурой гидротальцита и таковита как раз лежит в интервале 370-600°C [113, 114]. Таким образом, на основании данных ТПВ-Н<sub>2</sub> можно заключить, что уже на стадии пропитки начинается взаимодействие Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которое при более высоких температурах прокаливания приводит к образованию поверхностных соединений.

Как показано при исследовании 2% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наиболее существенные различия в степени взаимодействия никеля с носителем наблюдаются для образцов, прокаленных при 300 и 550°C. В следующей серии экспериментов эти температуры применяли для прокаливания прекурсоров с содержанием никеля от 2 до 10 масс.% с целью выявления зависимости соотношения свободной (α-NiO) и химически связанной (β-NiO) форм Ni<sup>2+</sup> от количества никеля в образце. Для образцов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–[300/–] увеличение содержания никеля выше 4% приводит к сдвигу пика восстановления NiO в низкотемпературную область. Также появляется несколько широких пиков поглощения водорода в интервале температур от 400 до 650°C, которые связаны с образованием различных форм β-NiO [83]. Образующиеся химически связанные с поверхностью формы представляют собой нестехиометрические шпинели, обогащенные либо никелем, либо алюминием [90-92]. Малоинтенсивный пик поглощения водорода в области 700-800°C можно отнести к восстановлению соединения, близкого по составу к NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Восстановление происходит при более низких температурах по сравнению с температурой восстановления объемной кристаллической шпинели (Рисунок 2-3 Б), что свидетельствует о высокой дисперсности образующихся частиц NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Согласно количественной оценке поглощения водорода в процессе ТПВ-Н<sub>2</sub>, содержание слабосвязанного NiO в образцах 4-10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/-] практически одинаково. Увеличение массовой доли никеля в образце выше 4 масс.% приводит к возрастанию количества поверхностных шпинельных форм.

Увеличение температуры прокаливания до 550°C приводит к исчезновению на профилях ТПВ-Н<sub>2</sub> пиков поглощения водорода, соответствующих восстановлению свободного α-NiO. В профиле 2% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/-] поглощение водорода практически не наблюдается вследствие малого содержания различных фаз химически связанного NiO. Для всех образцов 4-10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/-] наблюдаются только пики восстановления, относящиеся к нестехиометрическим шпинелям. Анализ температур максимумов пиков поглощения показал, что при содержании 4% Ni начинают образовываться формы, обогащенные алюминием, восстанавливающиеся при более высоких температурах [83, 115]. Дальнейшее увеличение содержания никеля приводит к формированию более легко восстанавливающихся форм поверхностных шпинелей (температура восстановления около 500°C), обогащенных никелем [83].

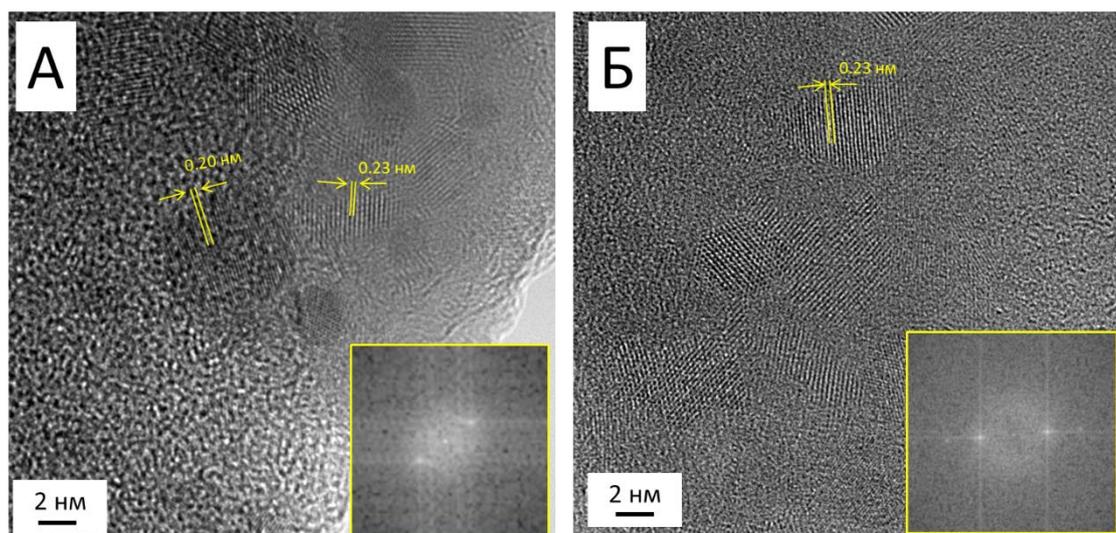


Рисунок 2-4. Микрофотографии ПЭМ ВР предшественников катализаторов 5%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/-] (А) и 5%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/-] (Б); на вставках: Фурье образы, полученные методом FFT

Образование шпинельных форм, обнаруженное методом ТПВ-Н<sub>2</sub>, согласуется с данными, полученными методом ПЭМ ВР для 5%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/-] и 5%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/-]. Для обоих образцов, согласно ПЭМ-ЭДА, области локализации никеля не наблюдались [83], что указывает на отсутствие агрегации при прокаливании. На микрофотографиях ПЭМ ВР обоих исследованных образцов (Рисунок 2-4) отчетливо наблюдаются частицы NiO, размер которых лежит в интервале 2 – 10 нм. Анализ межплоскостных расстояний частиц

и обработка с использованием быстрого преобразования Фурье (FFT) подтвердили кубическую структуру NiO [83]. Основное различие между образцами 5%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/-] и 5%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/-] заключается в количестве наблюдаемых на микрофотографиях частиц NiO. В составе образца, прокаленного при 550°C, частиц NiO меньше, что вызвано связыванием части оксида никеля с носителем [83].

### 2.2.2. Влияние температуры восстановления на содержание различных форм Ni в катализаторе

Анализ результатов ТПВ-H<sub>2</sub> невосстановленных предшественников Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал одновременное присутствие нескольких форм никеля, которые в различной степени взаимодействуют с поверхностью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В связи с этим важным этапом работы стало исследование процессов взаимодействия этих форм с водородом, что важно для понимания состава катализатора после стадии восстановления, различий в каталитической активности, а также эволюции катализатора в условиях реакции.

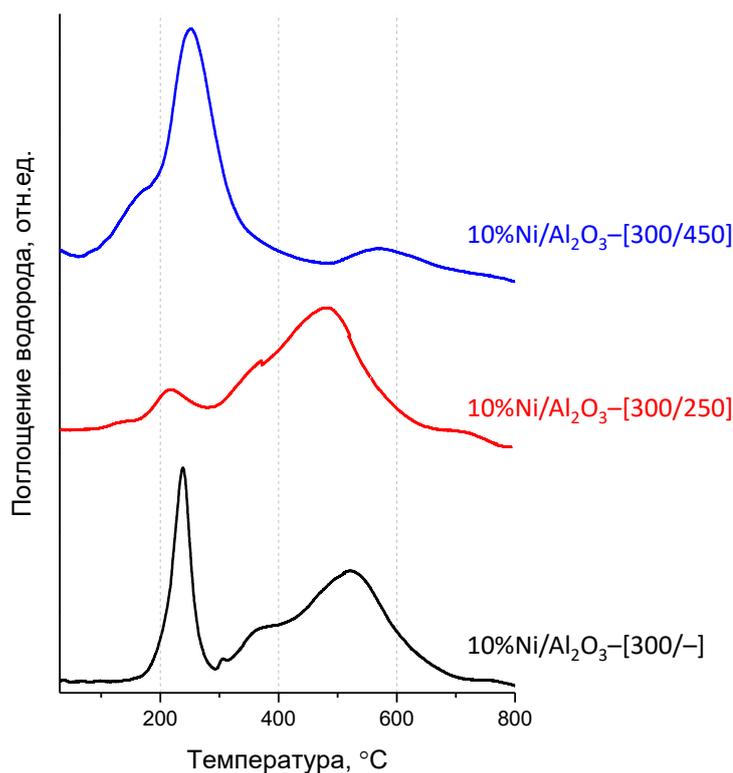


Рисунок 2-5. Профили ТПВ 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/-], 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/250] и 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/450] (после восстановления образца хранили на воздухе)

На рисунке 2-5 приведены профили ТПВ-H<sub>2</sub> для образцов 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/-], 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/250] и 10%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/450]. По сравнению в невосстановленном предшественником на профиле ТПВ-H<sub>2</sub> образца, восстановленного при 250°C, снижается

интенсивность низкотемпературного пика, соответствующего восстановлению слабосвязанного NiO. Присутствие в профиле ТПВ-H<sub>2</sub> восстановленного образца пика поглощения водорода при 210°C может быть связано как с неполным восстановлением NiO, так и с окислением образовавшегося в ходе восстановления Ni<sup>0</sup> вследствие контакта с воздухом. Вид профиля ТПВ-H<sub>2</sub> (температуры максимумов и количество поглощенного водорода) в высокотемпературной области не изменяется. Такой результат вполне логичен, так как химически связанные с поверхностью носителя формы NiO не восстанавливаются при температуре 300°C.

Интересные и важные результаты получены для образца, восстановленного при 450°C. В профиле ТПВ-H<sub>2</sub> этого образца практически отсутствует поглощение водорода в интервале температур выше 400°C, но появляется пик восстановления при 250°C с плечом в области 170°C. Изменение профиля ТПВ-H<sub>2</sub> свидетельствует о восстановлении химически связанных форм NiO при обработке водородом при 450°C. Образующиеся частицы металлического никеля окисляются на воздухе при переносе образца из реактора в прибор ТПВ-H<sub>2</sub>. Присутствие низкотемпературного плеча при 170°C вызвано образованием небольшой доли высокодисперсных частиц NiO, которые восстанавливаются при немного более низкой температуре, чем основная доля NiO [83]. Аналогичный результат получен при сравнении образцов 6% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/-] и 6% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/450]. В этом случае также наблюдали появление низкотемпературного пика в профиле ТПВ-H<sub>2</sub> образца после обработки водородом при 450°C. Для подтверждения образования NiO вследствие контакта с воздухом проводили дополнительный эксперимент, в котором образец подвергали действию водорода в изотермическом режиме в реакторе установки ТПВ-H<sub>2</sub>, а затем проводили ТПВ-H<sub>2</sub> что исключало промежуточный контакт образца с воздухом. При таком проведении эксперимента в профиле ТПВ-H<sub>2</sub> пиков поглощения водорода не наблюдалось. Полученный результат подтверждает, что окисленные формы никеля в атмосфере водорода восстанавливаются полностью, однако при контакте с воздухом часть образовавшегося Ni<sup>0</sup> окисляется.

Выявленные методом ТПВ-H<sub>2</sub> закономерности изменения окислительного состояния никеля при термических обработках образцов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подтверждаются результатами РФЭС исследования. В спектре Ni2p образца 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/300] отсутствуют линии металлического никеля, но наблюдается линия, соответствующая энергии связи 856.1 эВ. Ее можно отнести к Ni(OH)<sub>2</sub> [116, 117], а небольшое уширение в области меньших энергий отражает вклад NiO. Метод РФЭС подтвердил, что обработка водородом при 450°C приводит к восстановлению Ni<sup>2+</sup> на поверхности. Так, в спектре

РФЭС образца 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/450] появляется линия, соответствующая Ni<sup>0</sup>, атомная доля которого составляет около 8% от всего никеля, содержащегося в образце.

На основании результатов физико-химических исследований можно выделить основные закономерности ВМН в системе NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и процессов восстановления образующихся форм Ni<sup>2+</sup> в атмосфере водорода. Прокаливание при температурах выше 400°C способствует образованию сильно связанных форм Ni<sup>2+</sup>. Для образцов, прокаленных при температуре до 300°C, обработка в токе водорода при температуре 450°C позволяет восстановить большую часть Ni<sup>2+</sup>. Увеличение температуры прокаливания приводит к образованию более сильно связанных с носителем форм Ni<sup>2+</sup> (смешанные оксиды и шпинель), которые не восстанавливаются в атмосфере водорода при 450°C. Полученные результаты имеют важное значение для понимания каталитических свойств исследуемых Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцов, а также закладывают основу для дальнейшей оптимизации методики синтеза.

### **2.2.3. Активность катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различной степенью ВМН в ГДХ хлорбензола**

Физико-химические исследования показали, что состав поверхности катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависит от температур прокаливания и восстановительной обработки. Причем варьирование температуры прокаливания интервале от 300 до 450°C приводит к наиболее значимым изменениям состава поверхности: от преобладания слабосвязанных форм Ni<sup>2+</sup> к образованию химически связанных соединений (никель-алюминиевые шпинели различного состава). Сравнение каталитической активности серии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, прокаленных и восстановленных при различных температурах, позволило выявить активность различных форм Ni<sup>2+</sup> в реакции ГДХ хлорбензола. Учитывая, что на воздухе катализаторы легко окисляются, восстановление проводили в каталитическом реакторе непосредственно перед опытом.

Для каждого образца проводили реакцию в режиме ступенчатого повышения и последующего понижения температуры, причем для каждой температуры реакцию проводили до достижения постоянного значения конверсии ХБ. Стабильность работы в ГДХ является важной характеристикой хорошего. Реакционная смесь ГДХ содержит водород и образующийся в ходе реакции HCl. Воздействие HCl приводит к хлорированию активного компонента и является неизбежной причиной дезактивации катализаторов ГДХ [118, 119], но водород способен частично или полностью, в зависимости от катализатора и условий, восстанавливать активный компонент в процессе реакции. Оказалось, что стабильность работы образцов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависит от температуры прокаливания, независимо от содержания никеля [83]. Например, 4% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/300] стабильно работал во всем

исследованном температурном интервале от 100 до 350°C. В то же время образец 4% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/300] обеспечивал стабильное превращение ХБ в бензол только при температурах реакции выше 350°C, а при температурах реакции 100-300°C конверсия ХБ в течение первого часа работы снижалась. Схожие зависимости наблюдали для образцов с другими содержаниями никеля [83]. Низкая эффективность образцов, прокаленных при 550°C и восстановленных при 300°C, обусловлена присутствием шпинельных форм, которые, как установлено методом ТПВ-H<sub>2</sub>, не восстанавливаются при условиях обработки водородом, которые использовали в работе. Таким образом, полученные кинетические кривые конверсии ХБ показывают, что шпинельные формы обладают некоторой невысокой активностью в ГДХ, но дезактивируются под действием реакционной смеси. Высокую активность в реакции ГДХ проявляют металлы VIII группы, а каталитические свойства окисленных форм металлов в литературе практически не отмечались. Можно отметить, что некоторая активность шпинельных форм в ГДХ наблюдалась и для других серий катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [120].

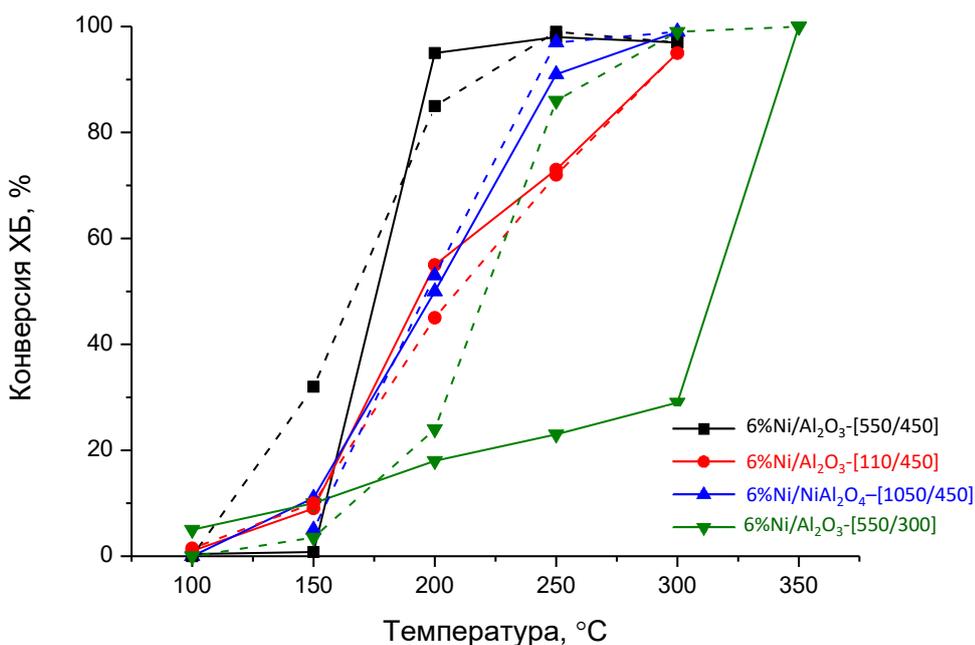


Рисунок 2-6. Зависимость конверсии ХБ от температуры в присутствии 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (после окислительно-восстановительных обработок при различных температурах) и 6%Ni/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (сплошные линии – режим повышения температуры; пунктирные линии – режим понижения температуры)

На рисунке 2-6 приведены результаты каталитических испытаний образца 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, подвергнутого различным окислительным и восстановительным обработкам, а также образца сравнения 6% Ni/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-[1050/450]. Для каждого из катализаторов 6% Ni/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-[1050/450] и 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[110/450] температурные зависимости конверсии ХБ

в режиме повышения и понижения температуры практически совпадают, что указывает на отсутствие существенных изменений активных центров под действием реакционной среды. Видно, что активность обоих этих образцов примерно одинаковая, только при 250°C конверсия ХБ немного ниже в присутствии 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[110/450].

Судя по наблюдаемому гистерезису температурной зависимости конверсии ХБ, образец 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/300] подвергается значительным изменениям под действием реакционной смеси, положительно сказывающимся на каталитической активности. Этот катализатор проявляет низкую активность при температурах реакции 100-300°C вследствие присутствия на поверхности малоактивных шпинельных форм. При 350°C наблюдается практически полное превращение ХБ. В ходе последующего снижения температуры реакции катализатор 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/300] сохраняет высокую активность вплоть до 250°C. Наблюдаемое резкое повышение конверсии ХБ при переходе от 300 до 350°C связано с появлением центров Ni<sup>0</sup> вследствие восстановления водородом из реакционной смеси. Это подтверждается высокой активностью образца 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/450], который изначально был подвергнут высокотемпературной восстановительной обработке. Именно образование центров Ni<sup>0</sup> является причиной сохранения высоких значений конверсии ХБ в режиме понижения температуры [83]. Таким образом, для прокаленных при 500°C образцов восстановительная обработка при температурах ниже 350°C малоэффективна.

Сравнение температурной зависимости конверсии ХБ для катализаторов с разным содержанием никеля, обработанных с использованием одинаковых температур окисления и восстановления, 4%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/300] и 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/300], иллюстрирует способность шпинельных форм восстанавливаться в условиях реакции ГДХ (Рисунок 2-7 А). В присутствии обоих катализаторов конверсия ХБ в ходе повышения температуры катализа ниже, чем в ходе снижения, т.е. наблюдается значительный положительный гистерезис. Различия в значениях конверсии связаны с тем, что соотношение нестехиометрических шпинельных форм, согласно данным ТПВ-H<sub>2</sub>, в этих образцах различно. Это видно из сравнения профилей ТПВ-H<sub>2</sub> образцов, прокаленных при 500°C: в профиле 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/-] интенсивность низкотемпературной части группы пиков, соответствующих восстановлению шпинельных форм, выше по сравнению с наблюдаемой для 4%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/-]. Также возможно, что образование первых металлических частиц Ni<sup>0</sup> катализирует восстановление смешанно-оксидных соединений NiAlO<sub>x</sub> [121]. Таким образом, доля Ni<sup>2+</sup>, способного восстановиться в условиях реакции, в случае 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/-] выше. В результате воздействие водорода реакционной смеси при 350°C обеспечивает большую долю Ni<sup>0</sup> в 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/300] по сравнению с 4%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/300]. Для сравнения на рисунке 2-7 А приведены результаты для катализатора

4%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/300], в котором доля шпинельных форм значительно меньше. Высокая активность этого образца при более низких температурах по сравнению с 4%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[550/300] дополнительно иллюстрирует определяющую роль ВМН в способности к восстановлению форм никеля, формирующих активные центры. Для каждого из образцов, прокаленных при 300°C, независимо от содержания никеля и температуры восстановления, не наблюдается сколько-нибудь существенного гистерезиса значений конверсии при повышении и последующем снижении температуры реакции (Рисунок 2-7 Б). Учитывая результаты ТПВ-H<sub>2</sub>, можно заключить, что на поверхности всех этих образцов активные центры формируются восстановлением слабо связанных с поверхностью форм NiO под действием водорода реакционной смеси. Таким образом, такой способ синтеза катализатора приводит к образованию на поверхности эффективных и стабильных активных центров.

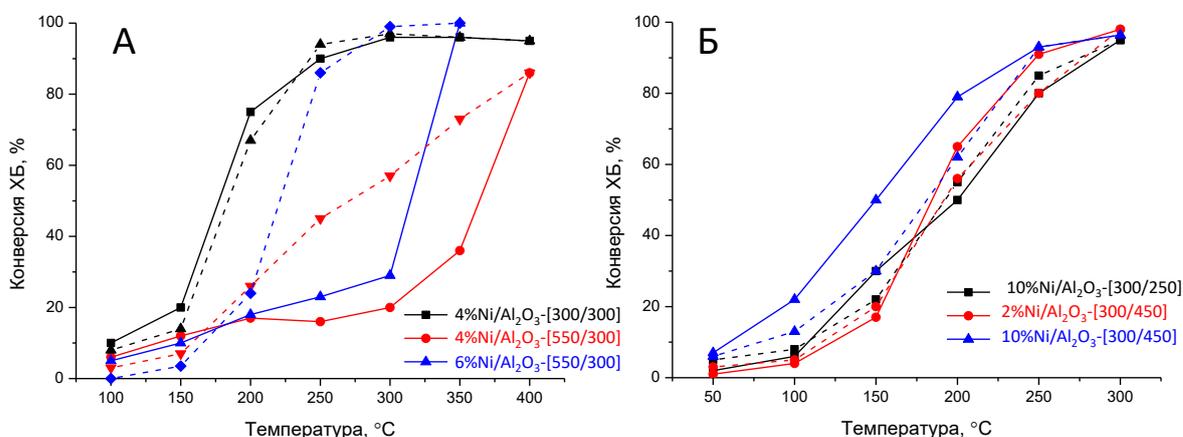


Рисунок 2-7. Влияние содержания Ni, температуры прокаливания (А) и восстановления (Б) на активность катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (сплошные линии – режим повышения температуры; пунктирные линии – режим понижения температуры)

Интересно отметить, что для катализаторов, прокаленных при 300°C и восстановленных при 450°C, на температурной зависимости конверсии ХБ наблюдается отрицательный гистерезис. В большей степени он проявляется для 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/450], а для 2% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/450] заметен в области 200-300°C (Рисунок 2-7 Б). Более высокая активность при ступенчатом повышении температуры реакции связана с присутствием более дисперсных форм Ni<sup>2+</sup>, которые восстанавливаются водородом при 450°C, но при повышении температуры реакции подвергаются дезактивации [83]. В 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/450], по-видимому, таких форм больше вследствие большего содержания никеля. После воздействия реакционной смеси активность этого образца снижается и близка к активности 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/250] и 2% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[300/450]. Анализ профилей ТПВ-H<sub>2</sub> показал, что в образцах, прокаленных при 300°C, содержание слабосвязанной формы NiO практически одинаковое и не зависит от содержания никеля. Это, вероятно, является

причиной сходной эффективности катализаторов в ГДХ ХБ, несмотря на достаточно сильное различие в содержании никеля.

Повышенную эффективность полученных в настоящей работе катализаторов подтвердило сравнение с имеющимися в литературе [114] сведениями об активности 15 масс.% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученными в схожих условиях проведения реакции. Температура достижения 50% конверсии ХБ в присутствии практически всех приготовленных нами катализаторов составила 150 – 200°C, тогда как для описанного в [114] 15 масс.% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значения в T<sub>50</sub> составляло около 275°C.

Несмотря на то, что часть никеля в ходе высокотемпературного прокаливания сильно взаимодействует с носителем с образованием шпинельных форм, высокая эффективность катализаторов при низких температурах реакции свидетельствует о присутствии на поверхности каталитически активных центров иной природы. Исследование методом ТПВ-H<sub>2</sub> показало образование на поверхности Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> целого ряда нестехиометрических смешанно-оксидных форм xNiO-yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Восстановление водородом шпинелей типа xNiO-yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обогащенных оксидом никеля, происходит при значительно более низких температурах по сравнению со стехиометрической фазой NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В результате на поверхности образуются высокодисперсные центры Ni<sup>0</sup>, проявляющие активность в ГДХ, однако неустойчивые к действию хлороводорода, образующегося в ходе реакции [83]. Центры Ni<sup>0</sup>, образовавшиеся из NiO, менее активные, но более устойчивы к действию хлороводорода, по-видимому, в связи с большими размерами частиц.

В литературе показано на примере Ni/SiO<sub>2</sub> [122], что активация водорода для проведения ГДХ происходит в процессе хемосорбции. Авторы этой работы продемонстрировали, что для успешного ГДХ хлорфенола необходима диссоциативная адсорбция обоих реагентов, водорода и хлорорганического соединения, на поверхности катализатора. Еще один фактор, который играет немаловажную роль в ГДХ хлорированных углеводородов – возможность спилловера водорода с металлических центров на носитель [123]. Присутствующие на поверхности Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> центры Ni<sup>0</sup> могут обеспечивать транспорт водорода по механизму спилловера к молекулам реагента, адсорбированным на носителе. Нагрев катализатора от одной температуры реакции до следующей проводили в токе водорода, что способствовало восстановлению окисленных форм никеля. Образующиеся в этот период центры металлического никеля обеспечивают активацию водорода и его спилловер на соседние шпинельные формы. Наличие активных центров Ni<sup>0</sup> и дополнительного водорода обеспечивает высокую начальную активность в ГДХ ХБ. В то же время необходимо учитывать, что на поверхности никеля, в отличие от палладия, водород адсорбируется обратимо [123]. Этот факт, а также присутствие в реакционной

смеси ХБ, приводит к конкурентной адсорбции водорода и ХБ на активных центрах. В ходе протекания реакции центры дезактивируются, и конверсия хлорбензола снижается. При переходе к следующей температуре проведения реакции в токе водорода часть окисленных центров снова восстанавливается. По мере повышения температуры реакции более эффективно протекает восстановление центров  $Ni^{2+}$ , а также увеличивается скорость десорбции образовавшегося  $HCl$ , который не успевает дезактивировать активные центры. Вследствие этого уменьшается разница между значениями начальной конверсии ХБ и конверсией спустя некоторое время протекания реакции [83].

Обобщая полученные физико-химические и каталитические результаты, можно выделить основные аспекты ВМН и фундаментальные закономерности, определяющие каталитическую активность  $Ni/Al_2O_3$  катализаторов в реакции ГДХ ХБ.

1) При нанесении никеля методом влажной пропитки из нитрата никеля формируются два основных типа центров  $Ni^{2+}$ : в виде  $NiO$ , слабо связанного с поверхностью носителя, а также в виде сильно связанных с носителем нестехиометрических шпинельных форм  $xNiO \cdot yAl_2O_3$  различного состава. В ходе сушки/прокаливания на воздухе наиболее важным является температурный интервал от 300 до 400°C, выше которого весь никель оказывается в сильно связанной с носителем форме. При температурах прокаливания ниже 300°C формируется слабо связанная с носителем форма  $NiO$ , однако некоторая часть никеля и в этом случае находится в сильно связанном с носителем состоянии. При увеличении содержания никеля в образце доля шпинельных форм возрастает, тогда как доля  $NiO$  мало меняется. Таким образом, даже при относительно низких температурах прокаливания полностью избежать взаимодействия никеля с  $Al_2O_3$  не удастся.

2) Активные центры, полученные восстановлением слабо связанных форм  $Ni^{2+}$  стабильны в условиях реакции ГДХ ХБ. Эти центры менее подвержены действию  $HCl$ , что проявляется в малом различии величин конверсии ХБ в режимах повышения и понижения температуры.

3) Шпинельные формы малоактивны в ГДХ ХБ. Обогащенные никелем нестехиометрические шпинельные формы  $xNiO \cdot yAl_2O_3$  способны восстанавливаться при обработке водородом, а также в условиях проведения реакции ГДХ, которые способствуют образованию  $Ni^0$ . Этим обусловлена повышенная каталитическая активность на начальном этапе реакции. Под действием реакционной среды происходит их частичная дезактивация. При этом происходит падение конверсии ХБ в течение опыта, а значение стационарной конверсии ниже начального. Дезактивированные формы способны восстанавливаться

водородом при переходе к более высокой температуре реакции, то есть дезактивация по большей части не является необратимой.

### 2.3. Варьирование степени ВМН в Ni и Pd- катализаторах на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [34, 120, 124-127]<sup>3</sup>.

Полученные в работе результаты для Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов показали, что при формировании активных центров сложно добиться полного отсутствия связи никеля с носителем, причем химическое взаимодействие Ni с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказывает существенное влияние на каталитические свойства. Нельзя однозначно утверждать, что возникновение эффекта ВМН отрицательно или положительно сказывается на каталитических свойствах, поскольку необходимо рассматривать каждую конкретную реакцию и каждую пару металл-носитель. В то же время желательно иметь возможность регулировать степень взаимодействия для более рационального использования активного компонента.

В работе для изменения вклада химического взаимодействия нанесенных частиц металла с оксидным носителем использовали несколько подходов: (1) модифицирование

---

<sup>3</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

Навалихина М.Д., Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Перистый А.А., Голубина Е.В., Лунин В.В. Гидродехлорирование хлорбензола на Ni- и Ni-Pd катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями типа Кеггина // Журнал физической химии. — 2012. — Т. 86. — № 11. — С. 1792-1798. ([120], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 60%).

Навалихина М.Д., Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Перистый А.А., Голубина Е.В., Лунин В.В. Селективное гидрирование фенилацетилена на Ni и Ni-Pd катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями типа Кеггина // Журнал физической химии. — 2012. — Т. 86. — № 12. — С. 1935-1943. ([124], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 65%).

Голубина Е.В., Локтева Е.С., Гурбанова У.Д., Харланов А.Н., Егорова Т.Б., Липатова И.А., Власкин М.С., Школьников Е.И. Мультифазное гидродехлорирование 1,3,5-трихлорбензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксида алюминия: влияние свойств носителя и модификации гетерополиоксидной на основе кремния и вольфрама // Кинетика и катализ. — 2019. — Т. 60. — № 3. — С. 315-333. ([125], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 65%).

Lokteva E.S., Golubina E.V. Metal—support interactions in the design of heterogeneous catalysts for redox processes // Pure and Applied Chemistry. — 2019. — Vol. 91. — № 4. — P. 609-631. ([34], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 50%).

Golubina E.V., Peristy A.A., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Egorov A.V. Modification of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with Pd nanoparticles for selective phenylacetylene semihydrodenatation // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. — 2020. — Vol. 129. — № 2. — P. 883-898. ([127], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 80%).

Рябшапка Д.А., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Харланов А.Н., Маслаков К.И., Камаев А.О., Шумянец А.В., Липатова И.А., Школьников Е.И. Гидродехлорирование хлорбензола в паровой фазе на никелевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия: влияние структуры носителя и его модификации гетерополиоксидной HSiW // Кинетика и катализ. — 2021. — Т. 62. — № 1. — С. 55-76. ([126], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 65%).

малыми добавками второго металла; (2) покрытие поверхности носителя гетерополисоединением с целью исключения непосредственного контакта металла с поверхностью оксидного носителя.

### 2.3.1. Влияние малых добавок Pd на ВМН в катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В работе проведено исследование влияния малых добавок Pd на степень ВМН в системах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализаторы NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4.9 масс.% Ni – 0.1 масс.% Pd), Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 масс.% Ni) и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.1 масс.% Pd) исследовали в жидкофазном гидрировании фенилацетилена в статическом и проточном реакторах. Основная цель исследования заключалась в выяснении изменения степени ВМН в биметаллических каталитических системах.

Результаты исследования методом ТПВ-Н<sub>2</sub> невосстановленных предшественников катализаторов (NiO-PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) приведены на Рисунке 2-8. Профиль ТПВ-Н<sub>2</sub> образца NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержит два интенсивных пика поглощения водорода с максимумами при 270 и 540 °С, а также малоинтенсивные пики при температурах 325 и 780 °С. Пик при 270 °С связан с восстановлением частиц NiO, которые не взаимодействуют с поверхностью Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [103]. Дополнительный пик при температуре 325 °С может быть обусловлен присутствием небольшой доли (около 1%) кристаллических частиц NiO [128]. Широкие высокотемпературные пики при 540 и 750 °С соответствует восстановлению нестехиометрических и стехиометрических шпинельных форм соответственно [127]. Согласно расчету поглощения водорода, доля шпинели NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> составляет всего 4%. Приблизительно 44% никеля химически взаимодействует с носителем, а остальная часть присутствует в виде частиц NiO, слабо связанных с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Восстановление палладия в составе монометаллического PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинается при комнатной температуре, как только восстанавливающая смесь H<sub>2</sub>-Ar начинает поступать в реактор. Установка ТПВ-Н<sub>2</sub>, использованная для регистрации профилей поглощения водорода, не позволяла надежно зарегистрировать этот сигнал поглощения водорода, поскольку он перекрывается с сигналом изменения теплопроводности, возникающим в результате заполнения реактора смесью H<sub>2</sub>-Ar. Нагрев образца в ходе исследования сопровождается отрицательным пиком в профиле ТПВ-Н<sub>2</sub> с максимумом при 110 °С, который вызван разложением β-PdH<sub>x</sub>, образовавшегося при взаимодействии водорода с Pd<sup>0</sup>. Выделение водорода в результате разложения PdH<sub>x</sub> при температурах ниже 100 °С описано в литературе для разных Pd-содержащих катализаторов [129-132]. Появление этого пика свидетельствует о том, что восстановление PdO происходит уже при 30 °С в ходе заполнения реактора смесью H<sub>2</sub>-Ar перед началом регистрации профилей ТПВ-Н<sub>2</sub>.

Известно, что мелкие частицы и атомарно-диспергированный палладий не способны образовать гидрид [133], и растворимость водорода стремится к нулю при приближении дисперсности частиц в палладия к 100% [134].

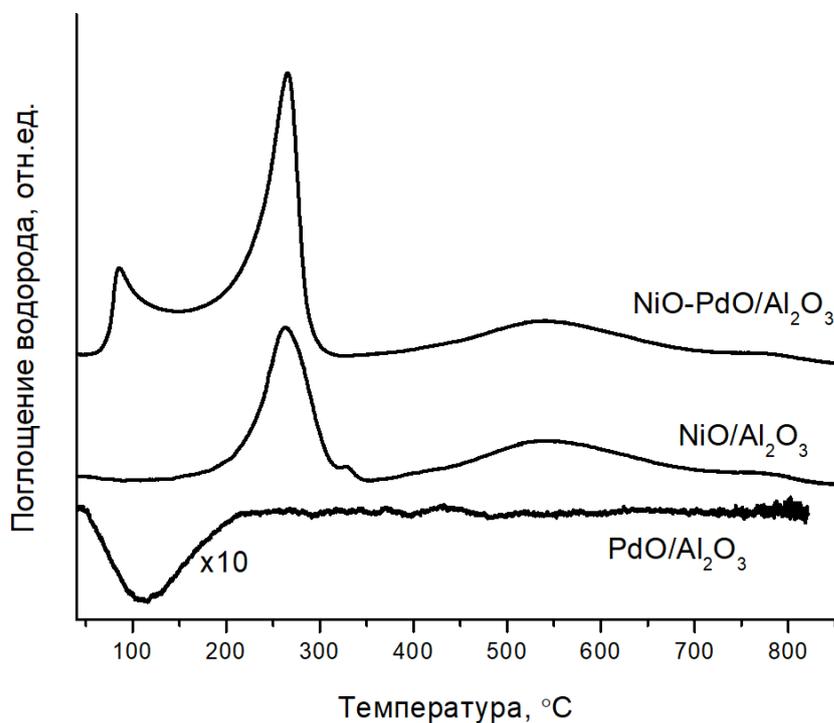


Рисунок 2-8. Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> невосстановленных предшественников катализаторов: NiO-PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Профиль поглощения водорода образцом NiO-PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отличается от профиля PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но имеет значительное сходство с профилем NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Профиль ТПВ-Н<sub>2</sub> биметаллического образца содержит один дополнительный пик поглощения водорода при температуре около 100°C, который соответствует восстановлению PdO [129]. Остальные пики во всем температурном интервале для обоих образцов совпадают. Однако стоит отметить асимметричность пика восстановления при температуре 270°C для NiO-PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что вызвано восстановлением частиц NiO, расположенных в непосредственной близости от частиц палладия [127], поскольку Pd<sup>0</sup> может активировать водород и поставлять его к соседним частицам NiO. По данным ТПВ-Н<sub>2</sub>, доля таких частиц NiO относительно мала. Однако полученный результат показывает, что биметаллический катализатор может активировать водород при относительно невысоких температурах, что должно положительно сказаться на каталитических свойствах в гидрировании.

Важно отметить, что восстановление PdO в моно- и биметаллических катализаторах происходит по-разному. Отсутствие пика выделения водорода в профиле ТПВ-Н<sub>2</sub> NiO-PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> свидетельствует о тесном взаимодействии между Pd и Ni. Ингибирующее

влияние второго металла на образование  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> вследствие образования сплава или близкого расположения частиц металлов описано ранее для PdAg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [132, 135].

Обобщая результаты, полученные методом ТПВ-Н<sub>2</sub>, можно сделать следующие предварительные выводы. Исчезновение фазы  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> в биметаллическом катализаторе предполагает тесное взаимодействие Pd-Ni. Частицы PdO преимущественно расположены в непосредственной близости от NiO, так как содержание палладия в образцах существенно меньше, чем содержание никеля. В Ni-содержащих образцах присутствуют два типа NiO с различной степенью взаимодействия с оксидом алюминия. Большая часть NiO не контактирует с палладием и сохраняет в ходе восстановления поведение, характерное для NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Лишь небольшая доля NiO, находящаяся в тесном контакте с палладием, восстанавливается при более низких температурах за счет его промотирующего действия [127].

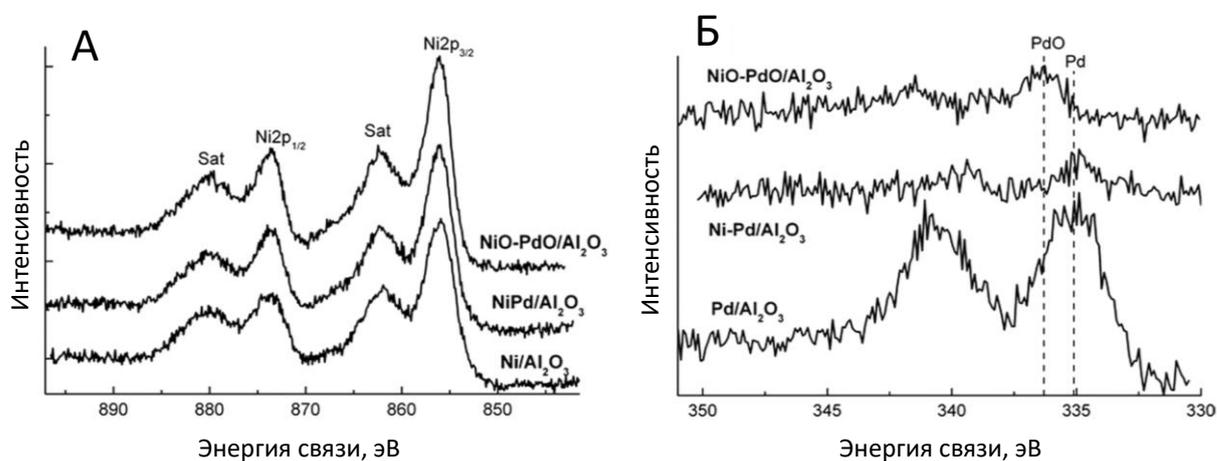


Рисунок 2-9. РФЭС спектры Ni 2p (А) и Pd 3d (Б) образцов NiO-PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Электронное состояние металлов на поверхности катализатора определяли с помощью РФЭС. Наблюдаемая форма Ni2p РФЭС спектров (Рисунок 2-9 А) с ярко выраженными сателлитами одинакова для всех образцов и типична для двухвалентных соединений никеля. Энергия связи пика Ni 2p<sub>3/2</sub> составляет 856.0 эВ, что близко к величине, наблюдаемой в составе шпинели NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (856.2 эВ, [136]) или Ni(OH)<sub>2</sub> (диапазон 855.6–856.2 эВ, [137]) и значительно выше, чем в составе NiO (854.4 эВ, [136]). Поскольку методом ТПВ-Н<sub>2</sub> образование объемной шпинели не обнаружено, наблюдаемое значение энергии связи, скорее всего, соответствует Ni<sup>2+</sup>, связанному с поверхностными OH-группами носителя. Такое взаимодействие приводит к образованию «поверхностной шпинели» на границе раздела Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образование шпинельной фазы на границе Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

отмечалось в литературе [102, 138]. В работе [138] авторы наблюдали для Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменение энергии связи линии Ni 2p<sub>3/2</sub> в результате взаимодействия металл – носитель, чего не происходило в случае Ni/SiO<sub>2</sub>. Сдвиг энергии связи линии Ni 2p<sub>3/2</sub> зависит от силы взаимодействия и содержания Ni в катализаторе [102]. Авторы этой работы предполагают, что во время нанесения Ni на оксид алюминия сначала образуется «поверхностная шпинель», и только при относительно высоком содержании никеля можно обнаружить частицы NiO. Таким образом, результаты ТПВ-H<sub>2</sub> и РФЭС не исключают образование поверхностной никель-алюминиевой шпинели, которая восстанавливается водородом при более низких температурах по сравнению с объемной шпинелью NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Отсутствие различий в энергии связи линии Ni 2p<sub>3/2</sub> между восстановленными и невосстановленными катализаторами показывает, что никель легко окисляется на воздухе во время переноса образца из реактора, в котором проводилась обработка H<sub>2</sub>, в РФЭС спектрометр. Чтобы избежать окисления никеля, образцы восстанавливали непосредственно перед проведением каталитических испытаний, исключая контакт с воздухом.

Pd 3d РФЭС спектры приведены на рисунке 2-9 Б. Энергия связи линии Pd 3d<sub>5/2</sub> в образце PdO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 336.3 эВ, что соответствует PdO [139, 140]. Энергия связи пика Pd 3d<sub>5/2</sub> для NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (335.0 эВ) и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (335.1 эВ) практически одинакова и находится в хорошем соответствии с литературными значениями для Pd<sup>0</sup> на оксиде алюминия (335.2–335.3 эВ [141]) и для массивного металлического палладия (335.1 эВ [142]). Следовательно, данные РФЭС показывают, что, в отличие от никеля, палладий в восстановленном катализаторе при контакте с воздухом существенно не окисляется. Наблюдаемые спектры указывают лишь на возможность небольшого вклада от окисленных форм палладия. Интенсивность линии Pd 3d<sub>5/2</sub> в спектре монометаллического Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> выше, чем для биметаллического образца NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поскольку общее содержание палладия в этих катализаторах одинаково, разница в интенсивностях пиков может быть вызвана частичным покрытием Pd оксидом никеля.

Состав и размер металлических частиц и распределение элементов по поверхности в восстановленных образцах исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) в режимах светлого и темного поля с использованием высокоуглового кольцевого темнопольного детектора (HAADF). Элементный состав определяли методом локального ЭДА.

На рисунке 2-10 А показаны изображения ПЭМ ВР для Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в режиме светлого поля. Поскольку, как показал метод РФЭС, никель в образце легко окисляется при контакте с воздухом, видимые на микрофотографиях темные частицы соответствуют оксиду никеля. Фаза «поверхностной шпинели» в ПЭМ не видна из-за низкой контрастности к носителю.

Присутствие никеля в образце подтверждается методом ЭДА. Из микрофотографий и гистограммы (Рисунок 2-10 А, Г) видно, что распределение частиц NiO по размерам достаточно узкое; значительная часть этих частиц имеют размеры в интервале 1.5–3.5 нм. Средний размер частиц NiO равен  $3.0 \pm 0.2$  нм. В образце Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют относительно крупные частицы Pd (Рисунок 2-10 Б). Средний их размер составляет  $4.7 \pm 0.7$  нм. Таким образом, по результатам РФЭС и ПЭМ в составе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержатся частицы Pd<sup>0</sup>, способные поглощать водород в объем и образовывать фазу β-PdH<sub>x</sub>, разложение которой наблюдали в ходе ТПВ-Н<sub>2</sub> исследования.

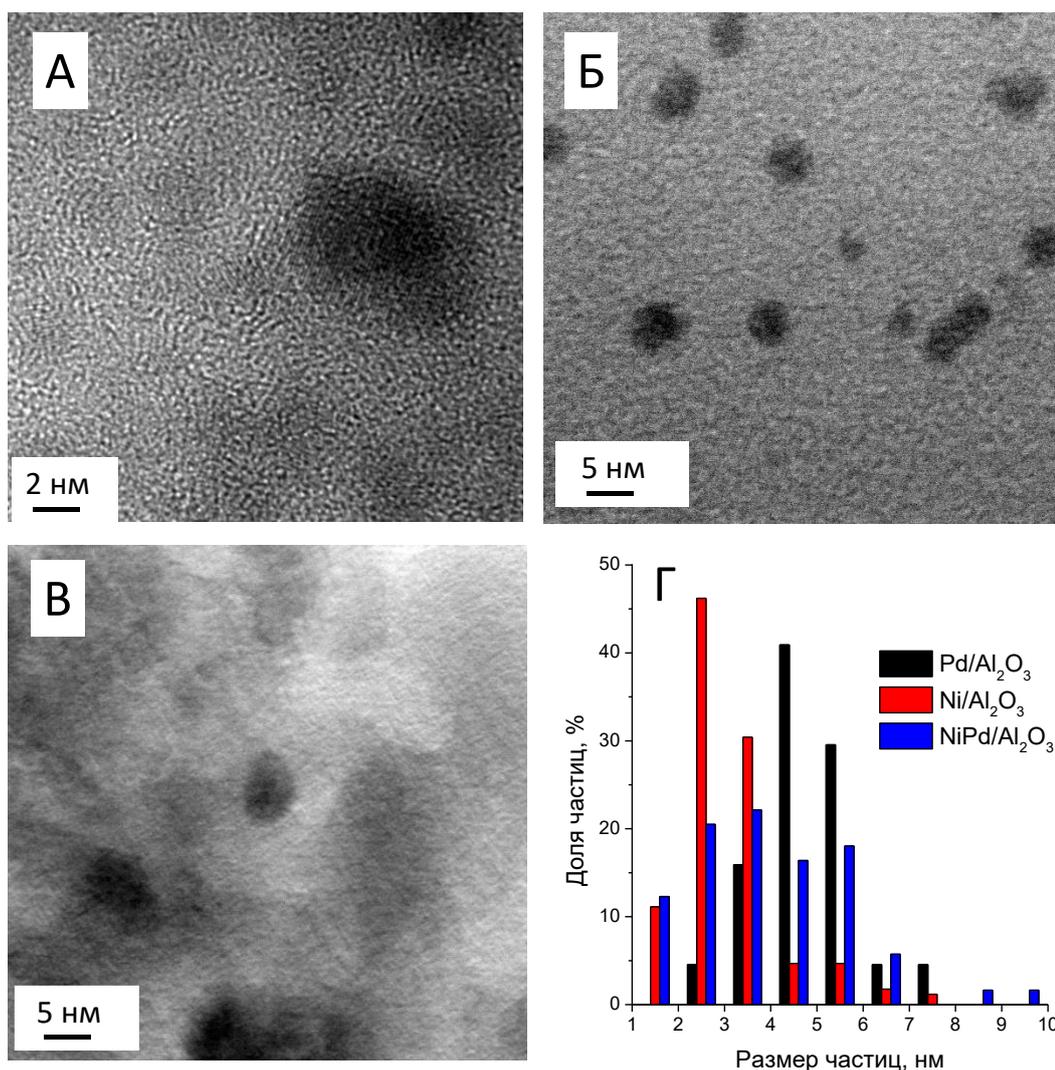


Рисунок 2-10. Микрофотографии ПЭМ образцов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (А), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Б), NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (В) и распределение частиц по размерам (Г)

Интересные результаты, касающиеся распределения металлов, получены для биметаллических катализаторов. На рисунке 2-10 В, Г показаны микрофотография NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и распределение частиц по размерам. Видно, что частицы активного компонента

в этом образце крупнее, чем в монометаллическом никелевом катализаторе, но мельче, чем в составе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Средний размер наблюдаемых на поверхности образца частиц составил 4.0±0.4 нм.

Только на основании микрофотографий ПЭМ невозможно судить о составе частиц, поэтому детальное исследование элементного их состава проведено методом ЭДА. Элементный анализ проводили как для относительно крупных областей, так и локально с разрешением 0.5 нм. Анализ всех областей показал одновременное присутствие Ni и Pd. Локальный элементный анализ отдельных частиц обнаружил, что на поверхности оксида алюминия присутствуют частицы, содержащие только Ni, и другие, содержащие одновременно Ni и Pd [127]. Так, локальный элементный анализ участков 2, 3, 4 и 6 (Рисунок 2-11), показал только присутствие Ni. Анализ в точках поверхности 1 и 5 (Рисунок 2-11) выявил присутствие обоих металлов. Монометаллических Pd частиц в биметаллическом образце не обнаружено. По всей видимости это является причиной отсутствия пика выделения водорода в ТПВ-H<sub>2</sub> профиле.

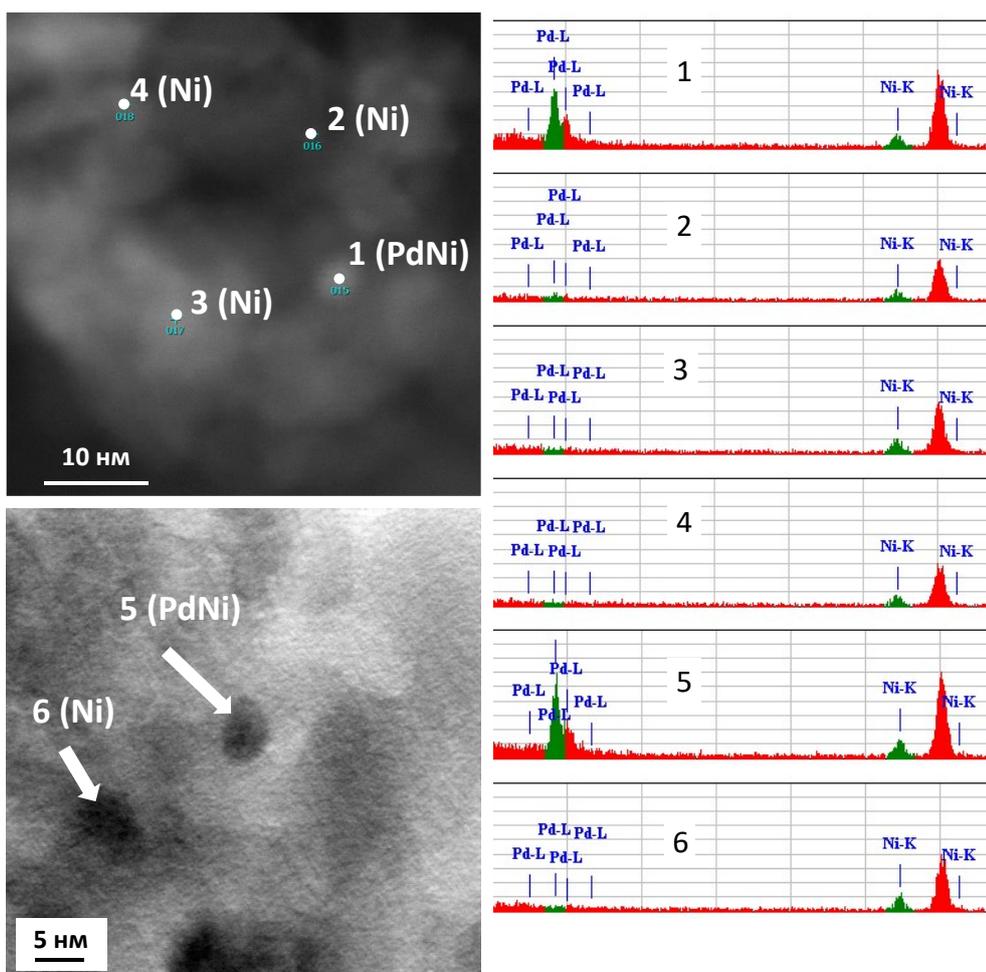


Рисунок 2-11. Микрофотографии ПЭМ и результаты локального ПЭМ-ЭДА анализа в шести точках поверхности

Поскольку мольное содержание Ni в NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превышает содержание Pd приблизительно в 100 раз, неудивительно, что только малая часть частиц Ni взаимодействует с Pd. Полученный результат о распределении металлов в биметаллическом образце подтверждает тесный контакт металлов и объясняет природу повышенного поглощения водорода в профиле ТПВ-H<sub>2</sub> между пиками восстановления PdO и NiO. В биметаллических частицах Pd восстанавливается первым. Водород, активированный на Pd<sup>0</sup>, обеспечивает восстановление NiO, расположенного в непосредственной близости от Pd, при более низкой температуре, чем в NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако доля таких биметаллических частиц относительно невелика, и они вносят незначительный вклад в восстановительное поведение основной части нанесенного NiO.

Каталитическую активность катализаторов испытывали в жидкофазном гидрировании ФА в статической и проточной системах. В проточных условиях все катализаторы работали стабильно: состав реакционной смеси не менялся на всем протяжении опыта [127]. Катализаторы сравнивали по величине стационарной конверсии ФА и селективности образования стирола (СТ).

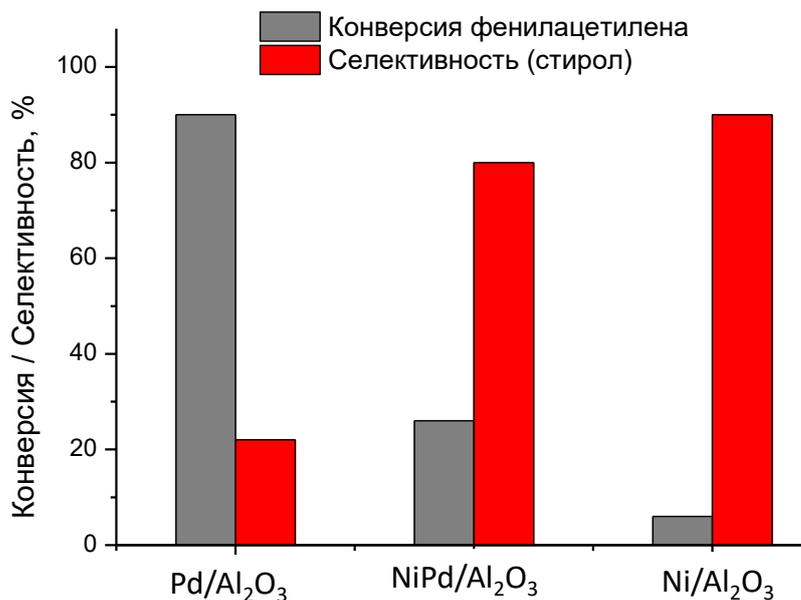


Рисунок 2-12. Величины стационарной конверсии ФА и селективности образования СТ в проточных условиях в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В присутствии монометаллического Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается наибольшая конверсия ФА (90%) (Рисунок 2-12), однако вследствие высокой гидрирующей способности палладия основным продуктом реакции является этилбензол (ЭБ), а селективность образования СТ составляет всего 20%. В присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> селективность образования СТ наибольшая (90%), однако конверсия ФА очень низкая, всего 6%. Биметаллический катализатор

NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сохраняет высокую селективность образования СТ (80%), характерную для никелевого катализатора, а также за счет введения палладия конверсия ФА повышается до 26%.

Кинетические кривые гидрирования ФА в статическом реакторе представлены на рисунке 2-13. Общий ход кинетических кривых сходен для всех катализаторов: с течением времени реакции происходит увеличение конверсии ФА, содержание стирола в реакционной смеси проходит через максимум, а содержание этилбензола увеличивается. Так, в присутствии Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полная конверсия ФА наблюдалась через 30 мин после начала реакции, и основным продуктом в этот момент был СТ (селективность около 90%). В течение следующих 20 мин существенная часть СТ подвергалась гидрированию с образованием ЭБ. Подобный максимум селективности образования стирола наблюдали и ранее в литературе на Pd/C и Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [143, 144].

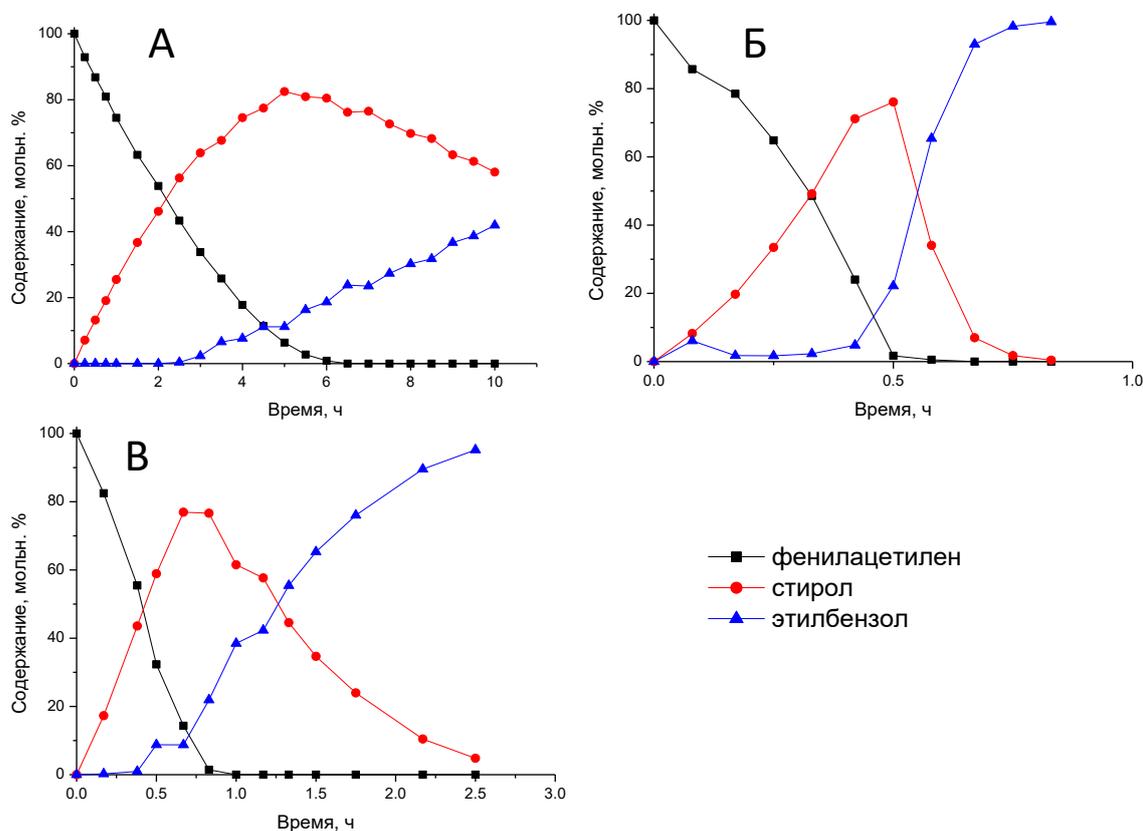


Рисунок 2-13. Кинетические кривые гидрирования ФА в реакторе периодического действия при 50°C в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (А); Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Б), NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (В)

Для оценки значения энергии активации в работе проведен анализ кинетических кривых. Экспериментальные данные сначала обрабатывали с использованием дифференциального метода Вант Гоффа. Оказалось, что линеаризация экспериментальных данных в координатах  $\ln(\Delta C/\Delta t) - \ln(C)$  удовлетворительна только в случае Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а

порядок реакции близок к 0.5. Анализ кинетических кривых превращения ФА в присутствии NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал, что конверсия ФА линейно возрастает со временем (Рисунок 2-14). Это свидетельствует о нулевом порядке реакции. Значение наблюдаемой энергии активации для Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составило 32 кДж/моль, а для NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оно оказалось равным 23 кДж/моль [127].

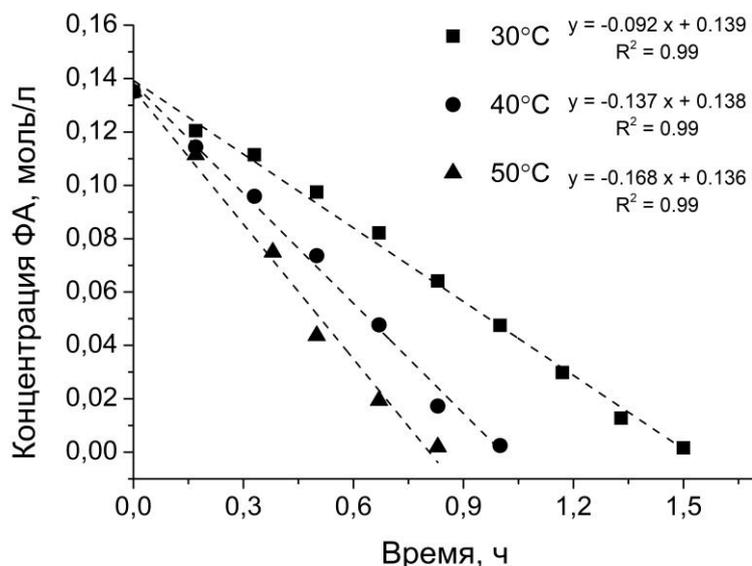


Рисунок 2-14. Пример линейризации кинетических кривых в присутствии NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Активность катализаторов сравнивали по максимальному значению селективности образования стирола ( $S_{Ст}$ ) и времени его достижения ( $t_{max(S)}$ ), а также конверсии ФА к моменту времени  $t_{max(S)}$ . Результаты каталитических испытаний представлены в Таблице 2-1. Оказалось, что активность катализаторов и селективность по стиrolу существенно зависят от состава активного компонента катализаторов. Из рисунка 2-13 и данных Таблицы 2-1 видно, что в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гидрирование протекает медленно: конверсия ФА 93% и максимум селективности образования стирола достигаются только через 5 ч после начала реакции. Активность Pd-содержащих катализаторов существенно выше. При температуре реакции 30 °C  $t_{max(S)}$  составляет 60 и 90 мин для Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PdNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответственно. При 40 °C значение  $t_{max(S)}$  одинаково, 50 мин, для обоих образцов. Повышение температуры реакции до 50 °C приводит к дальнейшему снижению  $t_{max(S)}$  для Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но селективность образования стирола резко уменьшается, с 84 до 68%. Такое снижение селективности по стиrolу в присутствии монометаллического катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может быть связано с ускорением реакции при увеличении температуры. Напротив, в присутствии PdNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 50 °C селективность по стиrolу в момент времени  $t_{max(S)}$  сохраняется высокой (близкой к 90%). Таким образом,

модифицирование никелевого катализатора небольшим количеством палладия приводит к существенному увеличению активности катализатора по сравнению с Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и увеличению селективности образования стирола по сравнению с Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 2-1. Результаты каталитических испытаний Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гидрировании ФА (реактор периодического действия, 50°C)

Катализатор	Т (°С)	t <sub>max(S)</sub> (мин)	Параметры реакции при t <sub>max</sub>			Селективность при 80% конв. ФА (%)	
			Конв.ФА (%)	Селект.СТ (%)	Селект.ЭБ (%)	СТ	ЭБ
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	60	82.4	83.4	16.6	91.9	8.1
	40	50	83.8	84.0	16.0	93.8	6.2
	50	30	98.4	68.5	31.5	94.4	5.6
PdNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	90	98.8	84.8	15.2	94.4	5.6
	40	50	87.3	85.9	14.4	95.2	4.8
	50	40	85.9	89.6	10.4	95.0	5.0
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	300	93.5	87.7	12.3	90.7	9.3

Высокая эффективность биметаллического катализатора NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в проточном и статическом реакторах может быть связана с изменением по меньшей мере двух факторов: адсорбционных характеристик поверхности и гидрирующей способности за счет снижения количества хемосорбированного водорода. Селективность гидрирования тройной связи определяется энергией адсорбции на катализаторе реагентов и промежуточных соединений [145-147]. Более электрофильная тройная связь адсорбируется прочнее, чем соответствующая двойная связь. Даже относительно небольшие различия в энергии адсорбции могут вызвать вытеснение алкена алкином на поверхности катализатора; следовательно, исходный реагент действует в качестве «каталитического яда». Для реакции гидрирования ацетилена на Ag-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [146, 147] показано, что серебро покрывает крупные частицы Pd, блокируя доступ к ним реагентов, что приводит к повышению селективности образования этилена. В случае исследованных в настоящей работе катализаторов, согласно результатам ПЭМ и ТПВ-Н<sub>2</sub>, при совместном нанесении металлов палладий в NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не образует индивидуальных монометаллических крупных частиц и распределен на поверхности носителя вблизи частиц никеля [127]. Такое распределение

металлов на поверхности в  $\text{NiPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  может сказываться на адсорбционных характеристиках поверхности.

Важные различия обнаружены при сравнении кинетических кривых в статическом реакторе. Сравнение кривых изменения концентрации ФА со временем показало, что наблюдаемый порядок реакции по ФА меняется с 0.5 для  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  на нулевой в случае  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NiPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку реакция протекает на поверхности катализатора, нулевой порядок реакции характеризует состояние, когда поверхность насыщена реагентами. В ходе реакции молекулы ФА и водорода адсорбируются на поверхности Pd, причем адсорбция водорода сопровождается диссоциацией. Поверхность палладиевых частиц в катализаторе  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  динамична, важную роль играют не только атомы, расположенные на поверхности, но находящиеся в приповерхностных слоях. После адсорбции на поверхности водород частично растворяется в палладии, образуя гидридную фазу. В восстановленном катализаторе  $\text{NiPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  образования объемной гидридной фазы не происходит, поскольку палладий атомарно или в виде мелких кластеров распределён вблизи частиц никеля. Адсорбция водорода на поверхности частиц Pd и  $\text{PdH}_x$  происходит примерно одинаково, тогда как десорбция водорода с фазы гидрида палладия протекает легче вследствие более низкого энергетического барьера [148]. Это проявляется в чрезмерной гидрирующей способности катализатора  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , определяющей низкую селективность образования стирола. Кроме того, в биметаллическом катализаторе поверхность насыщена водородом, и активированный на Pd водород может перетекать на никелевые частицы по механизму спилловера. Появление дополнительного активированного водорода облегчает протекание реакции по сравнению с монометаллическим  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [127].

Таким образом модифицирование  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  небольшим количеством палладия улучшило его каталитические свойства. Палладий присутствует на поверхности в малых количествах и в виде малых частиц, что оказывается полезным для оптимизации каталитических свойств: (1) не исключено влияние, хотя и не сильное, на ВМН  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , что приводит к снижению энергии адсорбции стирола; (2) отсутствие крупных частиц металлического палладия исключает образование фазы гидрида; (3) отсутствие на поверхности катализатора избыточных количеств активного водорода исключает нежелательное дальнейшее гидрирование стирола в этилбензол. Малые концентрации палладия тем не менее обеспечивают на поверхности достаточное количество активированного  $\text{H}_2$ .

### 2.3.2. Варьирование степени ВМН в Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> модифицированием ГПС

Снижения взаимодействия нанесенного металла с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пытались добиться за счет покрытия поверхности носителя гетерополикислотой или солью гетерополикислоты (ГПС) со структурой Кеггина. В качестве объектов исследования выбраны Ni- и Pd-содержащие катализаторы, в которых формирование активных центров проводили на поверхности немодифицированного или модифицированного гетерополисиодинением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этой части работы изучали также влияние на ВМН типа использованного носителя, для этого в качестве носителей использовали два типа оксида алюминия: (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> коммерческий (Engelhard) и (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i), полученный гидролизом изопророксида алюминия с последующим прокаливанием при 600°C (образец синтезирован в группе проф. Е. И. Школьникова, ОИВТ РАН). Сравнение каталитической активности проводили на примере реакций газофазного ГДХ хлорбензола, газофазного гидрирования фенилацетилена и жидкофазного ГДХ ТХБ в мультифазных условиях. Известно, что гетерополисиодинения молибдена и вольфрама не являются нейтральными модификаторами, они обладают собственными каталитическими свойствами. Так, в работах М.Д.Навалихиной показано, что катализаторы с добавлением ГПС проявили высокую активность и селективность в реакциях гидроизомеризации и гидрокрекинга [149, 150]. Возможность подобного рода модифицирования катализаторов для реакций ГДХ и гидрирования фенилацетилена ранее не исследовали.

Обозначения, состав и текстурные характеристики немодифицированных и модифицированных ГПС катализаторов представлены в Таблице 2-2. Количество модификатора составляло 6 масс.% (образцы синтезированы и любезно предоставлены для исследования М.Д.Навалихиной) или 20 масс.%. Исследование методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота показало, что независимо от добавленного количества, ГПС не приводит к существенным изменениям величины удельной поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> производства фирмы Engelhard. Снижение площади поверхности наблюдалось для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i), который изначально обладал более высокой величиной удельной поверхности. Единственное выявленное нами влияние модификатора ГПС на текстурные характеристики носителя заключается в снижении доли микропор при содержании ГПС 20% [126].

Согласно данным СЭМ, после стадий модифицирования гетерополисиодинением и нанесения металлов морфология носителя сохраняется. Распределение модификатора и металла по поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также распределение частиц никеля и палладия по размерам определяли методами СЭМ и ПЭМ в комбинации с локальным ЭДА. Для примера на рисунке 2-15 приведены микрофотографии СЭМ и карты распределения элементов для

образца NiPd/ГПС<sub>MoW(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Из микрофотографий видно, что Pd, Ni, W и Mo распределены по поверхности равномерно и области их локализации отсутствуют [120]. Для Pd-содержащих систем с большим содержанием ГПС также установлено равномерное распределение модификатора (W) и Pd по поверхности (Рисунок 2-16) [125].

Таблица 2-2. Обозначения, состав и текстурные характеристики катализаторов, не модифицированных и модифицированных ГПС

Катализатор	ГПС (масс.%)	Ni, масс.%	Pd, масс.%	СБЭТ, м <sup>2</sup> /г	Д <sub>пор</sub> , нм
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	6	—	155	7.7
Ni/ГПС <sub>W(6)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] (6)	6	—	не определяли	не определяли
NiPd/ГПС <sub>W(6)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] (6)	6	0.05	220	6.2
ГПС <sub>W(6)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] (6)	—	—	175	9.6
Ni/ГПС <sub>MoW(6)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [SiMo <sub>6</sub> W <sub>6</sub> O <sub>40</sub> ] (6)	6	—	178	13.9
NiPd/ГПС <sub>MoW(6)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>4</sub> [SiMo <sub>6</sub> W <sub>6</sub> O <sub>40</sub> ] (6)	6	0.015	145	13.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	155	3.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (i)	—	—	—	309	8.1
ГПС <sub>W(20)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>8</sub> [Si(W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> ] (20)	—	—	174	4.1
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	6	—	174	4.1
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (i)	—	6	—	264	5.5
Ni/ГПС <sub>W(20)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>8</sub> [Si(W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> ] (20)	6	—	178	4.1
Ni/ГПС <sub>W(20)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (i)	H <sub>8</sub> [Si(W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> ] (20)	6	—	214	6.8
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	2	173	4.1
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (i)	—	—	2	263	5.5
Pd/ГПС <sub>W(20)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>8</sub> [Si(W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> ] (20)	—	2	177	4.1
Pd/ГПС <sub>W(20)</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (i)	H <sub>8</sub> [Si(W <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>6</sub> ] (20)	—	2	241	6.7

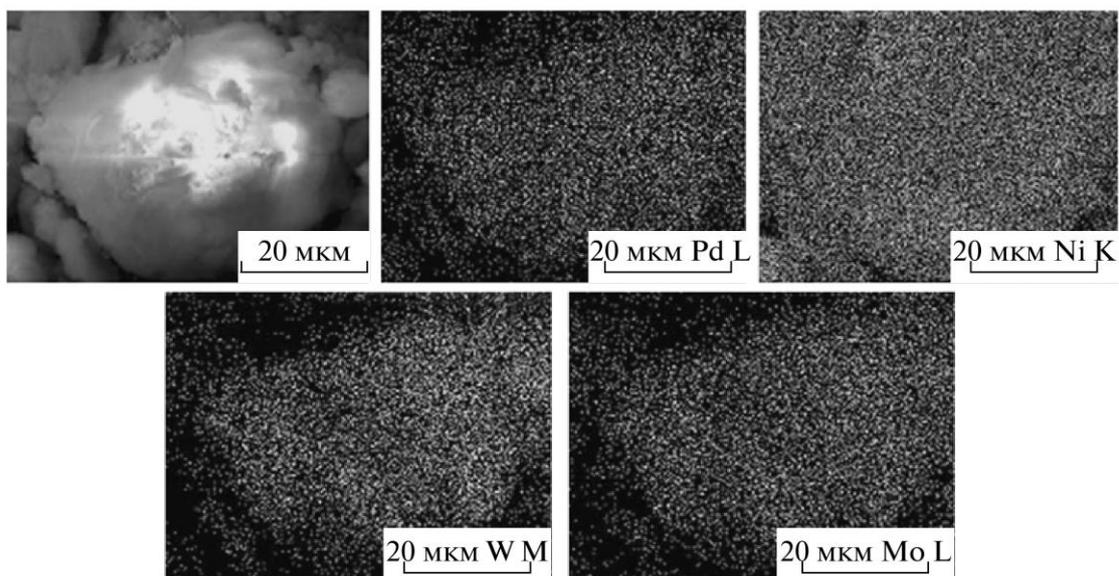


Рисунок 2-15. Микрофотографии СЭМ NiPd/ГПС<sub>MoW(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и карты распределения элементов

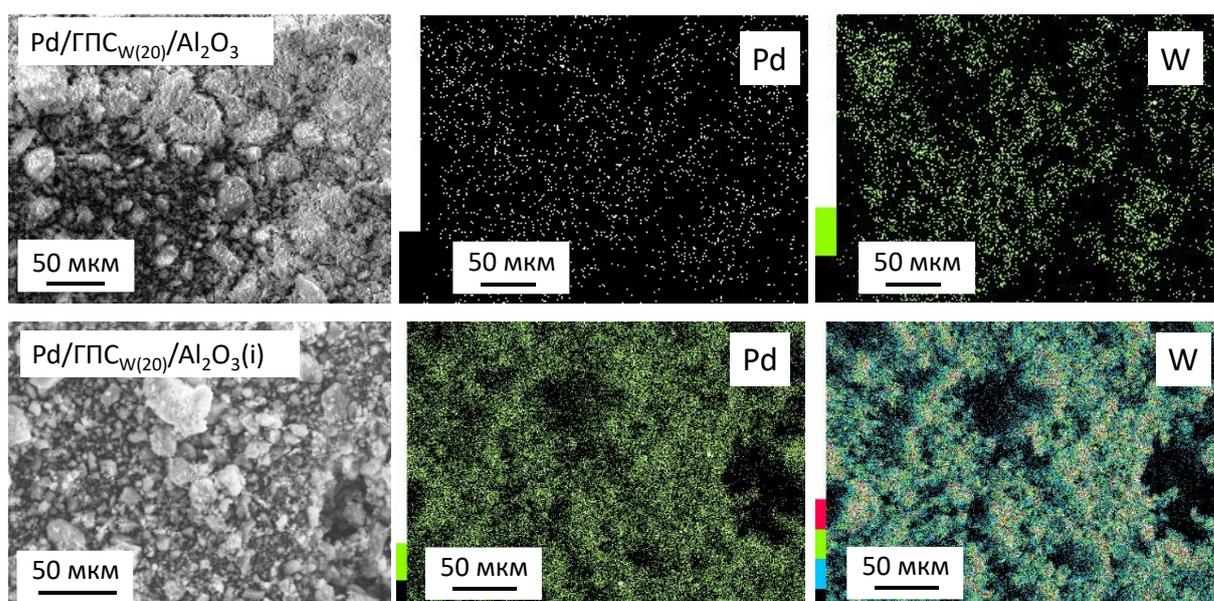


Рисунок 2-16. Микрофотографии СЭМ и карты распределения элементов на поверхности Pd/ГПС<sub>W(20)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (верхний ряд) и Pd/ГПС<sub>W(20)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i) (нижний ряд)

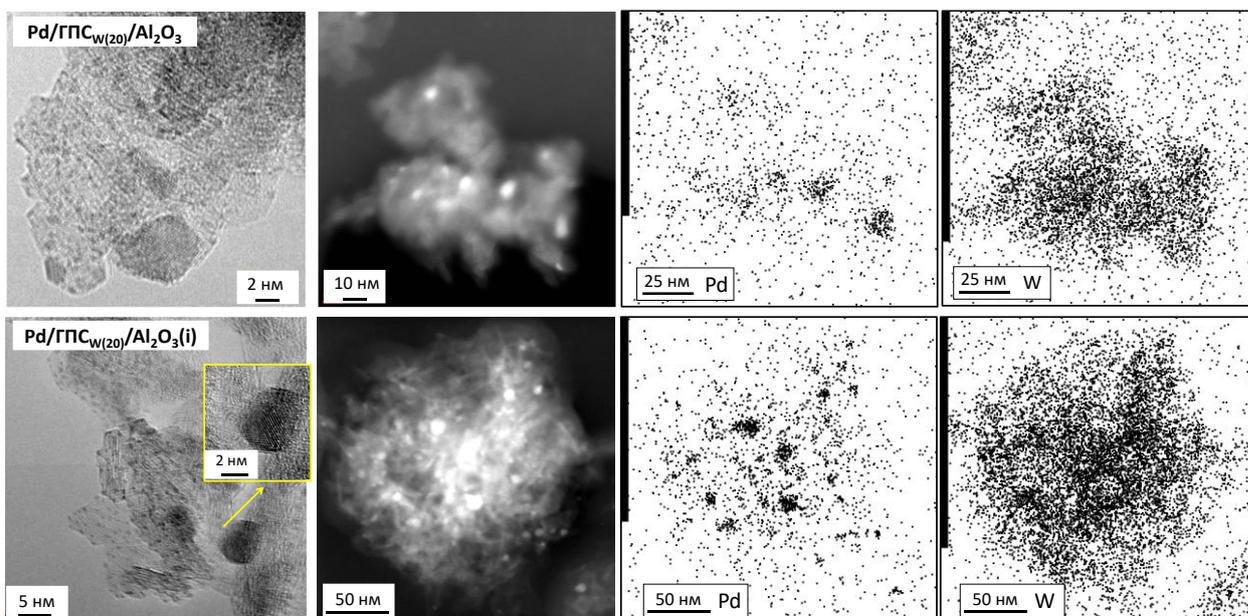


Рисунок 2-17. Микрофотографии ПЭМ в режимах светлого и темного поля, а также карты распределения Pd и W в образцах Pd/ГПС<sub>w(20)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/ГПС<sub>w(20)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i)

Пример микрофотографий ПЭМ и карты распределения частиц приведены на рисунке 2-17. Анализ микрофотографий ПЭМ показал, что в модифицированных образцах присутствуют частицы ГПС размером 0,5-1 нм, равномерно распределенные по поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сравнение микрофотографий в режимах светлого и темного поля и анализ методом ПЭМ-ЭДА позволили выделить участки, соответствующие нанесенным частицам металла, и оценить размер этих частиц [124, 125]. Установлено, что в не модифицированном Ni-содержащем образце средний размер частиц Ni составляет 4–5 нм, тогда как в образце, содержащем ГПС, распределение частиц по размерам немного шире (от 2 до 8 нм), однако частиц никеля размером больше 8 нм в образцах не обнаружено [124]. Размер нанесенных частиц Pd лежит в том же диапазоне. Образец Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i) содержит в основном частицы размером от 4 до 8 нм, а в катализаторе Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> распределение немного шире, от 4 до 11 нм. Модификация ГПС не приводит к изменению интервала размеров частиц Pd [125]. Таким образом, модифицирование поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гетерополикислотой или солью гетерополикислоты не приводит к образованию крупных частиц нанесенного металла.

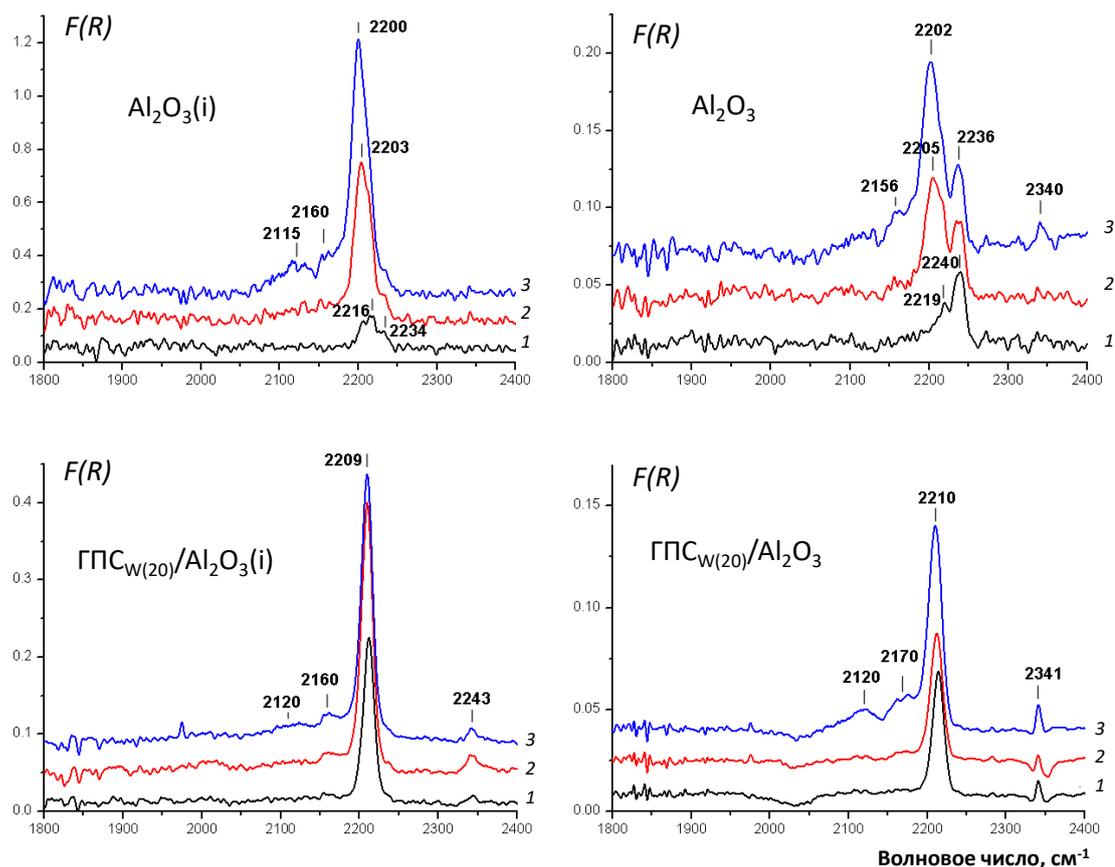


Рисунок 2-18. ИК ДО спектры адсорбированного СО для образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$ ,  $\text{ГПС}_{\text{W}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ГПС}_{\text{W}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$ , зарегистрированные при различных давлениях СО: 5 Торр (кривые 1), 20 Торр (кривые 2), 50 Торр (кривые 3)

Дополнительные сведения об изменении свойств поверхности носителя после модификации получали методом ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  (Рисунок 2-18). В спектрах исходных носителей присутствует полоса поглощения около  $2200 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая комплексам СО с координационно-ненасыщенными катионами  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрической координации на участках поверхности с регулярной структурой (льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) типа  $\text{L}_3$ ) [151-153]. Плечо в области  $2216 \text{ см}^{-1}$  соответствует комплексам СО с катионами алюминия, находящимися вблизи дефектов поверхности (ЛКЦ- $\text{L}_2$ ) [151, 152]. В спектре  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в отличие от  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$ , дополнительно присутствует п.п. около  $2240 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к карбонильным комплексам СО с ЛКЦ- $\text{L}_1$  [151, 152]. Сравнение спектров при разном давлении СО показало, что центры ЛКЦ- $\text{L}_1$  заполняются в первую очередь, и интенсивность этой полосы не меняется при повышении давления СО до 55 Торр. Повышение интенсивности п.п. в области  $2190 - 2200 \text{ см}^{-1}$  при увеличении давления СО связано с постепенным заполнением свободных ЛКЦ- $\text{L}_3$  поверхности. Таким образом, координационная способность и кислотность поверхности двух типов оксида алюминия несколько различаются.

После нанесения ГПС вид ИКДО спектров в области 2250–2150 см<sup>-1</sup> меняется: исчезают п.п. 2235–2240 и 2002–2205 см<sup>-1</sup>, а интенсивность п.п. 2209–2215 см<sup>-1</sup> повышается. Происходящие изменения указывают на то, что ГПС блокирует ЛКЦ типа L<sub>1</sub> и L<sub>3</sub>, а количество ЛКЦ-L<sub>2</sub>, наоборот, повышается. Следовательно, состав поверхности меняется в связи с переходом части катионов алюминия в новое состояние, совпадающее по координационному числу с центрами ЛКЦ-L<sub>2</sub>, а также с образованием новых центров с участием фрагментов оксида вольфрама [125]. Практически полное исчезновение ЛКЦ типа L<sub>1</sub> и L<sub>3</sub> свидетельствует о равномерности покрытия поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гетерополисоединением, что согласуется с результатами ПЭМ.

Равномерность нанесения ГПС подтверждается также методом РФА. Так, на дифрактограмме исходной ГПС наблюдаются узкие интенсивные рефлексы, соответствующие структуре Кеггина. После нанесения ГПС на поверхность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на дифрактограмме практически невозможно выделить рефлексы, характерные для ГПК. Даже для образца сравнения, приготовленного нанесением на тот же носитель 75 масс.% ГПС, рефлексы малоинтенсивные и сильно уширены. Равномерное распределение может быть связано с диспергированием частиц ГПС за счет взаимодействия с функциональными группами на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [126].

В работе установлено, что модификация поверхности носителя слоем ГПС влияет на электронное состояние нанесенного металла. О составе поверхности и степени взаимодействия нанесенного металла с носителем судили по результатам исследования физико-химическими методами (ТПВ-H<sub>2</sub>, ИКДО СО<sub>адс.</sub>, РФЭС).

Как описано в главе 2.2, в составе немодифицированного Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствуют две формы Ni<sup>2+</sup>, не связанная и химически связанная с носителем [83, 120]. Анализ профилей ТПВ-H<sub>2</sub> (Рисунок 2-19) невосстановленных прекурсоров NiO/ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO/ГПС<sub>MoW(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в которых количество модификатора невелико, показывает, что доля связанного с носителем Ni<sup>2+</sup> не снижается, а даже немного увеличивается по сравнению с Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, на что указывает сдвиг температуры максимума поглощения водорода в более высокотемпературную область. Мы полагаем, что сдвиг обусловлен взаимодействием Ni<sup>2+</sup> с гетерополисоединением [120, 154]. Более существенное изменение вида профиля ТПВ-H<sub>2</sub> происходит для биметаллических образцов, включающих палладий и никель. Восстановление NiO-PdO/ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO-PdO/ГПС<sub>MoW(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинается при более низких температурах, а основное поглощение водорода наблюдается в интервале температур 150 – 300°C (Рисунок 2-19). Снижение температуры восстановления связано с активацией водорода на образующихся в ходе восстановления частицах Pd<sup>0</sup> и его участием в восстановлении Ni<sup>2+</sup> [120, 155].

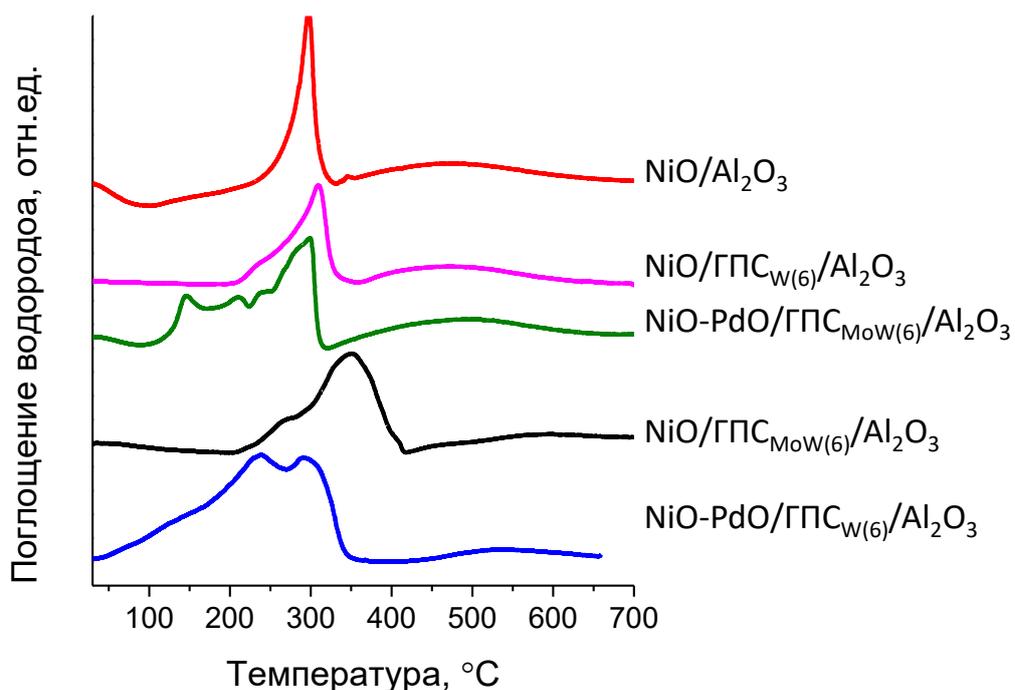


Рисунок 2-19. Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> невосстановленных прекурсоров Ni-содержащих катализаторов, модифицированных 6 масс.% ГПС.

Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> для NiO/ГПК<sub>W(20)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO/ГПК<sub>W(20)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i), модифицированных большим количеством ГПС (20 масс.%), также содержат пики поглощения водорода в двух температурных интервалах (Рисунок 2-20). На профилях ТПВ-Н<sub>2</sub> модифицированных ГПС образцов интенсивность пиков восстановления в низкотемпературной области снижается, а в высокотемпературной области увеличивается. В целом, профили ТПВ-Н<sub>2</sub> образцов, модифицированных 20 масс.% ГПС, более схожи между собой по сравнению с модифицированными 6 масс.% ГПС. Значительное содержание модификатора, а также обнаруженное методом ИКДО<sub>адс.СО</sub> исчезновение ЛКЦ носителя после введения ГПС указывает на снижение роли поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при формировании нанесенных частиц никеля. Этот вывод также подтверждается результатами ИКДО СО<sub>адс</sub> для Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO/ГПК<sub>W(20)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [126].

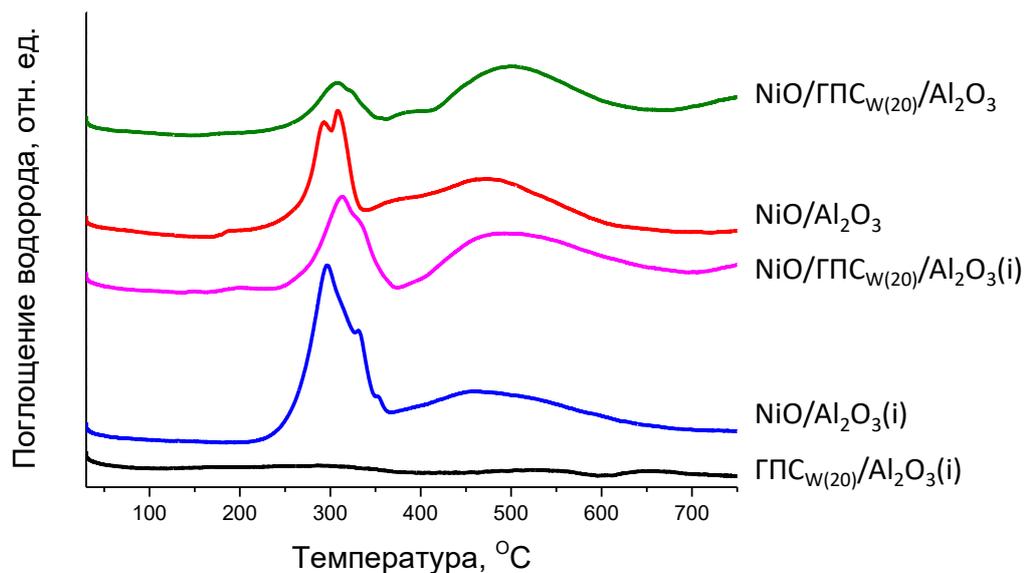


Рисунок 2-20. Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> невосстановленных прекурсоров Ni-содержащих катализаторов, модифицированных 20 масс.% ГПС

Отличительной особенностью профилей ТПВ-Н<sub>2</sub> модифицированных образцов по сравнению с не модифицированными является появление малоинтенсивных пиков поглощения водорода при низких температурах, а также небольшой сдвиг температуры максимума высокотемпературных пиков с 470 до 510°C. Такие изменения говорят о том, что, с одной стороны, нанесение ГПС способствует ослаблению взаимодействия небольшой части никеля с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Но с другой стороны, повышение температуры восстановления связано с изменением состава нестехиометрических шпинельных форм и появлением новых соединений типа NiWO<sub>4</sub> или NiWOAl вследствие взаимодействия никеля с ГПС [126]. Сравнение результатов ТПВ-Н<sub>2</sub> для Ni/GPC<sub>w(20)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/GPC<sub>w(20)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i) показало, что степень ВМН зависит от способа синтеза Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Так, в составе Ni/GPC<sub>w(20)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i) количество слабосвязанной формы Ni<sup>2+</sup> больше по сравнению с Ni/GPC<sub>w(20)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таким образом, модифицирование поверхности оксида алюминия слоем ГПС является эффективным способом изменения типа ВМН. В результате изменения свойств поверхности носителя взаимодействие металл-носитель происходит преимущественно с ГПС, а не с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Более сильно этот эффект проявляется при высоком содержании модификатора. Образование соединений типа NiWO<sub>4</sub> вследствие координирования никеля с WO<sub>3</sub> в составе ГПС может привести к изменению каталитической активности. Положение линий Ni<sup>2+</sup> в РФЭС спектрах Ni2p<sub>3/2</sub> электронов соответствует энергии связи 856.0 эВ, следовательно, никель в образцах присутствует в составе шпинели [127, 136]. Однако на

основании данных РФЭС сложно охарактеризовать отдельно шпинельные формы никеля, связанные с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или с ГПС. Исследование методом РФЭС *in situ* восстановления водородом показало, что модифицирование поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  слоем ГПС влияет на способность  $\text{Ni}^{2+}$  к восстановлению в составе Ni-содержащих катализаторов при высоких температурах [126]. После обработки катализаторов водородом при  $330^\circ\text{C}$  не обнаружено существенных различий в соотношении  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$  для не модифицированных и модифицированных образцов. Иной результат получен после обработки катализаторов водородом при  $450^\circ\text{C}$ . В этом случае в образцах  $\text{Ni}/\text{ГПС}_{\text{W}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni}/\text{ГПС}_{\text{W}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$  доля  $\text{Ni}^0$  составила около 19%, но такая же обработка не модифицированных катализаторов значительно менее эффективна, она приводит к восстановлению всего около 9% никеля. Различия в доле  $\text{Ni}^0$  хорошо видны на спектрах РФЭС (Рисунок 2-21). Таким образом, важным результатом РФЭС исследования является обнаружение эффекта снижения температуры восстановления  $\text{Ni}^{2+}$  в образцах, модифицированных ГПС.

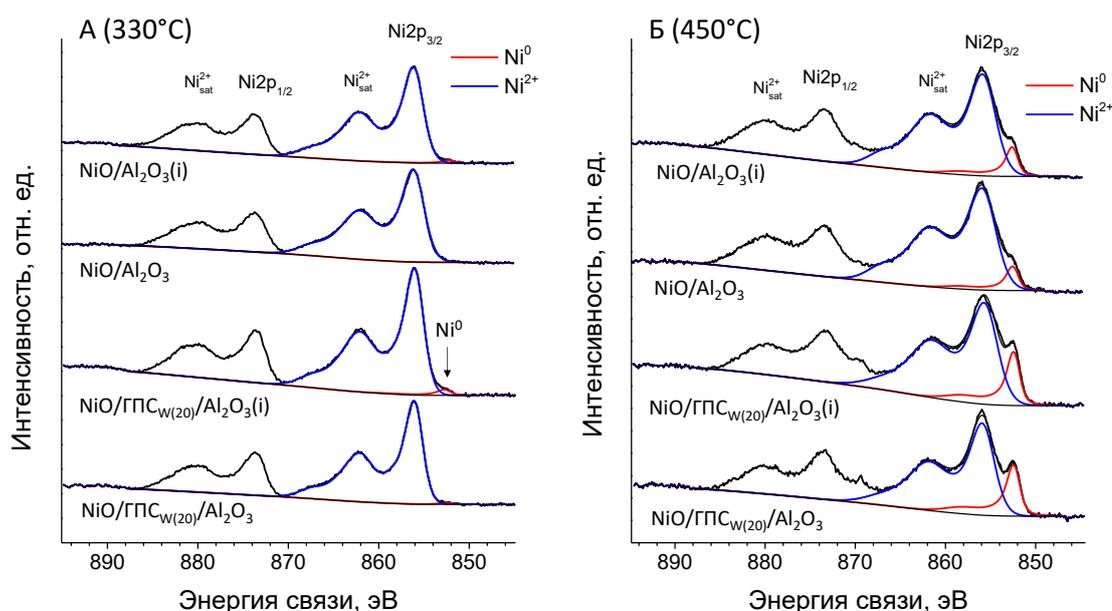


Рисунок 2-21.  $\text{Ni}2p$  спектры РФЭС образцов  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , не модифицированных и модифицированных ГПС, восстановленных *in situ* водородом при 330 и  $450^\circ\text{C}$  в каталитической ячейке РФЭС спектрометра

Анализ спектров РФЭС  $\text{W}4f$  показал, что на поверхности всех образцов вольфрам присутствует в окисленном виде ( $\text{W}^{6+}$ ). Только на поверхности модифицированных образцов после восстановления при  $450^\circ\text{C}$  обнаружено небольшое количество (около 1 ат.%) металлического вольфрама [126]. Вольфрам в промежуточных степенях окисления ( $\text{W}^{5+}$  и  $\text{W}^{4+}$ ) на поверхности не обнаружен. Хотя степень окисления вольфрама в ходе обработки водородом практически не изменяется, не исключено разложение структуры

ГПС с образованием  $\text{WO}_3$ . Методом ДСК-ТГ установлено, что при нагревании на воздухе при температуре около  $350^\circ\text{C}$  образца ГПС (в отсутствие носителя) происходит потеря структурной воды с сохранением структуры Кеггина, а разрушение ГПС происходит при  $527^\circ\text{C}$ . Однако для образца  $\text{ГПС}_{\text{W}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в профиле ДСК заметных термических эффектов не наблюдается, только малоинтенсивные в широком температурном интервале. Это подтверждает результаты, полученные другими методами, о равномерном распределении ГПС по поверхности в виде частиц малого размера. По-видимому, восстановительная обработка приводит к по крайней мере к частичному разрушению ГПС с образованием оксидов вольфрама [126].

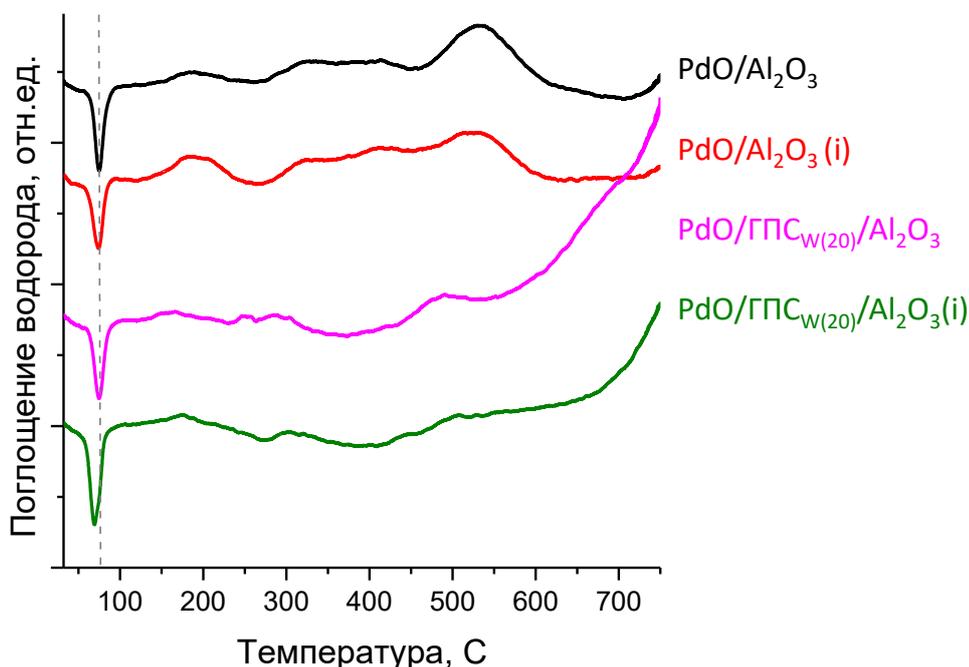


Рисунок 2-22. Профили ТПВ- $\text{H}_2$  не восстановленных прекурсоров Pd-содержащих катализаторов, модифицированных 20 масс.% ГПС

Интересные результаты получены для Pd-содержащих катализаторов, модифицированных ГПС. В профилях ТПВ- $\text{H}_2$  всех невосстановленных прекурсоров Pd-содержащих образцов (Рисунок 2-22) наблюдается пик выделения водорода при температурах  $75\text{-}80^\circ\text{C}$ , соответствующий разложению  $\beta\text{-PdH}_x$ . Образование гидроксида палладия свидетельствует об относительно крупном, с точки зрения нанесенных катализаторов, размере наночастиц палладия, и соответствует данным ПЭМ, согласно которым размер этих частиц составляет  $8\text{-}11$  нм. Вследствие того, что частицы PdO восстанавливаются уже при  $30^\circ\text{C}$ , профили ТПВ- $\text{H}_2$  прекурсоров палладиевых катализаторов практически не различаются. В этом случае более информативными оказались результаты ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$ .

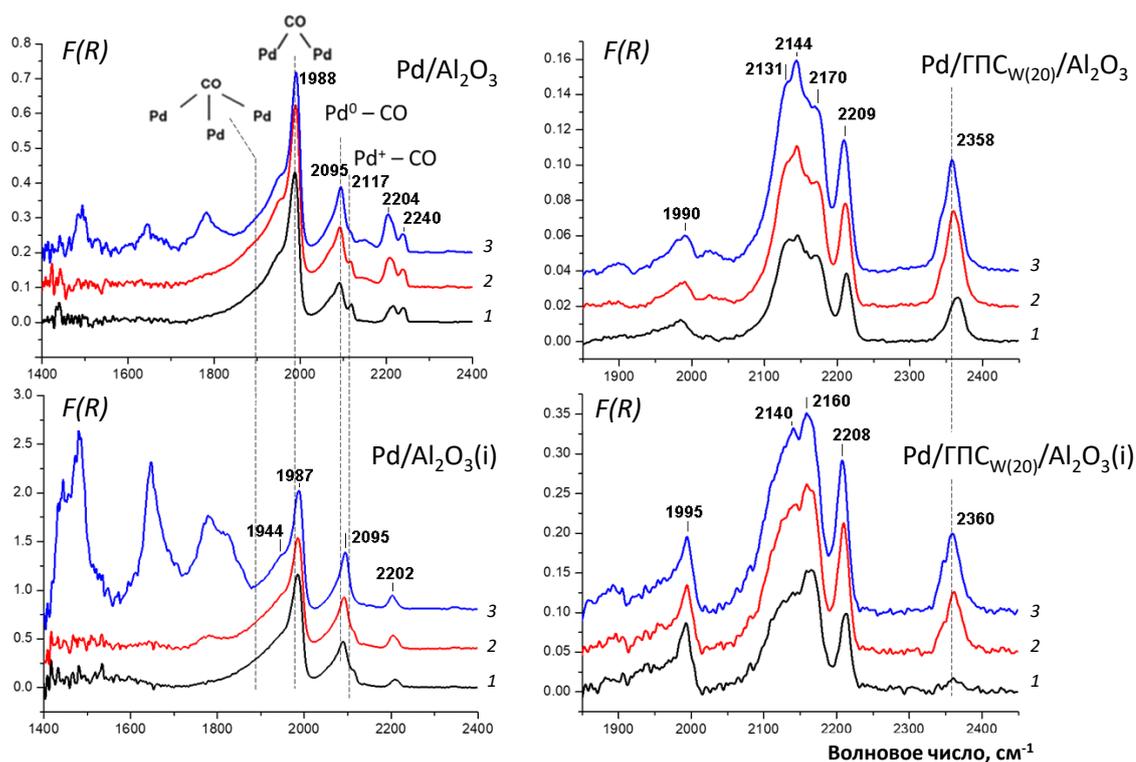


Рисунок 2-23. Спектры ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  для  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}/\text{GPC}_{\text{W}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3$

В спектрах ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$   $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$  (Рисунок 2-23) наблюдаются п.п., характерные для  $\text{CO}$ , адсорбированного на металлическом палладии: линейные комплексы  $\text{Pd}^0\text{-CO}$  ( $2091\text{--}2095\text{ см}^{-1}$ ), мостиковые комплексы  $(\text{Pd}^0)_2\text{-CO}$  (плечо при  $1990\text{ см}^{-1}$ ) и  $(\text{Pd}^0)_3\text{-CO}$  ( $1800\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ ) [125]. Относительно низкая интенсивность полосы поглощения, соответствующей линейному комплексу, по сравнению с интенсивностью п.п. мостиковых комплексов может свидетельствовать о присутствии относительно крупных частиц, что согласуется с результатами ПЭМ. Дополнительно, в спектре образца  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается п.п.  $2120\text{--}2117\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует линейным комплексам  $\text{Pd}^+\text{-CO}$  [156, 157]. Учитывая результаты, приведенные в работе [157], можно предположить, что в образце  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствует частично окисленный палладий, т.к. полосы поглощения  $\text{CO}$ , адсорбированного на  $\text{Pd}^{2+}$ , лежат в области  $2215\text{--}2145\text{ см}^{-1}$ . Сравнение интенсивностей полос поглощения для спектров, полученных при различных давлениях  $\text{CO}$ , показывает, что первыми начинают заполняться центры, образованные частично окисленным палладием. В спектрах образца  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$  п.п., отвечающая  $(\text{Pd}^+)\text{-CO}$ , практически отсутствует, что свидетельствует о том, что почти весь палладий находится в металлическом состоянии. Также для образца  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$  подтверждаются результаты ПЭМ о меньшем размере частиц, т.к. п.п.  $(\text{Pd}^0)_3\text{-CO}$  слабо выражена по сравнению со спектром образца  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Вид спектров ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  для образцов на модифицированных носителях существенно меняется, что свидетельствует об изменениях структуры поверхности. В ИКДО спектрах обоих модифицированных катализаторов появляется немного асимметричная полоса поглощения в области  $2360 \text{ см}^{-1}$ . Появление этой п.п. соответствует молекулам  $\text{CO}_2$ , координированным с  $\text{Pd}^0$  и поверхностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [125]. Появление на поверхности катализаторов адсорбированных молекул  $\text{CO}_2$  связано с протеканием на поверхности реакции окисления  $\text{CO}$ , что свидетельствует о высокой каталитической активности поверхности в этой реакции. Наличие поглощения в области  $2180\text{-}2050 \text{ см}^{-1}$  соответствует наложению п.п., соответствующих комплексам  $\text{Pd}^{2+}\text{-CO}$  и  $\text{Pd}^+\text{-CO}$  [125]. Полосы поглощения, характеризующие адсорбированный на  $\text{Pd}^0$  монооксид углерода, малоинтенсивные. Анализ ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  спектров показал, что в катализаторах  $\text{Pd}/\text{ГПС}_{\text{W}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}/\text{ГПС}_{\text{W}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$  палладий преимущественно находится в окисленной форме, во втором случае в виде  $\text{Pd}^{2+}$ , а  $\text{Pd}^0$  присутствует в незначительном количестве. Отличительной особенностью  $\text{Pd}/\text{ГПС}_{\text{W}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  является отсутствие полос поглощения, соответствующих  $\text{CO}$ , адсорбированному на одиночных атомах  $\text{Pd}$ .

Обобщая полученные результаты физико-химических исследований, можно выделить некоторые закономерности формирования активных центров поверхности катализаторов, модифицированных ГПС. Нанесение ГПС приводит к практически полному исчезновению кислотных центров поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что влияет на состояние нанесенного металла. Формирование слоя ГПС на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяет характер и степень контакта металл-носитель. Вместо оксида алюминия роль носителя, с которым происходит взаимодействие нанесенного металла, начинает играть ГПС. Важным результатом этого эффекта для  $\text{Ni}$ -содержащих катализаторов является более легкое восстановление  $\text{Ni}^{2+}$  в образцах, модифицированных ГПС, по сравнению с не модифицированными. Хотя модифицирование ГПС  $\text{Pd}$ -содержащих катализаторов и приводит к повышению доли окисленного палладия, образующиеся немногочисленные центры  $\text{Pd}^0$ , по-видимому, более активны, что проявляется в появлении на поверхности катализаторов молекул  $\text{CO}_2$  в ходе исследования методом ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$ .

Каталитические свойства образцов, модифицированных ГПС, исследовали в реакциях газофазного ГДХ хлорбензола, селективного гидрирования ФА до стирола и мультифазного ГДХ ТХБ. Все  $\text{Ni}$ -содержащие катализаторы оказались активными в реакции ГДХ ХБ. Следует отметить, что исходный носитель  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не проявляет активности в этой реакции, но  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , модифицированный ГПС, обладает некоторой активностью в области температур  $300\text{-}350^\circ\text{C}$ . Четкие различия в активности для не модифицированных и модифицированных небольшим количеством ГПС катализаторов хорошо заметны при

сравнении температурной зависимости конверсии ХБ (Рисунок 2-24). Ni- и NiPd-катализаторы на модифицированном гетерополисиодинениями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> активны при более низких температурах [120]. Среди образцов, модифицированных небольшим количеством ГПС, наиболее эффективными оказались катализаторы на основе ГПС, включающего молибден и вольфрам - Ni/ГПС<sub>MoW(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiPd/ГПС<sub>MoW(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полное превращение ХБ достигается уже при 150°C. Эффективность образцов, модифицированных ГПС на основе вольфрама - Ni/ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiPd/ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - оказалась несколько ниже: полное превращение ХБ достигается при температурах 200-250°C. Важные результаты получены при сравнении температурной зависимости конверсии в режимах ступенчатого повышения и понижения температуры. Для модифицированных катализаторов наблюдается гистерезис температурной зависимости конверсии: температура достижения 50% конверсии снижается при последующем проведении реакции в режиме ступенчатого понижения температуры по сравнению с наблюдаемой в ходе повышения температуры опыта. Так, для Ni/ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значение T<sub>50</sub> снижается на 30°C, а в случае Ni/ГПС<sub>MoW(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> понижение температуры менее значительное, оно составило 10°C. Повышение эффективности в режиме понижения температуры связано с эволюцией состава поверхности под действием реакционной среды в высокотемпературном диапазоне [120]. В восстановительной среде реакции ГДХ возможно частичное восстановление ГПС с образованием только WO<sub>3</sub> или обоих оксидов, WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub>, при использовании в качестве модификатора ГПС<sub>W(6)</sub> или ГПС<sub>MoW(6)</sub> соответственно. Образовавшиеся оксиды могут создавать дополнительные центры аккумуляции водорода. Количественный анализ данных ТПВ-H<sub>2</sub> показал повышенное поглощение водорода относительно расчетного, необходимого для полного восстановления оксидных форм активных металлов (Ni и/или Pd). Эти данные свидетельствуют о частичном восстановлении ГПС. Введение малых добавок палладия (0.05 и 0.015 масс.%) приводит к некоторому повышению эффективности катализаторов, что проявляется в небольшом сдвиге температурной зависимости конверсии в сторону низких температур (Рисунок 2-24). Учитывая восстановительные условия реакции ГДХ, присутствие палладия на поверхности катализатора может приводить к снижению температуры восстановления ГПС под действием активного водорода, образовавшегося на центрах Pd<sup>0</sup>. Восстановление ГПС сопровождается его дегидратацией, в ходе которой в структуре Кеггина на месте позиций кислорода возникают анионные вакансии [158]. Образовавшиеся вакансии могут служить дополнительными центрами активации водорода:



Из литературы известно, что адсорбированный таким образом на поверхности ГПС водород может эффективно участвовать в гидрировании непредельных углеводородов. Вероятно, схожий механизм реализуется и в ходе ГДХ. Аккумуляции водорода на поверхности носителя также может способствовать наличие дефектов и образование анионных вакансий. Активированный на металлических центрах водород перетекает на носитель, где и взаимодействует с молекулой хлорбензола [120]. Оксид алюминия также может участвовать в переносе атомов водорода за счет присутствия гидроксильных групп поверхности [159]. Таким образом, совместное использование ГПС и малых добавок Pd оказалось эффективным для изменения ВМН и каталитических свойств систем Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

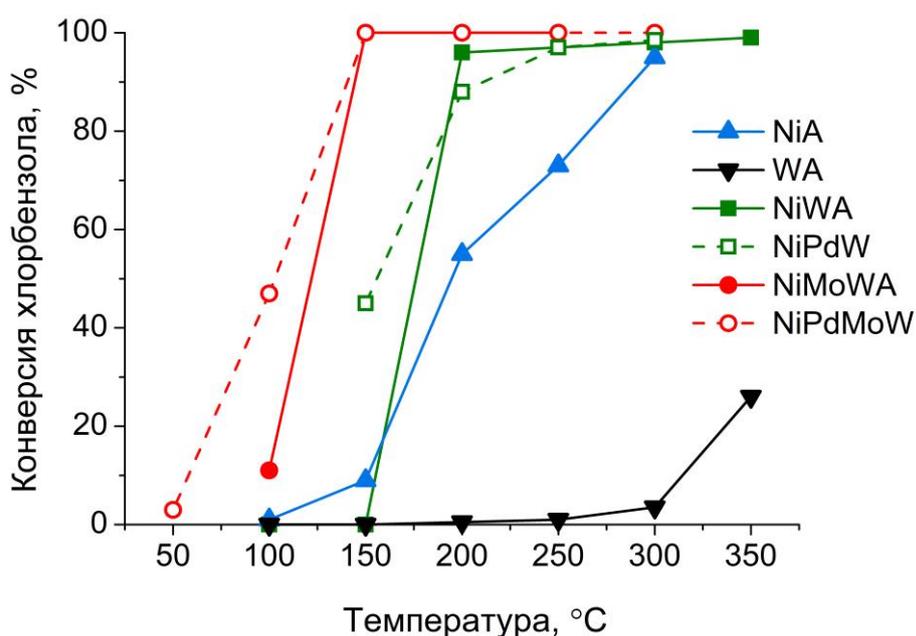


Рисунок 2-24. Температурные зависимости конверсии ХБ для ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni- и NiPd-катализаторов на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированном небольшими количествами ГПС (сплошная линия – повышение температуры, пунктирная линия – снижение температуры)

Предположения о роли ГПС в активации водорода подтверждаются результатами каталитического гидрирования фенилацетилена. Модифицированный носитель ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявил активность и в этой реакции: при 250°C конверсия ФА составила около 50% (Рисунок 2-25). Более высокая активность ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гидрировании ФА по сравнению с ГДХ ХБ объясняется способностью к координированию ненасыщенных углеводородов на анионных вакансиях. При повышении температуры выше 250°C конверсия ФА снижается, что связано с уменьшением количества ФА, адсорбированного на поверхности катализатора [124]. По этой причине сравнение эффективности никельсодержащих катализаторов проводили в интервале температур от 100 до 250°C.

Модифицированные ГПС Ni-содержащие катализаторы более активны по сравнению с ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Они обеспечивают высокую конверсию ФА, близкую к 100%, при температурах 200 и 250°C (Рисунок 2-25). Ni/ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает стабильное превращение ФА в течение более 30 ч. Высокую активность никельсодержащих катализаторов обеспечивает одновременное присутствие ГПС и Ni на поверхности носителя. На центрах никеля, обладающих способностью к диссоциативной хемосорбции водорода, формируются активные частицы водорода, которые затем перетекают на носитель ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Одновременно дефекты в структуре ГПС способствуют координированию ФА. В результате такого совместного действия конверсия ФА повышается.

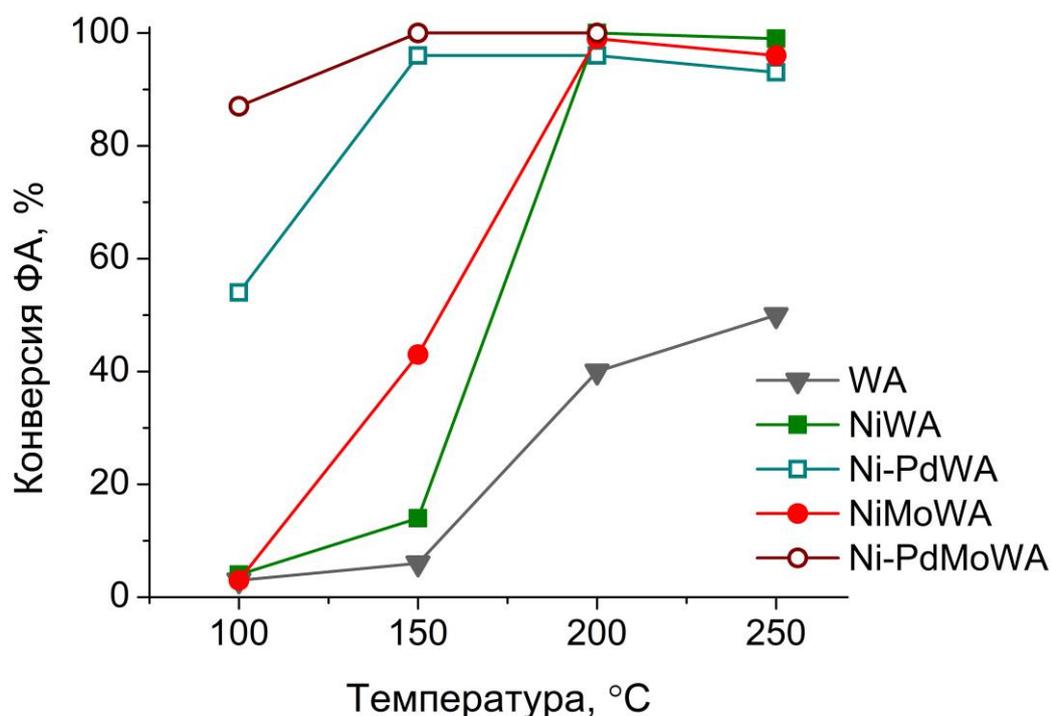


Рисунок 2-25. Температурные зависимости конверсии фенилацетилена в присутствии никельсодержащих катализаторов, модифицированных малым количеством ГПС<sub>W(6)</sub>

Модифицирование палладием, даже в малых количествах, привело к повышению эффективности катализаторов в области низких температур. При 100 и 150°C оба Pd-содержащих катализатора, NiPd/ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiPd/ГПС<sub>MoW(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, более активны по сравнению с не содержащими палладия никельсодержащими катализаторами. Так, при 100°C конверсия ФА и селективность образования стирола на обоих модифицированных палладием образцах превышают соответствующие значения для Ni/ГПС<sub>W(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/ГПС<sub>MoW(6)</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако в высокотемпературном интервале селективность образования

стирола заметно снизилась и возросла селективность по этилбензолу [124]. Также в небольшой степени начали протекать побочные реакции алкилирования. Наблюдаемые эффекты связаны с высокой способностью палладия к активации водорода. По-видимому, даже малое количество центров  $Pd^0$  обеспечивает избыток активного водорода на поверхности. Повышение температуры реакции вызывает также увеличение скорости гидрирования, что приводит к полному гидрированию тройной связи ФА с образованием этилбензола. Обнаруженные повышенная эффективность и стабильность  $NiPd/ГПС_{W(6)}/Al_2O_3$  и  $NiPd/ГПС_{MoW(6)}/Al_2O_3$  в гидрировании ФА в проточной системе при  $100^\circ C$  открывает возможности для эффективной реализации процесса [124].

Добавление значительных количеств (20 масс.%) ГПС также влияет на каталитические свойства  $Ni/Al_2O_3$  в ГДХ (Рисунок 2-26). Дополнительно на примере таких катализаторов обнаружено влияние природы использованного  $Al_2O_3$ . Действительно, добавление  $ГПС_{W(20)}$  в состав  $Ni/Al_2O_3$  привело к снижению конверсии ХБ по сравнению с  $Ni/Al_2O_3$  во всем исследованном температурном интервале. Напротив,  $Ni/ГПС_{W(20)}/Al_2O_3(i)$  работал значительно лучше не модифицированного ГПС аналога (Рисунок 2-26). Основным продуктом реакции во всех случаях был бензол, а дополнительным - продукт его гидрирования, циклогексан. Содержание циклогексана в реакционной смеси увеличивалось от 1 до 15% при повышении температуры реакции до  $350^\circ C$ . Единственным исключением оказался образец  $Ni/ГПС_{W(20)}/Al_2O_3$ , в присутствии которого селективность образования циклогексана оказалась наибольшей и достигала 20% [126].

Отметим, что эволюция каталитических систем по-разному протекает в зависимости от использованного типа оксида алюминия и модификации ГПС. Это видно из отсутствия, наличия и знака гистерезиса кривых конверсии, полученных в ходе ступенчатого повышения и понижения температуры реакции. Так, для  $Ni/ГПС_{W(20)}/Al_2O_3(i)$  гистерезиса не наблюдается, по-видимому, из-за высокой активности (конверсия ХБ составляет 95-100%). В присутствии  $Ni/ГПС_{W(20)}/Al_2O_3$  наблюдается отрицательный гистерезис. На катализаторе  $Ni/Al_2O_3(i)$  при малых температурах гистерезис отрицательный, а в случае  $Ni/Al_2O_3$  – положительный (повышенная конверсии ХБ при некотором значении температуры реакции, достигнутая в ходе снижения температуры реакции, по сравнению со значением, полученным при той же температуре) в ходе подъема температуры реакции) (Рисунок 2-26).

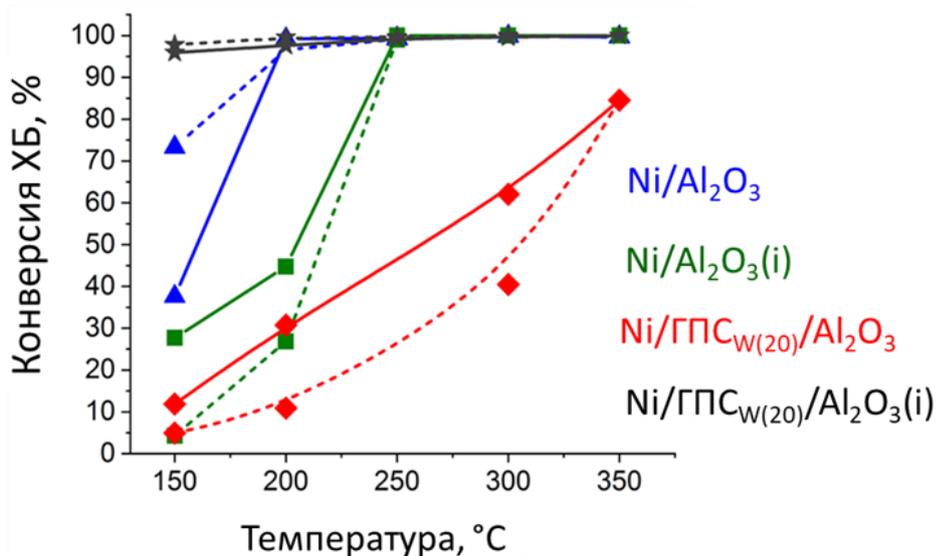


Рисунок 2-26. Температурные зависимости конверсии хлорбензола в режимах ступенчатого повышения (сплошная линия) и понижения температуры (пунктирная линия) на никелевых катализаторах, модифицированных 20 масс.% ГПС

Возможные причины наблюдаемых различий включают особенности электронного состояния никеля, различия в его дисперсности и в способности оксида никеля к восстановлению, вызванные его взаимодействием с носителем. Анализ результатов РФЭС показал, что электронное состояние никеля во всех катализаторах схожее (преимущественно  $Ni^{2+}$ ), а доля  $Ni^0$  не превышает 1%. Присутствие фаз Ni и NiO методом РФА не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии крупных кристаллических частиц и о высокой дисперсности никельсодержащих фаз, независимо от природы использованного оксида алюминия. Однако метод ИКДО  $CO_{адс}$  позволил обнаружить различия в адсорбционной способности никельсодержащих фаз на поверхности катализаторов. В спектрах катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i) наблюдаются полосы поглощения, соответствующие молекулам CO, адсорбированным на центрах никеля в различных степенях окисления. Однако на поверхности Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преобладает CO, адсорбированный на  $Ni^0$ , тогда как на поверхности Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i) он преимущественно адсорбирован на никеле в окисленной форме. Возможно, в составе первого катализатора происходит восстановление некоторой части оксида никеля монооксидом углерода. Эти данные согласуются с результатами ТПВ-H<sub>2</sub>, согласно которым, в профиле ТПВ-H<sub>2</sub> образца Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеется небольшой пик при 186°C, отсутствующий на профиле Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i). Этот пик относится к легко восстанавливаемой форме NiO, восстановление которой обеспечивает появление на поверхности Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> некоторого количества центров  $Ni^0$ . При повышении температуры реакции от 150 до 200°C конверсия ХБ возрастает практически до 100%, что, по-видимому, вызвано повышением количества активных центров  $Ni^0$  за счет

восстановления NiO водородом из реакционной смеси. Эти результаты показывают, что в зависимости от свойств используемого носителя меняется степень его взаимодействия с нанесенным оксидом никеля. Оптимизацию свойств носителя можно использовать для создания легко восстанавливаемых форм никеля на поверхности, и это позволяет добиться повышенной конверсии ХБ при относительно низких температурах.

Одной из причин этого эффекта может служить различие в составе и количестве кислотных центров поверхности разных образцов оксида алюминия. Вероятно, более высокая активность Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(i) связана с одновременным присутствием на поверхности центров металлического никеля и повышенным количеством кислотных центров поверхности [126]. Известно, что кислотные центры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствуют спилловеру водорода по поверхности [159, 160]. Кислотные центры поверхности могут также способствовать адсорбции ХБ. Таким образом, повышенная эффективность обеспечивается спилловером водорода, активированного на Ni<sup>0</sup>, на поверхность носителя, где протекает ГДХ хемосорбированных молекул ХБ.

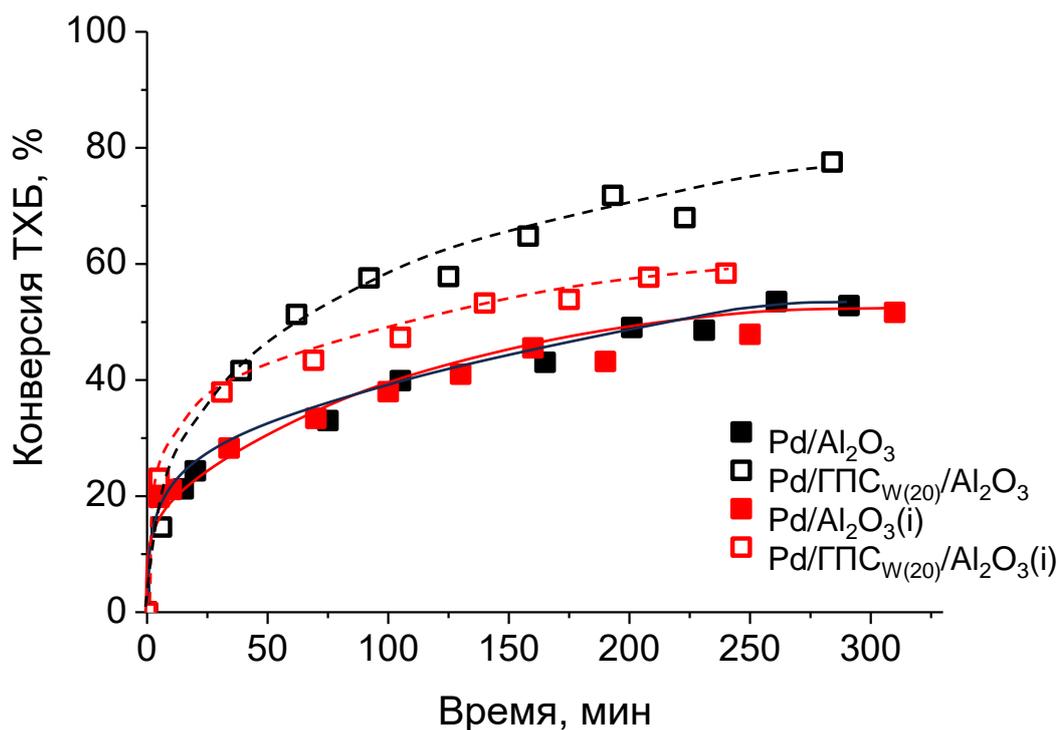


Рисунок 2-27. Зависимость конверсии ТХБ в присутствии не модифицированных и модифицированных ГПС катализаторов Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В ходе парофазного ГДХ ХБ палладий способен проводить побочную реакцию гидрирования бензольного кольца, снижая селективность процесса. Поэтому эффективность Pd-содержащих катализаторов сравнивали в реакции мультифазного ГДХ ТХБ. Анализ кинетических кривых показал, что конверсия ТХБ в присутствии Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и

$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$  практически совпадает (Рисунок 2-27), однако имеются небольшие различия в селективности: в присутствии  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  выше селективность образования бензола (примерно на 5-10%), в то время как на  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$  выше доля продуктов парциального ГДХ [125]. Модифицирование оксида алюминия слоем ГПС приводит к изменению активности катализаторов. Конверсия ТХБ в присутствии модифицированных образцов выше по сравнению с не модифицированными, причем  $\text{Pd}/\text{ГПС}_{\text{W}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3$  более активен по сравнению с  $\text{Pd}/\text{ГПС}_{\text{W}(20)}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{i})$ .

По данным ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$ , на поверхности модифицированных ГПС катализаторов присутствуют одиночные катионы  $\text{Pd}^+$  и  $\text{Pd}^{2+}$ , а доля  $\text{Pd}^0$  существенно меньше по сравнению с не модифицированными образцами. Особенности кислотности поверхности катализаторов обеспечивают возможность активации молекулы ТХБ, а также аккумулярования водорода на поверхности. Хотя центров  $\text{Pd}^0$  на поверхности модифицированных катализаторов не так много, как в немодифицированных, в сочетании с центрами  $\text{Pd}-\text{O}-\text{W}$ , образованными взаимодействием палладия с продуктами разложения ГПС, они обеспечивают более высокую эффективность модифицированных ГПС образцов [125].

Таким образом, полученные результаты показывают, что модифицирование поверхности оксида алюминия слоем ГПС на основе молибдена и /или вольфрама может быть эффективно использовано для изменения степени ВМН с целью регулирования каталитической активности. В частности, модификация ГПС способствует образованию на поверхности форм  $\text{Ni}^{2+}$ , которые легче восстанавливаются водородом в ходе предварительной обработки и в реакционной среде. Это может происходить, в частности, за счет снижения силы взаимодействия никеля с оксидом алюминия, которое приводит к образованию шпинелей в виде объемных фаз или в местах контакта между  $\text{NiO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Образование шпинелей практически неизбежно в немодифицированных образцах, тем более при использовании традиционных способов нанесения никеля. Кроме того, ГПС в ходе предварительных обработок и в процессе реакции может подвергаться термическому разложению с образованием оксидов молибдена/вольфрама, которые образуют дополнительные центры активации реагентов. Как показал сравнительный эксперимент, сами ГПС тоже обладают некоторыми каталитическими свойствами в исследованных восстановительных реакциях.

## 2.4. Взаимодействие металл-носитель в системах на основе ZrO<sub>2</sub>

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [34, 161-164]<sup>4</sup>.

В отличие от системы Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая характеризуется возможностью образования объёмного устойчивого стехиометрического химического соединения (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) при взаимодействии металла с носителем, существуют другие пары металл - оксидный носитель, не способные образовывать новые объёмные фазы (например, Pd и ZrO<sub>2</sub>). Тем не менее, и в таких системах возможно изменение свойств вследствие образования химических связей на границе контакта металл-носитель, что влияет на каталитическую активность.

В этой части работы исследовали катализаторы, содержащие в качестве активного компонента Pd, нанесенный на диоксид циркония. Объектами исследования в этом разделе работы служили катализаторы Pd/ZrO<sub>2</sub>, полученные осаждением Pd(OH)<sub>2</sub> на носитель ZrO<sub>2</sub>, а также системы Pd-ZrO<sub>2</sub>, приготовленные совместным осаждением компонентов, в том числе с использованием темплатов (сосновые опилки, целлюлоза).

Способы синтеза выбирали так, чтобы они позволяли варьировать условия формирования частиц металла, параметры пористой системы носителя и обеспечивали возможности равномерного введения промотирующих примесей. Для создания мезопористой структуры в работе использовали биологические темплаты (древесные опилки, целлюлоза) [163, 164]. Биотемплаты перспективны для создания пористой структуры оксидных материалов [165-167]. Заложенная природой текстура может в процессе синтеза быть перенесена в текстуру оксида. Во всех случаях полноту удаления

---

<sup>4</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

Golubina E.V., Lokteva E.S., Kachevsky S.A., Turakulova A.O., Lunin V.V. Development and design of Pd-containing supported catalysts for hydrodechlorination // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 2010. — Vol. 175. — P. 293-296. ([161], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 70%).

Отрощенко Т.П., Туракулова А.О., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Лунин В.В. Катализаторы на основе PdO\_ZrO<sub>2</sub> в реакции гидрохлорирования хлорбензола // *Журнал физической химии*. — 2015. — Т. 89. — № 7. — С. 1079-1088. ([163], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 70%).

Туракулова А.О., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Коротков А.В., Лунин В.В. Бинарные оксиды ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – перспективные носители для палладиевых катализаторов гидрохлорирования // *Журнал физической химии*. — 2011. — Т. 85. — № 3. — С. 466-472. ([162], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 75%).

Lokteva E.S., Golubina E.V. Metal-support interactions in the design of heterogeneous catalysts for redox processes // *Pure and Applied Chemistry*. — 2019. — Vol. 91. — № 4. — P. 609-631. ([34], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 50%).

Патент № 2462311 РФ. Способ получения катализатора гидрохлорирования / Голубина Е.В., Туракулова А.О., Локтева Е.С., Перистый А.А., Лунин В.В. // *Бюл.* — 2012. — № 27. — 5 с. ([164], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 80%).

темплата контролировали методом ДСК-ТГ-МС. Формирование активных центров проводили на поверхности готового носителя, либо в ходе совместного осаждения с носителем. С точки зрения возможности промотирования катализаторов интересным представлялось сравнить биотемплаты, содержащие (древесные опилки) и не содержащие (целлюлоза) примесные ионы.

### 2.4.1. Физико-химические характеристики образцов

Обозначения образцов, методика синтеза и текстурные характеристики приведены в Таблице 2-3. Содержание палладия в катализаторах составляло 2 масс. %. В названиях невосстановленных предшественников катализаторов палладий обозначен как PdO. При синтезе всех образцов температуру прокаливания выбирали на основании результатов анализа методом ДСК-ТГ-МС. Целью служило получение тетрагональной фазы  $ZrO_2$  и дополнительно, в случае темплатного синтеза, полное удаление биотемплата.

Таблица 2-3. Физико-химические характеристики катализаторов на основе  $ZrO_2$

Обозначение катализаторов	Способ приготовления		СБЭТ, м <sup>2</sup> /г
	темплат	метод синтеза	
$ZrO_2$	–	осаждение	40
$Pd/ZrO_2$	–	осаждение на $ZrO_2$	38
$ZrO_2$ _древ	Опилки сосны	осаждение	41
$Pd-ZrO_2$ _древ	Опилки сосны	совместное осаждение	57
$Pd-ZrO_2$ _целл	Целлюлоза	совместное осаждение	44

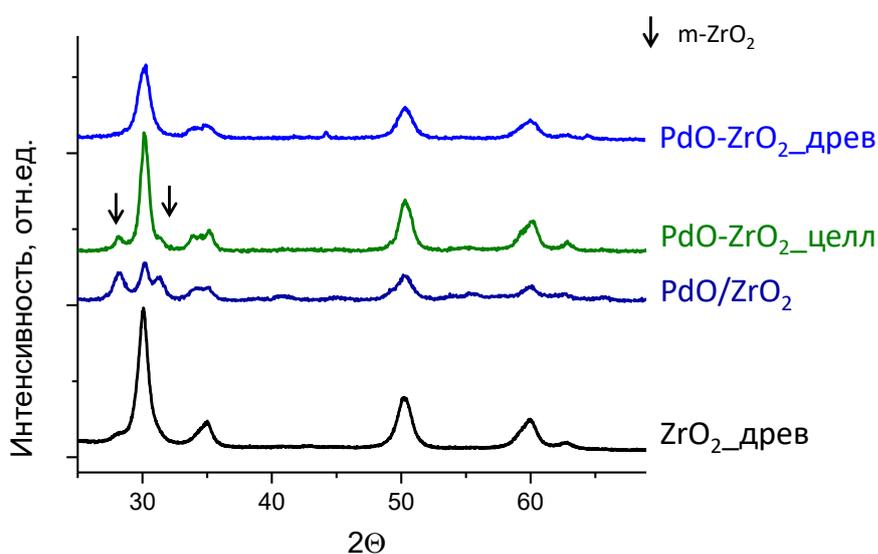


Рисунок 2-28. Дифрактограммы невосстановленных прекурсоров катализаторов

Анализ методом РФА (Рисунок 2-28) показал, что во всех синтезированных образцах  $ZrO_2$  находится в виде тетрагональной фазы. Лишь в нескольких образцах (например, Pd- $ZrO_2$ \_целл.) обнаружено также присутствие небольшой доли моноклинной модификации. В составе  $ZrO_2$ , синтезированного методом осаждения без использования темплата, а также в катализаторе, полученном на его основе, содержание моноклинной модификации наибольшее и приближается к 50%. Все остальные образцы включают только тетрагональную модификацию  $ZrO_2$ . В дифрактограммах всех синтезированных Pd-содержащих образцов рефлексы, не относящиеся к кристаллическим фазам носителя, отсутствуют, что указывает на высокодисперсное состояние палладия [163].

Удельная площадь поверхности образцов  $ZrO_2$  и Pd/ $ZrO_2$ , полученных осаждением, составляет около  $40 \text{ м}^2/\text{г}$ . Величина удельной площади поверхности биоморфных образцов немного, но не существенно, выше,  $40 - 60 \text{ м}^2/\text{г}$ . Отличительной особенностью биоморфных образцов является более широкое распределение пор по размерам (Рисунок 2-29), обусловленное особенностями текстуры биотемплата [163, 168]. Хорошо видно, что введение Pd оказывает существенное влияние на пористую структуру. В Pd- $ZrO_2$ \_древ имеется значительный вклад пор размером более 10 нм; такие крупные поры отсутствуют в составе  $ZrO_2$ \_древ. Появление крупных пор связано с частичным разрушением структуры древесины в ходе пропитки раствором нитрата палладия, обладающего повышенной кислотностью. Так, в работах [169, 170] наблюдали изменение пористости древесины и полученного на ее основе активированного угля под действием растворов кислот за счет возрастания неупорядоченности структуры.

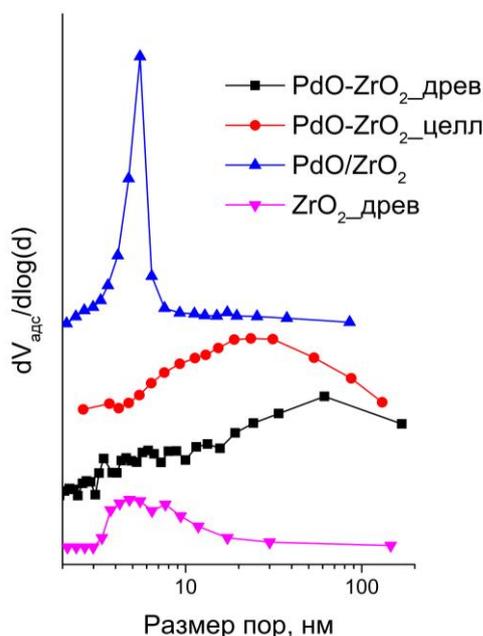


Рисунок 2-29. Распределение пор по размерам в катализаторах на основе  $ZrO_2$

Различия в морфологии синтезированных разными методами катализаторов хорошо видны на снимках СЭМ (Рисунок 2-30). Как и следовало ожидать, система PdO/ZrO<sub>2</sub>, полученная методом осаждения, включает кристаллы различного размера. По данным СЭМ-ЭДА, палладий в образце распределен равномерно, областей его повышенной концентрации не обнаружено. На рисунке 2-31 представлены фотографии и микрофотографии СЭМ исходных опилок, биоморфного носителя ZrO<sub>2</sub>\_древ и прекурсора катализатора PdO-ZrO<sub>2</sub>\_древ. Видно, что полученные материалы воспроизводят макро- и микроструктуру опилок: они содержат однонаправленные каналы, а также реплики смоляных ходов, характерные для древесины хвойных пород деревьев [171]. Согласно СЭМ, макрочастицы биоморфного ZrO<sub>2</sub>\_древ (Рисунок 2-31) сохраняют морфологию биотемплата.

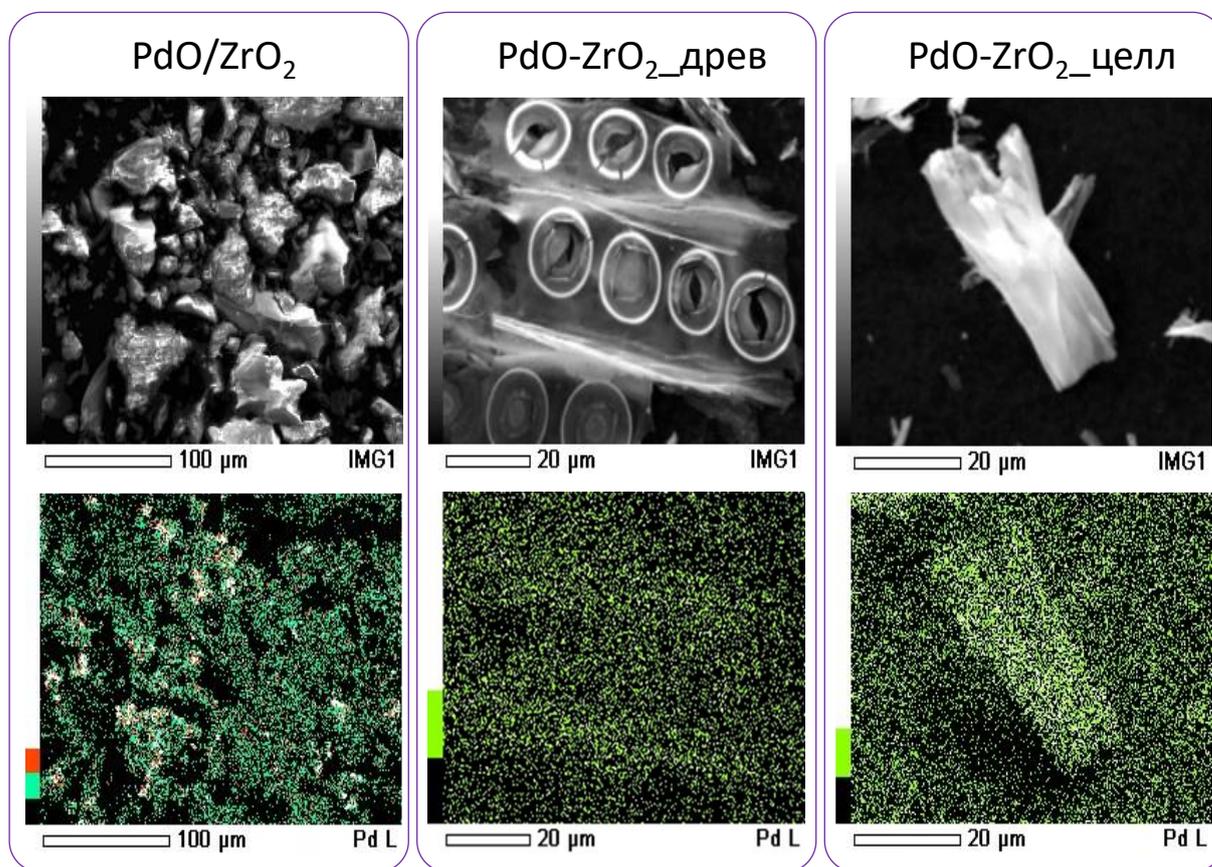


Рисунок 2-30. Микрофотографии СЭМ и ЭДА-карты распределения Pd для образцов PdO/ZrO<sub>2</sub>, PdO-ZrO<sub>2</sub>\_древ и Pd-ZrO<sub>2</sub>\_целл

Сравнение микрофотографий СЭМ показало, что биоморфные образцы, полученные при использовании в качестве темплата целлюлозы (например, PdO-ZrO<sub>2</sub>\_целл), также повторяют строение целлюлозы [163]. Известно, что структура целлюлозы образована неупорядоченными волокнами [172]. На микрофотографии СЭМ (Рисунок 2-30) видно, что частица катализатора имеет вытянутый вид. Следует отметить, что за счет рыхлой

структуры биоморфные образцы характеризуются низкой насыпной плотностью. Так, значение насыпной плотности PdO-ZrO<sub>2</sub>\_древ и PdO-ZrO<sub>2</sub>\_целл составляет 0,07 и 0,11 г/см<sup>3</sup> соответственно, тогда как для образца Pd/ZrO<sub>2</sub>, синтезированного традиционным методом, оно почти на порядок выше (1,01 г/см<sup>3</sup>).

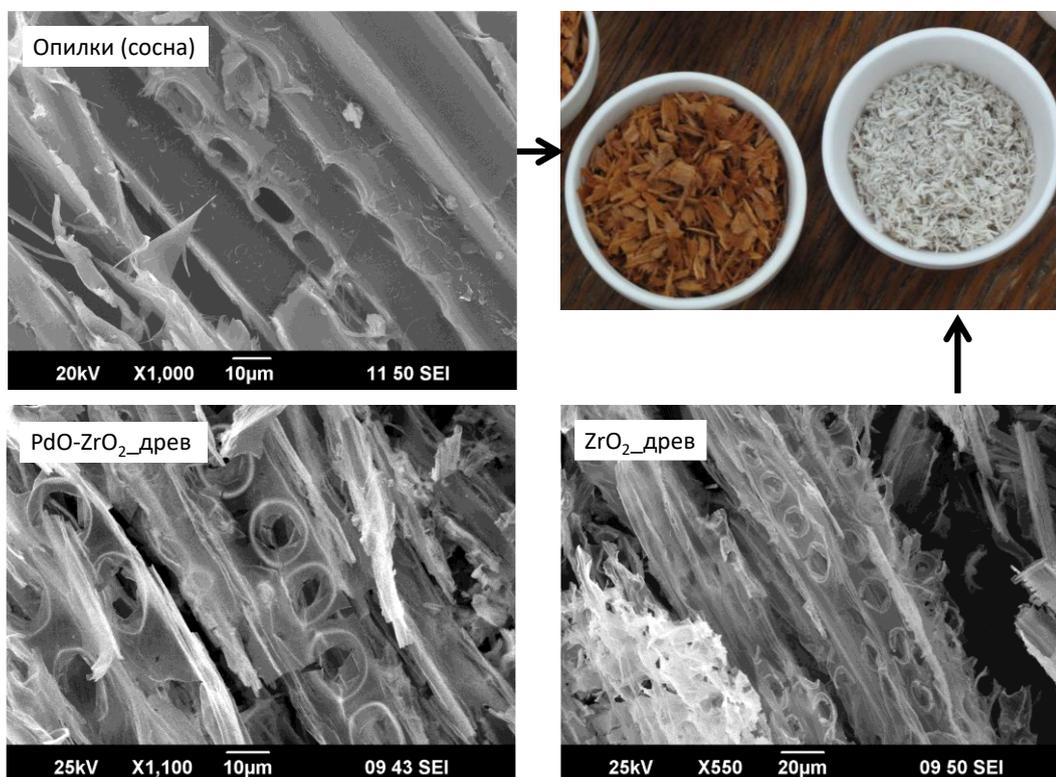


Рисунок 2-31. Фотография опилок и биоморфного ZrO<sub>2</sub> (вверху справа), а также микрофотографии СЭМ темплата (опилки) и биоморфных ZrO<sub>2</sub>\_древ и PdO-ZrO<sub>2</sub>\_древ

По данным СЭМ-ЭДА (Рисунок 2-30), во всех биоморфных образцах палладий распределен равномерно, областей его повышенной концентрации не обнаружено. На карте Pd/ZrO<sub>2</sub> видны небольшие области локализации оксида палладия.

Древесина содержит в своем составе зольные примеси, которые могут переходить в состав синтезируемого биоморфного образца. Зольные компоненты могут выступать в качестве промоторов, улучшая эффективность катализаторов [173]. Действительно, в составе образцов, синтезированных с использованием древесных опилок, методом СЭМ-ЭДА обнаружено присутствие щелочных и щелочноземельных металлов. Содержание Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> составляет 0.76; 0.32 и 0.18 масс.% соответственно [163]. Обнаруженный состав примесей характерен для древесины [174]. В структуре древесины ионы щелочных и щелочноземельных металлов уже распределены равномерно. При синтезе оксидных материалов микропримеси переходят в состав катализатора, сохраняя равномерное распределение [163]. Напротив, химическое введение промоторов обычными методами не

исключает неравномерности их распределения и агрегации. В отличие от древесных опилок, очищенная целлюлоза (плотный беззольный фильтр Whatman с зольностью <0.006 масс.%) не содержит примесей. Поэтому и в составе образцов, синтезированных с использованием целлюлозы, примесей не обнаружено.

Результаты исследования Pd-содержащих образцов методом ПЭМ приведены на рисунках 2-32 и 2-33. На микрофотографиях Pd-содержащих образцов видны частицы Pd, состав которых подтверждается исследованием ЭДА и микрофотографиями, полученными в режиме темного поля (пример для Pd-ZrO<sub>2</sub>\_целл приведен на рисунке 2-32).

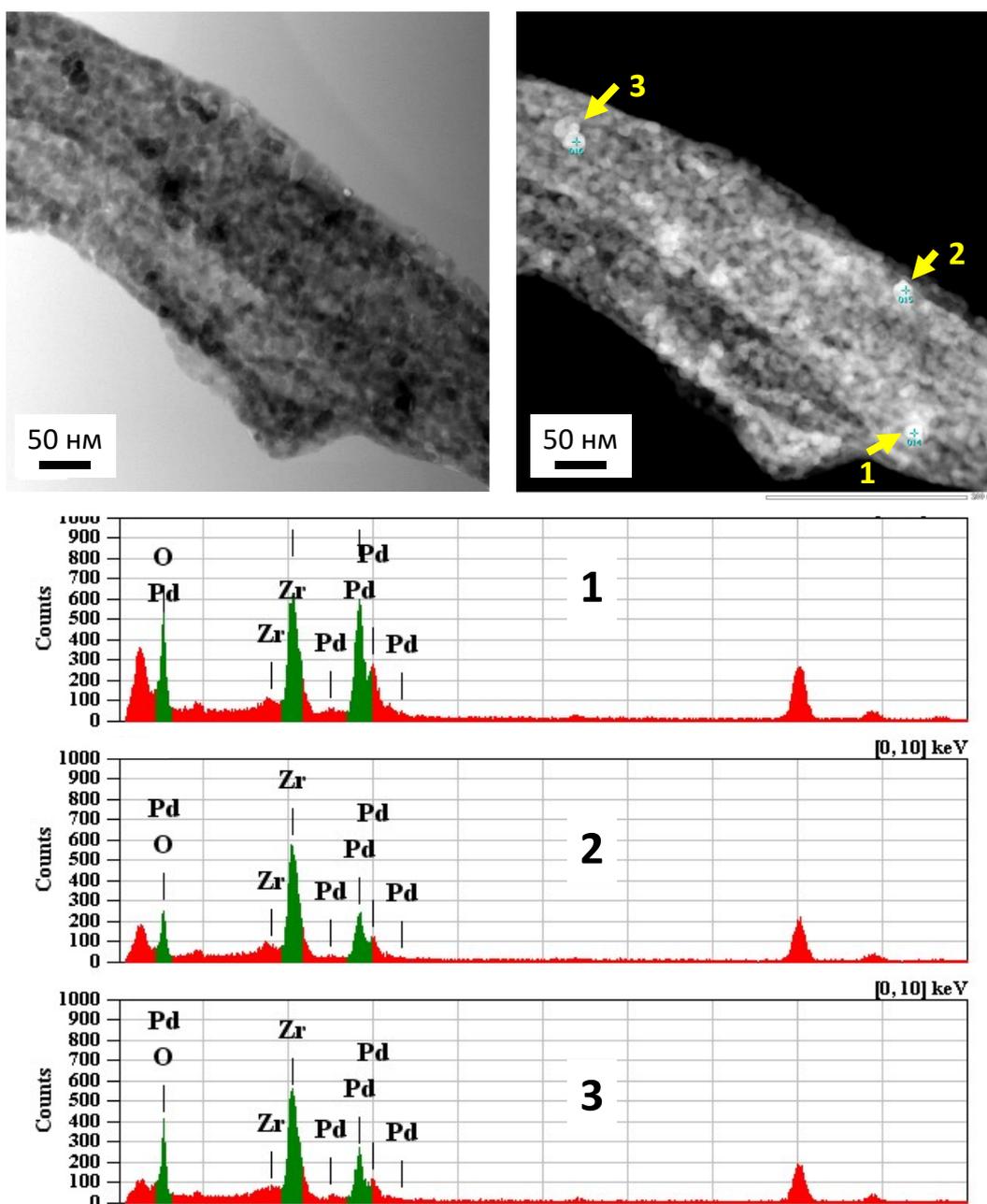


Рисунок 2-32. Микрофотографии ПЭМ образца Pd-ZrO<sub>2</sub>\_целл в режиме светлого и темного поля (некоторые из частиц Pd указаны стрелками), а также результаты ПЭМ-ЭДА

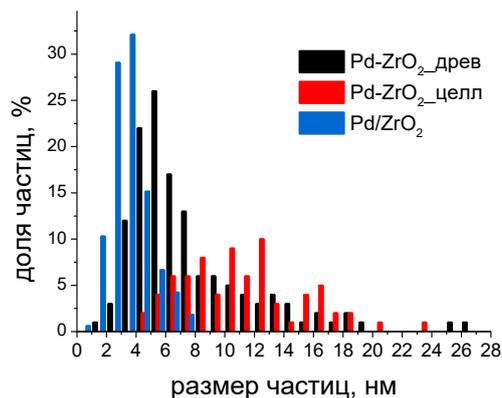
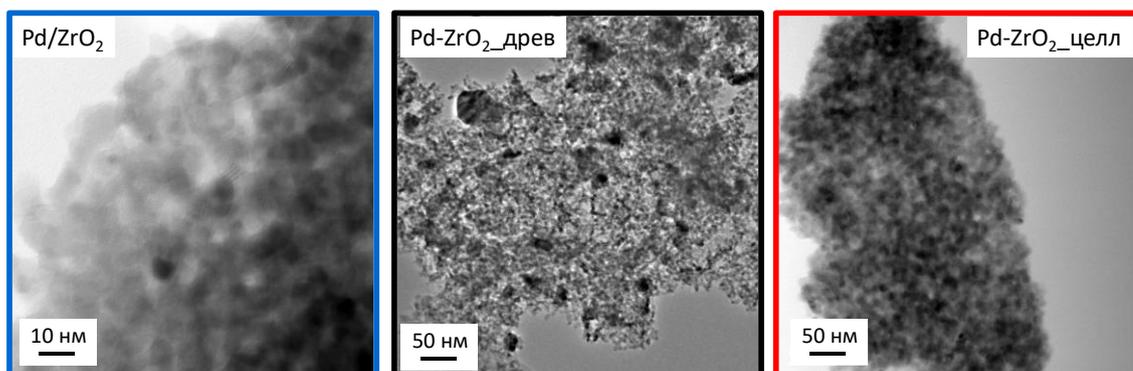


Рисунок 2-33. Микрофотографии ПЭМ и распределение частиц по размерам для Pd/ZrO<sub>2</sub>, Pd-ZrO<sub>2</sub>\_древ и Pd-ZrO<sub>2</sub>\_целл

По данным ПЭМ можно заключить, что во всех Pd-содержащих образцах отсутствуют крупные агрегаты палладия, металл распределен равномерно, в полном согласии с результатами СЭМ-ЭДА. Анализ распределения частиц по размерам (Рисунок 2-33) продемонстрировал небольшие различия в дисперсности частиц Pd в разных катализаторах. В образце Pd/ZrO<sub>2</sub>, полученном традиционным методом осаждения, размер частиц палладия лежит в интервале от 2 до 9 нм, а средний размер частиц составляет  $d_n=3.5\pm 0.1$  нм. В биоморфных образцах распределение более широкое, появляются частицы размером более 10 нм. Среднее значение размера частиц палладия для Pd-ZrO<sub>2</sub>\_древ составило  $7.5\pm 0.1$  нм, а для Pd-ZrO<sub>2</sub>\_целл  $11,1\pm 0.2$  нм.

Таким образом, основные различия в морфологии катализаторов являются следствием природы использованного темплата. Широкое распределение пор по размерам в меньшей степени препятствует агрегации частиц. В результате полученные Pd-содержащие катализаторы характеризуются различной дисперсностью частиц палладия, в составе Pd-ZrO<sub>2</sub>\_целл размер частиц наибольший.

#### 2.4.2. Формы металла в составе Pd-содержащих образцов, нанесенных на ZrO<sub>2</sub>, и их каталитическая активность

Природу окисленных форм металла, формирующихся на поверхности ZrO<sub>2</sub>, определяли в ходе анализа невосстановленных предшественников катализаторов методом ТПВ-H<sub>2</sub>. Для ZrO<sub>2</sub> в интервале температур до 450°C поглощения водорода не происходило [162], поэтому все пики поглощения водорода, наблюдаемые ниже этой температуры, относятся к восстановлению окисленных форм палладия или никеля. Профили ТПВ-H<sub>2</sub> Pd-содержащих образцов представлены на рисунке 2-34.

В профилях ТПВ-H<sub>2</sub> всех Pd-содержащих образцов можно выделить две области поглощения водорода: низкотемпературную (до 220°C) и высокотемпературную (200 – 550°C). Поглощение водорода при температурах выше 600°C связано с восстановлением поверхности ZrO<sub>2</sub> [175, 176], в низкотемпературной области оно соответствует восстановлению частиц PdO, не связанных химически с носителем. Появление второго пика при более высоких температурах связано с восстановлением соединений шпинельного типа состава Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> [162].

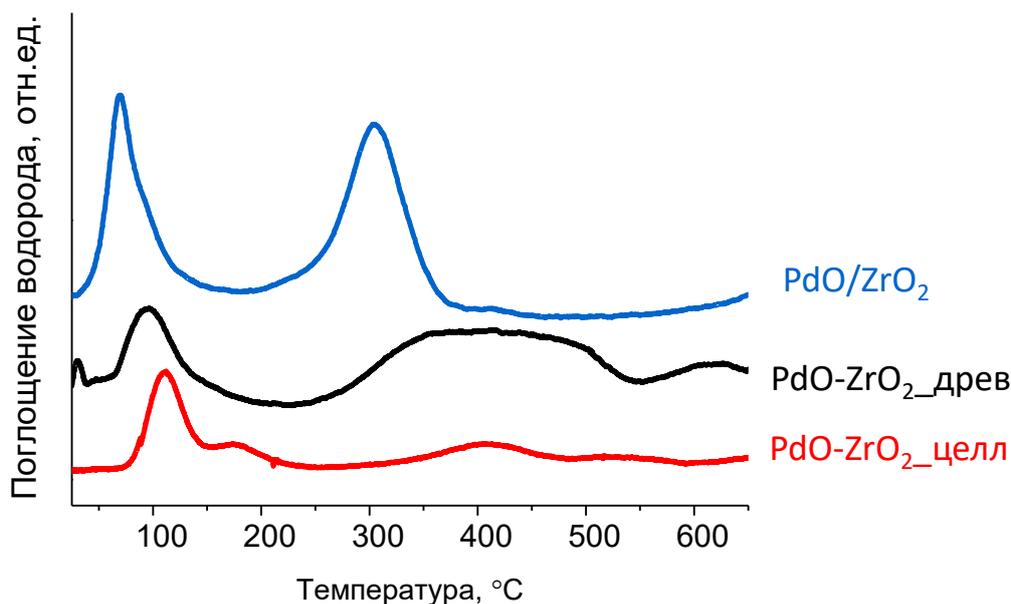


Рисунок 2-34. Профили ТПВ-H<sub>2</sub> невосстановленных предшественников Pd-содержащих катализаторов на ZrO<sub>2</sub>

Температура восстановления PdO, слабо связанного с носителем, наименьшая в случае PdO/ZrO<sub>2</sub>. Охлаждение образца Pd/ZrO<sub>2</sub> в потоке H<sub>2</sub>-Ar в реакторе ТПВ-H<sub>2</sub> показало, что в температурном интервале 80-150°C происходит поглощение водорода, а при последующем нагреве этого же образца происходит выделение водорода при 80°C, которое соответствует разложению β-PdH<sub>x</sub> [163]. Известно, что образование гидроксида палладия

снижается по мере увеличения дисперсности частиц палладия, и при малом размере частиц, когда эффекты переноса электрона от частицы палладия к носителю становятся существенными,  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> не образуется [131, 134]. Обнаруженное методом ТПВ-Н<sub>2</sub> формирование  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> согласуется с полученными методом ПЭМ данными о размере частиц более 2 нм. Таким образом, результаты ТПВ-Н<sub>2</sub> показывают, что образующиеся в ходе восстановления частицы Pd способны растворять водород. Присутствие  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> важно для эффективной работы катализатора в реакциях с участием водорода.

Температура максимума поглощения водорода в низкотемпературной области в профилях ТПВ-Н<sub>2</sub> биоморфных образцов (Рисунок 2-34) немного выше по сравнению с PdO/ZrO<sub>2</sub> и составляет 100°C для PdO-ZrO<sub>2</sub>\_древ и 110°C для PdO-ZrO<sub>2</sub>\_целл. Сдвиг максимума пика восстановления PdO, наиболее вероятно, связан с размером частиц палладия в образцах. Наименьшая температура восстановления соответствует образцу с наименьшим размером частиц Pd. На профиле PdO-ZrO<sub>2</sub>\_целл также присутствует дополнительный менее интенсивный пик восстановления при 180°C. Его появление хорошо согласуется с широким распределением частиц по размерам, выявленным по результатам ПЭМ [163].

Различия профилей ТПВ-Н<sub>2</sub> в высокотемпературной области более существенные (Рисунок 2-34). Высокотемпературный пик более узкий в случае PdO/ZrO<sub>2</sub>, и значительно более широкий при восстановлении биоморфных образцов. По-видимому, формы Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> в составе PdO/ZrO<sub>2</sub> более однородны по составу. В процессе осаждения Pd(OH)<sub>2</sub> возможно его координирование с гидроксильными центрами поверхности ZrO<sub>2</sub> [177]. Последующее прокаливание приводит к образованию связей Pd – O – Zr. В результате на границе контакта PdO с носителем возникает сильно связанная форма Pd<sup>2+</sup>. Предложенный механизм ВМН подтверждается сравнением с профилями ТПВ-Н<sub>2</sub> образцов, полученных осаждением палладия на ZrO<sub>2</sub>, модифицированный оксидом алюминия. По мере повышения доли Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 10 масс.% интенсивность высокотемпературного пика значительно снижается [162, 178]. По данным ИКДО CO<sub>адс</sub>, добавление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводило к синхронному снижению доли центров Zr<sup>4+</sup> и Pd<sup>+</sup> на поверхности. Присутствие этих ионов характерно для палладий-циркониевых шпинелей, т.е. они характеризуют сильное ВМН [161]. Сильное взаимодействие приводит к уменьшению количества PdO, контактирующего с ZrO<sub>2</sub>. Однородность состава образующейся на поверхности PdO/ZrO<sub>2</sub> смешанно-оксидной фазы Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> связана с относительно равномерным составом поверхности носителя [162, 178]. Согласно количественному анализу поглощения водорода, примерно половина палладия в составе PdO/ZrO<sub>2</sub> находится в составе сильно связанной формы Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>.

В профилях ТПВ-Н<sub>2</sub> биоморфных образцов PdO-ZrO<sub>2</sub>\_древ и PdO-ZrO<sub>2</sub>\_целл пик в высокотемпературной области более широкий и менее интенсивный, что может быть вызвано образованием соединений Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> с различной степенью контакта металл-носитель [163]. В литературе отмечается, что при синтезе систем на основе PdO-ZrO<sub>2</sub> методом совместного осаждения достигается более сильная степень контакта компонентов [179]. Совместное осаждение прекурсоров способствует увеличению площади контакта между PdO и ZrO<sub>2</sub>, а также образованию смешанных фаз не только на поверхности, но и в объеме образца. Эти фазы восстанавливаются при более высоких температурах. Кроме того, использование неоднородного по текстуре биотемплата создает условия для образования соединений Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O, различающихся по составу.

Каталитические свойства сравнивали в реакциях ГДХ ТХБ в мультифазных условиях и хлорбензола в газовой фазе. Перед каталитическими испытаниями катализатор восстанавливали при 350°C в токе водорода в течение 1 ч. Начальная скорость реакции мультифазного ГДХ ТХБ (Рисунок 2-35) при 50°C составила  $0,69 \times 10^{-3}$  и  $0,42 \times 10^{-3}$  моль/(л мин) для Pd-ZrO<sub>2</sub>\_древ и Pd/ZrO<sub>2</sub> соответственно [164]. Несмотря на близкие значения начальных скоростей, далее превращение ТХБ протекало по-разному на этих катализаторах. Pd/ZrO<sub>2</sub> обеспечил полное превращение ТХБ за 150 мин реакции. Образец Pd-ZrO<sub>2</sub>\_древ оказался менее активным: через 120 мин реакции превратилось только 60% ТХБ. Также наблюдались различия в селективности реакции. В присутствии Pd/ZrO<sub>2</sub> через 120 мин реакции основным продуктом реакции являлся бензол, а содержание дихлорбензолов и хлорбензола не превышало 10%; после 120 мин реакции на Pd-ZrO<sub>2</sub>\_древ реакционная смесь содержала, наряду с бензолом и ТХБ, существенные количества ХБ и дихлорбензола.

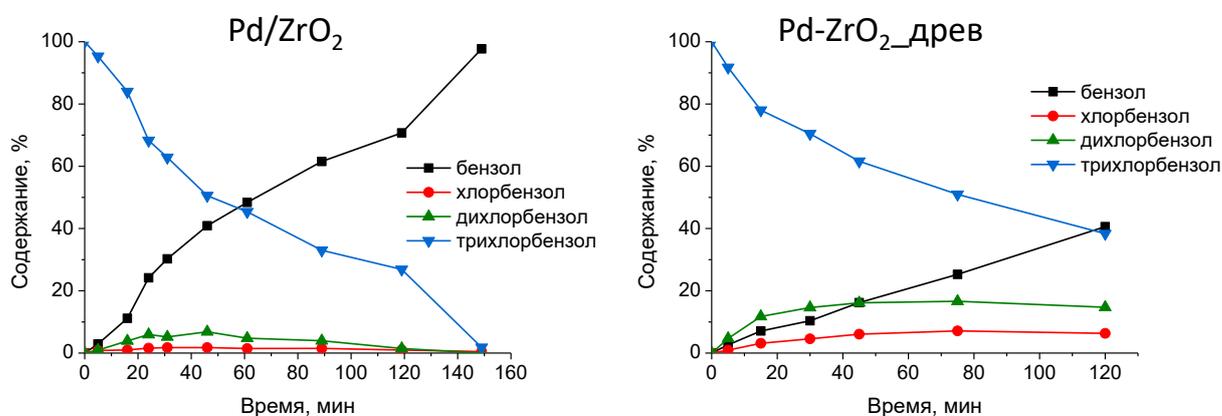


Рисунок 2-35. Кинетические кривые мультифазного ГДХ ТХБ в присутствии Pd-ZrO<sub>2</sub> и Pd-ZrO<sub>2</sub>\_древ при 50°C.

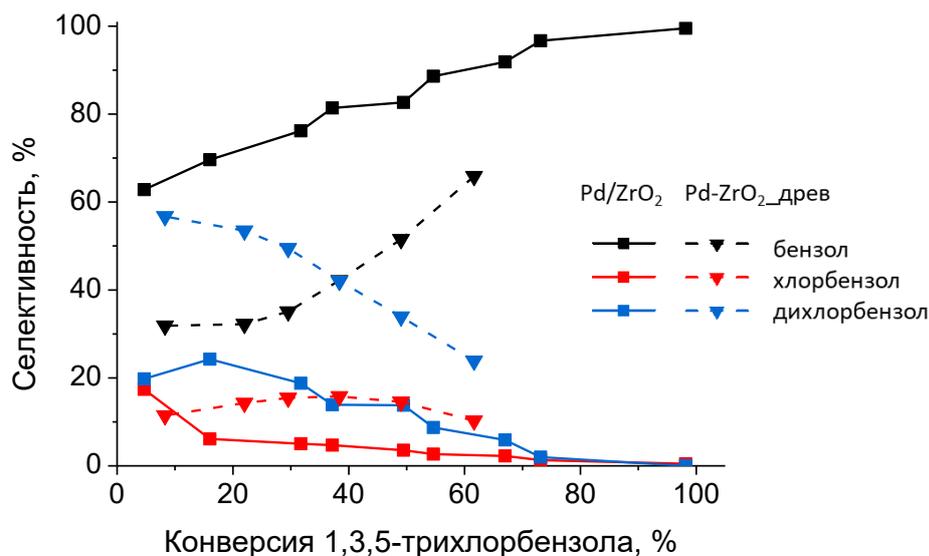


Рисунок 2-36. Селективность образования продуктов реакции при различных значениях конверсии 1,3,5-ТХБ в присутствии Pd/ZrO<sub>2</sub> и Pd-ZrO<sub>2</sub>\_древ

Обнаруженное различие в селективности можно объяснить неодинаковыми размерами частиц палладия в катализаторах и различной долей палладия, взаимодействующего с носителем. Как следствие, меняются адсорбционные характеристики и активность катализаторов. Наилучшим образом провести сравнение катализаторов можно на основании селективности образования продуктов парциального и полного ГДХ (бензол, хлорбензол, 1,3-дихлорбензол) при одинаковом значении конверсии ТХБ (Рисунок 2-36).

Хорошо видно, что уже при низких значениях конверсии ТХБ в продуктах превращения на обоих катализаторах присутствует значительное количество бензола. Это свидетельствует о том, что бензол образуется в качестве первичного продукта, а не в ходе последовательного превращения. Однако селективность образования бензола существенно выше на катализаторе Pd-ZrO<sub>2</sub>\_древ. Это может быть обусловлено различием в адсорбционных характеристиках исследуемых катализаторов. В образце Pd/ZrO<sub>2</sub> размер частиц палладия наименьший. Чем меньше размер частиц металла, тем больше он содержит координационно-ненасыщенных поверхностных атомов, характеризующихся повышенной адсорбционной способностью. По-видимому, при проведении реакции в присутствии Pd/ZrO<sub>2</sub> субстрат практически не десорбируется с поверхности вплоть до его превращения в бензол. Дополнительное повышение селективности образования продуктов парциального ГДХ в присутствии Pd-ZrO<sub>2</sub>\_древ, включающего Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, связана с участием этих центров в координировании и активации связи C-Cl, а также поставке активированного водорода [162, 178].

Сравнение данных каталитических испытаний и ТПВ-Н<sub>2</sub> позволяет выделить существенную роль центров, образованных за счет эффекта ВМН. По данным ТПВ-Н<sub>2</sub>, в образце PdO/ZrO<sub>2</sub> значительно выше доля палладия, сильно взаимодействующего с поверхностью. Причем образовавшаяся в результате этого взаимодействия смешанно-оксидная фаза Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, как уже отмечалось, имеет однородный состав. Варьирование доли Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> может быть достигнуто путем модифицирования оксида циркония добавками второго оксида, например Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Введение небольших добавок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (около 1 масс.%) приводит к повышению активности, тогда как высокое содержание модификатора (10% масс.%) снижает долю палладия в форме Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> и каталитическую активность [162, 178]. Смешанный оксид может аккумулировать водород, активированный на центрах Pd<sup>0</sup>, и обеспечивать его эффективное участие в реакции. В литературе отмечается, что кислородсодержащая интерметаллическая система Zr<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>O обладает повышенной способностью абсорбировать водород по сравнению с соответствующим интерметаллидом, не содержащим кислорода [180]. Присутствие смешанного оксида палладия-циркония обеспечило высокую производительность катализатора 2% Pd/(ZrO<sub>2</sub>+1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Производительность определяли как общее количество превращенного ТХБ в ходе последовательных загрузок реакционной смеси на одну и ту же навеску катализатора. Установлено, что наибольшее количество ТХБ (500 моль/моль<sub>Pd</sub>) удалось переработать в присутствии 2% Pd/(ZrO<sub>2</sub>+1%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [161].

Различия в эффективности катализаторов обнаружены также в реакции газофазного ГДХ хлорбензола. Все катализаторы обеспечивали полное превращение ХБ во всем исследованном интервале температур (100 – 250°C) [163]. Высокая активность затрудняет сравнение катализаторов. Снизить значение конверсии ХБ не удалось ввиду особенностей каталитической установки, в которой возможности регулирования соотношений и скоростей подачи реагентов были ограничены. Даже при минимально возможной загрузке катализатора протекало полное превращение хлорбензола. В то же время анализ продуктов показал, что наряду с ГДХ в выбранных условиях протекает гидрирование продукта ГДХ бензола (Б) до циклогексана (ЦГ), других продуктов в реакционной смеси не обнаружили. Соотношение между продуктами зависело от катализатора и температуры реакции. Зависимость содержания циклогексана в реакционной смеси от температуры представлена на рисунке 2-37.

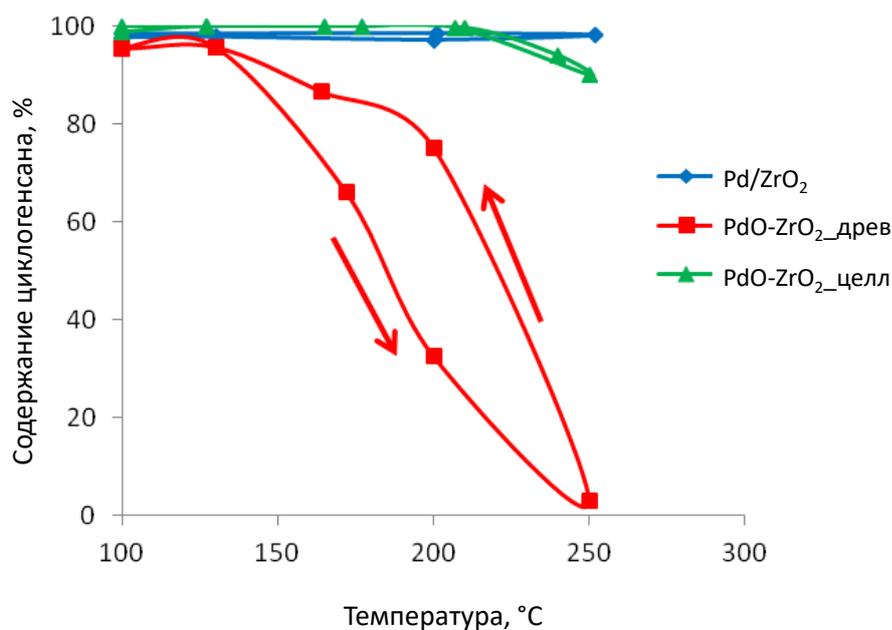


Рисунок 2-37. Температурная зависимость содержания циклогексана в составе продуктов ГДХ ХБ в присутствии Pd/ZrO<sub>2</sub> и биоморфных катализаторов Pd-ZrO<sub>2</sub>

При температурах реакции 100 – 130°C единственным продуктом на всех трех катализаторах был циклогексан. Высокая гидрирующая активность обусловлена сочетанием нескольких факторов [163]. Во-первых, этот температурный интервал находится ниже температуры кипения хлорбензола, что обеспечивает повышенное время контакта при пропускании через катализатор потока водорода, насыщенного парами ХБ. Дополнительным фактором является присутствие на поверхности катализатора достаточного количества активного водорода, в том числе за счет разложения гидрида палладия. Согласно ТПВ-H<sub>2</sub>, разложение β-PdH<sub>x</sub> протекает при температурах около 80°C. Выделяющийся из гидрида активный водород может перетекать на носитель и аккумулироваться на его поверхности за счет дефектов поверхности ZrO<sub>2</sub> [181]. В дальнейшем эта форма водорода участвует в реакции, обеспечивая высокую активность катализатора в гидрировании ароматического кольца. При повышении температуры реакции до 250°C высокая гидрирующая активность Pd/ZrO<sub>2</sub> и Pd/ZrO<sub>2</sub>\_целл сохраняется. Циклогексан по-прежнему остается основным продуктом. В присутствии Pd/ZrO<sub>2</sub>\_древ, напротив, доля циклогексана в продуктах реакции снижается. При 250°C бензол становится практически единственным продуктом реакции.

Анализ каталитических результатов для данной серии катализаторов показал ключевую роль взаимодействия на границе контакта Pd и ZrO<sub>2</sub>, а также вероятную роль дефектов на поверхности носителя в аккумулировании водорода. Катализаторы, включающие Pd и ZrO<sub>2</sub>, имеют высокую активность в ГДХ и гидрирующую способность.

Значительная эффективность достигается совместным действием нескольких взаимосвязанных факторов. Так, формирование на поверхности катализатора Pd/ZrO<sub>2</sub> смешанных оксидов Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> обеспечивает, по-видимому, активацию связи C-Cl, а также промотирует спилlover водорода и его аккумуляцию на поверхности. Модифицирование носителя добавками оксида алюминия показало, что наибольшее количество окисленной формы палладия присутствует в катализаторе, в котором носитель модифицировали небольшим количеством (1% мольн.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждается результатами ИКДО CO<sub>адс</sub> спектроскопии [161].

Показано, что даже в системе, в которой не образуется детектируемой РФА фазы устойчивого смешанного оксида, включающего компоненты носителя и активного центра, возможно возникновение эффекта ВМН. Смешанный оксид Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> может образовываться в местах контакта PdO и ZrO<sub>2</sub>, что надежно фиксируется методом ТПВ-H<sub>2</sub>. Соотношение Pd/Zr в образующемся Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> влияет на адсорбционные свойства поверхности и, следовательно, на селективность реакции. Менее однородный состав Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> в образцах на основе биотемплатов повышает селективность образования продуктов парциального ГДХ в жидкофазной реакции. В то же время присутствие однородного по составу Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> благоприятствует не только ГДХ, но и последующему гидрированию ХБ до циклогексана. При проведении реакции ГДХ ХБ в газовой фазе заметный вклад в эффективность вносит размер частиц металлического палладия. Таким образом, в зависимости от условий проведения реакции и заданного целевого продукта возможен целенаправленный синтез наиболее эффективного катализатора, обладающего оптимальным размером частиц палладия, оптимальной степенью ВМН с образованием оптимальных по составу смешанных оксидов в местах контакта.

## 2.5. Взаимодействие металл - оксидный носитель в системах, полученных нанесением заранее приготовленных наночастиц металла на носитель

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [34, 85, 182-188]<sup>5</sup>.

Исследование катализаторов, полученных формированием активного компонента на поверхности оксидного носителя, показало, что природа активного металла и носителя, а также метод синтеза существенным образом влияют на степень ВМН и, следовательно, на каталитические свойства.

---

<sup>5</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

Lokteva E.S., Peristyuy A.A., Kavalerskaya N.E., Golubina E.V., Yashina L.V., Rostovshchikova T.N., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V. Laser electrodispersion as a new chlorine—free method for the production of highly effective metal—containing supported catalysts // *Pure and Applied Chemistry*. — 2012. — Vol. 84. — № 3. — P. 495-508. ([182], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 55%).

Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Голубина Е.В., Маслаков К.И. Гидродехлорирование хлорбензола в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного методом лазерного электродиспергирования и из коллоидной дисперсии // *Кинетика и катализ*. — 2013. — Т. 54. — № 5. — С. 631-640. ([183], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 60%).

Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кротова И.Н., Николаев С.А., Маслаков К.И., Явсин Д.А. Адсорбция и окисление СО на наночастицах Au и Ni, осажденных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом лазерного электродиспергирования // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2015. — № 4. — С. 812-818. ([184], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 50%).

Голубина Е.В., Локтева Е.С., Маслаков К.И., Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А. Особенности строения и каталитического поведения наноструктурированных Ni-катализаторов, полученных методом лазерного электродиспергирования // *Российские нанотехнологии*. — 2017. — Т. 12. — № 1—2. — С. 16-21. ([185], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 45%).

Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Egorova T.B., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Yermakov A.Y. Chlorobenzene hydrodechlorination on bimetallic catalysts prepared by laser electrodispersion of NiPd alloy // *Pure and Applied Chemistry*. — 2018. — Vol. 90. — № 11. — P. 1685-1701. ([186], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 50%).

Lokteva E.S., Golubina E.V. Metal—support interactions in the design of heterogeneous catalysts for redox processes // *Pure and Applied Chemistry*. — 2019. — Vol. 91. — № 4. — P. 609-631. ([34], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 50%).

Bryzhin A.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N. Bimetallic Nanostructured Catalysts Prepared by Laser Electrodispersion: Structure and Activity in Redox Reactions // *ChemCatChem*. — 2020. — Vol. 12. — № 17. — P. 4396-4405. ([187], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 40%).

Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза наноструктурированных катализаторов: достижения и перспективы // *Журнал физической химии*. — 2021. — Т. 95. — № 3. — С. 348-373. ([188], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 30%).

Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Shilina M.I., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Slavinskaya E.M. Role of surface coverage of alumina with Pt nanoparticles deposited by laser electrodispersion in catalytic CO oxidation // *Applied Surface Science*. — 2021. — Vol. 536. — P. 147656. ([85], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 45%).

В этой части работы выявляли степень ВМН в каталитических системах, полученных нанесением на носитель заранее сформированных и восстановленных наночастиц металлов. Наночастицы синтезировали в виде коллоидной дисперсии в гексане, стабилизированной гексадециламином, или методом лазерного электродиспергирования. В какой степени проявляется ВМН в этих катализаторах, полученных новыми оригинальными методами, практически не изучен.

При формировании наночастиц металлов методом ЛЭД металлическую мишень облучают мощными лазерными импульсами, которые вызывают плавление металла с образованием микрокапель и его испарение [45, 189]. Под действием лазерного излучения в среде паров металла происходит оптический пробой, вызывающий формирование плазмы лазерного факела. При контакте с плазмой с микрокапли металла заряжаются. Вследствие эффекта капиллярной неустойчивости капли металла подвергаются самопроизвольному каскадному делению [189, 190]. Когда первичная капля приобретает критический заряд, ее форма меняется на сфероидальную, а на вершине сферы образуется выступ. Из-за эффекта неустойчивости этот выступ отделяется в виде более мелкой, так называемой дочерней капли. При этом дочерняя капля захватывает часть заряда, причем и ее заряд выше порога неустойчивости. Образовавшаяся дочерняя капля нестабильна и подвергается дальнейшему делению. Процесс продолжается каскадом до формирования устойчивых «нанокapель», размер которых составляет, как правило, несколько нанометров. Конкретный размер «нанокapель» определяется главным образом параметрами материала: работой выхода электрона и величиной поверхностного натяжения расплава [189]. Образовавшиеся «нанокapли» быстро остывают, образуя наночастицы, которые осаждаются на поверхность носителя.

Таким образом, метод ЛЭД позволяет формировать частицы, имеющие размеры в узком диапазоне. Это важно при описании наблюдаемых эффектов в гетерогенном катализе. Наночастицы металлов формируются еще до момента контакта с носителем, что теоретически исключает влияние природы поверхности носителя на процесс образования нанесенной наночастицы. По этой причине ожидалось снижение степени ВМН в ЛЭД-системах. В этой части работы метод ЛЭД был основным способом, которым проводили нанесение на носители частиц Ni, Pd, Pt, Au и биметаллических частиц PdNi. Альтернативным методом приготовления служило нанесение на подложки наночастиц Ni, стабилизированных гексадециламином, из коллоидной дисперсии в гексане.

### 2.5.1. Характеристики наночастиц металлов, полученных методом ЛЭД

В первую очередь определяли реальные размеры частиц металлов, осаждаемых на носитель методом ЛЭД или из коллоидной дисперсии. Для этой цели получали модельные системы нанесением металлов на медные сетки для исследования ПЭМ. Микрофотографии ПЭМ и распределение по размерам частиц никеля, полученные из коллоидной дисперсии, стабилизированной гексадециламином, приведены на рисунке 2-38. На микрофотографиях хорошо различимы частицы никеля (Рисунок 2-38 А). Из ПЭМ фотографий в режиме высокого разрешения видно, что частицы кристаллические ( $d_{111} = 0,204$  нм) и имеют структуру металлического никеля. Это подтверждается данными модели дифракционной картины, полученной методом быстрого преобразования Фурье (FFT) (вставка на рисунке 2-38 Б). По результатам ПЭМ определяли размеры частиц, которые не превышают 11 нм. Распределение частиц Ni по размерам, рассчитанное по результатам анализа 313 частиц, представлено на рисунке 2-38 В, средний размер частиц составляет  $d_n = 4,7 \pm 0,1$  нм.

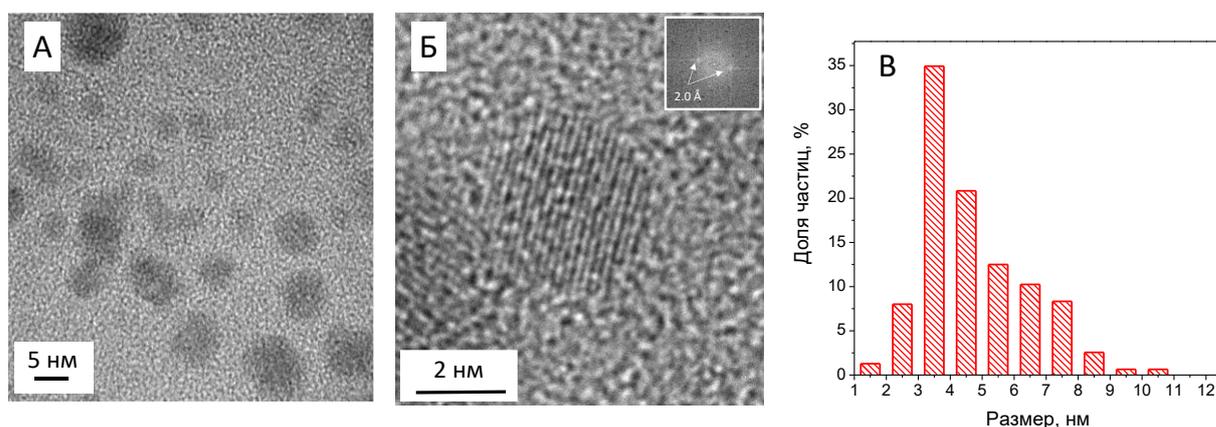


Рисунок 2-38. Микрофотографии ПЭМ (А) и ПЭМ ВР (Б) частиц Ni, стабилизированных гексадециламином, нанесенных на медную сетку из коллоидного раствора в гексане; распределение частиц по размерам (В)

Количество нанесенного металла в методе ЛЭД регулировали путем варьирования времени нанесения по заранее установленным линейным зависимостям [49, 85]. В работах [45, 191] на примере покрытия наночастицами меди плоских модельных поверхностей SiO<sub>2</sub>/Si показано, что нанесение методом ЛЭД приводит к равномерному распределению частиц на поверхности. Разработан вариант метода, позволяющий наносить наночастицы на гранулированные, а не плоские носители, при этом наночастицы металла располагаются на внешней поверхности гранул носителя [49]. Исследование методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота показало, что нанесение наночастиц металлов методом ЛЭД не оказывает существенного влияния на величину удельной площади поверхности носителя [85]. В какой-то степени этому способствует низкое содержание металла, характерное для

полученных методом ЛЭД каталитических систем. Исследование некоторых образцов Ni катализаторов, нанесенных методом ЛЭД на поверхность SiO<sub>2</sub>/Si и гранулы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показало, что размер частиц Ni не зависит от природы подложки [182].

Возможности метода ЛЭД, обеспечивающего равномерное нанесение частиц металла на внешнюю поверхность носителя, позволяет оперировать такой характеристикой, как «степень покрытия поверхности носителя наночастицами металла», или кратко «степень заполнения поверхности» ( $\theta$ ). Эту величину определяли несколькими независимыми способами. Поскольку размер частиц металла в методе ЛЭД лежит в узком интервале, их форма близка к сферической, а нанесение происходит только на внешнюю поверхность подложки, степень заполнения поверхности можно рассчитать из соотношения:

$$\omega(\%) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \theta \cdot \frac{\rho_r}{\rho_R} \cdot \frac{r}{R} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где  $\omega$  - массовая доля нанесенного металла (%),  $\theta$  – степень заполнения поверхности наночастицами,  $\rho_r$  и  $\rho_R$  – плотность металла и носителя (г/мл),  $r$  и  $R$  – диаметр частиц металла и носителя (нм).

Степень заполнения также характеризовали по величине электрической проводимости (методика эксперимента описана в [46]). Время нанесения, соответствующее изменению режима проводимости от прыжкового к металлическому, принимали равным времени формирования однослойного покрытия ( $\theta = 1$ ) [85]. Времена формирования однослойного покрытия, определенные по калибровке массы и по проводимости, практически совпадали.

Появление проводимости, характерной для массивного металла, определяется наличием большого количества тесно контактирующих между собой наночастиц металла [46]. Нужно подчеркнуть, что заполнение поверхности  $\theta=1$  в методе ЛЭД не приводит к образованию сплошного покрытия поверхности тонкой пленкой металла. Покрытия, полученные этим методом, даже при монослойном и большем заполнении составлены из тесно контактирующих отдельных частиц металла. Для примера на рисунке 2-39 приведен снимок и профиль поверхности наночастиц Pt, нанесенных методом ЛЭД на гладкую поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита (ВОПГ), со степенью заполнения поверхности  $\theta_{Pt}=3.5$ , полученный с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Хорошо видно, что поверхность рыхлая и состоит из отдельных наночастиц платины.

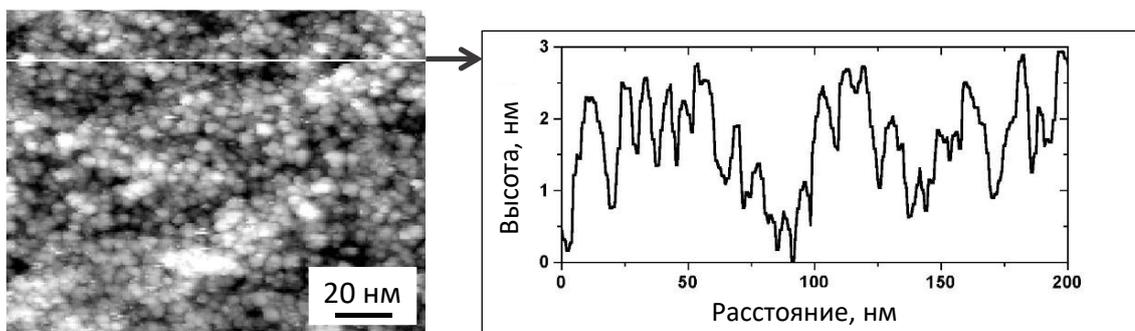


Рисунок 2-39. Изображение и профиль поверхности Pt/ВОПГ, полученный с помощью сканирующего туннельного микроскопа ( $\theta_{Pt} = 3,5$ )

Ввиду ультрамалого содержания металлов и низкой контрастности наночастиц металлов относительно носителя  $Al_2O_3$ , их размеры и распределение по размерам определяли в модельных образцах, которые получали осаждением методом ЛЭД на медные сетки для ПЭМ. Микрофотографии ПЭМ для систем, полученных при различном времени осаждения частиц Ni, Pd и Pt на медные сетки для ПЭМ, приведены на рисунках 2-40, 2-41 и 2-42.

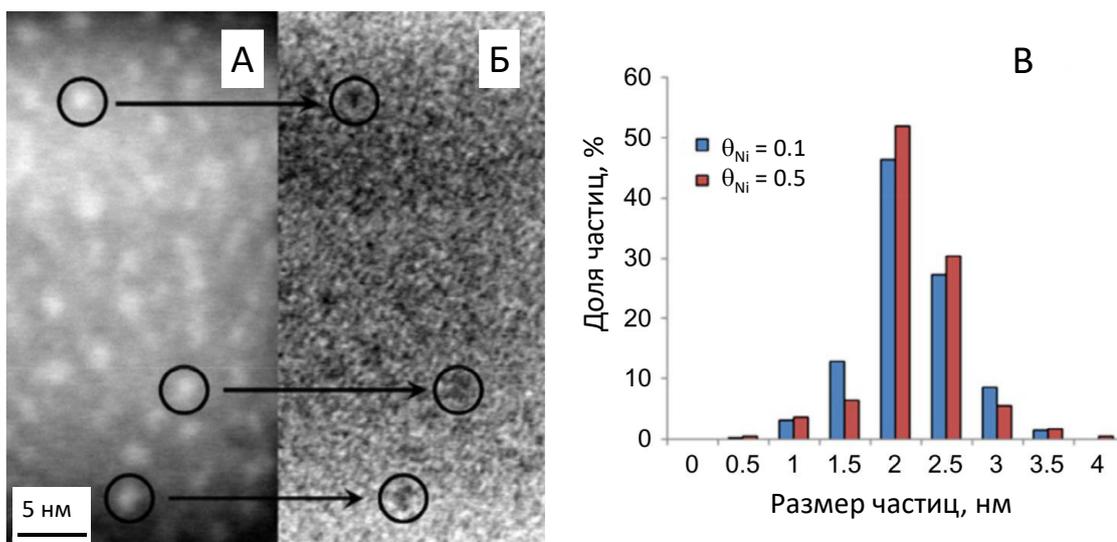


Рисунок 2-40. Электронные микрофотографии ПЭМ Ni/[ПЭМ-сетка]<sub>ЛЭД</sub> ( $\theta_{Ni}=0.5$ ) в режиме темного (А) и светлого (Б) поля, а также распределение по размерам (В)

На рисунке 2-40 приведены микрофотографии ПЭМ в режимах светлого и темного поля, а также распределение по размерам частиц никеля, осажденного методом ЛЭД на медную сетку для ПЭМ. Видно, и особенно хорошо из микрофотографии в режиме темного поля (Рисунок 2-40 А, Б), что поверхность равномерно заполнена частицами никеля, и агрегатов частиц не образуется, причем отсутствие агрегации наночастиц наблюдается в широком интервале степеней заполнения поверхности сеточки никелем [190]. Равномерное

заполнение поверхности обособленными наночастицами является характерной особенностью метода ЛЭД [45]. В отличие от наночастиц, полученных осаждением из коллоидной дисперсии, в системах ЛЭД структура осажденных наночастиц металлов близка к аморфной, хотя на микрофотографиях для некоторых частиц можно выделить области кристалличности [190]. Распределение частиц по размерам существенно не изменяется для образцов с малой ( $\theta_{Ni}=0.1$ ) и высокой ( $\theta_{Ni}=0.5$ ) степенью заполнения поверхности сетки (Рисунок 2-40 В)). Эта особенность метода ЛЭД позволяет исключить вклад размерных эффектов в каталитическую активность.

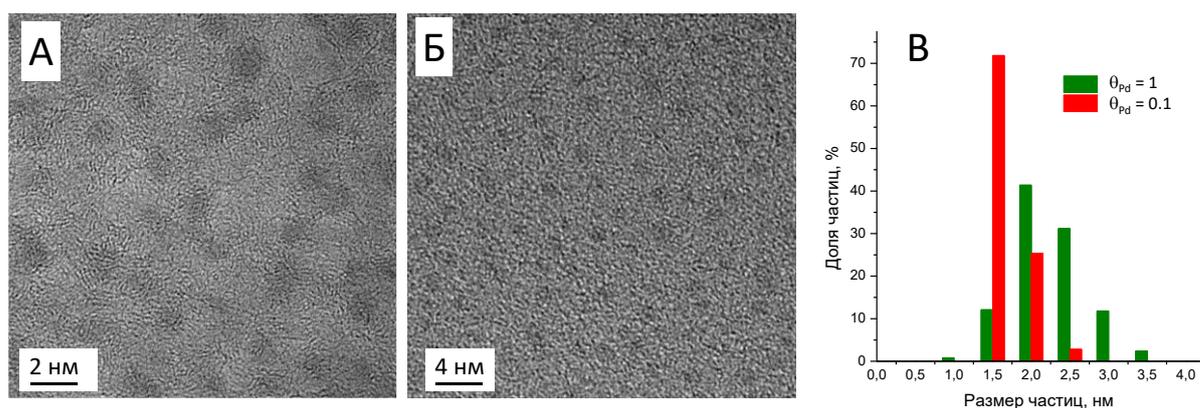


Рисунок 2-41. Микрофотографии ПЭМ Pd/[ПЭМ-сетка]-лэд со степенью покрытия поверхности 0.1 (А) и 1 (Б); распределение наночастиц Pd по размерам (В)

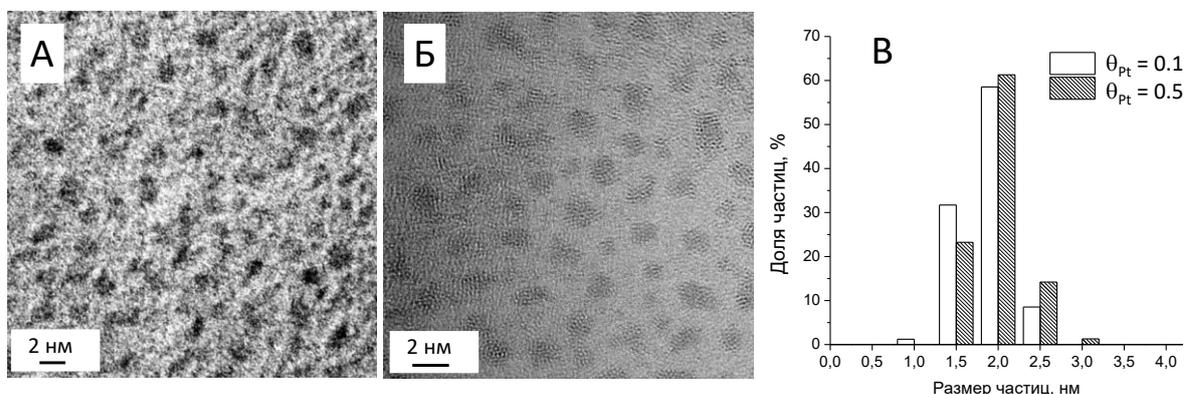


Рисунок 2-42. Микрофотографии ПЭМ Pt/[ПЭМ-сетка]-лэд со степенью покрытия поверхности 0.1 (А) и 0.5 (Б); распределение частиц Pt по размерам (В)

На рисунках 2-41 и 2-42 приведены результаты исследования покрытий с разной степенью заполнения наночастицами палладия и платины соответственно. Хорошо видно, что и в этих случаях частицы равномерно распределены по поверхности носителя, не наблюдается образования агрегатов. Сравнение систем ЛЭД с различными степенями покрытия поверхности носителя показывает, что распределение частиц по размерам

сохраняется практически без изменения при низких значениях степени покрытия. Некоторое увеличение размера частиц происходит при степени покрытия поверхности, близкой к 1 (Рисунок 2-41 В). Образцы со степенью покрытия  $\theta=1$  характеризуются высокой степенью контакта наночастиц металла между собой. Вследствие этого размер частиц, определяемый из данных ПЭМ, может быть завышен, поскольку в некоторых случаях сложно различить границы контакта отдельных частиц. Отсутствие существенного спекания и агрегации наночастиц металла с образованием сплошных пленок даже при высоких степенях заполнения весьма предпочтительно для проявления хороших каталитических свойств. Изменение степени заполнения поверхности частицами металла влияет в основном на расстоянии между частицами. Этот параметр также сказывается на процессах переноса электрона между частицами и между частицами и носителем и, как следствие, на каталитической активности.

### **2.5.2. ВМН в Ni-содержащих катализаторах, полученных осаждением методом ЛЭД и из КД**

Катализаторы, приготовленные осаждением наночастиц никеля методом ЛЭД или из коллоидной дисперсии, проявили активность в ГДХ ХБ в газовой фазе, несмотря на сверхнизкое содержание активного компонента. Единственным продуктом реакции во всех случаях был бензол. На рисунке 2-43 представлена зависимость конверсии ХБ от времени проведения реакции при различных температурах. Видно, что при каждой температуре в начальный момент времени конверсия максимальна, но по мере протекания реакции ее величина снижается. При переходе к следующей температуре реакции описанная зависимость повторяется. Даже при высоких температурах стабильной работы катализатора не наблюдается. Наиболее вероятной причиной дезактивации является хлорирование никеля, а повышение величины конверсии при переходе к следующей температуре связано с восстановлением активного компонента, так как нагрев осуществляли в токе водорода.

Наиболее вероятной причиной дезактивации катализаторов ГДХ, как отмечено ранее, является хлорирование активного компонента [118, 119]. Хлорирование никеля в температурном интервале до 450°C является термодинамически предпочтительным [192]. Хлор, в отличие, например, от серы, обратимо связывается с поверхностью никеля, в первую очередь с атомами с низким координационным числом [193]. Снижение содержания хлора в реакционной смеси вызывает его удаление с поверхности. В [193] также обнаружено, что хлор, присутствующий в реакционной смеси, промотирует спекание частиц никеля в катализаторе.

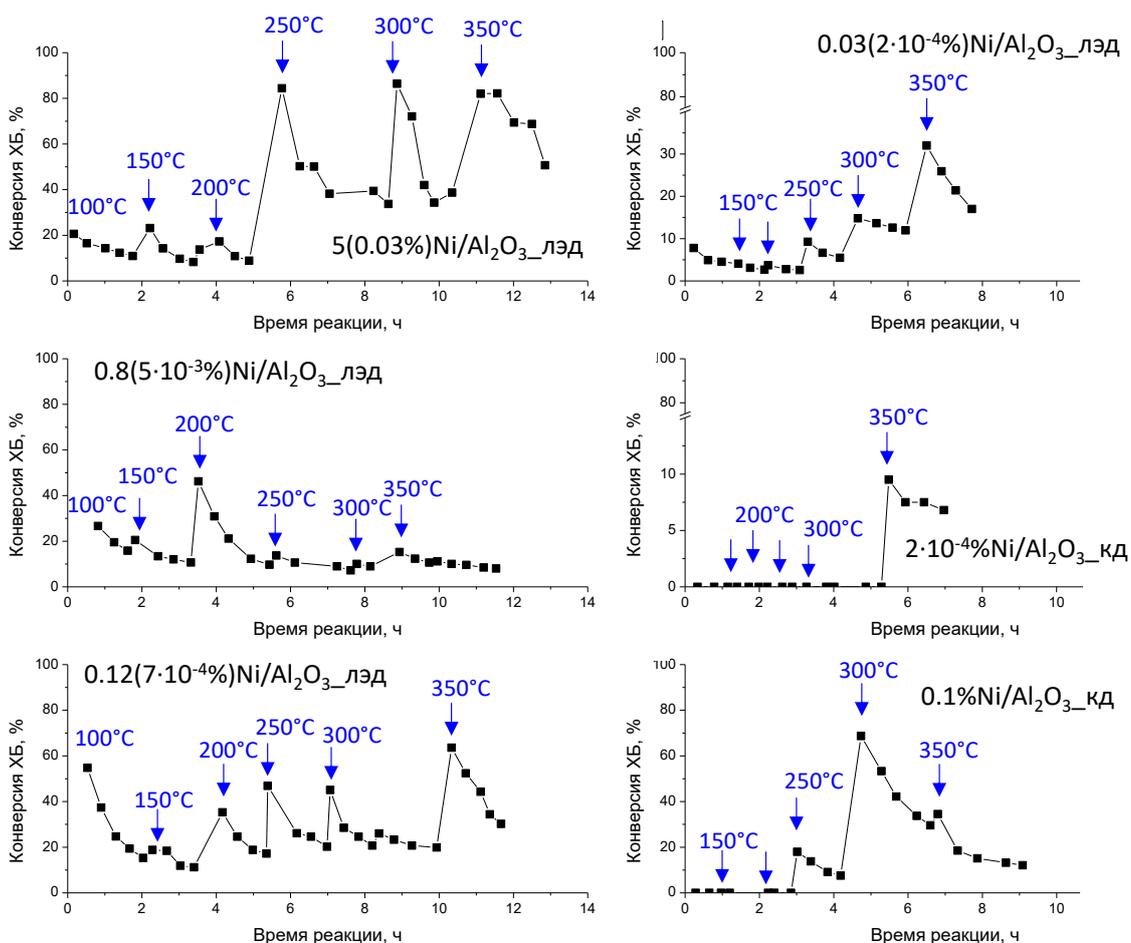


Рисунок 2-43. Зависимость конверсии ХБ от времени реакции при температурах 100-350°C (переход к новой температуре отмечен стрелкой, шаг 50°C) в присутствии катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд

Хотя общие тенденции по изменению конверсии ХБ в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд схожи, можно выделить некоторые различия между катализаторами, приготовленными осаждением наночастиц разными способами. В присутствии катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд наблюдаются более высокие значения начальной конверсии ХБ при температурах реакции ниже 300°C. Образцы, в которых никель наносили из коллоидной дисперсии, проявляют каталитическую активность лишь при температурах выше 250-300°C (Рисунок 2-43). Образец 0.1% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд начинает работать только при температуре 250°C, а в присутствии образца 0.0002%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд хлорбензол начинает превращаться только при температуре реакции 350°C.

Для сравнения эффективности катализаторов с различным содержанием металла рассчитывали значение удельной каталитической активности (УКА, Таблица 2-4) как количество превращенного хлорбензола, отнесенное к содержанию металла в навеске катализатора, загруженной в реактор. Оказалось, что величина УКА катализаторов,

приготовленных методом ЛЭД, немного выше по сравнению с приготовленными осаждением из коллоидной дисперсии, и на порядок выше, чем для образцов, полученных методом пропитки [183, 188].

Таблица 2-4. Значения УКА в ГДХ ХБ в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленных различными методами

Катализатор	УКА, мольХБ/мольNi
0.17(0,001%)Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _лэд	28000
0.5(0.003%)Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _лэд	9500
1.7(0.03%)Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _лэд	550
0.1%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _кд	340
0,5% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (пропитка)	65
4% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (пропитка)	23

Высокую эффективность Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд систем подтверждает сравнение величин конверсии ХБ при 350°С для катализаторов с различным содержанием никеля, приготовленных методами ЛЭД, из КД и методом пропитки (Рисунок 2-44 А). Кроме того, обнаружена нелинейная зависимость начальной конверсии ХБ от содержания никеля в катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд (Рисунок 2-44 Б). Наибольшая величина конверсии ХБ наблюдается для 0.001 масс.% Ni. Ранее подобного рода зависимости активности от содержания металла наблюдали для Cu/SiO<sub>2</sub>/Si катализаторов, приготовленных методом ЛЭД, в реакциях с участием хлорированных углеводородов: изомеризации 3,4-дихлор-1-бутена, а также взаимодействия CCl<sub>4</sub> с деканом или 1-октенем [189]. Для Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд в реакции ГДХ такая зависимость обнаружена впервые.

Повышенная активность Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд катализаторов по сравнению с пропиточными, по-видимому, связана с различной степенью ВМН, формирующегося при использовании методов ЛЭД и пропитки. Еще одной причиной может быть различие в размере частиц. В Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд оптимальная степень контакта между частицами определенного размера, достигаемая при средних степенях заполнения поверхности носителя наночастицами никеля, являются причинами высокой активности и ее нелинейной зависимости от  $\theta_{Ni}$ .

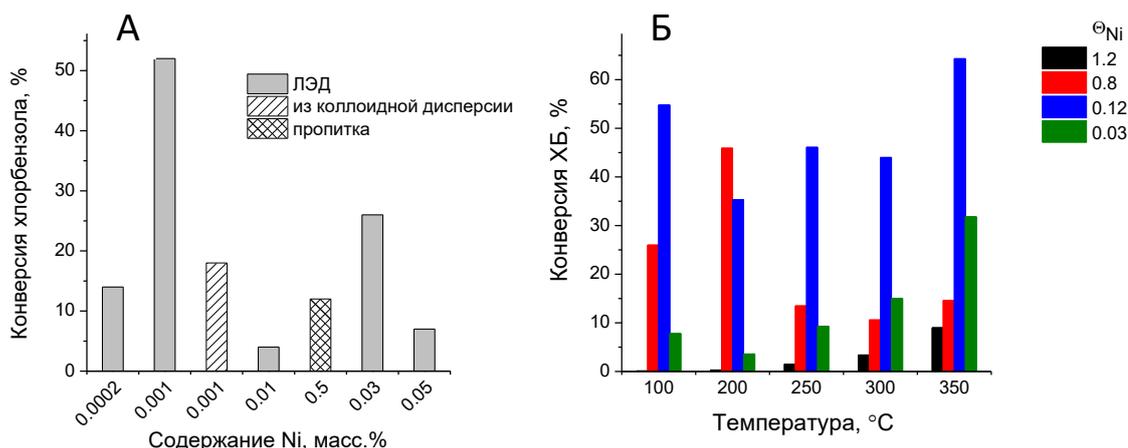


Рисунок 2-44. Сравнение конверсии ХБ при 350°C в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленных методами ЛЭД, нанесением из коллоидной дисперсии и пропитки (А); величины начальной конверсии ХБ при различных температурах в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд с различной Θ<sub>Ni</sub> (Б)

Метод ТПВ-Н<sub>2</sub>, который в предыдущих главах применяли для анализа изменений в структуре активных центров Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, приготовленных методом пропитки, практически непригоден для исследования катализаторов ЛЭД с ультрамалым содержанием металлов. Чувствительности метода не хватает для надежной регистрации поглощения водорода даже при максимально возможной загрузке образца в реактор прибора ТПВ-Н<sub>2</sub>. В то же время, при нанесении методом ЛЭД наночастицы металла преимущественно локализируются на внешней поверхности гранулы носителя, формируя «корочковое покрытие». В результате локальная поверхностная концентрация металла достаточно высока и надежно фиксируется методами РФЭС и ИКДО СО<sub>адс</sub> [49, 184].

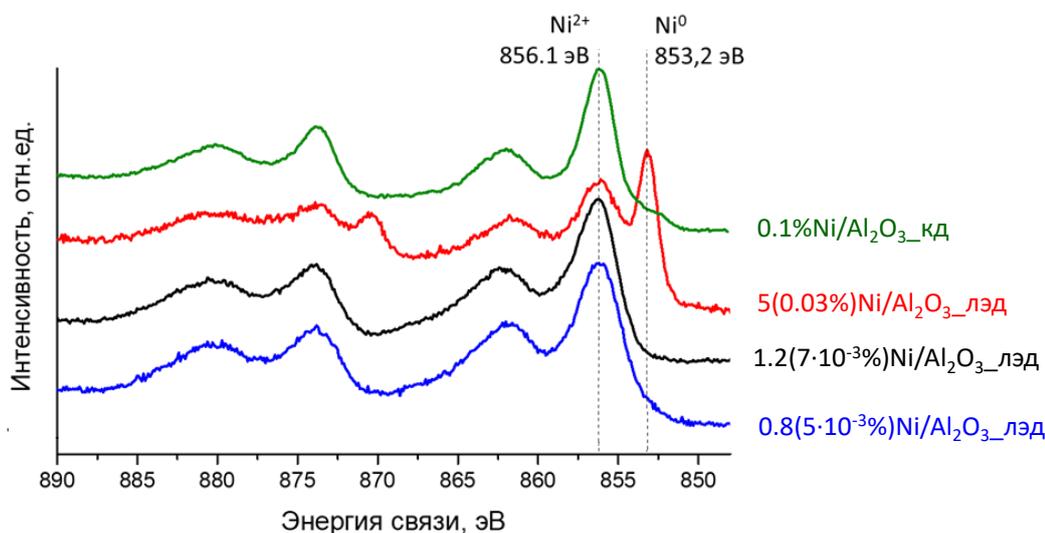


Рисунок 2-45. Ni<sub>2p</sub> РФЭС спектры образцов, полученных осаждением частиц никеля на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом ЛЭД и из коллоидной дисперсии

На рисунке 2-45 представлены спектры РФЭС для катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд. В спектре Ni2*p*<sub>3/2</sub> электронов всех образцов присутствует сигнал с энергией связи 856.1 эВ и соответствующей ему интенсивный сателлит с E<sub>св</sub> около 861.8 эВ. Пик с таким значением энергии связи характерен для соединений двухвалентного никеля. Наличие в исследуемых в настоящей работе образцах Ni<sup>2+</sup> может быть связано либо с окислением частиц при хранении на воздухе, либо с химическим взаимодействием никеля с поверхностью оксида алюминия. Анализ положения и формы этой линии Ni 2*p*<sub>3/2</sub> электронов показывает, что состояние никеля близко к таковому в составе Ni(OH)<sub>2</sub> или NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [194, 195], и существенно отличается от наблюдаемого для NiO [194, 195]. В литературе отмечается, в том числе и на основании исследования методом РФЭС, что наночастицы никеля обычно имеют «корочковое» строение: они содержат ядро, образованное Ni<sup>0</sup>, и довольно толстую оболочку из NiO и Ni(OH)<sub>2</sub> [196, 197]. Так, для частиц никеля со средним размером около 20 нм в спектре РФЭС наблюдали только 10% Ni<sup>0</sup> [197]. Таким образом, данные РФЭС свидетельствуют о возможности химического ВМН с образованием шпинельных форм на границе контакта Ni и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системах, полученных методами ЛЭД и из коллоидной дисперсии. Точно отнести линии Ni 2*p* в РФЭС спектре к Ni(OH)<sub>2</sub> или NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> сложно, т.к. их положения очень близки. Более того, эти состояния характеризуются одинаковым расстоянием между основным пиком и сателлитом, около 6 эВ [116, 136], и близкими значениями спин-орбитального расщепления, 17,7 эВ для Ni(OH)<sub>2</sub> [198] и 17,5 эВ для NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [102]. В спектре РФЭС образца 5(0,03%)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, в котором содержание Ni относительно высоко (для серии катализаторов ЛЭД), дополнительно наблюдается интенсивный узкий пик с энергией связи 853.2 эВ, который соответствует Ni<sup>0</sup> [117]. В спектре образца 0,1%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд также имеется небольшое плечо, соответствующее энергии связи Ni<sup>0</sup>. Размер наночастиц Ni составляет 1-1.25 нм, поэтому небольшой сдвиг энергии этой компоненты по сравнению с энергией связи массивного Ni<sup>0</sup> связан с переносом электронов от малых частиц Ni к носителю [199-201]. Низкое содержание Ni<sup>0</sup> в 0,1%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд связано, по всей видимости, с быстрым окислением никеля при контакте с воздухом после удаления с наночастиц стабилизатора (молекулы гексадециламина).

Для количественной оценки содержания различных окисленных форм никеля проводили разложение спектров РФЭС на соответствующие компоненты. Пример разложения для двух катализаторов приведен на рисунке 2-46. Установлено, что на поверхности образцов, полученных методом ЛЭД, доля Ni<sup>0</sup> зависит от количества нанесенного металла. В составе 5(0,03%)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд она составляет около 26%, а на поверхности образцов с меньшим содержанием металла доля Ni<sup>0</sup> существенно ниже, не

более 1% [183, 188]. Интересно, что при повышении степени заполнения поверхности частицами никеля доля NiO не изменяется, а вот содержание Ni<sup>0</sup> растет и одновременно снижается содержание связанной с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формы никеля [185]. Можно отметить, что повышенное содержание Ni<sup>0</sup> характерно для катализаторов с  $\Theta > 1$ .

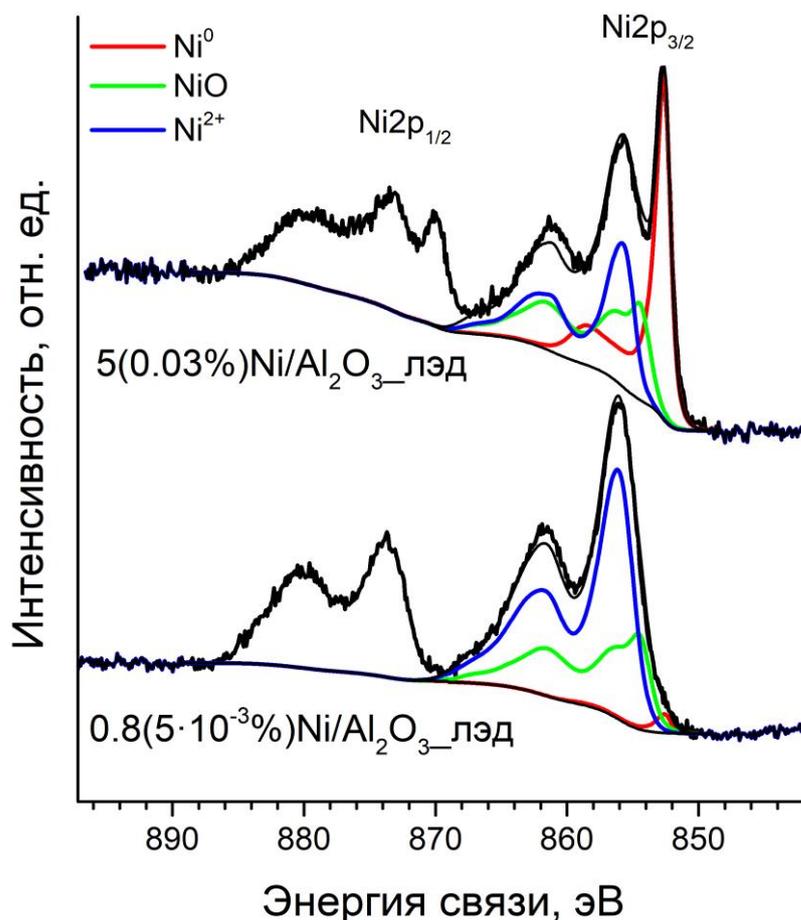


Рисунок 2-46. Пример разложения Ni2p РФЭС спектров Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд на компоненты, соответствующие различным состояниям никеля.

Повышение доли Ni<sup>0</sup> при увеличении степени покрытия поверхности носителя частицами никеля связано с несколькими факторами, характерными именно для метода ЛЭД. Слой нанесённого металла образован аморфными частицами, которые обладают повышенной устойчивостью к окислению по сравнению с кристаллическими [191]. Присутствие Ni<sup>0</sup> обеспечивается возможностью электронных переходов между соседними частицами. Если частицы расположены на расстоянии, меньшем или сравнимом с их размером (1–2 нм), возможен температурно-активированный перенос электронов между соседними частицами [189, 202]. При низких  $\theta_{Ni}$  расстояние между частицами превышает собственные размеры наночастиц Ni, и такие переходы между частицами становятся

невозможными [188, 190]. Перенос электрона маловероятен для частиц, расположенных на расстоянии более 4-5 нм [189].

Таким образом, исследование методом РЭФС показало, что нанесение никеля методом ЛЭД не позволяет полностью избежать ВМН. Результатом такого взаимодействия является образование химических связей Ni-O-Al. В то же время часть Ni<sup>2+</sup>, на поверхности входит, по-видимому, в состав оксидной пленки на поверхности частиц Ni<sup>0</sup>. Аналогичным образом ранее обнаружено, что наночастицы меди, осажденные методом ЛЭД на поверхность SiO<sub>2</sub>/Si, покрыты тонким слоем Cu<sub>2</sub>O [46].

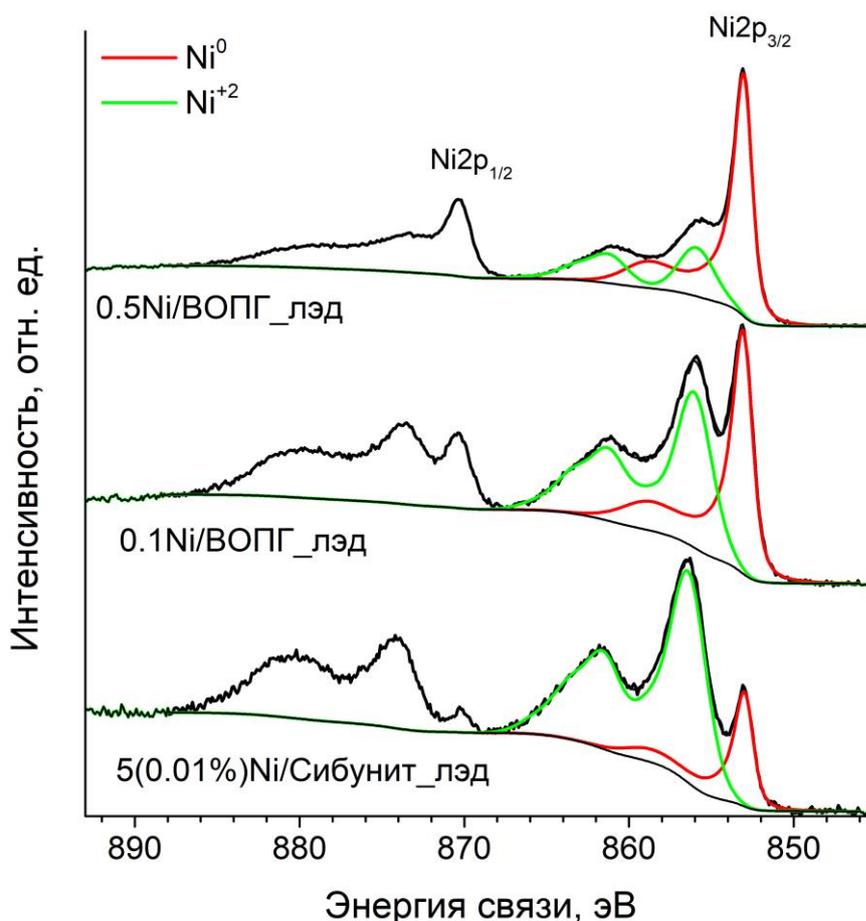


Рисунок 2-47. Ni2p РФЭС спектры образцов, полученных осаждением частиц никеля методом ЛЭД на Сибунит и ВОПГ (для ВОПГ указана степень заполнения)

Для выяснения вклада природы носителя в процесс окисления наночастиц никеля катализаторы Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд сравнивали с образцами, полученными нанесением никеля методом ЛЭД на углеродные носители (Сибунит и ВОПГ). В спектрах РФЭС образцов на углеродных носителях (Рисунок 2-47) присутствуют пики с максимумами около 855.9 – 856.1 эВ, относящиеся к Ni<sup>2+</sup>, и при 853.1 – 853.2 эВ, которые можно отнести к Ni<sup>0</sup> или NiC<sub>x</sub> [187]. Анализ вклада компонент в спектре РФЭС, отвечающих различным состояниям

никеля, показал, что и на углеродных носителях доля  $Ni^{2+}$  снижается при повышении степени заполнения поверхности наночастицами никеля, как это наблюдали для  $Ni/Al_2O_3$ \_лэд. Доля окисленного никеля в  $Ni/VOПГ$ \_лэд оказалась меньше по сравнению образцами  $Ni/Al_2O_3$ \_лэд. Такое различие может быть вызвано влиянием  $Al_2O_3$  на процесс окисления частиц никеля, полученных методом ЛЭД [190].

Каталитическая активность в парофазном ГДХ ХБ образцов, полученных нанесением наночастиц  $Ni$  методом ЛЭД на  $Al_2O_3$ , оказалась выше на 20-30% во всем исследованном температурном интервале от 100 до 300°C по сравнению с образцами на углеродном носителе Сибунит при сравнимом содержании никеля [34, 182]. Повышенная активность  $Ni/Al_2O_3$ \_лэд по сравнению с  $Ni/Сибунит$ \_лэд, в которых доля  $Ni^0$  в среднем выше, подтверждает важную роль именно высокодисперсных форм  $Ni^{2+}$ , образующихся при контакте частиц  $Ni$  с  $Al_2O_3$ . Активность в низкотемпературной области катализаторов, приготовленных методом ЛЭД, показывает, что в отличие от неактивных шпинельных форм в катализаторах, приготовленных методом пропитки, поверхностные оксидные формы, образующиеся на границе контакта металла с носителем в ЛЭД образцах могут быть активными в реакции ГДХ. Восстановление этих форм  $Ni^{2+}$  приводит к образованию высокодисперсных частиц  $Ni^0$ , способных, согласно [91], активировать водород и активных в ГДХ. Нельзя исключать и участие оксидных форм никеля в активации хлорбензола. Так, возможность активации хлоруглеводородов оксидами другого переходного металла - железа - описана в [203].

Присутствие окисленного никеля в образцах  $Ni/Al_2O_3$ \_лэд подтверждается методом ИКДО  $CO_{адс}$  [184, 185]. На рисунке 2-48 представлены ИК-ДО  $CO_{адс}$  спектры чистого носителя и 0.01%  $Ni/Al_2O_3$ \_лэд при различных давлениях  $CO$ . На поверхности  $Al_2O_3$  при давлении 0.1 кПа адсорбции  $CO$  не происходит. Увеличение давления  $CO$  приводит к появлению интенсивной полосы поглощения  $2201\text{ см}^{-1}$  и слабой полосы при  $2155\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют комплексам  $CO$  с льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ) алюминия ( $Al^{3+}$ ) и со слабыми бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ), соответственно [204]. Повышение давления  $CO$  от 0.8 до 1.5 кПа приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения  $2201\text{ см}^{-1}$ , что связано с увеличением степени заполнения поверхности молекулами  $CO$ .

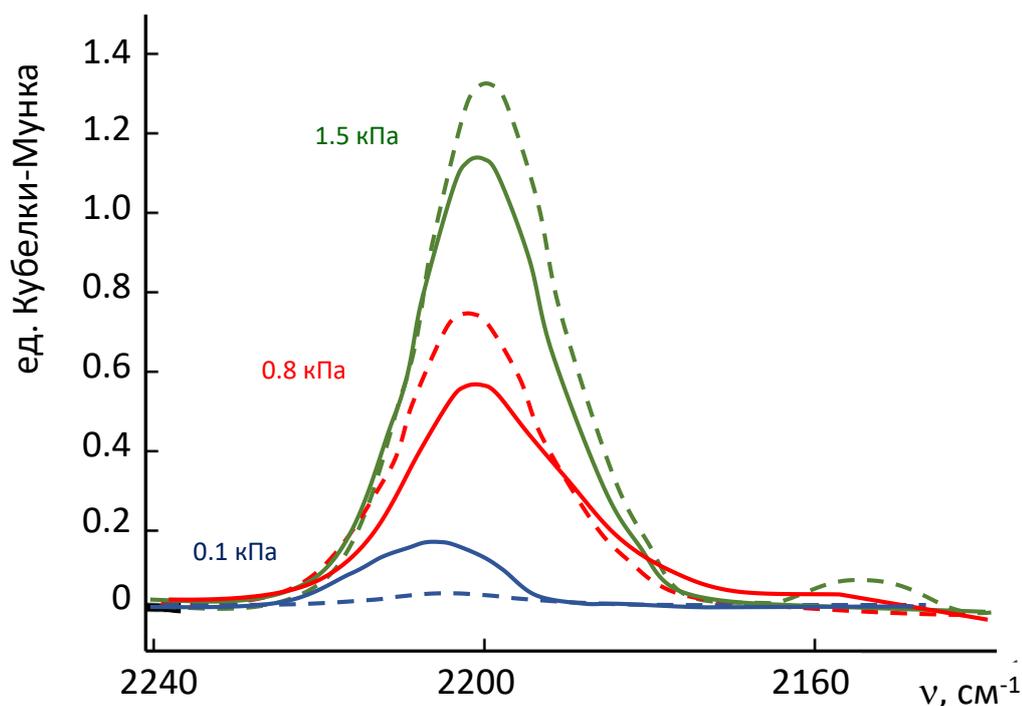


Рисунок 2-48. ИК ДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  спектры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (пунктирная линия) и  $(0.01\% \text{ Ni})/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{лэд}}$  (сплошная линия) при различных давлениях  $\text{CO}$  (295 К)

В спектре образца  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{лэд}}$  при давлении  $\text{CO}$  0.1 кПа присутствует п.п. в области  $2206 \text{ см}^{-1}$ , которая отвечает комплексам  $\text{CO-Ni}^{2+}$  [204]. Увеличение давления  $\text{CO}$  до 0.8 и 1.5 кПа приводит к сдвигу максимума этой п.п. в сторону меньших значений вследствие наложения п.п. комплексов  $\text{CO}$  с ЛКЦ оксида алюминия ( $2199 \text{ см}^{-1}$ ). В то же время в этом спектре отсутствует п.п.  $2178 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей  $\text{CO}$ , адсорбированному на  $\text{NiO}$  [184].

Различия в свойствах поверхности образцов  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{лэд}}$  и  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного методом пропитки, показало сравнение спектров ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$ , зарегистрированных при низком давлении [185]. В спектре  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{лэд}}$  имеется полоса поглощения около  $2206 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая монооксиду углерода, адсорбированному на катионах  $\text{Ni}^{2+}$ . В ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  спектре  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , приготовленного методом пропитки, наблюдалась полоса поглощения при  $2178 \text{ см}^{-1}$ , характерная для  $\text{CO}$ , адсорбированного на  $\text{NiO}$  [185].

Результаты ИК ДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  подтверждают, что хотя при нанесении частиц методом ЛЭД не удастся полностью избежать взаимодействия никеля с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , доля никеля, сильно связанного с носителем, меньше, чем в пропиточных аналогах [185]. Таким образом, на основании данных ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  и РФЭС можно заключить, что в  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{лэд}}$  образцах часть никеля находится в сильно связанном с носителем состоянии, хотя в ходе приготовления на носитель происходит осаждение заранее сформированных частиц  $\text{Ni}^0$ .

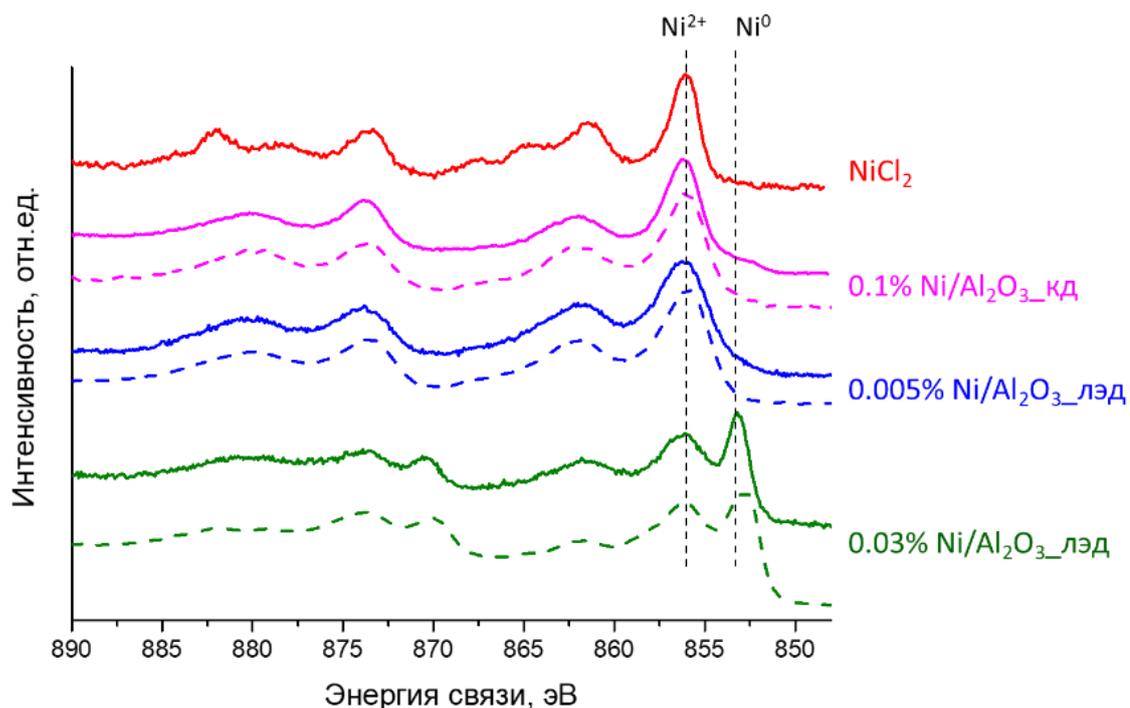


Рисунок 2-49. РФЭС спектры Ni2p электронов NiCl<sub>2</sub> и катализаторов Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд до (сплошная линия) и после ГДХ ХБ (пунктирная линия)

Изменения в состоянии никеля после реакции ГДХ хорошо видны из анализа Ni2p РФЭС спектров Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд катализатора до и после ГДХ (Рисунок 2-49). Для сравнения также приведены спектры NiCl<sub>2</sub> и 0,1% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд, испытанного в реакции ГДХ. спектры РФЭС 0,1% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд и 0,8(0,005%)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд до и после ГДХ отличаются не сильно. Значение энергии связи Ni<sup>0</sup> на поверхности 5(0,03%)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд после ГДХ снижается на 0,4 эВ (от 853,2 до 852,8 эВ). Такое изменение может указывать на увеличение размера частиц [183]. При этом доля Ni<sup>0</sup> в образце до и после опыта практически не изменилась (около 27%). Следовательно, если и происходит укрупнение частиц, то очень незначительное, а основной причиной дезактивации является действие образующихся частиц хлора на активный компонент. Поскольку только по положению линии Ni<sup>2+</sup> в спектре РФЭС сложно судить о хлорировании, дополнительно анализировали линии Cl2p-электронов. В спектре присутствует вклад линий, которые отвечают ионной связи Cl<sup>-</sup> в хлориде металла (198,6 эВ, содержание около 84%) и ковалентной связи Cl-C (200,0 эВ, содержание около 16%) [183]. Таким образом, можно заключить, что снижение активности происходит вследствие хлорирования частиц никеля под действием HCl, выделяющегося в реакции.

В присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реакция ГДХ может протекать по двум схемам в зависимости от температурного режима реакции. При низких температурах на поверхности катализатора происходит активация молекулы хлорбензола, которая затем реагирует с

водородом газовой фазы. Поскольку водород слабо адсорбирован, то катализатор относительно быстро подвергается дезактивации вследствие хлорирования. При повышении температуры реакции на поверхности катализатора возрастает доля центров  $\text{Ni}^0$ , появляющихся в результате восстановления части  $\text{Ni}^{2+}$ . На образующихся металлических центрах эффективно протекает активация водорода за счет диссоциативной хемосорбции, что делает эти центры устойчивыми к хлорированию [183].

Повышение конверсии хлорбензола на начальном этапе реакции скорее всего связано с восстановлением окисленных форм никеля под действием водорода. Так, для наночастиц никеля, нанесенных методом ЛЭД на ВОПГ, показано, что восстановление  $\text{Ni}^{2+}$  водородом возможно уже при комнатной температуре [47]. Вероятно, восстановление частиц  $\text{Ni}^{2+}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  также возможно уже при относительно низких температурах. Для подтверждения этого предположения проводили *in situ* обработку водородом (5% $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) образца 1.7(0,01%) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ \_лэд при различных температурах в ячейке РФЭС спектрометра и получали спектры образцов, исключая контакт с воздухом [188, 190]. Результаты разложения спектров на компоненты, соответствующие различным окисленным формам никеля, приведены на рисунке 2-50. Обработка водородом при 150°C не приводит к существенным изменениям. Повышение температуры обработки до 300°C приводит к росту доли  $\text{Ni}^0$  до 21%. После обработки водородом при 450°C доля  $\text{Ni}^0$  составляет 54%. Следует отметить, что в ходе восстановления снижается вклад компоненты  $\text{NiO}$  (энергия связи около 854.4 эВ). Доля  $\text{Ni}^{2+}$ , связанного с оксидом алюминия, изменяется мало [188]. Этот факт подтверждает наличие ВМН, которое приводит к образованию в катализаторах  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ \_лэд устойчивых к восстановлению шпинельных форм.

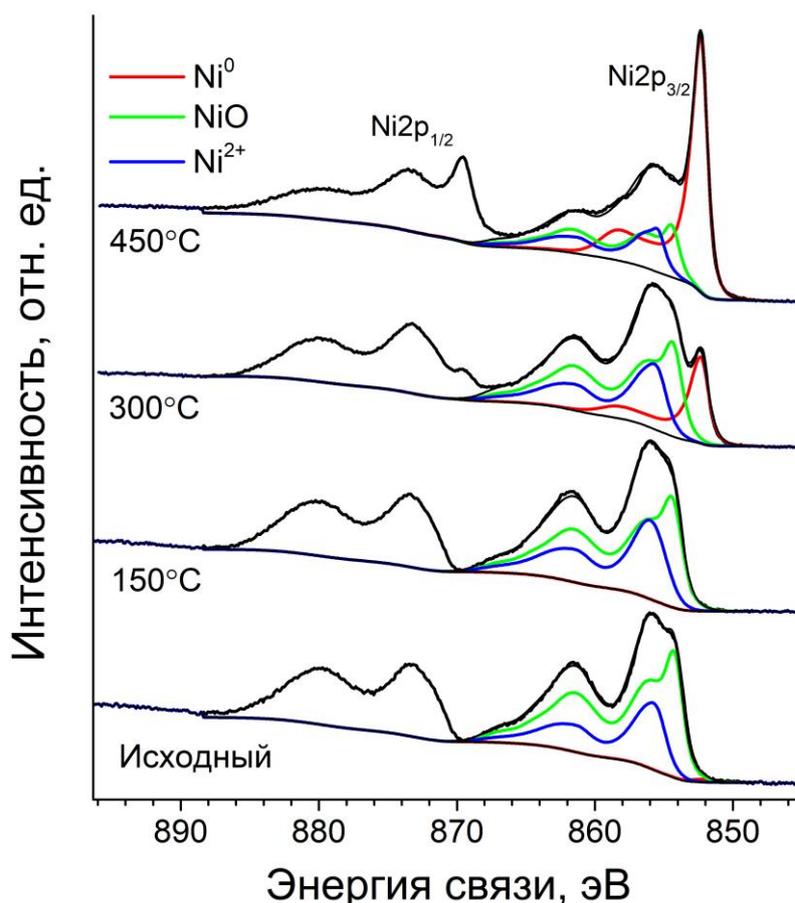


Рисунок 2-50. Ni<sub>2p</sub> спектры РФЭС образца 1.7(0,01%)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд: исходного и восстановленного водородом *in situ* в ячейке РФЭС спектрометра

Катализаторы ЛЭД и из коллоидной дисперсии перед началом каталитического эксперимента специально не восстанавливали. Следовательно, соотношение Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>0</sup> может меняться в ходе реакции под действием водорода реакционной смеси. Из этого следует, что восстановительная обработка должна положительно воздействовать на эффективность катализаторов. И действительно, обработка 0.5(0.003%)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и 0.1%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд после проведения реакции в тока водорода в том же реакторе при 350°C привела к значительному повышению конверсии ХБ на начальном этапе реакции (Рисунок 2-51) [183]. Затем степень превращения ХБ падала, однако степень снижения конверсии различалась для ЛЭД и КД катализаторов. В присутствии 0.5(0.03%)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд конверсия ХБ после снижения примерно совпала со значением, которое было достигнуто на участке стабильной работы для исходного катализатора. Для 0.1%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд результат оказался лучше: после восстановительной обработки наблюдался протяженный участок стабильной работы, на котором значение конверсии ХБ составило более 50%. При первом использовании без восстановления к концу испытаний этот катализатор обеспечивал

конверсию ХБ не выше 10%. Вероятно, повышенная стабильность 0.1%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд связана с присутствием более крупных частиц, которые менее подвержены хлорированию. Проведенный опыт с предварительным восстановлением подтверждает предположение о том, что Ni<sup>2+</sup> в высокодисперсном состоянии восстанавливается водородом при температурах реакции. Однако в условиях реакции образовавшиеся центры Ni<sup>0</sup> дезактивируются.

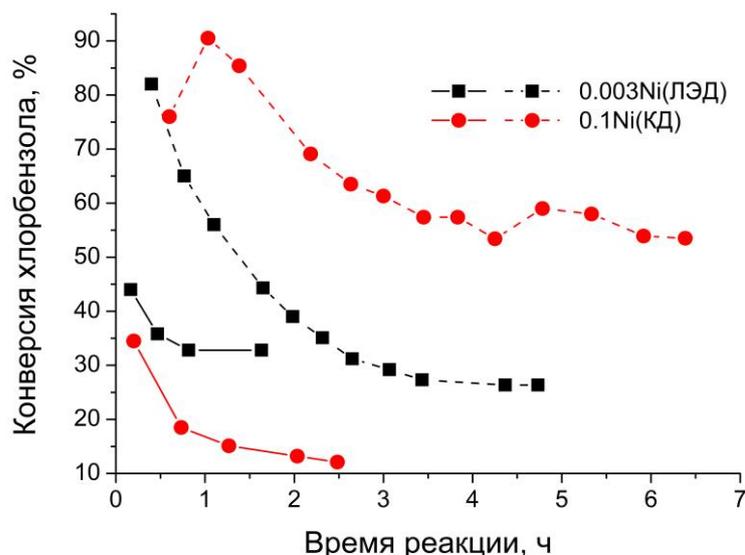


Рисунок 2-51. Стабильность работы катализаторов 0,003%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и 0,1%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_кд в гидродеchlorировании хлорбензола при 350°C: до (сплошные линии) и после обработки водородом при 350°C (пунктирные линии)

На основании анализа полученных данных о каталитической активности и результатов физико-химических исследований можно выделить ключевые особенности катализаторов ЛЭД в сравнении с приготовленными иными методами. Для катализаторов, приготовленных методом пропитки, центры состава Ni<sup>2+</sup> малоактивны в реакции ГДХ ХБ. В образцах с содержанием никеля менее 0,03%, приготовленных методом ЛЭД, никель также присутствует в окисленном состоянии, но они проявляют значительную активность в ГДХ ХБ уже при относительно низких температурах реакции. Повышение содержания металла до 0,05% приводит к снижению эффективности в ГДХ, хотя в образце 8.3(0,05%)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд по данным РФЭС содержится 35% Ni<sup>0</sup> [188]. По-видимому, причина высокой эффективности Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд катализаторов связана с возможностью быстрого восстановления окисленных форм в процессе реакции. Учитывая результаты РФЭС, по-видимому, в катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд часть окисленных форм никеля присутствуют в виде NiO, не сильно связанному с поверхностью носителя. Эта форма

способна восстанавливаться при обработке водородом. В тоже время, присутствует более сильно связанная форма  $Ni^{2+}$  в виде трудно восстанавливаемых шпинельных форм.

Изменение соотношения  $Ni^0/Ni^{2+}$  в катализаторах  $Ni/Al_2O_3$ -лэд под действием реакционной среды обнаружено также в реакции окисления CO [185]. Преимуществом этой реакции в качестве модельной, по сравнению с ГДХ, является отсутствие побочных процессов, вызывающих дезактивацию катализатора. Реакцию проводили в проточном импульсном микрокаталитическом реакторе. Такие условия проведения реакции обеспечивают чувствительность получаемого результата к структуре поверхности катализатора. Тестирование  $0,01\%Ni/Al_2O_3$ -лэд катализатора в реакции окисления CO показало его повышенную эффективность по сравнению с катализаторами, приготовленными другими методами. Так, образец  $3\%Ni/Al_2O_3$ , полученный методом пропитки и характеризующийся схожим размером частиц, оказался практически неактивным в тех же условиях [205].

На рисунке 2-52 А представлены зависимости конверсии CO от номера импульса в изотермическом режиме для  $0.01\%Ni/Al_2O_3$ -лэд. При  $300^\circ C$  катализатор не проявляет активности. Дальнейшее повышение температуры до  $350^\circ C$  приводит к небольшому превращению CO (конверсия составила примерно 5%), которое не менялось при последовательных импульсах реакционной смеси. Ситуация кардинально меняется при температуре  $400^\circ C$ . Начальная конверсия CO составила 16% и ее значение повышалось с каждым последующим импульсом, достигая после 15 импульса постоянного значения (63%). При  $450^\circ C$  конверсия CO с первых импульсов высокая, около 67 - 69%, и не меняется по мере ввода в реактор каждого последующего импульса. Полученные в изотермических условиях зависимости конверсии от номера импульса показывают, что при температуре  $400^\circ C$  происходит разработка катализатора под действием реакционной смеси [185]. Важно отметить, что в ходе последовательного снижения температуры реакции при каждом из значений температуры в изотермическом режиме катализатор работает стабильно, изменений конверсии CO в зависимости от номера импульса не наблюдается. Мы предположили, что под действием CO формы  $Ni^{2+}$  могут восстанавливаться, обеспечивая повышение активности катализатора, даже в присутствии кислорода в реакционной смеси.

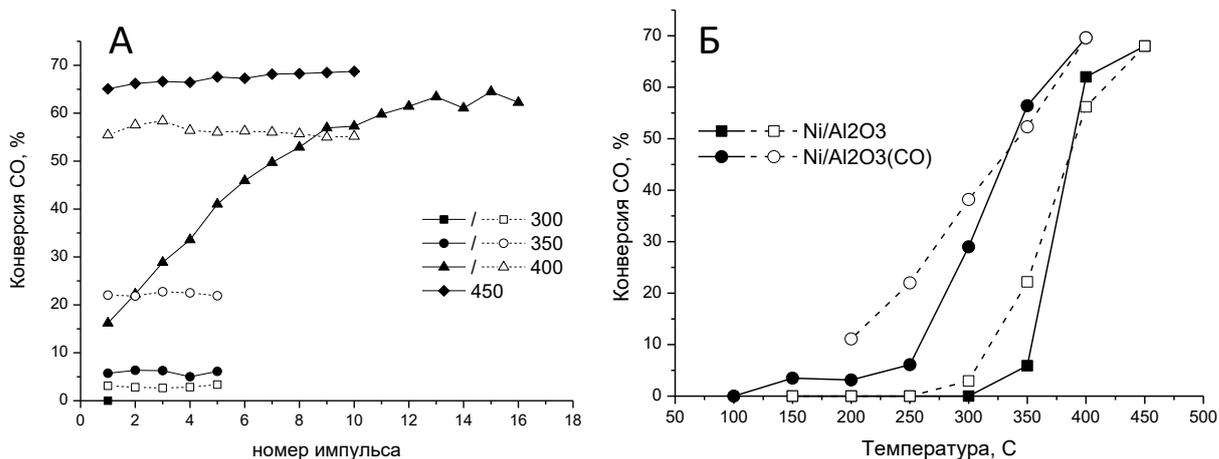


Рисунок 2-50. Результаты импульсного микрокаталитического окисления CO в присутствии 0.01%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд: А - Зависимость конверсии CO от номера импульса в режиме последовательного повышения и снижения температуры; Б - зависимость конверсии CO от температуры для исходного 0.01%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЛЭД) и активированного образца 0.01%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CO). Закрашенные символы, сплошная линия – режим повышения температуры; незакрашенные символы, пунктирная линия – режим понижения температуры

Для проверки этого предположения катализатор 0.01%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд обработали в атмосфере CO в мягких условиях [185]. Далее этот образец обозначен 0.01%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд(CO). Результаты его каталитических испытаний показали значительное повышение эффективности: температура полупревращения CO T<sub>50</sub> снизилась более чем на 50°C по сравнению с необработанным образцом (Рисунок 2-52 Б). Полученные результаты подтверждают, что окисленные формы наночастиц никеля, образующиеся в результате ВМН в Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд катализаторах, могут превращаться в Ni<sup>0</sup> под действием восстановителей, содержащихся в реакционной смеси (H<sub>2</sub> в случае ГДХ или CO в процессе его окисления). Эффект гистерезиса на температурной зависимости конверсии CO для 0.01%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и 0.01%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд(CO) примерно одинаков, поэтому можно предположить, что параллельно протекает с восстановлением Ni<sup>2+</sup> до Ni<sup>0</sup> протекает обратный процесс окисления Ni<sup>0</sup> кислородом реакционной среды. Полученный результат подтверждает возможность легких переходов между формами Ni<sup>0</sup>/Ni<sup>2+</sup>.

### 2.5.3. Варьирование степени ВМН в Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд модифицированием Au

Исследования методом РФЭС показали, что в катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд присутствуют окисленные формы никеля двух типов: в составе NiO и Ni<sup>2+</sup>, образованный за счет эффекта ВМН. Для исследования эффекта ВМН в Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и определения его возможного влияния на каталитическую активность в работе исследовали приготовленные методом ЛЭД биметаллические Ni-Au катализаторы, различающиеся последовательностью

нанесения металлов. В настоящей работе катализаторы, включающие осажденные методом ЛЭД наночастицы золота, синтезированы и испытаны впервые [182, 184]. Образец Ni/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд приготовлен нанесением наночастиц золота на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а затем покрыт частицами никеля. Образец Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд готовили нанесением наночастиц золота на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд. Предварительное покрытие поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наночастицами золота предотвращает контакт осаждаемых частиц никеля с носителем.

Изучение катализаторов Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Ni/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд (0.001 масс. % Ni и 0.01 масс. % Au) методом ПЭМ показало, что поверхность носителя равномерно покрыта частицами обоих металлов. Средний размер наночастиц золота составил 4.0 нм, наночастиц никеля – 1.5-2.0 нм [184]. Размер частиц никеля в биметаллических системах такой же, как в монометаллических Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд [182]. Объясняется это тем, что металлы наносили на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по отдельности, а размер формирующихся частиц в методе ЛЭД зависит только от природы металла. Можно отметить, что распределение частиц Au по размерам более широкое по сравнению с другими исследованными металлами. Детальное исследование методом ПЭМ-ЭДА областей различной площади (от 1 до 900 нм<sup>2</sup>) выявило только участки, содержащие оба металла. Однако частиц сплава ни в одном из катализаторов не обнаружено [182]. Таким образом, в катализаторах Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Ni/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд формируется равномерное покрытие из близко расположенных частиц Ni и Au. Соотношение металлов на разных участках поверхности примерно одинаковое и близко к целевому (Au/Ni=10) [188].

Методом РФЭС не обнаружено существенного влияния последовательности нанесения золота и никеля на их электронное состояние. Энергия связи Au4f<sub>7/2</sub> около 84 эВ указывает на то, что оно в основном находится в металлическом состоянии. Небольшой сдвиг энергии связи в спектре Au4f<sub>7/2</sub> в область больших энергий может быть связан с вкладом небольшой доли состояния Au<sup>δ+</sup>, появление которого обусловлено высокой дисперсностью образующихся наночастиц [182, 184].

Хотя существенных различий в состоянии Ni и Au на поверхности Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Ni/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд методами ПЭМ и РФЭС обнаружить не удалось, сравнение каталитической активности позволило выявить изменение ВМН в зависимости от последовательности нанесения металлов. Каталитические свойства исследовали в реакциях окисления СО кислородом и ГДХ ХБ. В реакции окисления СО кислородом биметаллические катализаторы и Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд практически не различаются по эффективности как в режиме повышения температуры, так и при ее снижении. По-видимому, это связано с высокой собственной активностью наночастиц золота в этой реакции [184].

Однако в реакции ГДХ ХБ свойства этих катализаторов (начальная активность и стабильность) различаются. Во-первых, обнаружено, что монометаллический Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд проявляет некоторую активность в ГДХ ХБ [188, 190]. Это неожиданное наблюдение, поскольку ранее в литературе отсутствовала информация об активности золота в ГДХ. Так, активность Au/SiO<sub>2</sub> в реакции ГДХ 2,4-дихлорфенола близка к нулевой [206]. В некоторых работах золото использовали в качестве модификатора катализаторов ГДХ для изменения электронного состояния палладия за счет образования сплава [207] или для изменения адсорбционных характеристик активных центров [208]. В работе [209] отмечается, что при проведении ГДХ 2,4-дихлорфенола в присутствии AuNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на частицах золота может происходить активация связи C – Cl.

Введение золота в состав Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд привело к снижению удельной активности, причем степень снижения зависит от последовательности нанесения металлов. УКА, соответствующая начальному этапу каталитического эксперимента, в случае монометаллического 0.001%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд при 200°C составила 28 000 ч<sup>-1</sup>, активность Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд оказалась ниже –12 000 ч<sup>-1</sup>, и совсем мала в случае Ni/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, всего 3 710 ч<sup>-1</sup> [188]. Также биметаллические катализаторы существенно различались по стабильности (Рисунок 2-53). Образец Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, в котором золото наносили на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, не отличался стабильностью: конверсия хлорбензола в ходе опыта постоянно снижалась, как это характерно для монометаллического Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд. Снижение эффективности Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд катализатора, наиболее вероятно, вызвано частичным покрытием золотом частиц никеля, что приводит к снижению общего числа активных центров [188]. Катализатор Ni/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, напротив, оказался стабильным в условиях реакции ГДХ (Рисунок 2-53). За 23.8 ч проведения реакции конверсия ХБ снизилась только на 7%, а наблюдаемые колебания конверсии связаны с восстановлением части окисленного никеля водородом при нагреве катализатора до температуры реакции после ночного перерыва. За время проведения длительных испытаний переработано 245.4 кг(ХБ)/г(Ni+Au).

Природа Ni-содержащих центров не меняется при нанесении золота, что подтверждается снижением конверсии ХБ в ходе опыта вследствие дезактивации. Однако на поверхности образца Ni/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд никель в основном контактирует не с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а с золотом, которое покрывает носитель. В результате предотвращается образование шпинельных форм никеля [182, 190]. Кроме того, появление на поверхности непроводящего Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводящей пленки из наночастиц золота может изменять механизм переноса электрона между наночастицами Ni и влиять на адсорбционные характеристики наночастиц металлов [182, 184, 188].

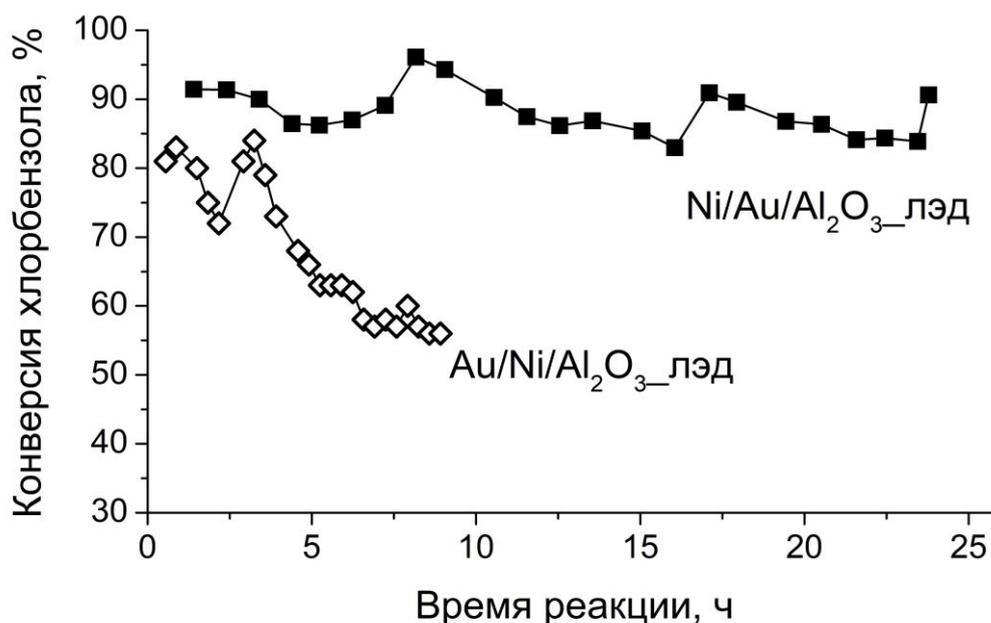


Рисунок 2-53. Зависимость конверсии ХБ от времени в ходе длительных испытаний Ni/Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд в ГДХ ХБ при 300°C

Различия в свойствах центров поверхности моно- и биметаллических систем зарегистрированы методом ИКДО CO<sub>адс</sub> (Рисунок 2-54). Оказалось, что интенсивность п.п. при 2199 см<sup>-1</sup>, соответствующей комплексам CO с центрами Al<sup>3+</sup> оксида алюминия, в спектре биметаллического образца Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд существенно ниже по сравнению с монометаллическими Ni- и Au-катализаторами [184]. Кроме того, в спектре Au/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд появляются п.п. в области 1800 – 1600 см<sup>-1</sup>, отвечающие колебаниям связи C-O в ковалентно связанных карбонатных структурах или в слабо адсорбированных формах CO<sub>2</sub> [210]. Повышение давления CO приводит к увеличению интенсивности п.п. в этой области.

После исследования ИКДО CO<sub>адс</sub> образец оставался в ячейке прибора в атмосфере CO в течение суток, после чего спектры зарегистрировали снова (Рисунок 2-54, кривая 3). Оказалось, что интенсивность п.п. при 2199 см<sup>-1</sup> уменьшилась, а интенсивность п.п. в области 1800 – 1600 см<sup>-1</sup>, наоборот, увеличилась [184]. Обнаруженное образование карбонатных структур объясняет эффективность катализаторов в окислении CO. Ранее для нанесенных частиц палладия показано, что образование карбонатных структур способствует лучшему обмену атомом кислорода между катализатором и молекулой CO [211]. Образование карбонатных комплексов и CO<sub>2</sub>, обнаруженное методом ИКДО CO<sub>адс</sub>, демонстрирует возможность активации связи C-O на поверхности Au-содержащих катализаторов, полученных методом ЛЭД, уже при комнатной температуре. Следовательно, использование предварительного покрытия носителя частицами золота

оказалось эффективным способом изменения степени ВМН в катализаторах, приготовленных методом ЛЭД.

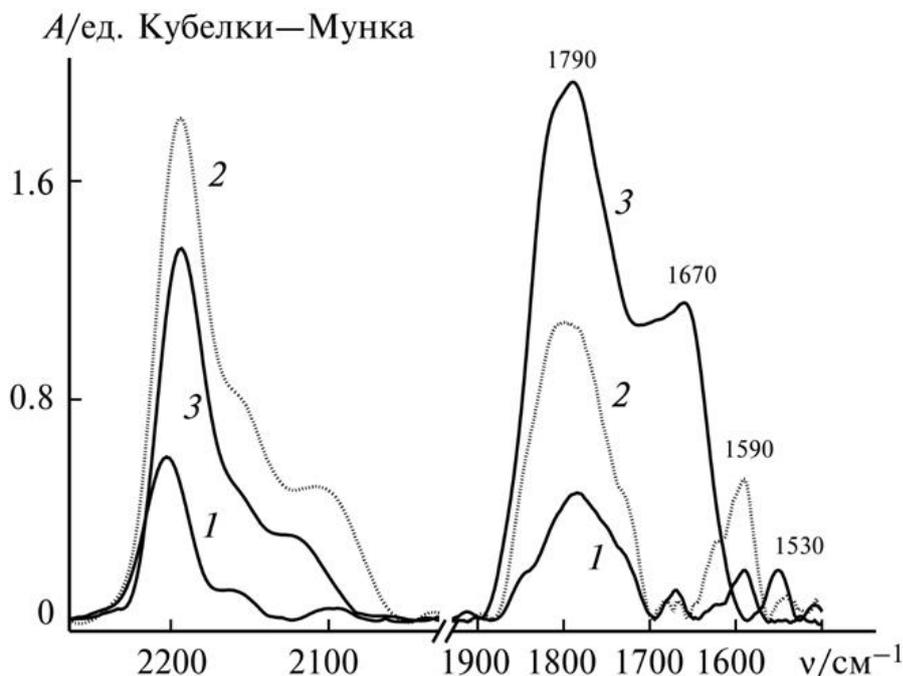


Рисунок 2-54. ИК ДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  для  $\text{Au/Ni/Al}_2\text{O}_3$ \_лэд, снятые при давлении  $\text{CO}$  1.5 кПа (спектр 1), 24 кПа (спектр 2) и спустя 1 сутки после выдерживания образца в атмосфере  $\text{CO}$  при 295 К, 24 кПа (спектр 3)

Таким образом, в работе впервые показано, что повышенная активность низкопроцентных  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ \_лэд катализаторов в реакциях ГДХ ХБ по сравнению с пропиточными аналогами, содержащими значительно больше никеля, связана с присутствием наноразмерных равномерно распределенных по поверхности частиц никеля, имеющих оболочку из  $\text{NiO}$ . Эта оксидная оболочка относительно легко восстанавливается в условиях реакции, обеспечивая появление дополнительных активных центров, причем полного восстановления металла не происходит. Проведенные исследования показали, что даже при нанесении методом ЛЭД заранее сформированных частиц никеля на поверхность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не удастся избежать взаимодействия нанесенного металла с носителем. Увеличение активности при повышенных температурах и данные РФЭС о восстановлении  $\text{NiO}$  под действием компонентов реакционной среды показывают, что основными каталитически активными центрами, по-видимому, являются формы  $\text{Ni}^0$ . Окисленные формы  $\text{Ni}^{2+}$  также проявляют каталитическую активность, хотя и в меньшей степени.

Полученные в работе результаты показали, что для оптимальной работы никелевых катализаторов в ГДХ на поверхности необходимо наличие пары  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$ , причем

соотношение окисленной и восстановленной формы может меняться в ходе реакции. Обнаруженная экстремальная зависимость активности от доли металла на поверхности иллюстрирует важность не только зарядового состояния металла, но и расстояния между частицами. Оптимальное взаимное расположение наночастиц никеля на поверхности оксида алюминия (на расстоянии, сравнимом с собственными размерами частиц) создает условия для переноса заряда между соседними частицами. Возникающие переносы электрона могут приводить к кратковременному возникновению электрического поля [189]. Наложение внешнего поля или возникновение внутренних самоиндуцированных электрических полей может приводить к изменению адсорбционной способности катализатора [212], особенно в случае, когда субстрат является полярной молекулой. Вероятно, этот факт также вносит свой вклад в эффективность Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд катализаторов в ГДХ ХБ. Так, молекула хлорбензола обладает полярностью вследствие повышенной электронной плотности на атоме хлора. Наличие на поверхности катализатора электрического поля может изменять ориентирование молекул ХБ при адсорбции, что обеспечивает хорошие каталитические свойства. Влияние переноса электрона подтверждается сравнением с катализатором, на поверхность которого предварительно нанесен слой наночастиц золота. Появление проводящего слоя между наночастицами никеля и носителем меняет механизм переноса заряда между частицами, что приводит к понижению начальной удельной активности, но повышает стабильность образцов. Таким образом, высокая эффективность катализаторов, приготовленных методом ЛЭД, обеспечивается зарядовым состоянием металла в катализаторе, а также степенью покрытия поверхности носителя наночастицами.

#### **2.5.4. ВМН в катализаторах NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, полученных из NiPd сплава**

В настоящей работе впервые исследовали возможность получения биметаллических катализаторов методом ЛЭД при одновременном нанесении двух металлов. Для этой цели в качестве мишени использовали сплав NiPd состава 77 ат.% (65 масс.%) Ni и 23 ат.% (35 масс.%) Pd (атомное отношение Ni/Pd примерно 3,3), специально приготовленный в группе проф. Н.Е.Ермакова (ИФМ УрО РАН). Общее содержание нанесенных металлов в катализаторе составляло 0.005 масс.%.

Один из основных вопросов, которые предстояло выяснить, состоял в том, сохраняют ли частицы, образующиеся при лазерном электродиспергировании сплава, биметаллический состав или формируются индивидуальные частицы каждого металла. Частицы, полученные методом ЛЭД из биметаллической мишени, осадили на медную сетку

для ПЭМ исследования, чтобы определить распределение частиц по поверхности, их размер и состав.

На микрофотографиях ПЭМ в режимах светлого и темного поля хорошо видны отдельные нанесенные частицы (Рисунок 2-55 А, Б), причем положение темных пятен, наблюдаемых в режиме светлого поля, совпадает с положением светлых пятен в режиме темного поля. В составе полученного покрытия металлические наночастицы распределены относительно равномерно, крупные агрегаты отсутствуют. Средний размер частиц составил около 1 нм, что примерно в два раза меньше по сравнению с индивидуальными частицами Ni и Pd, получаемыми методом ЛЭД. Размер частиц, образующихся в методе ЛЭД, определяется величиной работы выхода электрона для соответствующего металла [45]. По-видимому, образующиеся из биметаллической мишени первичные капли содержат оба металла, этим и определяется малый размер образующихся наночастиц [186].

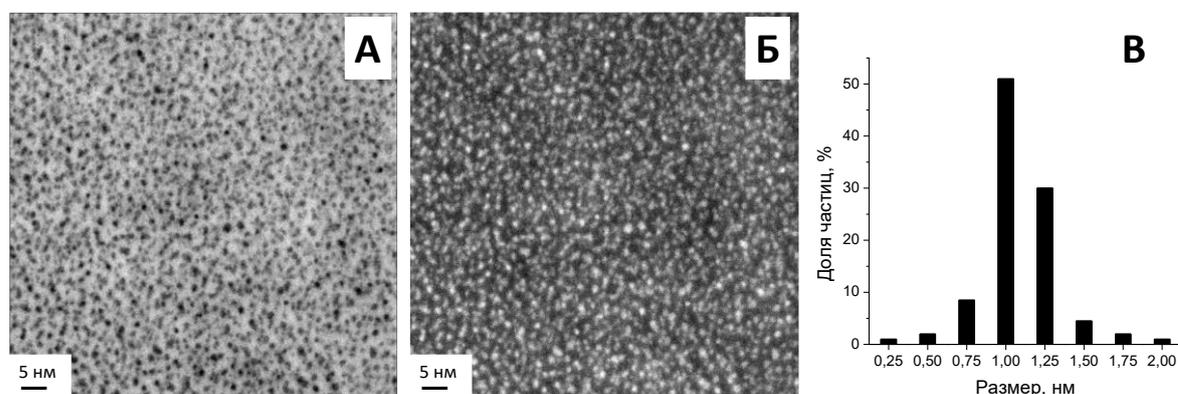


Рисунок 2-55. Микрофотографии ПЭМ катализатора NiPd/[ПЭМ-сетка]\_лэд в режиме светлого (А) и темного (Б) поля, а также распределение частиц по размерам (В)

Элементный состав образующегося покрытия определяли двумя способами: (1) общее содержание металлов в PdNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяли методом ААС, (2) локальный состав индивидуальных частиц и участков поверхности анализировали методом ЭДА в сканирующем режиме ПЭМ для NiPd/[ПЭМ-сетка]\_лэд и NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд. Анализ содержания металлов в образце методом ААС показал, что мольное отношение Ni/Pd составляет 3.2, что практически совпадает с составом исходного сплава [186]. Таким образом, можно утверждать, что выбивание обоих металлов из мишени при нанесении происходит равномерно и нет преимущественного образования монометаллических частиц Pd или Ni. Однако в процессе каскадного деления капель может происходить перераспределение металлов, приводящее к неравномерному составу образующихся наночастиц металлов.

Таблица 2-5. Относительное содержание Ni и Pd в образцах NiPd/[ПЭМ-сетка]\_лэд и NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, определенное методом ЭДА-ПЭМ

		Результаты анализа NiPd/[ПЭМ-сетка]_лэд									
№ области/ частицы	1 (область 17×13 нм <sup>2</sup> )	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
											Состав
Ni, ат.%		60	57	61	63	73	68	62	56	52	74
Pd, ат.%		40	43	39	37	27	32	38	44	48	26
Ni/Pd		1.5	1.3	1.6	1.7	2.7	2.1	1.6	1.3	1.1	2.8
		Результаты анализа NiPd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _лэд									
№ области	1–7	8	9	10	11–20	21	22	23			
									Состав		
Ni, ат.%		–	68	65	64	–	75	73	74		
Pd, ат.%		–	32	35	36	–	25	27	26		
Ni/Pd		–	2.1	1.9	1.8	–	3.0	2.7	2.9		

Анализ элементного состава индивидуальных наночастиц проводили в сканирующем режиме ПЭМ для образцов, полученных нанесением частиц на Cu-сетку для ПЭМ. При таком исследовании обеспечивается небольшая толщина образца, фактически соответствующая диаметру нанесенных наночастиц, что позволяет обеспечить высокое пространственное разрешение выделенных областей и анализировать элементный состав индивидуальных частиц [186]. Для катализатора NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд толщина анализируемого образца значительно больше, что затрудняет анализ конкретных индивидуальных частиц, поэтому в этом случае проводили элементный состав не отдельных частиц, а более крупных областей поверхности.

ПЭМ-ЭДА анализ показал, что все исследованные области содержат оба металла, но соотношение Ni/Pd в разных областях или для разных частиц различается (Таблица 2-5). Индивидуальные частицы обогащены палладием относительно состава исходного сплава. Атомное соотношение Ni/Pd в частицах варьируется от 1.1 до 2.8 (в сплаве оно составляет

примерно 3.3). Атомное соотношение Ni/Pd, определенное для области  $17 \times 13 \text{ нм}^2$  (более 100 частиц) составило 1.5, что также ниже, чем для исходного сплава. Различия в соотношении Ni/Pd связано с некоторой неоднородностью частиц по составу. Хотя методом ПЭМ-ЭДА было исследовано большое число частиц, но суммарная площадь проанализированной поверхности все же мала.

Элементный анализ и распределение металлов по поверхности методом ПЭМ-ЭДА также проводили для катализатора NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд. В этом случае сложно судить о размере частиц металлов ввиду их низкой контрастности с носителем. В то же время анализ карт распределения элементов не выявил крупных частиц и областей повышенной или пониженной концентрации какого-либо из металлов (Рисунок 2-56). Элементный анализ образца NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд проводили для более крупных областей площадью от 100 до 500 нм<sup>2</sup>. В некоторых областях, исследованных ЭДА-ПЭМ, металлов не обнаружили. Это связано с тем, что ввиду особенностей нанесения методом ЛЭД, наночастицы металлов располагаются на внешней поверхности гранулы. Для исследования ПЭМ с поверхности гранулы соскребали верхний слой, но при этом в образец для анализа могли попасть более глубокие слои гранул катализатора, которые содержали только чистый носитель. Для областей, в которых обнаружены Ni и Pd, атомное отношение Ni/Pd ближе к значению для исходного сплава (Таблица 2-5), чем для образца, нанесенного на медную сетку. Таким образом, установлено, что при нанесении на носитель частиц, полученных методом ЛЭД из биметаллического сплава, общее соотношение металлов на поверхности носителя такое же, как в исходном сплаве, но состав образующихся индивидуальных частиц различается, причем и для всех исследованных частиц, и для областей поверхности наблюдается обогащение частиц палладием относительно состава исходного сплава. Монометаллических частиц и частиц, обогащенных Ni, обнаружено не было. Такая неоднородность может быть связана сегрегацией палладия на поверхности металлических частиц. Обогащение биметаллических частиц PdNi палладием в методе ЛЭД – хорошо установленный факт в случае более крупных частиц [213, 214]. При образовании первичных капель под воздействием лазерного импульса локализация более подвижного элемента, палладия, на поверхности частицы способствует уменьшению свободной поверхностной энергии и, следовательно, является самопроизвольным процессом. Экспериментально измеренная поверхностная энергия составляет 2,380 Дж/м<sup>2</sup> для Ni и 2,00 Дж/м<sup>2</sup> для Pd [215], поэтому поверхность сплава NiPd должна быть обогащена палладием. Это согласуется с повышенным содержанием Pd по данным ПЭМ-ЭДА.

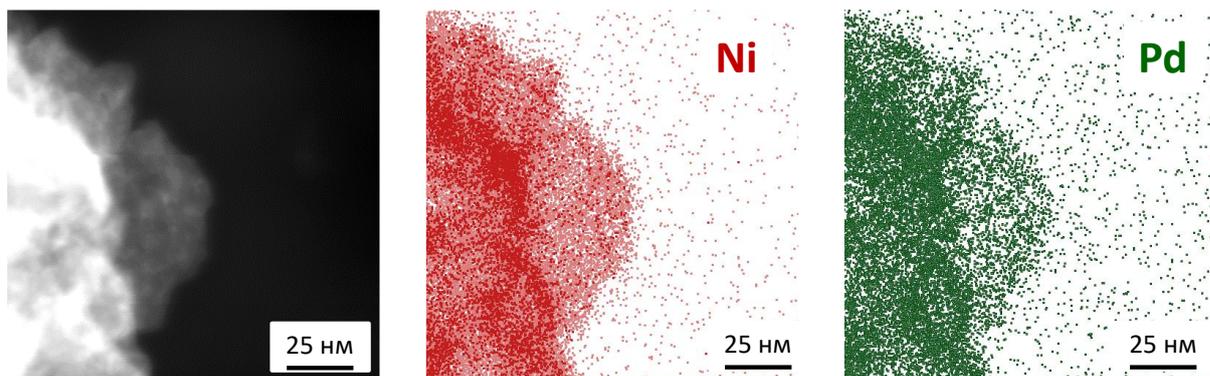


Рисунок 2-56. Микрофотография ПЭМ (режим темного поля) и карты распределения Ni и Pd для образца NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд

Электронное состояние металлов на поверхности исходного катализатора NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, после хранения на воздухе, а также после *in situ* обработки водородом в ячейке спектрометра исследовали методом РФЭС (Рисунок 2-57). РФЭС спектры Ni2*p* электронов всех исследованных образцов схожи. Основной пик в Ni2*p*<sub>3/2</sub> спектре с максимумом около 856.0–856.5 эВ соответствует окисленному состоянию никеля. Анализ формы и положения этого пика позволяет говорить о том, что он отличается от характерного для NiO, которому соответствует максимум с энергией связи 854.5–854.8 эВ [216]. Положение пика близко к состоянию Ni<sup>2+</sup> в алюминате (856.2–856.3 эВ [217]), Ni(OH)<sub>2</sub> (856.1–856.2 эВ [216]) или оксо-комплексах никеля, которые могут формироваться в результате взаимодействия Ni(OH)<sub>2</sub> с палладием (856.5 эВ [218]). С наибольшей долей вероятности состояние никеля можно отнести к шпинельной структуре, что дополнительно подтверждается величиной расщепления между основным и сателлитным пиками, которое составляет 6.3± 0.3 эВ [186]. Состояние никеля в биметаллическом образце NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд несколько отличается от такового в составе монометаллического аналога Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд, в котором никель присутствует как в виде NiO, так и в виде шпинельной формы. В исходном NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд присутствует 6% Ni<sup>0</sup>, который окисляется в процессе хранения на воздухе.

Согласно результатам РФЭС, палладий в NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд присутствует в восстановленном и окисленном состоянии. Линия Pd3*d* с энергией связи 335.5 эВ соответствует Pd<sup>0</sup>, тогда как линию 336.6 эВ можно отнести к Pd<sup>2+</sup> в составе PdO. В Pd3*d* РФЭС спектре можно выделить еще одну компоненту с энергией связи 338.0 эВ, которая соответствует окисленному состоянию палладия Pd<sup>n+</sup> в структуре алюмината [129]. Образование формы Pd<sup>n+</sup> происходит на границе контакта частиц палладия с носителем [186]. В исходном катализаторе палладий преимущественно находится в металлическом состоянии (доля Pd<sup>0</sup> около 72%). Однако в процессе хранения из-за контакта с воздухом доля Pd<sup>0</sup> снижается до 14%. Приведенные результаты показывают, что, как и в случае

монометаллического Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, в биметаллическом образце NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд происходит сильное взаимодействие обоих металлов с носителем.

Таблица 2-6. Результаты РФЭС исследования исходного NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, после хранения на воздухе и *in situ* обработки водородом.

Обработка	Время обработки	Доли Ni и Pd, % (Энергия связи Ni2p <sub>3/2</sub> или Pd3d <sub>5/2</sub> , эВ)				
		Ni <sup>0</sup> (852.5)	Ni <sup>2+</sup> (~856.0)	Pd <sup>0</sup> (335.3)	Pd <sup>2+</sup> (336.6)	Pd <sup>n+</sup> (338.0)
		— (исходный)	—	6	94	72
воздух, 25°C	6 месяцев	0	100	14	51	35
5% H <sub>2</sub> + 95% Ar, 150°C	30 мин	<1	100	32	43	25
5% H <sub>2</sub> + 95% Ar, 300°C	30 мин	<1	100	68	22	10
5% H <sub>2</sub> + 95% Ar, 450°C	30 мин	<1	100	85	10	5

Окисленные формы никеля и палладия в NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд оказались устойчивыми к восстановлению. После обработки водородом при 450°C доля Ni<sup>0</sup> составила менее 1% (Таблица 2-6), тогда как обработка в тех же условиях Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд приводила к восстановлению примерно половины Ni<sup>2+</sup>. Для палладия также обнаружено различие в способности к восстановлению в составе NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд. Обработка NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд водородом при 150°C приводит лишь к частичному восстановлению окисленных форм палладия, тогда как обработка монометаллического катализатора Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд в тех же условиях (Рисунок 2-58) приводит к практически полному восстановлению до Pd<sup>0</sup> [186]. Более того, даже после восстановительной обработки при 450°C содержание Pd<sup>0</sup> в NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд составило только 85%. Более высокая стабильность к восстановлению окисленных форм металлов в составе NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд вызвана сильным взаимодействием нанесенных частиц с носителем [186].

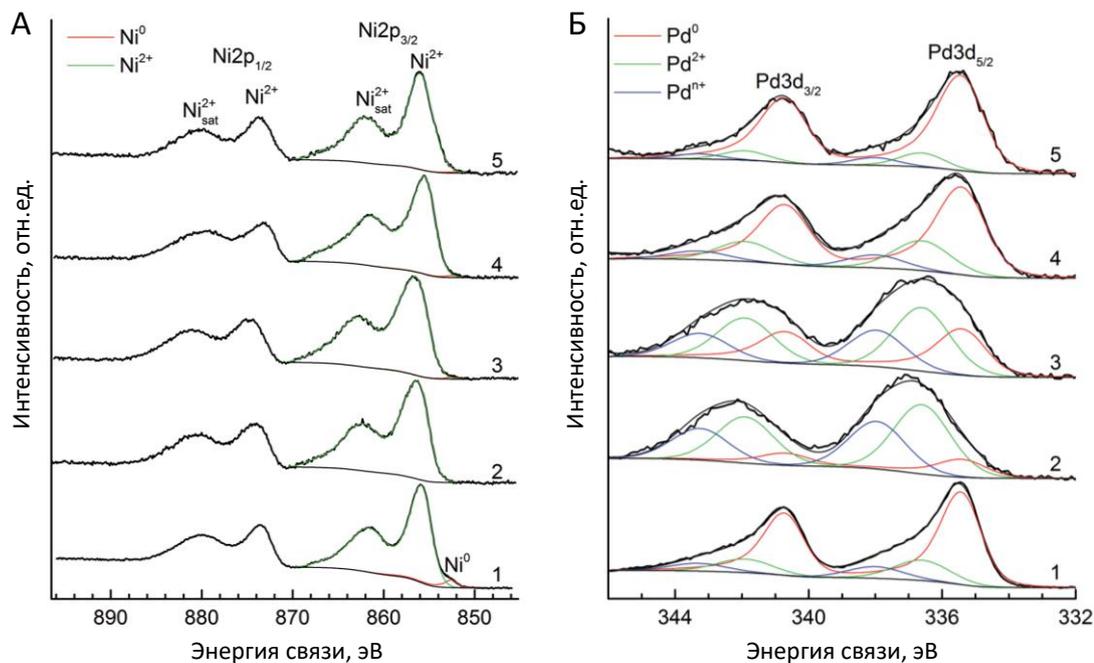


Рисунок 2-57. РФЭС спектры  $Ni2p$  и  $Pd3d$  электронов для исходного  $NiPd/Al_2O_3$  лэд (1), после хранения на воздухе в течение 6 месяцев (2), а также после *in situ* обработки водородом при 150°C (3), 300°C (4) и 450°C (5).

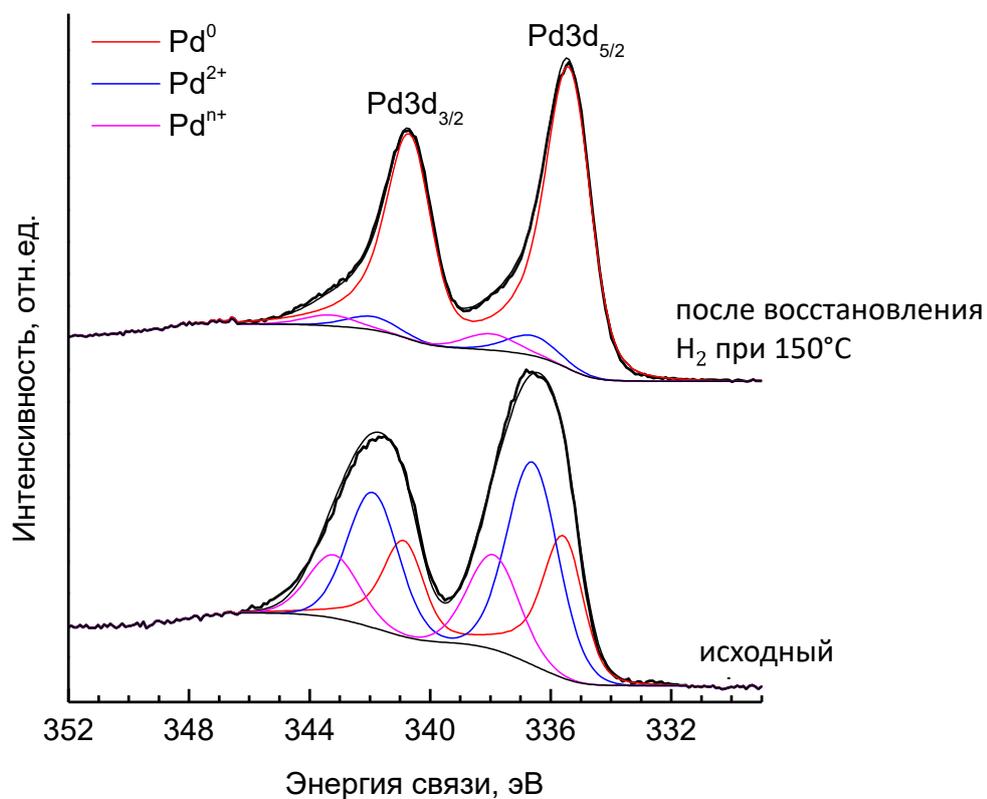


Рисунок 2-58. РФЭС спектр  $Pd3d$  электронов для исходного  $Pd/Al_2O_3$  лэд и после восстановления водородом при 150°C.

В работе впервые исследована каталитическая активность NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, приготовленного методом ЛЭД с использованием биметаллической PdNi мишени. Установлено, что катализатор активен в реакциях ГДХ ХБ и окисления СО. В реакции ГДХ ХБ биметаллический катализатор намного эффективнее, чем Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, и в некоторой степени более эффективен по сравнению с монометаллическим Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд [186]. В присутствии NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд конверсия ХБ выше 80% достигается при температуре 200°C, тогда как в присутствии Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд при этой температуре конверсия составила около 70% (Рисунок 2-59 А). При более высоких температурах оба катализатора, NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд, обеспечивают конверсию около 90%. Полученные методом ЛЭД NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд оказались активнее по сравнению с 6%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленным методом пропитки. Конверсия хлорбензола, определенная в одинаковых условиях проведения реакции, в присутствии образцов, приготовленных методом ЛЭД, была значительно выше при низких температурах реакции (100 – 250°C), при более высоких температурах значения конверсии ХБ на этих катализаторах практически совпадали [186]. Несомненным преимуществом биметаллического катализатора является повышенная стабильность в условиях реакции ГДХ (Рисунок 2-59 Б). В присутствии NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд при 200°C реакции конверсия хлорбензола снизилась на 5% за 175 мин, тогда как в присутствии Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд снижение конверсии составило около 15%. Образец Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд подвергается наиболее сильному воздействию реакционной среды, за 130 мин реакции конверсия ХБ падает более чем на 30% [186].

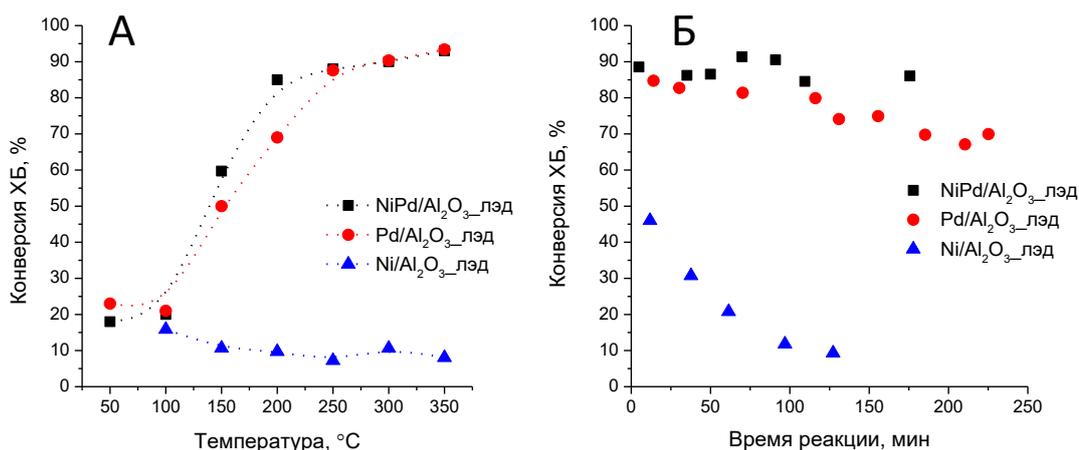


Рисунок 2-59. Температурная зависимость конверсии хлорбензола на катализаторах, приготовленных методом ЛЭД (А); стабильность их работы при 200°C (Б)

Как известно, палладий является одним из наиболее активных металлов в реакции ГДХ [219]. Однако в присутствии биметаллического катализатора при относительно низких

температурах 150 и 200°C конверсия ХБ превышает таковую на Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд. Результаты РФЭС показали, что окисленные формы никеля в NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд устойчивы к восстановлению при температурах вплоть до 450°C. По-видимому, основной вклад в ГДХ ХБ вносят центры палладия. В литературе высказывали предположение, что для эффективного протекания ГДХ необходимо наличие в активном центре двух форм палладия: Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>n+</sup> [60]. Поскольку в реакции ГДХ одним из реагентов является водород, Pd<sup>2+</sup> может восстанавливаться в реакционной среде. С другой стороны, выделяющийся HCl приводит к хлорированию Pd<sup>0</sup> центров и вызывает дезактивацию катализатора. Повышенная стабильность NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд связана с тем, что находящийся в близком контакте с палладием никель акцептирует хлор, образующийся после разрыва C–Cl связи, образуя NiCl<sub>2</sub> [186]. В случае биметаллических катализаторов под действием HCl из реакционной среды сначала происходит хлорирование неблагородного металла [220]. Формирование сплавов палладия с неблагородным металлом ранее применяли для снижения дезактивации катализаторов ГДХ, приготовленных традиционными методами [221, 222].

В настоящей работе впервые изучены каталитические свойства биметаллического катализатора NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд в реакции окисления СО кислородом (Рисунок 2-60). Его сравнивали с монометаллическими аналогами, также приготовленными методом ЛЭД. Обнаружено, что при температуре 300°C в импульсном режиме происходит значительная разработка катализатора NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд: конверсия СО повышается с каждым последующим импульсом реакционной смеси и выходит на стационарное значение только после 11-12 импульсов (Рисунок 2-60 вставка). При более низких и более высоких температурах проведения реакции конверсия СО выходила на постоянное значение уже при первых импульсах реакционной смеси. Аналогичный эффект наблюдали в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд, но при более высокой температуре (400°C). Сравнение конверсии СО при различных температурах позволяет говорить о том, что биметаллический катализатор занимает промежуточное место между монометаллическими образцами. Так, при температурах до 300°C кривые конверсии СО совпадают для NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд. При температуре 300°C катализатор NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд разрабатывается и приближается по эффективности к Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд. В режиме последующего ступенчатого понижения температуры также проявляются различия в эффективности катализаторов. Так, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд оказался наименее эффективным, как и при повышении температуры. Однако можно отметить повышение конверсии СО в низкотемпературной области. Как было описано выше, это связано с восстановлением оксидного покрова наночастиц никеля под действием СО. Каталитические свойства NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд в температурном

интервале 300 – 400°C не различаются. Однако при меньших температурах различия существуют: при 250°C Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд проявляет довольно высокую активность (конверсия СО более 80%), в то время как NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд существенно менее активен: конверсия СО составляет всего 55%. При температурах 100 – 200°C конверсия СО выше в присутствии NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд (Рисунок 2-60).

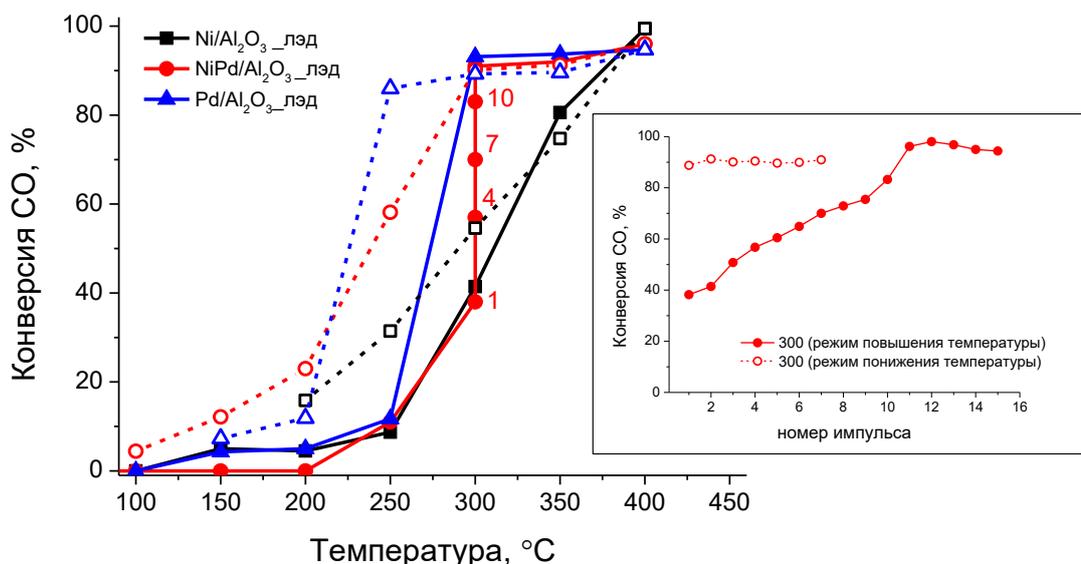


Рисунок 2-60. Зависимость стационарной конверсии СО в режиме ступенчатого повышения (сплошная линия) и понижения (пунктирная линия) температуры на палладиевом, никелевом и биметаллическом ЛЭ Д катализаторах. Вставка: зависимость конверсии СО от номера импульса при 300°C в присутствии NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд

Согласно результатам РФЭС, окисленные формы никеля не восстанавливаются водородом при температурах до 450°C, поэтому можно предположить, что они также не способны к восстановлению под действием СО. В то же время окисленные формы палладия способны восстанавливаться в этом температурном интервале, что подтверждается результатами *in situ* восстановления Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд и NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд методом РФЭС. Обнаруженные различия в степени восстановления Pd<sup>n+</sup> коррелируют с результатами каталитического окисления СО. Так, в составе NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд окисленные формы палладия восстанавливаются труднее, но при температуре 300°C может происходить восстановление Pd<sup>n+</sup> монооксидом углерода из реакционной смеси. Постепенное появление дополнительных центров Pd<sup>0</sup> обеспечивает повышение активности катализатора с увеличением номера импульса.

Таким образом, нанесение методом ЛЭД частиц NiPd на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к изменению ВМН по сравнению с монометаллическими аналогами. Окисленные формы

обоих металлов, образующиеся на границе контакта металл-носитель, обеспечивают высокую эффективность в катализе. Диссоциация молекулы кислорода на различных Pd-содержащих центрах, таких, как грань Pd(111) или граница контакта Pd - оксидный носитель, протекает примерно с одинаковым энергетическим барьером [223]. Различия в адсорбции проявляются при низких температурах, порядка 77К, а уже при температурах порядка -23°C молекула СО вытесняет молекулу кислорода с поверхности, и активация O<sub>2</sub> происходит преимущественно термически [224]. В то же время в литературе отмечается, что наличие заряда на Pd-содержащих центрах в значительной степени способствует активации молекулы кислорода. Так, в [225] посредством теоретических расчетов показано, что наличие избыточного заряда на кластерах палладия Pd<sub>8</sub> должно способствовать активации кислорода. С использованием изотопных меток авторы [211] установили, что активация O<sub>2</sub> на поверхности Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходила предпочтительно на полностью или частично восстановленном палладии. Имеются сведения, что активность Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в окислении СО определяется присутствием центров Pd<sup>+</sup>, а наличие в активном центре PdO приводит к снижению активности [226]. Авторы этой работы считают, что на слабо окисленных формах палладия более легко протекают окислительно-восстановительные процессы с участием молекулы СО. Согласно расчетам, проведенным в работе [227], активация молекулы СО протекает с переносом электрона сначала от наночастицы, содержащей на поверхности хемосорбированный кислород, к молекуле СО. Затем электрон возвращается на активный центр катализатора, а молекула СО<sub>2</sub> десорбируется с поверхности. Моделируя различные структуры активных центров, авторы [227] показали, что перенос электрона наиболее легко протекает в случае, когда в структуру активного центра входит не только восстановленный металл, но и его оксидные формы.

Учитывая эти факты, можно говорить о том, что обнаруженные в работе отличия в эффективности катализаторов скорее всего связаны с различиями в активации молекулы СО [187]. Осаждение наночастиц металлов методом ЛЭД обеспечивает присутствие оптимального для катализа окисления СО сочетания восстановленной и окисленной форм металлов. Поскольку оксидная форма образуется либо на поверхности наночастицы, либо на ее границе с носителем, окисленная и восстановленная формы Pd/Ni находятся в близком контакте. Дополнительные преимущества создает возможность переноса электронов между частицами. Возможность переноса заряда между соседними частицами была ранее описана для Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, она не исключается и в случае биметаллического NiPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд. В процессе реакции при относительно высоких температурах под действием реакционной смеси, вероятно, происходит восстановление окисленных форм палладия, которые

сохраняются в катализаторе при последующем ступенчатом снижении температуры, обеспечивая более высокую конверсию CO.

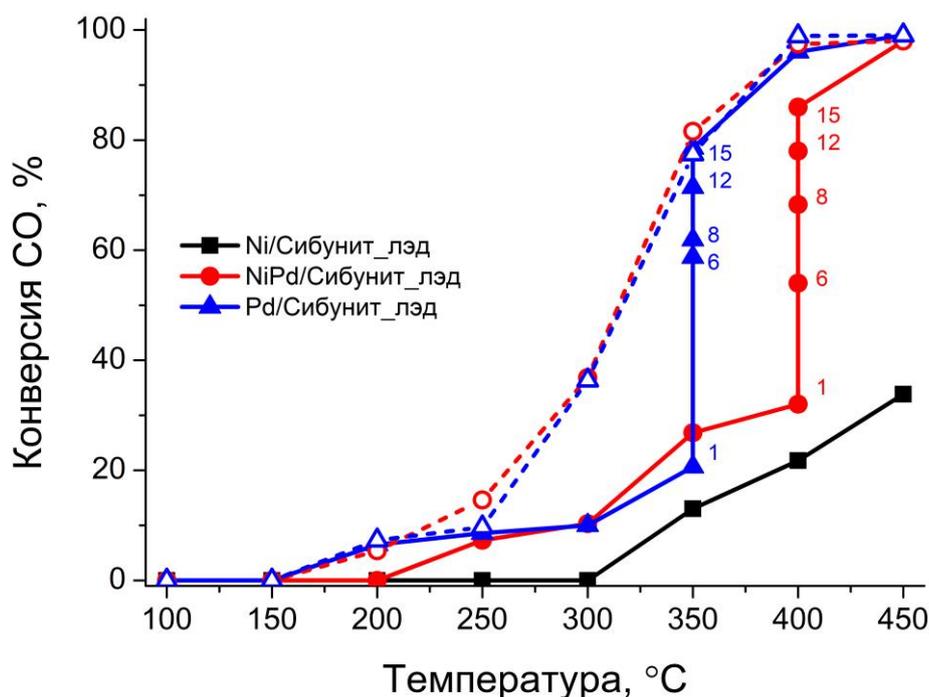


Рисунок 2-61. Зависимость стационарной конверсии CO в режиме ступенчатого повышения (сплошная линия) и понижения (пунктирная линия) температуры на никелевом, палладиевом и биметаллическом ЛЭД катализаторах на углеродном носителе

Важность присутствия окисленных форм, в том числе и возникающих на границе контакта металл - носитель, подтверждается результатами, полученными для катализаторов, синтезированных с использованием углеродного носителя Сибунит. По результатам РФЭС на поверхности NiPd/Сибунит\_лэд, Ni/Сибунит\_лэд и Pd/Сибунит\_лэд (содержание металла 0.005 масс.% металла) присутствует существенно меньше окисленных форм, чем в их аналогах, нанесенных на оксид алюминия. Значительная доля металлов находится в виде карбидов [187]. Катализаторы ЛЭД на углеродном носителе оказались активными в окислении CO (Рисунок 2-61). Однако температуры достижения 50%-ной конверсии CO выше по сравнению с образцами на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Важно отметить, что в режиме ступенчатого понижения температуры в присутствии NiPd/Сибунит\_лэд и Pd/Сибунит\_лэд кривые зависимости конверсии CO от температуры совпали. Вероятно, изменения, произошедшие на поверхности катализаторов под действием реакционной смеси, привели к образованию сходных по структуре активных центров. Некоторые авторы считают, что окисление CO на Pd-содержащих катализаторах может протекать через стадию образования

карбида палладия [228]. В случае, если в реакционной смеси присутствует кислород, образование карбида происходит обратимо. В составе NiPd/Сибунит\_лэд и Pd/Сибунит\_лэд исходно присутствовала значительная доля карбида. Вероятно, под действием реакционной смеси часть карбида переходит в металлическое состояние, создавая пару  $Pd^0/Pd^{2+}$ , необходимую для эффективного протекания реакции. В результате эти катализаторы проявляют активность при более низких температурах, чем Ni/Сибунит\_лэд.

Сравнение катализаторов, нанесенных на носители  $Al_2O_3$  и Сибунит, показывает, что наличие окисленных форм металлов, возникающих в результате ВМН, играет важную роль в низкотемпературной эффективности катализаторов в окислении СО. Под действием реакционной смеси происходит перестройка поверхности катализатора. Содержащиеся в исходных катализаторах NiPd/ $Al_2O_3$ \_лэд и Pd/ $Al_2O_3$ \_лэд окисленные формы частично восстанавливаются, что приводит к формированию активных центров оптимальной структуры, для которых характерны некоторые особенности, важные для высокой эффективности катализаторов: присутствие окисленной и восстановленной форм металла, наличие контактов металл-носитель, а также возможность переноса электронов между соседними частицами [190]. Учитывая ультрамалое содержание металлов, эти факторы обеспечивают существенное преимущество катализаторов, полученных методом ЛЭД, по сравнению с образцами, полученными традиционными методами.

### **2.5.5. Влияние $\theta_{Pt}$ на ВМН и активность Pt/ $Al_2O_3$ \_лэд в окислении СО**

Обнаруженная в настоящей работе экстремальная зависимость активности Ni-содержащих катализаторов от содержания металла позволила предположить, что одним из факторов, влияющих на эффективность катализаторов Ni/ $Al_2O_3$ -лэд, является возможность переноса электронов между частицами металла. Причем перенос заряда происходит при средних степенях заполнения поверхности. Аналогичный эффект, по-видимому, также влияет на активность описанных выше биметаллических катализаторов.

Исследование влияния плотности покрытия поверхности наночастицами металла на каталитическую активность в окислении СО проводили для серии Pt/ $Al_2O_3$ \_лэд катализаторов. Различную степень покрытия поверхности носителя частицами платины при сохранении общего содержания платины создавали, варьируя внешнюю поверхность  $Al_2O_3$ , а именно, используя гранулы разного размера. По результатам ПЭМ исследования средний размер частиц Pt в катализаторах составил 1.8 – 1.9 нм (результаты ПЭМ описаны в главе 2.5.1). О степени контакта между частицами судили по электрической проводимости слоя частиц Pt, сформированного на поверхности пластины окисленного кремния  $SiO_2/Si$  (Рисунок 2-62). Величина проводимости возрастала от  $2 \cdot 10^{-11}$  до  $7 \cdot 10^{-2}$  См при увеличении

$\theta_{Pt}$  от 0.36 до 1, что связано с увеличением количества контактов между частицами платины [85]. Присутствие отдельных частиц платины, а не сплошной пленки на поверхности носителя подтверждается тем, что при  $\theta_{Pt} = 1$  проводимость ниже по сравнению с проводимостью сплошного покрытия поверхности слоем платины (2 См для слоя Pt толщиной 2 нм). Это согласуется с результатами, полученными методами ПЭМ и сканирующей туннельной микроскопии. Формирование на поверхности носителя слоя отдельных частиц металла является отличительной особенностью метода ЛЭД. Наличие проводимости для образцов с низкой степенью покрытия поверхности обусловлено возможностью перехода электрона между не контактирующими частицами, находящимися на близком расстоянии друг от друга [85].

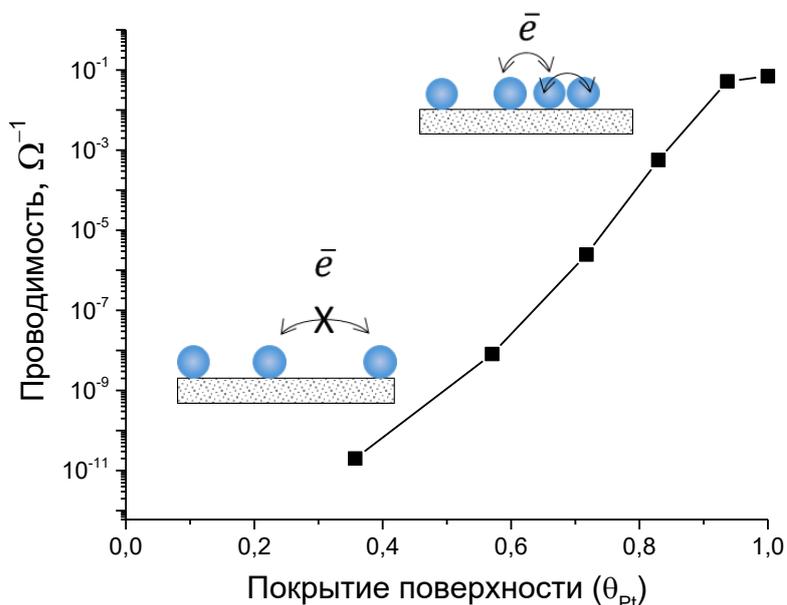


Рисунок 2-62. Электрическая проводимость образцов Pt/SiO<sub>2</sub>/Si с различной степенью покрытия поверхности частицами платины

Каталитическую активность образцов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд с различными значениями  $\theta_{Pt}$  сравнивали в реакции окисления СО кислородом, которую проводили двумя способами:

(1) ТПР-(СО+О<sub>2</sub>): неизотермический проточный эксперимент с непрерывной подачей реакционной смеси (СО/О<sub>2</sub> = 0.2);

(2) ИМП-(СО+О<sub>2</sub>): изотермический эксперимент с импульсной подачей реакционной смеси (СО/О<sub>2</sub> = 2) для сравнения начальных стадий реакции.

Текстуальные характеристики катализаторов до и после реакции окисления СО существенно не различаются. Наблюдаемые различия в каталитических свойствах связаны с эволюцией активных центров в процессе реакции [85].

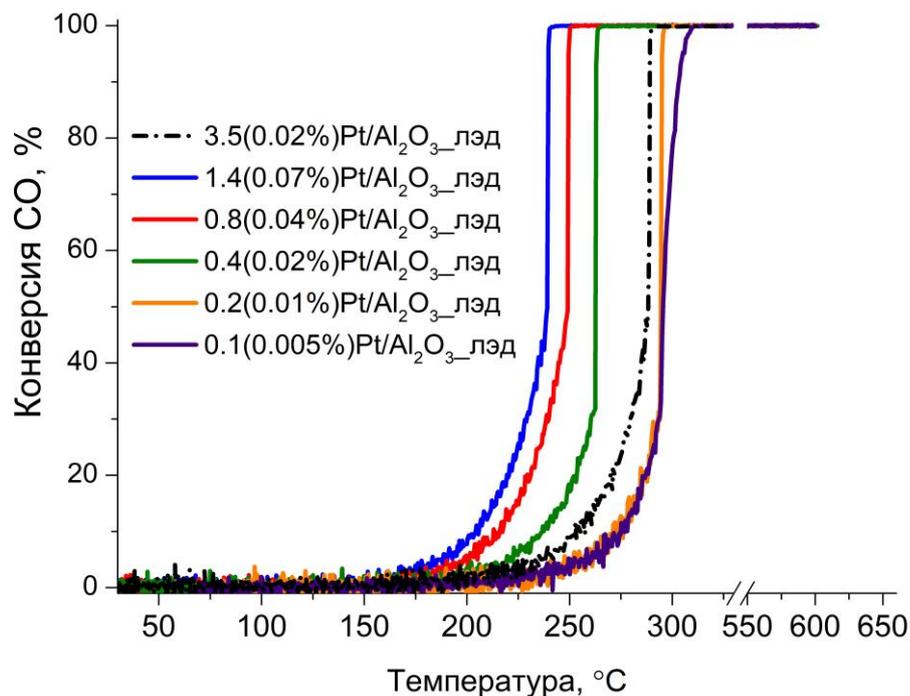


Рисунок 2-63. Температурная зависимость конверсии CO от времени в присутствии Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд с различной степенью покрытия поверхности носителя платиной (ТПР-(CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>); CO/O<sub>2</sub> = 0.2)

Анализ температурных зависимостей конверсии CO в условиях ТПР-(CO+O<sub>2</sub>) показал нелинейное изменение температур достижения 10 и 50%-ной конверсии CO (T<sub>10</sub> и T<sub>50</sub>) от  $\theta_{Pt}$  (Рисунок 2-63, Таблица 2-7). Наименьшее значение T<sub>50</sub> характерно для 1.4(0,07%)Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд. Катализаторы с  $\theta_{Pt}$ =3.5 и 0.4, в которых содержание платины одинаковое, заметно различаются по каталитическим свойствам. В присутствии этих образцов величины T<sub>50</sub> различаются примерно на 25°C. Следовательно, зависимость T<sub>10</sub> и T<sub>50</sub> от  $\theta_{Pt}$  действительно связана со степенью покрытия поверхности, а не с содержанием металла. Для образцов с наиболее низкой степенью покрытия поверхности ( $\theta_{Pt}$  = 0.1 и 0.2) значения T<sub>50</sub> наибольшие, а кинетические кривые совпадают на участках от нулевой конверсии CO до значений примерно 60%. Рассчитанные величины удельной активности (TOF, Таблица 2-7) также демонстрируют большую эффективность катализаторов со средними значениями степени заполнения  $\theta_{Pt}$ . Они сравнимы с величинами TOF для наночастиц Pt, осажденных на оксидные носители из коллоидной дисперсии [85].

Таблица 2-7. Температуры 10%-ной ( $T_{10}$ ) и 50%-ной ( $T_{50}$ ) конверсии CO, величины эффективной  $E_A$  и TOF для Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд в реакции ТПР-(CO+O<sub>2</sub>).

Катализатор	$E_A$ , кДж/моль	$T_{10}$ , °C	$T_{50}$ , °C	TOF, с <sup>-1</sup>			
				Температура, °C			
				200	220	230	250
0.1(0.005%)Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -лэд	92.0	277	294	*	*	0.94	1.5
0.2(0.01%)Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -лэд	96.2	271	294	*	*	*	1.14
0.35(0.002%)Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -лэд	86.7	252	285	0.28	0.48	0.75	1.37
0.4(0.02%)Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -лэд	83.7	237	262	0.23	0.51	0.80	1.93
0.8(0.04%)Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -лэд	79.5	213	249	0.31	0.66	1.05	**
1.4(0.07%)Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -лэд	79.5	204	239	0.27	0.63	**	**
3.5(0.02%) Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -лэд	75.2	255	288	0.29	0.57	0.68	1.37

\* – катализатор при этой температуре неактивен

\*\* – TOF не рассчитывали, поскольку реакция протекала в диффузионной области (конверсия превышала 20%)

Стабильность катализаторов исследовали в режиме повышения – понижения температуры (Рисунок 2-64). В общем случае, для кривых «нагрев - охлаждение» в области высоких конверсий CO наблюдается два типа гистерезиса, положительный и отрицательный, связанный с явлениями теплопередачи в диффузионной области протекания реакции [85, 229, 230]. Положительный гистерезис появляется в присутствии катализаторов, приготовленных с использованием крупных гранул Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и вызван локальным перегревом активных центров в ходе понижения температуры реакции [229, 230]. В присутствии катализаторов на мелких гранулах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается небольшой положительный гистерезис. Отсутствие локальных перегревов в этом случае связано с лучшим отводом тепла от активных центров. Вероятно, высокая площадь внешней поверхности гранул обеспечивает хороший контакт с потоком реакционной смеси и теплообмен происходит быстрее. О возможных изменениях активных центров, которые могут привести к изменению каталитической активности, судили по кинетическим кривым в области низких конверсий, соответствующих кинетической области протекания реакции. В присутствии катализатора с высокой степенью покрытия поверхности ( $\theta_{Pt}=3.5$ ) кинетические кривые в режимах нагрева и охлаждения совпадают при конверсии CO ниже 10%. Совпадение кинетических кривых свидетельствует об отсутствии значимых изменений в структуре активного центра. В случае катализаторов с низкой степенью

покрытия поверхности ( $\theta_{Pt}=0.1$  и  $0.2$ ) кинетические кривые в интервале конверсий до 40% совпадают для охлаждения и второго цикла повышения температуры, но отличаются от наблюдаемых в ходе первого нагрева. Такие различия могут быть связаны с изменением природы активных центров под действием реакционной смеси.

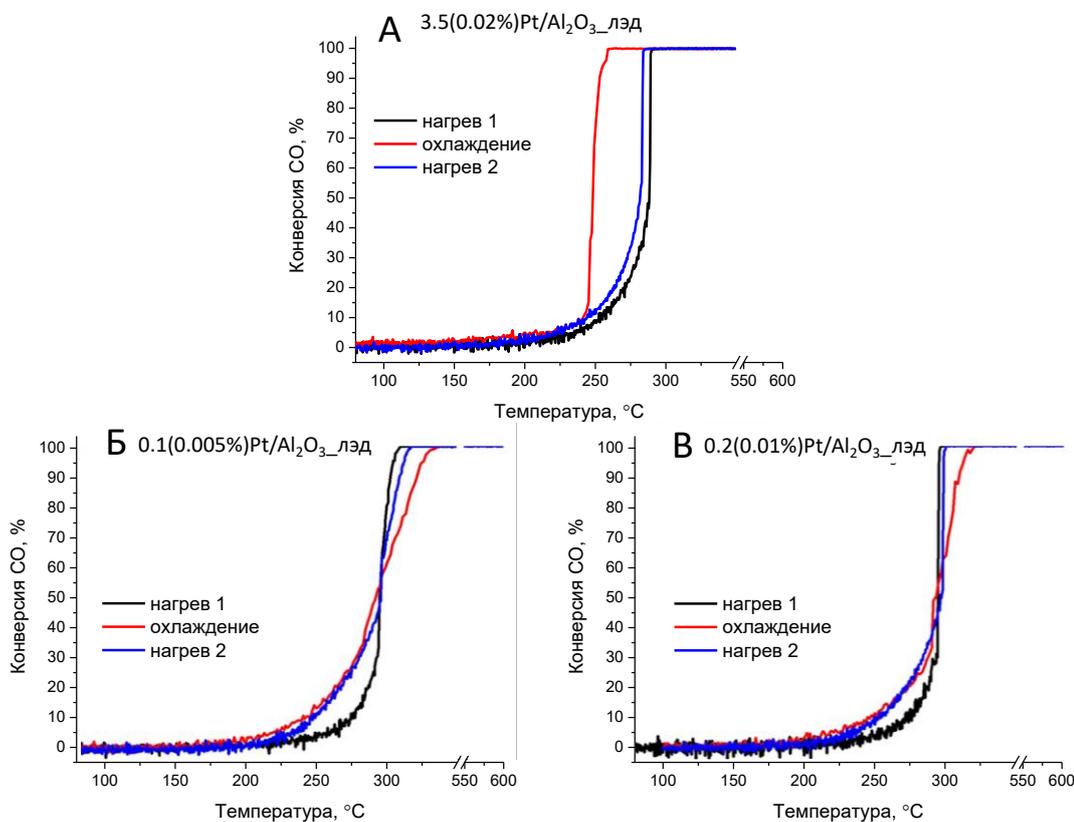


Рисунок 2-64. Температурная зависимость конверсии CO в условиях ТПР-(CO+O<sub>2</sub>) при последовательном повышении - понижении температуры реакции в присутствии катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд с  $\theta_{Pt}=3.5$  (A); 0.1 (Б) и 0.2(В)

Для выявления возможного влияния реакционной среды на формирование и реструктурирование активных центров дополнительно проводили реакцию окисления CO в проточной системе с импульсной подачей реагентов (Рисунок 2-65). В отличие от ТПР-(CO+O<sub>2</sub>), в условиях импульсного эксперимента каждое значение конверсии CO получено в изотермических условиях, а температуру изменяли ступенчато с шагом 50°C после установления постоянной величины конверсии. Таким образом, наблюдаемые изменения в большей степени характеризуют влияние реакционной среды [85]. До температуры реакции 300°C превращения CO практически не наблюдалось в присутствии образцов как с высокой, так и с низкой степенью покрытия поверхности наночастицами Pt. Дальнейшее повышение температуры приводило к резкому повышению активности. Причем в присутствии образца с более низкой степенью покрытия поверхности

0.04(0.002%)Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд температура, при которой катализатор начинал проявлять активность в окислении СО, была ниже по сравнению с наблюдаемой для образцов с  $\theta_{Pt} = 0.4$  и 3.5. Последующее ступенчатое понижение температуры приводит к сдвигу кривой конверсии в область более низких температур. Наибольший гистерезис наблюдается в случае 0.2(0.01%)Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд (Рисунок 2-65 Б). Кривые конверсии СО в режиме охлаждения и при последующем втором цикле повышения и понижения температуры реакции очень близки, что указывает на формирование под действием реакционной смеси стабильных активных центров [85]. Изменения активных центров связаны с нагревом катализатора в ходе первого цикла поднятия температуры, что подтверждается сужением петли гистерезиса для катализаторов, предварительно подвергнутых нагреву в атмосфере гелия. Наиболее значительные изменения связаны именно со сдвигом температурной зависимости ветви конверсии СО в режиме повышения температуры (Рис. 2-65 -Б) [85].

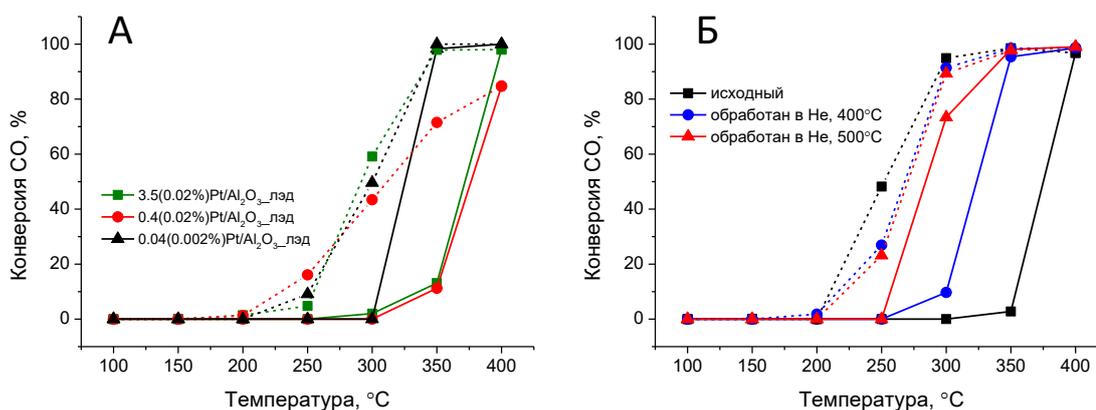


Рисунок 2-65. Температурная зависимость конверсии СО в режиме повышения-понижения температуры в присутствии образцов: (А) Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд с различным значением  $\theta_{Pt}$ ; (Б) 0.2(0.01%)Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд после обработок в He

Происходящие изменения каталитических свойств при нагревании в первую очередь можно было бы связать с укрупнением наночастиц платины. Средний размер нанесенных частиц Pt в исходных катализаторах составляет  $1.8 \pm 0.1$  нм и сравним с размером частиц, нанесенных методом ЛЭД на сетку для ПЭМ исследования. Однако анализ катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд после каталитических опытов показал, что средний размер частиц увеличивается в небольшой степени, до  $2.2 \pm 0.2$  нм (Рисунок 2-66). Таким образом, вряд ли этот фактор оказывает существенное воздействие на каталитические свойства.

Состав поверхности катализаторов до и после реакции исследовали методами РФЭС и ИКДО СО<sub>адс</sub>. Интерпретация РФЭС спектров катализаторов Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> затруднена вследствие перекрывания линий Pt4f и Al2p-электронов. Некоторые авторы в этом случае

предлагают проводить анализ состояния Pt по линии Pt4d [231]. Однако этот способ не подходит для систем Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд, характеризующихся ультранизким содержанием платины, поскольку интенсивность линии Pt4d значительно ниже по сравнению с Pt4f.

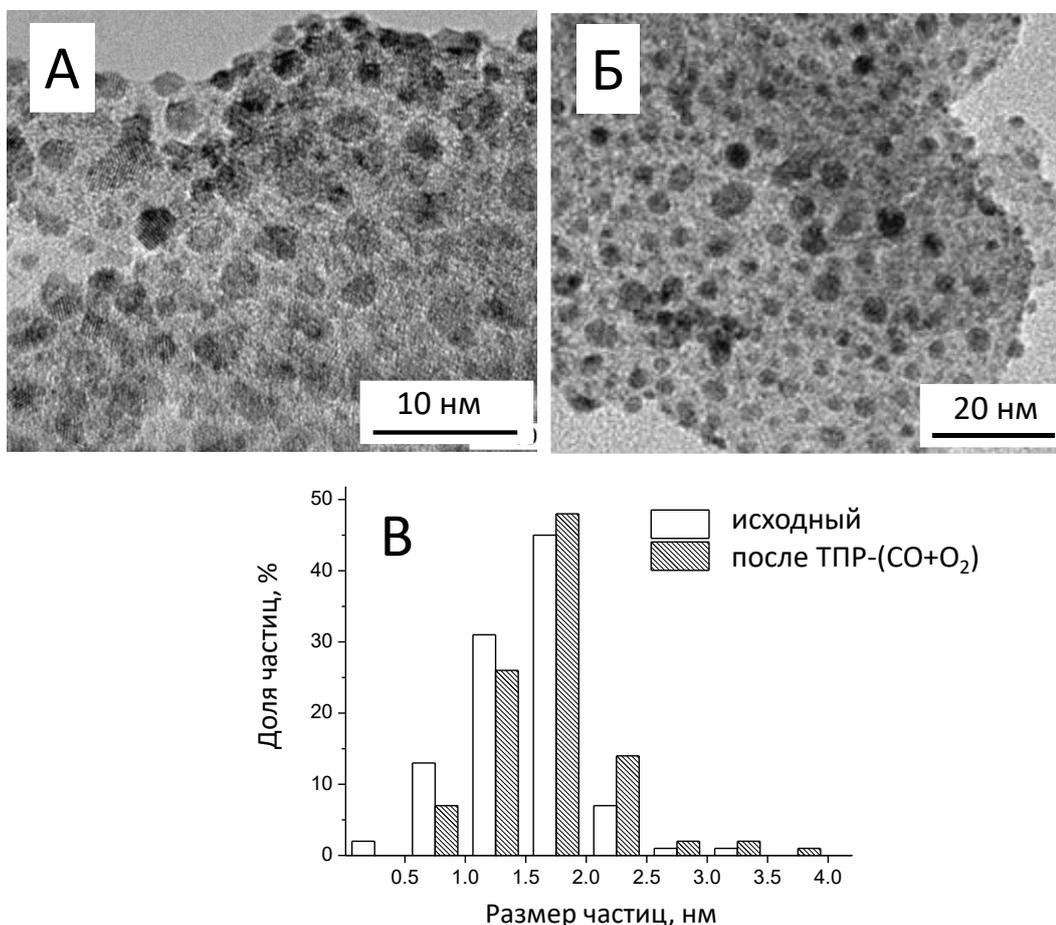


Рисунок 2-66. Микрофотографии ПЭМ катализатора 0.4(0.02%)Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд до (А) и после (Б) проведения ТПР-(CO+O<sub>2</sub>); распределение частиц Pt по размерам (В)

Для получения информации о зарядовом состоянии платины спектры РФЭС раскладывали на компоненты с учетом особенностей положения линий Pt и Al. Поскольку линии Al2p- и Pt4f-электронов перекрываются, калибровку положения линий проводили по спектру Al2s-электронов, энергия связи которых была принята равной 119.26 эВ. При разложении РФЭС спектра положение максимума, полуширину и площадь линии Al2p задавали с учетом параметров линии Al2s-электронов (Рисунок 2-67). Вклад окисленных форм платины определяли разложением линии Pt4f на компоненты, дополнительно учитывая вычисленные параметры вклада Al2p-электронов. Пример разложения РФЭС спектра приведен на рисунке 2-68. Вклад платины хорошо описывается тремя компонентами с энергиями связи 71.3, 72.5 и 75.2 эВ, которые соответствуют трем окисленным состояниям: Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>2+</sup> и Pt<sup>4+</sup> [85, 232-236]. Окисленные формы платины на

поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  могут относиться как у оксидам PtO и  $\text{PtO}_2$ , так и к химической связи Pt–O–Al на границе контакта  $\text{PtO}_x\text{--Al}_2\text{O}_3$  [85]. Таким образом, как это уже было установлено для других металлов, осаждение методом ЛЭД уже сформированных металлических частиц не исключает возникновения связей металл-носитель на границе контакта.

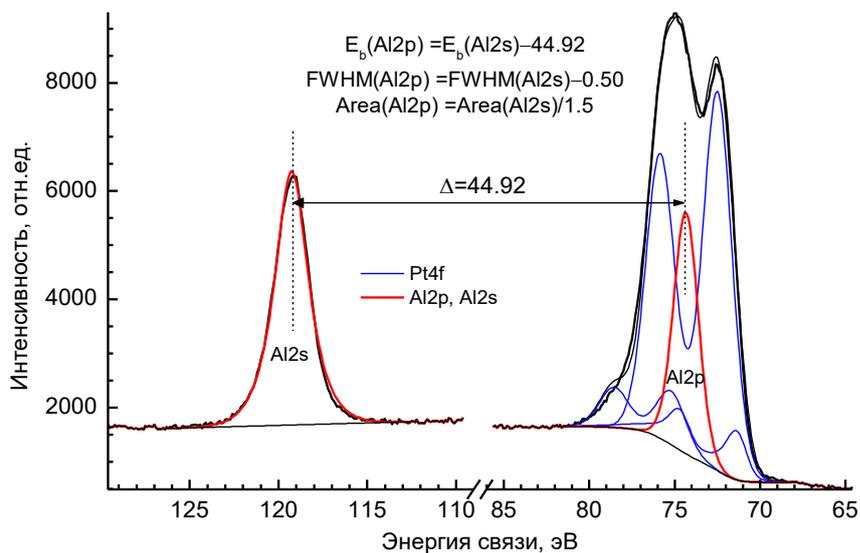


Рисунок 2-67. Пример разложения спектра РФЭС ВР 0.35(0.002%)Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ \_лэд на компоненты

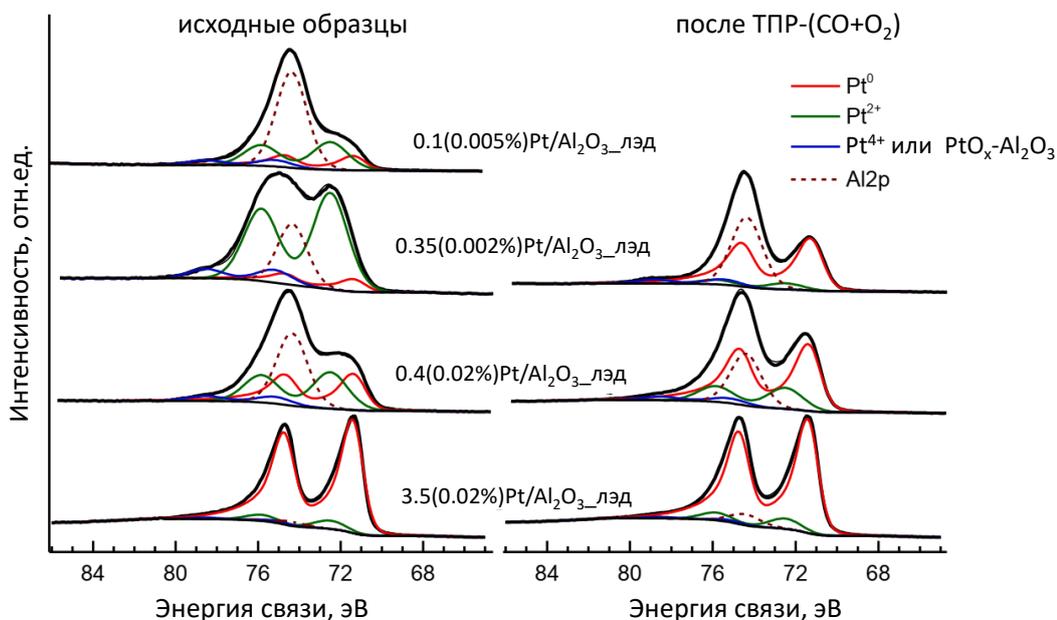


Рисунок 2-68. РФЭС спектры  $\text{Al}2p$ - и  $\text{Pt}4f$ -электронов катализаторов Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ \_лэд с различной степенью покрытия поверхности  $\theta_{\text{Pt}}$  до и после тестирования в ИМП-(CO+O<sub>2</sub>)

Количественное содержание различных форм платины на поверхности катализаторов, определенное по результатам РФЭС, представлено в Таблице 2-8. На поверхности образца, характеризующегося высокой степенью покрытия поверхности ( $\theta_{Pt} = 3.5$ ), платина в основном присутствует в форме  $Pt^0$ . Снижение  $\theta_{Pt}$  сопровождается увеличением доли окисленных форм платины. Так, в образце с  $\theta_{Pt} = 0.1$  лишь около 30% присутствует в виде  $Pt^0$ . Обработка в He и в условиях реакции окисления CO по-разному влияет на образцы с высокой и низкой степенью покрытия поверхности. Так, на поверхности образца  $\theta_{Pt} = 3.5$  после каталитических опытов доля металлической платины немного снижается, тогда как в случае образцов с низкой степенью покрытия поверхности доля  $Pt^0$  растет. Интересно отметить, что изменение зарядового состояния происходит в основном за счет изменения соотношения  $Pd^0/Pd^{2+}$ , а доля сильно связанной с поверхностью носителя  $Pt^{4+}$  остается практически неизменной. Таким образом, в ходе реакции основные изменения затрагивают ту часть платины, которая не связана с носителем. Связанные с носителем атомы платины не участвуют в окислительно-восстановительных превращениях, происходящих в составе активных центров в ходе окисления CO.

Таблица 2-8. Содержание  $Pt^0$ ,  $Pt^{2+}$  и  $Pt^{4+}$  по данным РФЭС в катализаторах Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд: исходных, после обработки He и после каталитических опытов по окислению CO

Катализатор	Обработка	Доля форм Pt (ат.%)		
		Pt <sup>0</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup> , PtO <sub>x</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		71.3 эВ	72.5 эВ	75.2 эВ
3.5(0.02%)Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _лэд	исходный	91	7	2
	He, 400°C*	95	3	2
	ИМП-(CO+O <sub>2</sub> )	89	9	2
	ТПР-(CO+O <sub>2</sub> )	83	14	3
0.4(0.02%)Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _лэд	исходный	46	46	8
	ИМП-(CO+O <sub>2</sub> )	72	23	5
0.35(0.002%)Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _лэд	после хранения на воздухе в течение 2 месяцев	10	79	11
	He, 400°C*	81	5	14
	ИМП-(CO+O <sub>2</sub> )	80	10	10
	ТПР-(CO+O <sub>2</sub> )	73	13	14
0.1(0.005%) Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _лэд	исходный	29	58	13

\* *in-situ* обработка He в ячейке РФЭС спектрометра

Дополнительную информацию о поверхности катализаторов получали методом ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$ . Для исследования были выбраны образцы  $3.5(0.02\%)\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{лэд}}$  и  $0.4(0.02\%)\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{лэд}}$ , характеризующиеся одинаковым общим содержанием Pt, но различающиеся по степени покрытия поверхности носителя (Рисунок 2-69). Полоса поглощения  $2200\text{ см}^{-1}$  соответствует молекулам CO, адсорбированным на льюисовских кислотных центрах  $\text{Al}^{3+}$  поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Более высокая интенсивность этой полосы поглощения в случае катализатора  $\theta_{\text{Pt}}=3.5$  обусловлена тем, что он приготовлен на гранулах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  большего размера, и, следовательно, общее количество льюисовских кислотных центров на внешней и внутренней поверхности больше [85]. В ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  спектре  $3.5(0.02\%)\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{лэд}}$  хорошо заметна п.п. при  $2050\text{ см}^{-1}$ , соответствующая молекулам CO, адсорбированным на центрах  $\text{Pt}^0$  [153, 237, 238]. В ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  спектре катализатора с низкой степенью покрытия поверхности наблюдается полоса поглощения около  $2100\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям в молекуле CO, адсорбированной либо на  $\text{Pt}^{\text{II}}$  [153, 239], либо на небольших кластерах  $\text{Pt}^0$ , характеризующихся низким координационным числом [239, 240]. Этот результат хорошо согласуется с результатами РФЭС, согласно которым на поверхности катализатора с  $\theta_{\text{Pt}}=3.5$  платина находится преимущественно в металлическом состоянии, а при более низкой степени покрытия на поверхности примерно половина платины присутствует в окисленном виде. Увеличение давления CO по-разному сказывается на ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  спектре катализаторов с разным значением  $\theta_{\text{Pt}}$  [85]. В случае  $\theta_{\text{Pt}}=3.5$  при давлении 7,3 кПа в спектре появляется п.п. при  $1790\text{ см}^{-1}$ , соответствующая мостиковой адсорбции CO на металлической платине. В случае образца с низкой степенью покрытия поверхности наночастицами платины ( $\theta_{\text{Pt}}=0.4$ ) ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  спектр, зарегистрированный при высоком давлении CO ( $P_{\text{CO}}=24.7\text{ кПа}$ ), не содержит новых полос поглощения, в нем лишь повышается интенсивность уже присутствующих. Эти различия связаны с большей долей металлической платины в образце  $\theta_{\text{Pt}}=3.5$ , что согласуется с данными РФЭС. При высокой степени заполнения поверхности наночастицы платины находятся близко друг к другу, поэтому возможно образование 2-х и 3-х координированных комплексов CO на металлической платине. При низкой степени заполнения поверхности часть платины присутствует в окисленном состоянии, а частицы не находятся в близком контакте, поэтому подобных комплексов не образуется [85].

Интересные сведения получены при анализе изменений спектра ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$ , зарегистрированного после снижения давления CO в ячейке спектрометра до 0.005 кПа. В спектре образца  $\theta_{\text{Pt}}=3.5$  сохраняются п.п. при  $2052$  и  $1790\text{ см}^{-1}$ , но пропадает п.п. при  $2200\text{ см}^{-1}$ . Полученный результат свидетельствует о более сильной адсорбции CO на частицах платины по сравнению с поверхностью носителя [85].

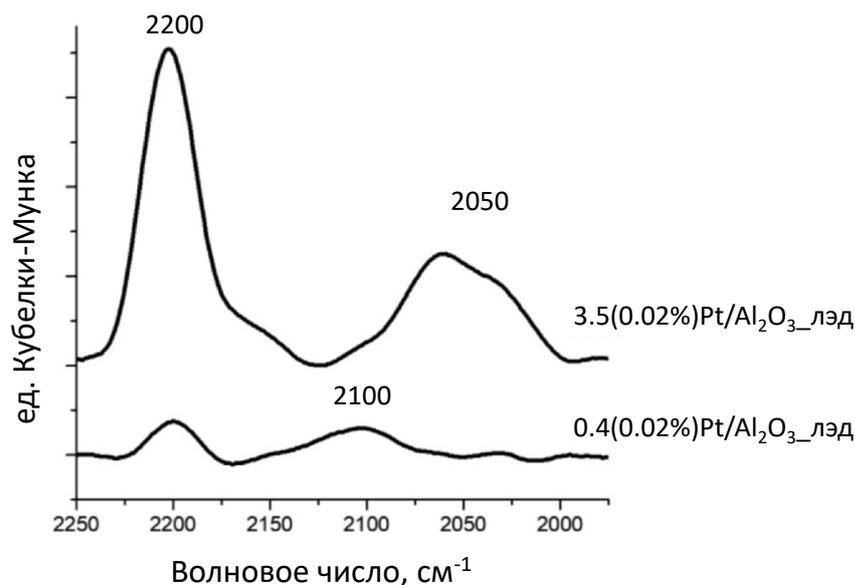


Рисунок 2-69. ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  катализаторов  $3.5(0.02\%) \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -лэд и  $0.4(0.02\%) \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -лэд, давление  $\text{CO}$  1.6 кПа

В ходе обобщения данных по окислению  $\text{CO}$  и результатов физико-химических исследований в работе удалось сделать некоторые фундаментальные выводы о влиянии степени контакта между наночастицами платины на каталитические свойства. Еще раз стоит отметить особенность нанесения частиц методом ЛЭД, который обеспечивает образование частиц металла с узким распределением по размерам, не образующих сплошную металлическую пленку на поверхности носителя. Именно эта особенность позволяет значительно снизить вклад размерных эффектов и выделить влияние степени покрытия поверхности носителя и контактов металл - металл и металл - носитель. На примере  $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$  и  $\text{Ni}$  показано, что наличие тесного контакта между частицами, осажденными на поверхность методом ЛЭД, способствует устойчивости таких покрытий к окислению кислородом при длительном хранении [190].

Присутствие на поверхности катализаторов, полученных методом ЛЭД, индивидуальных частиц платины, а не сплошных пленок на поверхности носителя, подтверждается методами ПЭМ, сканирующей туннельной микроскопии и данными о зависимости проводимости от  $\theta_{\text{Pt}}$  [85].

Каталитические испытания в окислении  $\text{CO}$  показали нелинейную зависимость активности от  $\theta_{\text{Pt}}$ , а также реструктурирование поверхности катализатора под действием реакционной смеси. На основании полученных результатов предложена схема возможных изменений, происходящих в образцах  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -лэд, различающихся степенью покрытия поверхности наночастицами платины (Рисунок 2-70). Различия в составе поверхности

исходных катализаторов с разной  $\theta_{Pt}$  хорошо видны из результатов исследований методами РФЭС и ИК ДО  $CO_{адс}$  (Рисунок 2-70 А). На поверхности присутствуют три типа частиц платины:  $Pt^0$ ,  $Pt^{2+}$  на поверхности наночастиц и окисленные частицы Pt, сильно взаимодействующие с носителем ( $PtO_x-Al_2O_3$ ). Соотношение этих форм платины зависит от  $\theta_{Pt}$ . При высокой степени покрытия на поверхности преобладает форма  $Pt^0$ , тогда как в катализаторах с  $\theta_{Pt} < 1$  содержание окисленных форм становится значительным. Повышение доли окисленной платины, вероятно, связано с проявлением эффекта сильного ВМН, в также с взаимодействием частиц платины, относительно далеко расположенных друг от друга, с ОН-группами на поверхности  $Al_2O_3$  [85].

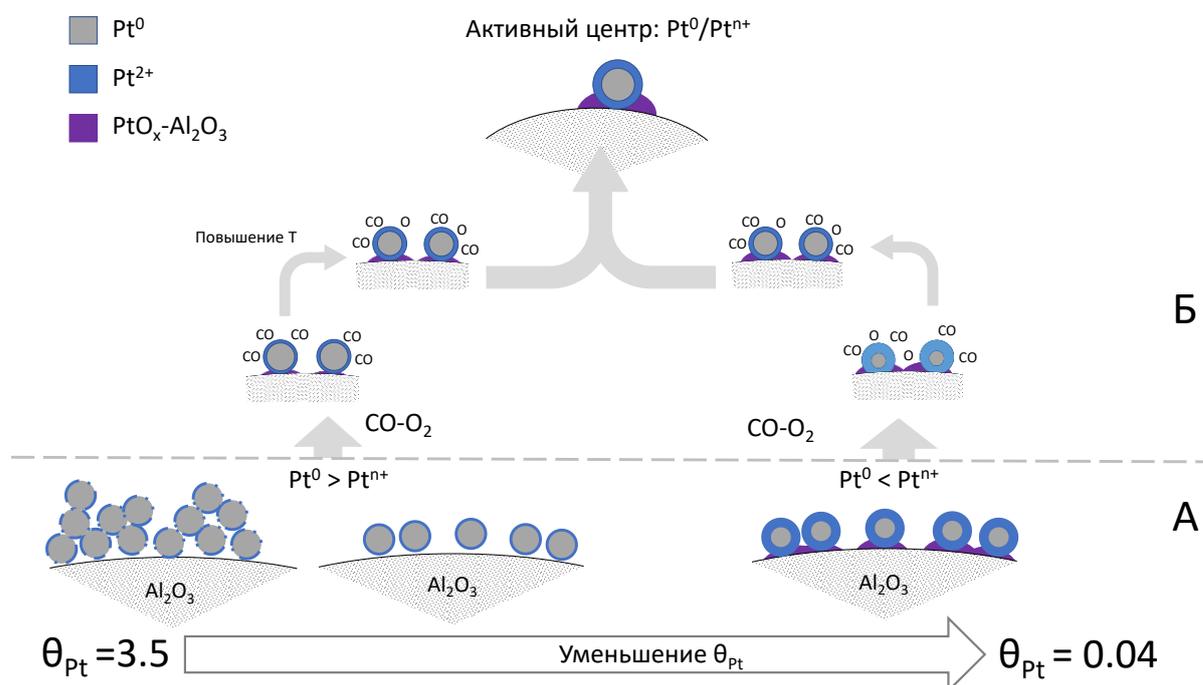


Рисунок 2-70. Схема изменений на поверхности катализаторов Pt/ $Al_2O_3$ -лэд с высокой и низкой степенью покрытия поверхности частицами Pt в условиях реакции окисления CO

В ряде исследований высказывается мнение, что для эффективного проведения реакции окисления CO активные центры должны располагаться на границе раздела Pt – оксидный носитель [241-244] и Pt – PtO [245, 246]. Молекула CO адсорбируется преимущественно на металлической платине, входящей в состав бифункциональных активных центров  $Pt^0$ - $PtO_x$ , и взаимодействует с кислородом из  $PtO_x$  [246]. Поэтому для эффективной работы катализатора необходимо одновременное присутствие на поверхности металлической и окисленной платины. На соотношение  $Pt^0/Pt^{2+}$  в реакционной среде влияют многие факторы, например температура реакции, взаимное расположение наночастиц Pt, тип предварительной обработки. Поскольку в реакционной смеси

содержатся СО и О<sub>2</sub>, в ходе реакции катионы платины могут восстанавливаться, а Pt<sup>0</sup> - окисляться. Под действием реакционной смеси на поверхности происходят изменения, приводящие к образованию стабильных активных центров. Независимо от величины  $\theta_{Pt}$ , определяющей исходное соотношение Pt<sup>0</sup>/Pt<sup>2+</sup>, после каталитических опытов это соотношение становится примерно одинаковым (Рисунок 2-70 Б). В катализаторах с высокими значениями  $\theta_{Pt}$  часть металлической платины окисляется, а на поверхности катализаторов с низкой  $\theta_{Pt}$  часть окисленной платины восстанавливается [85]. Подобное изменение состава поверхности и повышение каталитической активности может быть также достигнуто предварительной обработкой Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд гелием [85]. Согласно данным РФЭС, для катализаторов после испытаний в окислении СО та часть платины, которая сильно связана с носителем (Pt<sup>4+</sup>), не участвует окислительно-восстановительных превращениях Pt<sup>0</sup>/Pt<sup>n+</sup>, но это не исключает ее возможного участия в активации молекул реагентов в окислении СО.

Обобщение полученных результатов каталитических опытов (T<sub>20</sub>, T<sub>50</sub>, TOF) показало, что наиболее эффективны катализаторы со средними значениями степени заполнения поверхности носителя частицами платины. Многие авторы считают, что реакция окисления СО на металлах платиновой группы протекает по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда [247, 248]. Причем в зависимости от величины константы адсорбционного равновесия реакция может описываться кинетикой нулевого или первого порядка [249]. Катализатор с высокой степенью покрытия поверхности,  $\theta_{Pt}=3.5$ , на поверхности содержит преимущественно Pt<sup>0</sup>. Низкая активность в этом случае связана с сильной адсорбцией СО [85] на Pt<sup>0</sup> приводит к блокировке активных центров и, как следствие, низкой конверсии СО. Повышение температуры реакции способствует десорбции СО и протеканию реакции. В работе [250] показано, что наблюдаемый вид температурной зависимости конверсии различается для реакций первого и отрицательного первого порядка. При повышении температуры реакции в температурно-программированном режиме для реакции первого порядка характерен более плавный выход на 100% конверсию. Анализ полученных в работе температурных зависимостей конверсии СО позволяет говорить о том, что для образцов, в которых исходно на поверхности присутствует значительное количество Pt<sup>0</sup>, реакция имеет скорее (-1) порядок. Для образца 0.1(0.005%)Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-лэд, в составе которого присутствует значительное количество Pt<sup>2+</sup>, вид кинетической кривой более S-образный, то есть в этом случае порядок реакции ближе к первому.

Доля Pt<sup>0</sup> в катализаторах после воздействия реакционной смеси составляет примерно 72-89%, независимо от соотношения Pt<sup>0</sup>/Pt<sup>2+</sup> в исходном катализаторе. Учитывая, что доля поверхностных атомов для наночастиц размером 2 нм составляет примерно 60%, скорее

всего, на поверхности носителя присутствуют частицы с ядром Pt<sup>0</sup>, покрытым тонкой оболочкой PtO, причем покрытие оксидной пленкой, вероятно, не сплошное [85].

На поверхности катализаторов с малой степенью покрытия поверхности ( $\theta_{Pt} < 0.1$ ) наночастицы Pt расположены относительно далеко друг от друга и не контактируют, что подтверждается отсутствием электрической проводимости. По мере увеличения степени заполнения поверхности  $\theta_{Pt}$  расстояние между наночастицами уменьшается, появляются контакты между ними и проводимость сначала появляется, а затем растет. Исследование физических свойств покрытий из наночастиц, осажденных методом ЛЭД, показало, что перенос электрона между частицами приводит к появлению заряда на наночастицах. Для промежуточных значений  $\theta_{Pt}$  время жизни заряженных частиц порядка  $10^{-10}$  с, что больше характерного времени переноса электрона между катализатором и реагентами [189]. В катализаторах с  $\theta_{Pt}$  близкой к 1 частицы плотно контактируют друг с другом. Большое количество контактов между частицами проявляется в значительном повышении проводимости. Это, в свою очередь, снижает эффект зарядки наночастиц. Поэтому повышенная эффективность катализаторов со средними значениями  $\theta_{Pt}$ , полученных методом ЛЭД, может быть связана с возникновением заряда на индивидуальных наночастицах платины. Теоретическое моделирование зарядового состояния наночастиц платины в Pt/C катализаторах показало, что наибольшее число заряженных частиц достигается при степени покрытия поверхности  $\theta_{Pt} = 0.4$  [251]. Именно при этой плотности покрытия поверхности наночастицами платины наблюдается максимум активности Pt/C катализатора в электрохимическом восстановлении кислорода [251]. Экстремальную зависимость эффективности катализаторов от  $\theta_{Pt}$  и расстояния между частицами также наблюдали для Cu-содержащих ЛЭД катализаторов в реакциях изомеризации дихлорбутена, а также взаимодействия CCl<sub>4</sub> с деканом или 1-октенем [190, 252]. Однако зависимость активности Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_лэд катализаторов от  $\theta_{Pt}$  в реакции окисления CO показана нами впервые.

Результаты физико-химических исследований и каталитических испытаний показали, что при использовании оксидного носителя (оксид алюминия) при синтезе Ni-, Pd- и Pt-содержащих катализаторов в большинстве случаев не удается избежать проявления эффекта ВМН. Причем образование химической связи на границе контакта металл-оксидный носитель наблюдается как для компонентов, образующих химическое соединение (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), так и для тех, для которых образование подобных соединений не характерно (например, Pd/ZrO<sub>2</sub>). Появление сильного взаимодействия обнаружено даже при нанесении на носитель заранее сформированных металлических наночастиц (метод ЛЭД, нанесение из коллоидной дисперсии). Анализ результатов каталитических испытаний

показал, что эффект ВМН в некоторых случаях приводит к повышению эффективности каталитических систем. Так, появление на поверхности соединений типа  $Pd_xZr_yO_z$  обеспечивает повышенную активность в реакции ГДХ. В той же реакции образование нестехиометрических шпинельных форм в  $Ni/Al_2O_3$ , напротив, негативно сказывается на эффективности. Показано, что степень ВМН в катализаторах состава  $Ni/Al_2O_3$  можно регулировать, используя покрытие поверхности носителя (оксид алюминия) слоем ГПС. Кроме того, изменение эффективности  $Ni/Al_2O_3$  может быть достигнуто введением малых добавок палладия.

Важные сведения о роли ВМН получены на примере катализаторов, приготовленных нанесением наночастиц металлов на подложки методом ЛЭД. Оказалось, что даже при нанесении сформированных металлических наночастиц не удастся избежать эффекта ВМН. Предварительное покрытие носителя слоем наночастиц второго металла снижает степень ВМН. Также установлено, что варьирование степени покрытия поверхности носителя наночастицами металла позволяет регулировать перенос электрона между соседними наночастицами. Обнаруженный эффект открывает возможности для направленного синтеза эффективных каталитических систем.

### **Глава 3. Образование активных центров с новыми свойствами в результате взаимодействия металл - углеродный носитель.**

Углеродные материалы очень привлекательны для использования в качестве носителей в катализаторах из-за их относительно высокой химической стабильности, электропроводящих свойств, а также возможности получения материалов с различной структурой, морфологией и пористостью. Наряду с традиционными материалами (активированные угли, пиролитическая сажа, углеродные волокна) в последнее время разработано множество других перспективных систем: углеродные нанотрубки, детонационные наноалмазы, графен и его производные, фуллерены и другие. Большинство из них могут служить перспективными носителями катализаторов [253, 254]. Считается, что в катализаторах на основе металлов на углеродном материале взаимодействия металл-носитель проявляются в значительно меньшей степени по сравнению с системами, где металлы нанесены на оксидные подложки. Относительно недавно, благодаря прогрессу в развитии физико-химических методов исследования и появлению новых методов синтеза углеродных материалов, в некоторых публикациях стали рассматривать возможность влияния взаимодействия металла с углеродом на каталитические свойства. Однако вклад границы контакта металл - углерод в эффективность действия катализаторов на углеродных носителях остается недостаточно изученным. Медленный прогресс в понимании фундаментальных основ происходящих процессов связан со сложностью строения углеродных материалов, наличием поверхностных функциональных групп различной природы, возможным присутствием дефектов и многими другими факторами. В частности, трудно экспериментально определить локальные изменения структуры на границе металл-углерод в ходе каталитического эксперимента.

В главе рассмотрены вопросы возможного возникновения эффекта ВМН и его влияния на каталитические свойства в нескольких типах новых систем металл-углерод:

- Биоморфные композиты металл-углерод, представляющие собой наночастицы металла (Pd, Co) на поверхности углеродной матрицы, полученные пиролизом пропитанных солью металла древесных опилок (ППДО);
- Композиты металл-углерод со структурой «металлическое ядро – углеродная оболочка», состоящие из наночастиц металла, покрытых несколькими слоями углерода, синтезированные методом бесконтактной плавки металла в присутствии углеводорода (БППУ);
- Наночастицы металла, нанесенные на поверхность детонационного наноалмаза.

### 3.1. Экспериментальная часть к главе 3

#### 3.1.1. Методики синтеза катализаторов

##### *Синтез биоморфных Pd-C композитов*

Биоморфные композиты синтезировали методом пиролиза древесных опилок, пропитанных солью металла (ППДО).

Таблица 3-1. Обозначения образцов, основные стадии предобработки в процессе приготовления биоморфных металл-углеродных композитов

Образец	Обработка опилок	Длительность пропитки опилок раствором соли/пиролиза, ч
7Pd-C	нет	3 / 4
7Pd-C <sub>обр</sub>	промывка 5 М HNO <sub>3</sub> , затем промывка водой до pH=7	3 / 4
Pd-C	нет	72 / 4
Pd-C <sub>КП</sub>	нет	72 / 3
Pd-C <sub>ГО(Ж)</sub>	Гидротермальная обработка водой: воду добавляли в тefлоновый контейнер с опилками, автоклав помещали в печь и выдерживали при 200°C в течение 1 ч	72 / 4
Pd-C <sub>ГО(Г)</sub>	Гидротермальная обработка в парах воды (термо-паровая обработка): воду добавляли в автоклав вне тefлонового контейнера с опилками, автоклав помещали в печь и выдерживали при 200°C в течение 1 ч	72 / 4
PdCo <sub>0.9</sub> -C	нет	72 / 4
PdCo <sub>1.4</sub> -C	нет	72 / 4
Co-C	нет	72 / 4

Источником углеродной компоненты служили опилки березы (фракция 0.25–0.5 мм). Часть опилок использовали без предварительной обработки, а часть промывали кислотой или подвергали гидротермальной обработке в газовой или жидкой фазе. После пропитки опилок раствором Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> образцы оставляли под раствором в течение 3 ч или 3 суток, а затем сушили в муфельной печи при 90°C (6 ч). Пиролиз проводили в кварцевом трубчатом реакторе при температуре 400-430°C в атмосфере Ar (скорость потока 12 мл/мин) в течение 4 ч, кроме образца Pd-C<sub>КП</sub>, при синтезе которого стадия пиролиза была сокращена до 3 ч. Все стадии обработки, которым подвергали образцы в процессе приготовления, отражены на схеме (Рисунок 3-1) и перечислены в Таблице 3-1. Содержание палладия в образцах 7Pd-C и 7Pd-C<sub>обр</sub> составило 7 масс.%, в остальных образцах - около 0.6 масс.%.

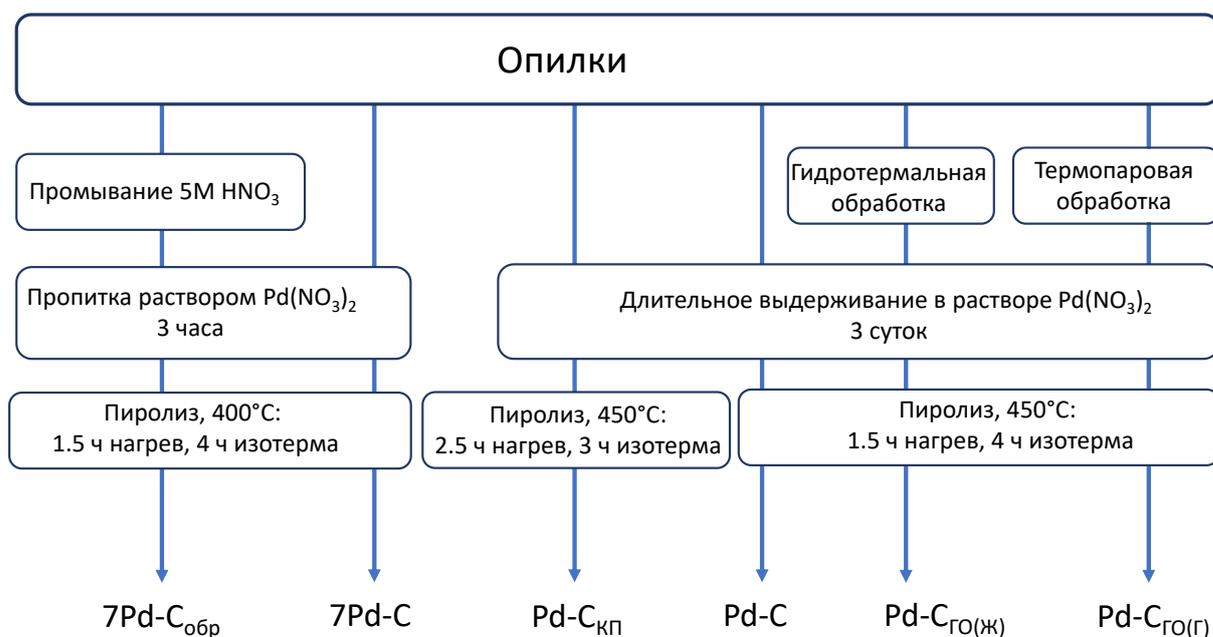


Рисунок 3-1. Схема синтеза биоморфных Pd-C композитов

Кобальтсодержащие моно- и биметаллические композиты готовили аналогично образцу Pd-C, путем пропитки опилок водным раствором, содержащим  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , отдельно или в сочетании с  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (Таблица 3-1).

#### ***Приготовление металл-углеродных нанокompозитов методом БППУ***

Металл-углеродные нанокompозиты ( $\text{Ni}@C$ ,  $\text{Fe}@C$ ) приготовлены в ИФМ УрО РАН в группе проф. А.Е.Ермакова методом бесконтактной плавки металла в присутствии углеводорода (БППУ). Синтез проводили на оригинальной установке, представляющей собой помещенный в магнитное поле трубчатый реактор, через который пропускали поток инертного газа (Ar). В процессе синтеза в реактор сверху или снизу подавали примесь бутана. В процессе эксперимента металлическую проволоку подавали в реактор, где она разогревалась с помощью индукционной плавки до жидкого состояния. Образовавшуюся каплю жидкого металла поддерживали в подвешенном состоянии внутри реактора за счет специально сконструированных витков индукционной катушки. Снижение количества металла вследствие испарения перегретой капли металла компенсировали постоянной подачей в реактор проволоки. Поток газа уносит пар металла в более холодную зону реактора, где начинается его конденсация. На образующихся каплях металла происходит пиролиз присутствующего в газовой среде бутана. Этот процесс приводит к образованию углеродного покрытия на частицах металла. Далее поток газа выносил частицы образовавшегося металл-углеродного нанокompозита из реактора, на выходе их собирали с помощью тканевого фильтра.

### ***Удаление не покрытого углеродом металла из Ni@C и Fe@C***

Для удаления не покрытого углеродной оболочкой металла образцы M@C обрабатывали HCl или NH<sub>4</sub>F·HF. Обработку концентрированной соляной кислотой проводили в аппарате Сокслета при температуре 200°C в течение 7 ч. Затем образец многократно промывали дистиллированной водой на микропористом стеклянном фильтре. Отсутствие ионов металлов в промывных водах контролировали по качественной реакции Ni<sup>2+</sup> (с диметилглиоксимом) и Fe<sup>3+</sup> (с использованием тиоцианата аммония или NaOH) [255].

Обработку концентрированным водным раствором бифторида аммония (HF·NH<sub>4</sub>F) проводили в круглодонной колбе при комнатной температуре и перемешивании в течение 24 ч. Затем образец отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до отсутствия качественной реакции на ионы металла в промывных водах.

### ***Приготовление катализаторов на наноалмазе***

В качестве носителей использовали детонационные наноалмазы: НА (очистка алмазосодержащей шихты обработкой HNO<sub>3</sub>, ЗАО «Синта», Минск) и НА<sub>С</sub> (очистка алмазосодержащей шихты обработкой хромовой смесью, РФЯЦ-ВНИИТФ, Снежинск). Часть образца НА подвергали дополнительной обработке в токе аргона (12 мл/мин) при 900°C в течение 3 часов. В дальнейшем этот образец обозначен НА\_Ar.

Pd-, Ni- и Zn-содержащие катализаторы готовили методом влажной пропитки. В фарфоровую чашку помещали рассчитанное количество наноалмаза, смачивали дистиллированной водой и перемешивали в течение 10 мин. Затем при постоянном перемешивании медленно прикапывали водный раствор нитрата соответствующего металла: (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Биметаллические NiZn катализаторы готовили, используя водный раствор, содержащий рассчитанное количество обеих солей (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). После добавления раствора соли перемешивание продолжали в течение 20 мин, а затем растворитель выпаривали на водяной бане. Порошок наноалмаза с нанесенной солью металла сушили на воздухе сначала при комнатной температуре в течение 12 ч, а затем при 150°C в течение 2 ч. Восстановление проводили в трубчатом реакторе в потоке водорода (12 мл/мин) при 280°C в течение 2 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры в токе водорода. Часть невосстановленного образца NiO/НА подвергали обработке на воздухе при температуре 300°C в течение 2 ч. Далее этот образец обозначен NiO/НА\_300.

Au-содержащие катализаторы готовили осаждением из раствора HAuCl<sub>4</sub> (Au/НА<sub>С</sub>) или нанесением из коллоидной дисперсии (Au/НА<sub>С</sub>\_кд). Для приготовления Au/НА<sub>С</sub> (0.05;

0.5 и 2 масс.% Au) к навеске НАс добавляли рассчитанное количество раствора  $\text{HAuCl}_4$ . К полученной суспензии при перемешивании по каплям добавляли раствор  $\text{NaOH}$ , а затем растворитель выпаривали при  $80^\circ\text{C}$ . Образцы последовательно сушили при  $110^\circ\text{C}$  и прокачивали при  $430^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе. Катализатор Au/НАс\_кд (2 масс.% Au) готовили добавлением к НАс рассчитанного количества коллоидного раствора наночастиц золота, синтезированного методом Туркевича [256].

### 3.1.2. Методы исследования физико-химических свойств катализаторов

Исследования образцов методами ПЭМ, РФЭС, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ТПВ- $\text{H}_2$  проводили по методикам, описанным в главе 2.1.2.

Содержание металлов в катализаторах определяли методом ААС на спектрометре Thermo iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Металл переводили в раствор обработкой навески Ni- и Fe-содержащих образцов в смеси  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$  при  $90^\circ\text{C}$  или обработкой Pd-и Au-содержащих образцов смесью  $\text{HCl} : \text{HNO}_3=4 : 1$ . Состав примесей металлов в составе наноалмазов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа образцов на приборе “Respect” (ООО «Толоконников», Россия).

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 Luxx (Netzsch GmbH, Германия). Навеску образца нагревали ( $5^\circ/\text{мин}$ ) в потоке воздуха или аргона (40 мл/мин). В ходе анализа регистрировали тепловые эффекты (ДСК), термогравиметрическую (ТГ) и дифференциально-термогравиметрическую (ДТГ) кривые. Также проводили анализ состава летучих продуктов с использованием квадрупольного масс-спектрометра NETZSCH 409 AOELOS, совмещенного с прибором.

Исследование методом СЭМ-ЭДА проводили на приборе OLYMPUS 3100 (JEOL, Япония), оснащенный приставкой для локального энергодисперсионного анализа.

Спектры ИКДО регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker, США) при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел  $4000 - 800 \text{ см}^{-1}$ .

Регистрацию спектров комбинационного рассеяния проводили на приборе Horiba Jobin Yvon LabRAM HR 800 UV 9 (HORIBA Scientific, Япония) с использованием Ar лазера ( $\lambda=514.15 \text{ нм}$ ). Измерения проводили с использованием длиннофокусного объектива ( $F=9 \text{ мм}$ , 50x) с углом между источником и детектором  $180^\circ$ , накопление сигнала 200 с, разрешающая способность  $3.3 \text{ см}^{-1}$ .

Дифрактограммы регистрировали на автоматическом порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance или Rigaku Miniflex II (диапазон  $2\theta$  от  $10$  до  $130^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ ). Анализ фазового состава проводили сравнением с данными библиотеки JCPDS PDF2 (база данных ICDD).

Измерения электрокинетического потенциала суспензии образцов в деионизованной воде проводили на приборе Malvern ZETASIZER nano-ZS (Malvern, Великобритания).

XAFS-исследования проводили с использованием синхротронного излучения на станции “Структурное материаловедение” Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”). Спектры XANES/EXAFS вблизи К-края поглощения Ni и Zn измеряли “по пропусканию” с использованием ионизационных камер, расположенных перед и после образца [257, 258]. Восстановительную *in situ* обработку в процессе XAFS-исследования проводили с использованием специальной ячейки спектрометра [259]. Для обработки данных использовали пакет программ IFEFFIT [260, 261]. Вейвлет-преобразование EXAFS спектров осуществляли с использованием модифицированной функции Морле, как описано в [258].

### 3.1.3. Методики каталитических испытаний

Исследование каталитической активности в реакциях ГДХ ХБ и гидрирования ФА проводили по методикам, описанным в разделе 2.1.3. При проведении реакции с использованием биоморфных композитом металл-углерод в ГДХ ХБ масса навески катализатора составляла 8 мг.

Гидрирование ФА с использованием смеси  $H_2+D_2$  (мольное соотношение 1:1) проводили по описанной выше методике.  $D_2$  получали электролизом раствора NaCl (предварительно высушенного при  $120^\circ C$ ) в тяжёлой воде. Для удаления остаточной примеси  $H_2O$  (менее 0.2 масс. %) газообразные продукты пускали мимо реактора до момента снижения силы постоянного тока. Затем газообразную смесь подавали в реактор. Для каждого каталитического эксперимента с использованием  $H_2-D_2$  смеси использовали свежую навеску катализатора.

### 3.2. ВМН в биоморфных композитах металл-углерод

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [262-266]<sup>6</sup>.

В работе получены новые биоморфные композиты металл-углерод (Pd-C, Co-C и PdCo-C) методом ППДО с использованием опилок березы в качестве прекурсора углеродной компоненты. Перед пропиткой солями металлов в ходе синтеза композитов исходные опилки подвергали различным обработкам для повышения пористости и площади удельной поверхности образцов. С целью выявления возможной промотирующей роли щелочных и щелочноземельных металлов, содержащихся в биомассе, сравнивали свойства композитов с аналогами, приготовленными на основе опилок, обработанных раствором кислоты.

В работе впервые предложено получение моно- и биметаллических композитных катализаторов металл-углерод (Pd-C, Co-C и PdCo-C) одностадийным пиролизом в атмосфере азота при 400-430°C опилок березы (*Betula pendula*), пропитанных раствором Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и/или Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

#### 3.2.1. Биоморфные композиты палладий - углерод

Состав приготовленных в работе биоморфных Pd-C композитов и их физико-химические характеристики перечислены в Таблице 3-2.

Образцы 7Pd-C и 7Pd-C<sub>обр</sub> характеризуются относительно невысокой величиной площади удельной поверхности, всего около 6 м<sup>2</sup>/г (Таблица 3-2). Скорее всего это обусловлено непродолжительным воздействием растворами Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и HNO<sub>3</sub> (е

---

<sup>6</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Клоков С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. Катализатор гидродехлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // Кинетика и катализ. — 2015. — Т. 56. — № 6. — С. 753-762. ([262], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 80%).

Локтева Е.С., Клоков С.В., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Тренихин М.В., Ивакин Ю.Д., Лихолобов В.А. Влияние способа предварительной гидротермальной обработки на физико—химические свойства Pd/C композитов, получаемых пиролизом опилок, пропитанных раствором нитрата палладия // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2016. — № 11. — С. 2618-2627. ([263], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 65%).

Klokov S.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Levanov A.V., Chernyak S.A., Likholobov V.A. Effective Pd/C catalyst for chlorobenzene and hexachlorobenzene hydrodechlorination by direct pyrolysis of sawdust impregnated with palladium nitrate // Catalysis Communications. — 2016. — Vol. 77. — P. 37-41. ([264], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 70%).

Клоков С.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Исайкина О.Я., Тренихин М.В. Палладий-кобальтовые катализаторы на углеродном носителе в гидродехлорировании хлорбензола // Журнал физической химии. — 2019. — Т. 93. — № 10. — С. 1584-1600. ([265], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 70%).

Klokov S.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Chernavskii P.A., Maslakov K.I., Egorova T.B., Chernyak S.A., Minin A.S., Konev A.S. Cobalt-carbon nanocomposite catalysts of gas—phase hydrodechlorination of chlorobenzene // Applied Surface Science. — 2019. — Vol. 463. — P. 395-402. ([266], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 70%).

применяли в ходе синтеза 7Pd-C<sub>обр</sub>), которое не привело к разрушению структурных фрагментов древесины. Низкая площадь удельной поверхности характерна для биоуглей, полученных пиролизом без стадий активации [267-269]. Исследование методом СЭМ показало, что морфология образующихся композитов и использованных при синтезе опилок примерно одинакова (Рисунок 3-2). Элементный анализ методом СЭМ-ЭДА показал, что основным примесным элементом является Са (от 0,13 до 0,8 масс. %) [262, 265]. В образце 7Pd-C<sub>обр</sub>, для приготовления которого использовали опилки, предварительно отмытые кислотой, примесей Са не обнаружено.

Таблица 3-2. Ключевые этапы обработки и физико-химические характеристики биоморфных Pd-C образцов

Образец	Содержание Pd (ААС), масс.%	С <sub>бэт</sub> , м <sup>2</sup> /г	Размер частиц Pd (ПЭМ), нм
7Pd-C <sub>обр</sub>	7±0.3	6±2	2.3 и 20–30 (< 25%)
7Pd-C	7±0.3	6±2	2.4 и 20-30 (< 5%)
Pd-C	0.56±0.03	148±15	3.7
Pd-C <sub>ГО(Ж)</sub>	0.55±0.03	235±24	6.7
Pd-C <sub>ГО(Г)</sub>	0.65±0.03	17±2	8.7 и более 100 нм (<1%)

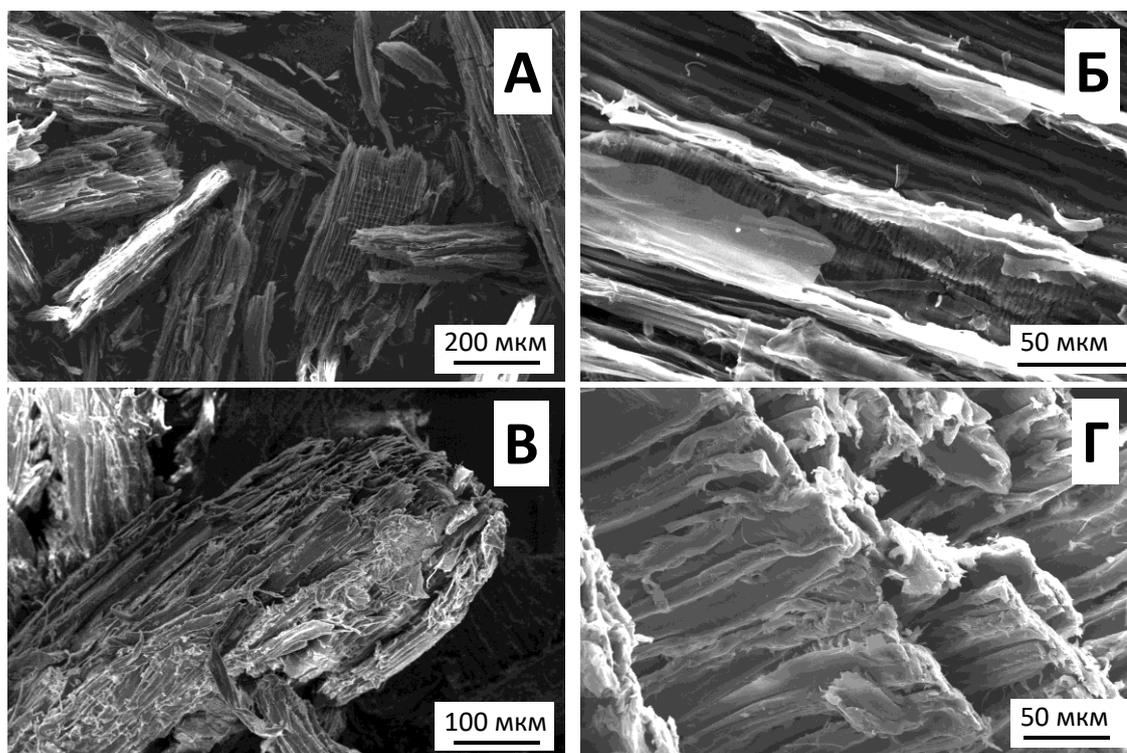


Рисунок 3-2. Микрофотографии СЭМ 7Pd-C<sub>обр</sub> (А, Б) и исходных опилок (В,Г)

Интересные результаты получены при определении размера частиц и электронного состояния палладия в биоморфных металл-углеродных системах. На рисунке 3-3 представлены микрофотографии ПЭМ в режиме светлого поля и соответствующее им изображение в режиме электронов, рассеянных на больших углах. Хорошо видно, что оба катализатора (7Pd-C и 7Pd-C<sub>обр</sub>) характеризуются очень равномерным распределением мелких частиц палладия нанометровых размеров (Рисунок 3-3). В составе обоих образцов обнаружено небольшое количество крупных частиц размером 20-30 нм (Рисунок 3-3 В, Е). Согласно данным электронной микродифракции, крупные частицы представляют собой PdO, а мелкие – металлический палладий. Доля крупных частиц невелика и не превышает 5% (7Pd-C) и 25 % (7Pd-C<sub>обр</sub>) [262]. В образце 7Pd-C<sub>обр</sub>, при приготовлении которого опилки кратковременно обрабатывали кислотой, частицы PdO преимущественно находятся в характерных каналах и полостях (Рисунок 3-1 В), образовавшихся в процессе формирования частиц в ходе пиролиза, возможно, вследствие миграции частицы при одновременном разрушении углеродной структуры [262], возможно, в результате каталитической газификации.

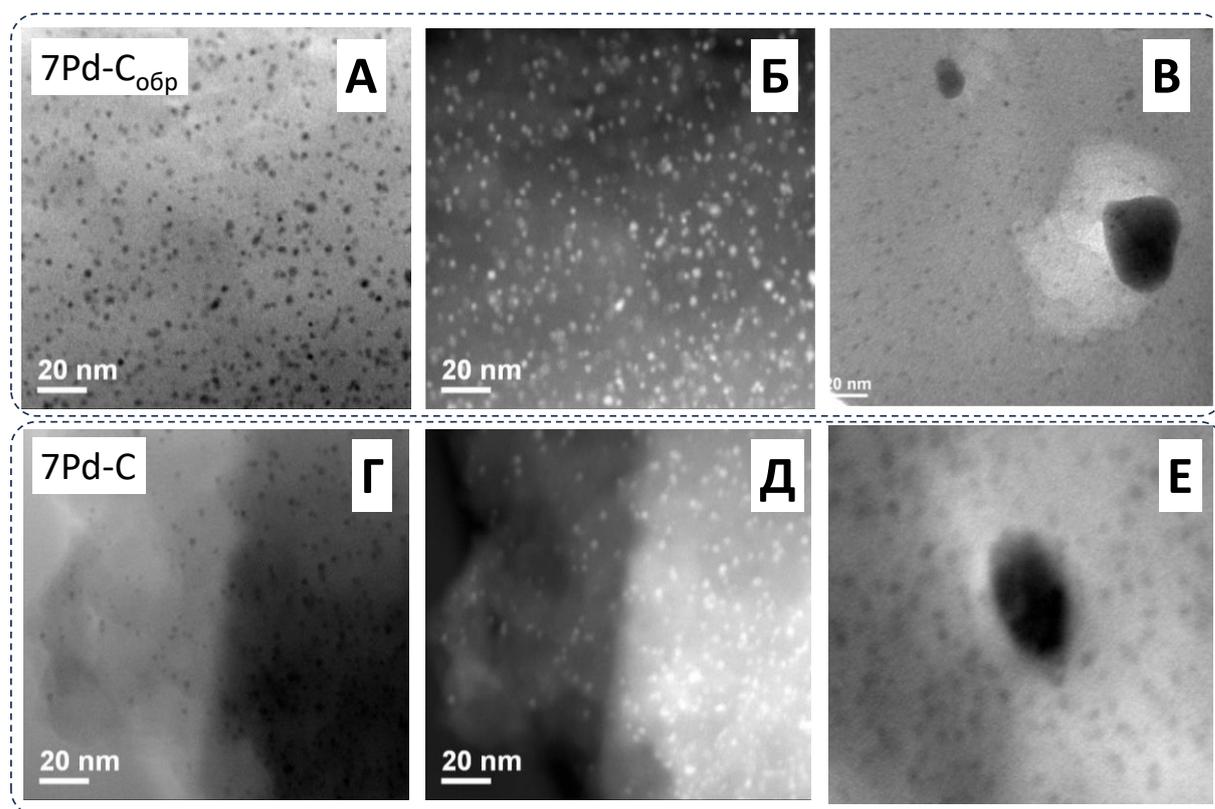


Рисунок 3-3. Микрофотографии ПЭМ образцов 7Pd-C<sub>обр</sub> (А-В) и 7Pd-C (Г-Е) в режиме светлого (А, В, Г, Е) и темного (Б, Д) поля

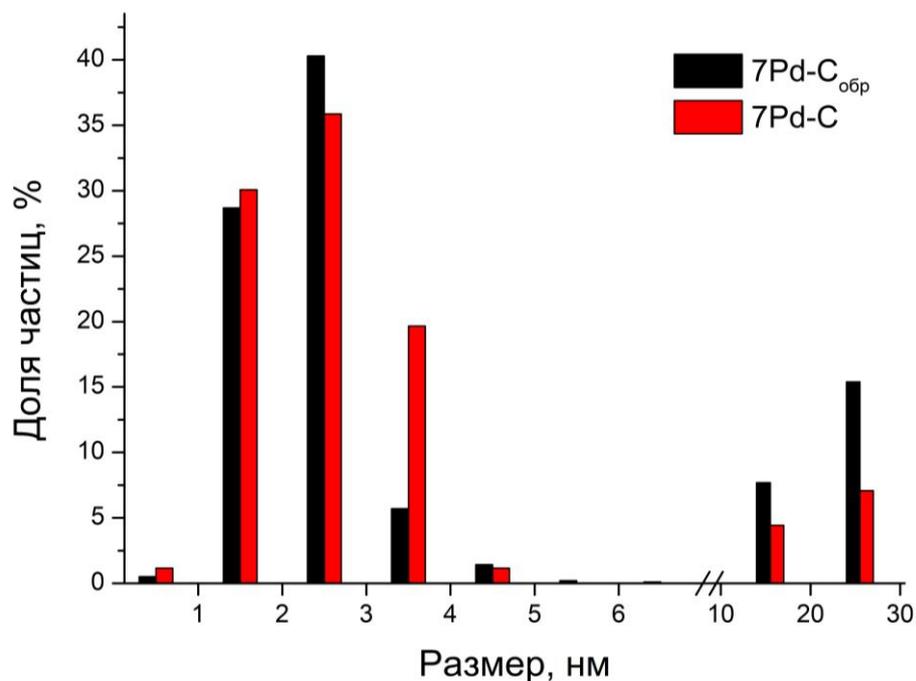


Рисунок 3-4. Распределение частиц по размерам для 7Pd-C<sub>обр</sub> и 7Pd-C

Таким образом, образцы 7Pd-C и 7Pd-C<sub>обр</sub> характеризуются бимодальным распределением частиц по размерам (Рисунок 3-4). Средний размер частиц палладия ( $d_n$ ), рассчитанный для первого пика бимодального распределения (интервал 0-10 нм), составляет  $2.31 \pm 0.05$  для 7Pd-C<sub>обр</sub> и  $2.42 \pm 0.06$  нм для 7Pd-C. При построении распределения частиц Pd по размерам крупные частицы PdO (более 20 нм) не учитывали.

Электронное состояние палладия исследовали методом РФЭС. Дополнительно анализировали три образца сравнения:

- Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/опилки: опилки, пропитанные раствором Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, но не подвергнутые пиролизу;
- 7Pd-C(част): образец 7Pd-C, подвергнутый кратковременному (частичному) пиролизу (2 ч);
- 7Pd-C<sub>обр</sub>(H<sub>2</sub>): образец 7Pd-C<sub>обр</sub>, дополнительно восстановленный водородом (280°C, 4 ч).

Анализ Pd3d РФЭС спектров (Рисунок 3-5) показал, что до стадии пиролиза палладий находится в форме Pd<sup>2+</sup>. В спектре всех образцов, подвергнутых пиролизу, в том числе и частичному, имеется только линия с энергией связи 335.3 эВ, соответствующая Pd<sup>0</sup>. В спектре образца Pd-C сигнал Pd<sup>2+</sup> не наблюдается. Для образца 7Pd-C<sub>обр</sub> наблюдается слабоинтенсивный пик при 337.4 эВ, отвечающий окисленному палладию. Следовательно, обнаруженные методом ПЭМ крупные частицы оксида палладия преимущественно

локализованы внутри углеродной матрицы [262]. По результатам ПЭМ доля частиц PdO выше в образце 7Pd-C<sub>обр</sub>, в котором, по-видимому, незначительная часть PdO выходит на поверхность или находится вблизи нее и доступна для РФЭС анализа. Восстановление Pd<sup>2+</sup> в процессе пиролиза возможно вследствие взаимодействия с выделяющимися водородом или СО, суммарная доля которых в газообразных продуктах пиролиза может достигать 80% [270]. В жидких и газообразных продуктах пиролиза методами ГХ/МС и ВЭЖХ обнаружены СО, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О, СН<sub>4</sub>, СН<sub>3</sub>СООН, фуран и 2-метилфуран, а также ванилин, сиригол, гваякол, левоглюкозан.

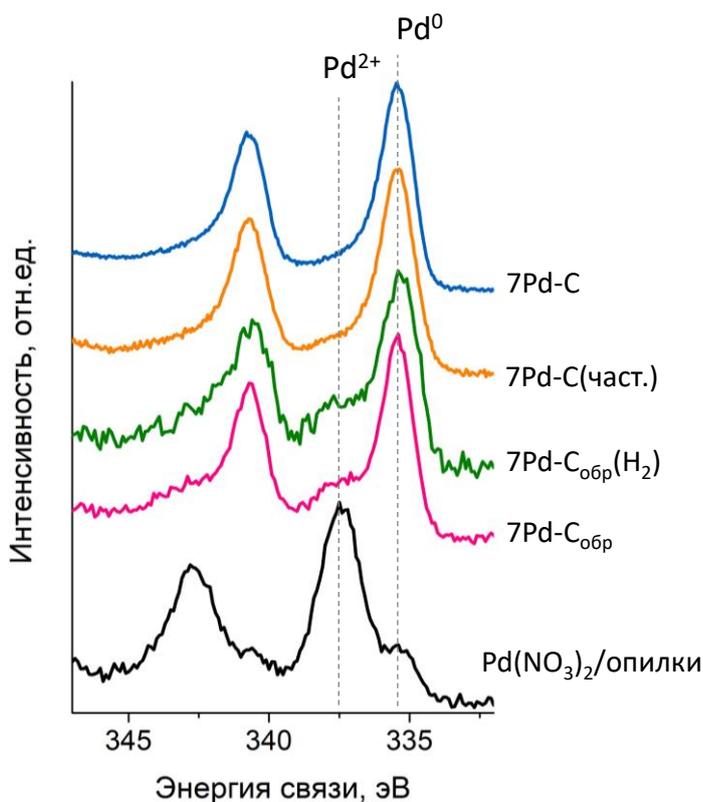


Рисунок 3-5. Pd3d спектры РФЭС биоморфных Pd-углеродных композитов и образцов сравнения

Разрушение структуры древесины при пиролизе отражается на виде C1s и O1s спектров РФЭС (Рисунок 3-6). В C1s спектре образца Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/опилки можно выделить несколько линий, соответствующих углероду, связанному с кислородом и углеродом посредством различных С-О и С-С связей (Рисунок 3-6 А). Спектры образцов Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/опилки и 7Pd-C(част.) различаются мало. Можно отметить небольшое снижение в спектре 7Pd-C(част.) интенсивности линии 298,1 эВ, соответствующей О=C-О связи. В спектре O1s также не происходит значительных изменений, кроме незначительного снижения интенсивности всех пиков. Спектры C1s и O1s образца Pd-C, в котором пиролиз

опилок прошел в значительно большей степени, заметно отличаются. Так, в спектре углерода остается интенсивный пик с энергией связи 284.6 эВ, относящийся к связям С-С, но практически полностью пропадают пики, соответствующие связям С-О. Одновременно значительно снижается интенсивность пиков в спектре O1s электронов вследствие понижения содержания кислорода в образце [262].

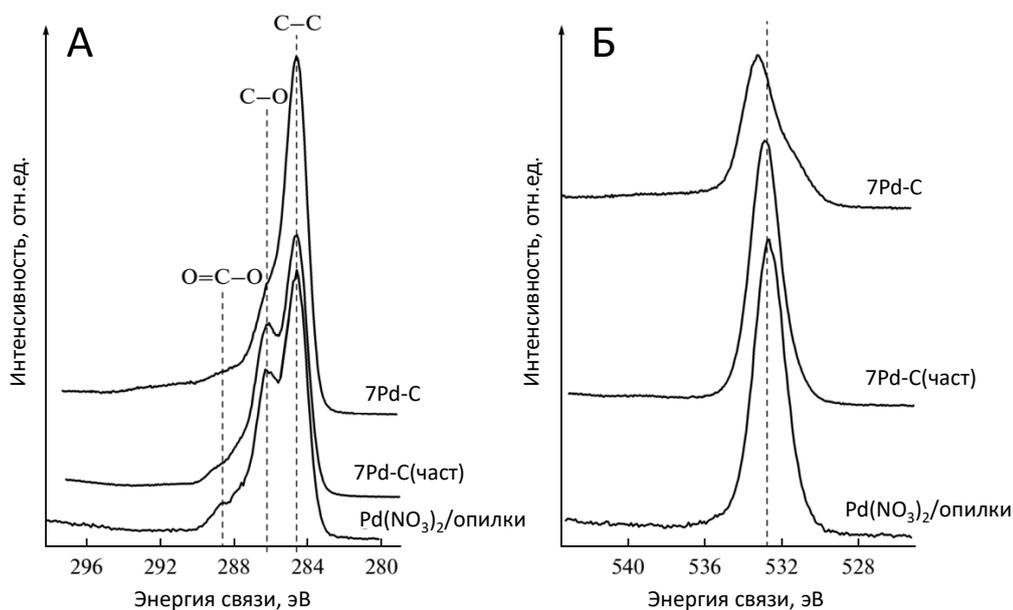


Рисунок 3-6. C1s (A) и O1s (Б) спектры РФЭС биоморфных Pd-углеродных композитов и образцов сравнения

Таким образом, впервые предложен способ получения биоморфных Pd-C композитов, включающих восстановленный палладий в виде наночастиц в узком размерном диапазоне. Метод не требует дополнительной стадии восстановления. Кратковременная обработка опилок кислотой позволяет снизить количество примесей Ca, но не оказывает существенного влияния на физико-химические характеристики финальных катализаторов ( $S_{вэт}$ , размер частиц и электронное состояние палладия). Восстановление Pd<sup>2+</sup> происходит в ходе взаимодействия с выделяющимися продуктами пиролиза. Учитывая, что в 7Pd-C(част) палладий находится в виде Pd<sup>0</sup>, восстановление Pd<sup>2+</sup> происходит уже на начальных стадиях пиролиза. В результате образуются высокодисперсные частицы Pd<sup>0</sup>. Небольшая часть палладия остается в виде относительно крупных частиц PdO, распределенных в объеме углеродного материала и недоступных для восстановления газами пиролиза.

Капсулирование PdO в углеродной матрице подтверждается результатами ТПВ-H<sub>2</sub> [262]. Этим методом не зарегистрировано поглощение водорода при температурах до 150°C, что свидетельствует о недоступности частиц PdO для водорода. Наблюдаемое при

дальнейшем повышении температуры поглощение водорода связано с гидрированием углеродного материала. Вследствие разрушения углеродного материала при гидрировании также начинается восстановление PdO, частицы которого становятся доступными для водорода. Действительно, в образце 7Pd-C<sub>обр</sub>, который дополнительно восстанавливали водородом при 280°C, крупных частиц PdO обнаружить не удалось, а средний размер частиц палладия составил 1,7 нм [262].

Биоморфные Pd-углеродные композиты проявили очень высокую активность в реакции газофазного ГДХ хлорбензола с образованием бензола в качестве единственного продукта реакции. Высокая селективность процесса является отличительной особенностью биоморфных образцов. Так, анализ продуктов проведенного в тех же условиях ГДХ хлорбензола в присутствии 2 и 5 масс.% Pd/C катализаторов, приготовленных методом пропитки, а также коммерческого 5 масс.% Pd/C (Fluka) показал образование продукта гидрирования бензола - циклогексана [262]. Соотношение бензола и циклогексана в продуктах реакции зависело от природы катализатора и температуры реакции.

Сравнение активности композитов оказалось затруднено: при стандартной загрузке катализатора (100 мг), которую обычно использовали при испытаниях нанесенных катализаторов, конверсия хлорбензола на всех композитах составила 100%. Поскольку каталитическая установка не позволяла регулировать скорость подачи реагентов в сколь угодно широких пределах, навеску композита в реакторе снизили до 8 мг. Композитные катализаторы стабильно работали при каждой исследованной температуре, причем изменения значений конверсии за время опыта (2-4 ч) не наблюдалось. В присутствии 7Pd-C конверсия хлорбензола при температурах 150-350°C оказалась близка к 100% (Рисунок 3-7), лишь при 100°C конверсия составила всего 40%. Образец 7Pd-C<sub>обр</sub> обеспечивает полное превращение хлорбензола в бензол при температурах реакции 250-350°C. В интервале температур 100-250°C конверсия ниже, чем для 7Pd-C. Наибольшие различия проявляются при температуре 150°C, когда в присутствии 7Pd-C конверсия ХБ уже достигает 100%, тогда как в присутствии 7Pd-C<sub>обр</sub> она значительно ниже, около 55%. Как показали физико-химические исследования, основные параметры, которые могут существенно влиять на каталитическую активность (размер частиц, удельная площадь поверхности, электронное состояние палладия), в этих образцах не различаются. Основное различие между образцами 7Pd-C<sub>обр</sub> и 7Pd-C заключается в том, что в составе 7Pd-C имеются зольные примеси, преимущественно примесь кальция.

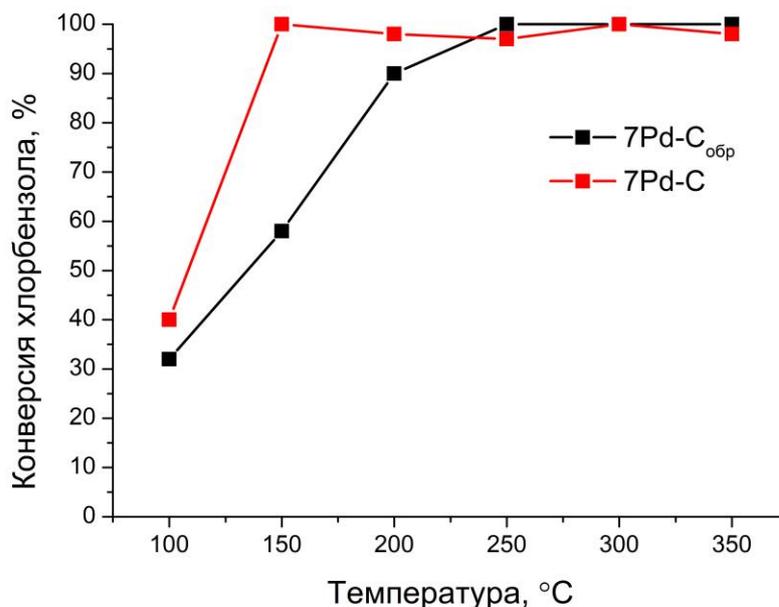


Рисунок 3-7. Зависимость конверсии хлорбензола от температуры в присутствии биоморфных композитов 7Pd-C и 7Pd-C<sub>обр</sub>

Полученные сведения о физико-химических свойствах и каталитической активности биоморфных Pd-C композитов показывают возможность получения новых эффективных катализаторов малостадийным методом. Предложенный метод приводит к образованию высокодисперсных и равномерно распределенных в образце частиц металлического палладия, исключая стадию восстановления. Дальнейшее исследование было направлено на снижение количества палладия в образце, возможности повышения величины площади удельной поверхности, а также исследование возможного ВМН в составе металл-углеродных композитов.

Для повышения удельной поверхности биоморфных композитов, а также с целью выявления возможности регулирования их свойств в методику синтеза были внесены следующие изменения: (1) при сохранении общего времени пиролиза 5,5 часов изменили скорости нагрева и продолжительность изотермической стадии в температурной программе пиролиза; (2) опилки перед пропиткой подвергали гидротермальной обработке в жидкой или паровой фазе; (3) опилки, обработанные или без обработки, выдерживали в растворе Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (кислотность раствора pH=3) более продолжительное время - в течение трех суток. Объем раствора соли для пропитки лишь незначительно превышал влагоемкость образца. Характеристики синтезированных образцов представлены в Таблице 3-2. Учитывая чрезвычайно высокую активность первой серии образцов с содержанием палладия 7

масс.%, в новой серии этот показатель снизили по сравнению с серией 7Pd-C до 1 масс.% (фактически даже ниже этого показателя).

По сравнению с 7Pd-C и 7Pd-C<sub>обр</sub>, образцы этой серии, приготовление которой включало стадию длительной пропитки в растворе Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при pH=3, характеризуются более высокими значениями удельной поверхности (Таблица 3-2), более 130 м<sup>2</sup>/г. Наибольшей величины S<sub>БЭТ</sub> удалось достичь путем предварительной обработки опилок в гидротермальных условиях в жидкой фазе. Исключением оказался лишь образец Pd-C<sub>ГО(Г)</sub>, удельная площадь поверхности которого составила всего 17 м<sup>2</sup>/г, несмотря на использование длительного замачивания опилок в растворе Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Хотя даже для этого образца S<sub>БЭТ</sub> оказалась выше, чем для образцов 7Pd-C и 7Pd-C<sub>обр</sub>, приготовленных с использованием опилок, не подвергавшихся дополнительным обработкам.

Увеличение величины удельной поверхности связано с тем, что обработка опилок в кислой водной среде приводит к изменению пористой структуры древесного материала за счет набухания стенок, разрушения поперечных связей между гемицеллюлозными фрагментами и другими компонентами, а также деполимеризации полисахаридных цепочек [271]. В результате облегчается разрыв углерод-углеродных связей между структурными единицами лигнина в процессе пиролиза при 300–450 °С [272]. В условиях обработки горячей водой под давлением происходит изменение структуры, сопровождающееся перекристаллизацией целлюлозных фрагментов, изменение соотношения целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, а также снижается количество гидроксильных и карбонильных групп в клеточных стенках [273].

Изменения в пористой структуре, к которым приводят обработки различного типа, хорошо видны из сравнения результатов, полученных методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. В работе получены интересные результаты: на изотермах адсорбционной и десорбционной ветви образуют незамкнутую петлю гистерезиса (Рисунок 3-8). Для всех образцов характерно схожее поведение при повышении/понижении давления азота. При повышении давления количество адсорбированного азота заметно увеличивается. Дальнейшее понижение давления для регистрации десорбционной ветви не приводит к снижению адсорбированного азота, а наоборот, наблюдается увеличение адсорбции.

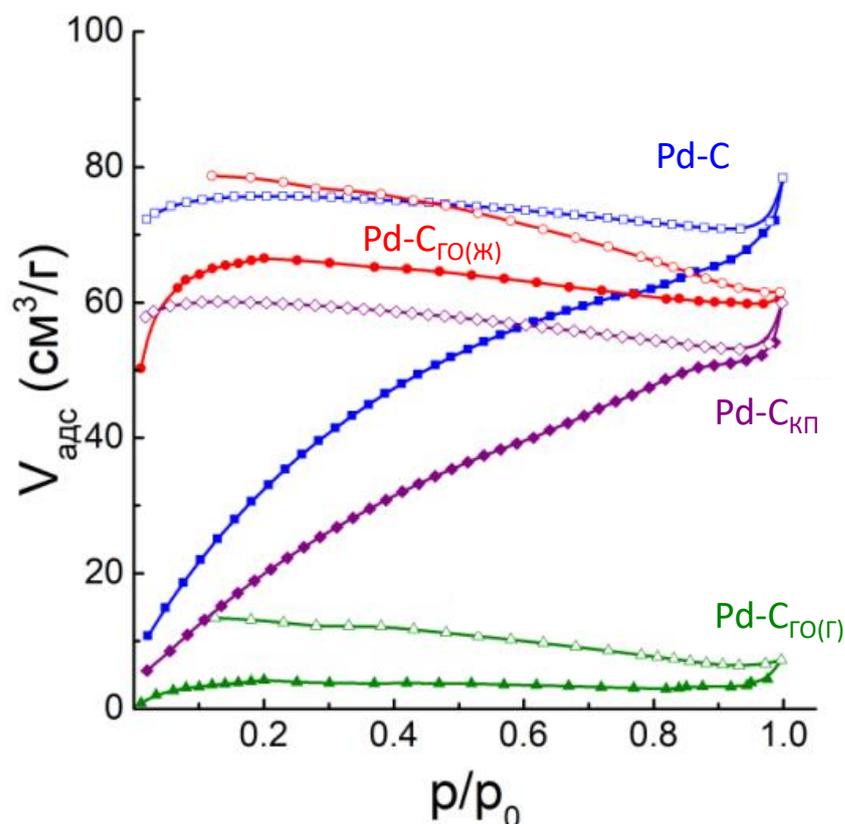


Рисунок 3-8. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для биоморфных образцов (закрытые точки – адсорбция, открытые точки – десорбция)

В литературе имеется скудная информация о изотермах адсорбции/десорбции такого типа. Похожий вид изотерм наблюдали для углеродных материалов низкой степени активации, полученных после первых стадий пиролиза [274]. Считается, что этот эффект возникает для материалов с узкими щелевидными или бутылкообразными порами, устье которых примерно эквивалентно по размеру диаметру молекулы  $N_2$  (0.32 нм для молекулы  $N_2$ ). При 77 К диффузия молекул медленная, и поскольку устье пор заполнено, то при измерении с точки зрения прибора устанавливается «равновесие». По мере проведения измерений диффузия молекул протекает внутрь пор и, следовательно устья пор освобождаются. При последующем понижении давления при измерении протекает адсорбция молекул  $N_2$  на освободившихся участках поверхности [263, 275, 276]. Этот эффект является причиной повышения количества адсорбированного азота в процессе измерения десорбционной ветви изотермы. Поры в древесине в основном представляют собой замкнутые полости клеток, имеющие форму сильно вытянутых трубок или капилляров [277]. В то же время они могут сообщаться между собой за счет наличия внутренних каналов и межклеточных пор. Вполне вероятно, что длительная обработка в

растворе соли  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{pH}=3$ ) и последующий пиролиз приводят к разрушению части стенок пор. В результате ранее закрытые поры становятся доступными, формируя открытые поры с узким входом. Таким образом, можно заключить, что при пиролизе в процессе синтеза Pd-C композитов, скорее всего, происходит открытие внутренних полостей биомассы. Тот факт, что равновесные значения давления не достигаются, подтвержден в последовательных циклах адсорции/десорбции азота, при которых форма изотермы не меняется, но изменяется количество адсорбированного азота [263].

Из сравнения вида адсорбционных ветвей изотерм (Рисунок 3-8) можно сделать важные выводы о действии кислотной и гидротермальной обработок на пористую структуру. Изотермы образцов Pd-С<sub>КП</sub> и Pd-С имеют одинаковый вид, и следовательно, эти образцы сходны по текстуре. Общее количество поглощенного азота выше в случае Pd-С, при приготовлении которого изотермическая стадия пиролиза была более продолжительной. Таким образом, для повышения величины удельной площади поверхности более эффективно проводить пиролиз с быстрым нагревом и длительной изотермической стадией.

Для образцов, при приготовлении которых опилки предварительно обрабатывали в гидротермальных условиях, вид изотерм можно отнести к типу I [278], что указывает на больший вклад микропор по сравнению с Pd-С<sub>КП</sub> и Pd-С. Быстрое увеличение адсорбции в области низких давлений происходит за счет заполнения микропор, а небольшое увеличение адсорбции при высоких  $P/P_0$  связано с присутствием в композите макропор. Из рисунка 3-8 видно, что гидротермальная обработка опилок в паровой или жидкой фазе по-разному сказывается на пористой структуре. В случае, когда опилки подвергали термопаровой обработке, даже последующая длительная обработка в кислой среде не привела к увеличению пористости и  $S_{\text{БЭТ}}$ . Тогда как предварительная гидротермальная обработка в жидкой фазе привела к значительному повышению микропористости композита.

Важную роль в этих процессах играет вода в капиллярах древесины. В литературе воду в зависимости от ее типа связывания со структурой древесины делят на свободную, которая заполняет внутриклеточное и междуклеточное пространство, а также полости и поры древесины, и связанную, находящуюся в клеточных стенках и удерживающуюся в основном физико-химическими силами поверхностного взаимодействия [277, 279]. В отличие от свободной воды, которая легко удаляется при высушивании, для удаления связанной воды необходимы большие затраты энергии. Удаление этого типа воды оказывает большее влияние на свойства древесины. Так, различные термические обработки в жидкой или паровой фазе используют в промышленности для изменения ее свойств.

Изменение пористости происходит при разрушении межклеточных перегородок, которое достигается при удалении связанной воды. Ее молекулы за счет адсорбционных взаимодействий прикреплены к стенкам капилляров и поэтому не передают гидростатическое давление. Движущей силой перемещения связанной воды является градиент «расклинивающего» давления, возникающего из-за разницы толщины тонких пленок адсорбированной воды по длине капилляра [277]. Разбухание древесины и деформация ее структуры вызвана положительным расклинивающим давлением при увлажнении. По-видимому, когда в структуре древесины присутствует достаточное количество свободной воды (обработка в жидкой фазе), возникающее «расклинивающее» давление приводит к разрушению стенок и образованию микропористой структуры. При проведении обработки в паровой фазе внешние силы, действующие на связанную воду, выражены слабо, и адсорбированная вода не испытывает заметного растяжения или сжатия, которые могли бы привести к деформации стенок древесины. Поэтому образец Pd-C<sub>ГО(Г)</sub> не обладает высокой S<sub>БЭТ</sub>.

Независимо от способа обработки исходных опилок, по данным СЭМ, морфология биоморфных образцов повторяет структуру опилок, существенных различий между ними не наблюдается [263, 264]. Картирование элементов методом СЭМ-ЭДА показало, что во всех образцах, кроме Pd-C<sub>ГО(Г)</sub>, палладий распределен равномерно. В случае Pd-C<sub>ГО(Г)</sub> обнаружены области локализации палладия, которые могут соответствовать как крупным частицам, так и скоплению частиц нанометрового размера. Элементный анализ методом ЭДА обнаружил следовые количества кальция, присутствие которого (в количестве <0.1 ат.%) также проявляется на РФЭС спектрах в виде дублета линий 347-350 эВ (Рисунок 3-9).

Палладий во всех образцах находится в виде металлических частиц. Об этом свидетельствует наличие в спектре РФЭС (Рисунок 3-9) линии с энергией связи 335.3 эВ [58]. Только в спектре образца Pd-C<sub>БО(З)</sub> можно выделить очень небольшой вклад компоненты с энергией 336.3 эВ, соответствующий PdO [264]. Присутствие малых количеств PdO, т.е. неполное восстановление в ходе пиролиза, обусловлено недостаточной продолжительностью высокотемпературной стадии пиролиза. Увеличение длительности этой стадии (образец Pd-C) приводит к полному восстановлению палладия в композите. Таким образом, выбранные условия пиролиза, 4 ч при 430°C, приводят к полному восстановлению палладия за счет выделяющихся газов (H<sub>2</sub>, CO). Предложенный метод позволяет не проводить дополнительную стадию восстановления водородом, или другим восстановителем, например NaBH<sub>4</sub>, а сразу получать биоморфный Pd-C композит, содержащий металлический палладий.

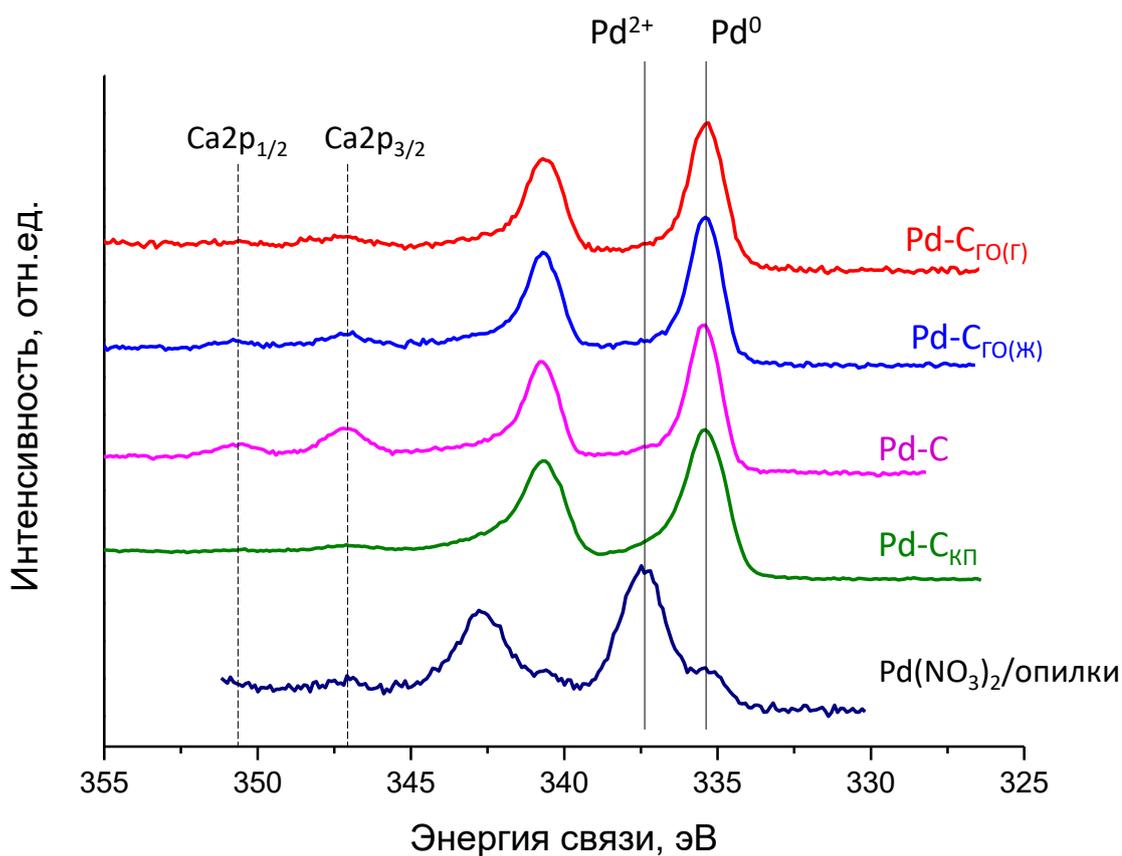


Рисунок 3-9. РФЭС спектры Pd3d биоморфных композитов Pd-C и образца Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/опилки.

Более детальная информация о частицах Pd<sup>0</sup> получена методом просвечивающей электронной микроскопии. Анализ микрофотографий ПЭМ показал, что частицы палладия имеют округлую форму и распределены равномерно, независимо от способа синтеза. Различия имеются в размере частиц и их распределении по размерам. Образец Pd-C<sub>КП</sub> характеризуется наименьшим средним размером частиц (Рисунок 3-10), который составил  $2.62 \pm 0,4$  нм. Проведение более длительной высокотемпературной стадии пиролиза (образец Pd-C) приводит к небольшому увеличению среднего размера частиц до  $3,74 \pm 0,09$  нм, но в то же время распределение частиц по размерам остается узким, и основная доля частиц приходится на диапазон до 4 нм. При более медленном нагреве, который использовали при синтезе Pd-C<sub>КП</sub>, образующиеся частицы палладия не успевают агрегировать и закрепляются на поверхности углеродной матрицы. Быстрый нагрев и длительная высокотемпературная стадия пиролиза благоприятствуют незначительному укрупнению частиц [264]. Образцы, синтезированные на основе опилок, подвергнутых гидротермальной обработке, характеризуются наличием частиц палладия большего размера и более широким распределением по размерам (Рисунок 3-10). Наиболее крупные частицы обнаружены в Pd-C<sub>ГО(Г)</sub> ( $8,67 \pm 0,33$  нм).

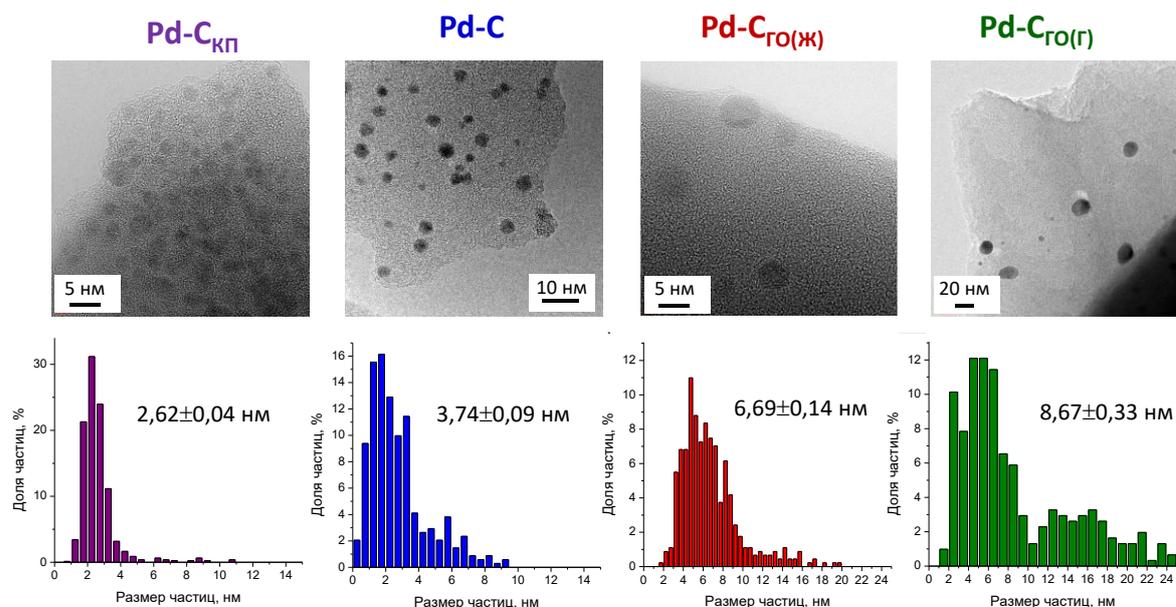


Рисунок 3-10. Микрофотографии ПЭМ и распределения частиц по размерам для биоморфных Pd-C композитов

Известно, что дисперсность палладия, нанесенного на углеродные носители, возрастает при увеличении количества поверхностных карбоксильных групп [280]. На стадии пропитки опилок раствором соли возможно координирование палладия поверхностными кислородсодержащими группами. Такое взаимодействие закрепляет ионы металла равномерно по поверхности древесины в процессе пропитки раствором соли. При последующем пиролизе происходит восстановление металла выделяющимися  $H_2$  и  $CO$  с образованием высокодисперсных частиц Pd. В условиях гидротермальной обработки снижается количество гидроксильных и карбонильных групп [273]. Частицы металла в таких образцах склонны к агрегированию. Поэтому образцы Pd-C композитов, синтезированные на основе этих обработанных опилок, характеризуются меньшей дисперсностью частиц палладия и более широким распределением по размерам, несмотря на относительно высокую удельную площадь поверхности носителя.

Детальный анализ микрофотографий в режиме высокого разрешения показал, что в образце Pd-C хотя и присутствуют непокрытые углеродом частицы, все же многие частицы палладия декорированы углеродом (Рисунок 3-11): если они выступают над поверхностью углеродной матрицы (Рисунок 3-11 А), на них видны несколько слоев углеродной оболочки, или же они погружены в углеродную матрицу (Рисунок 3-11 Б). Для частиц палладия, покрытых тонкой углеродной оболочкой, характерно увеличение величины межплоскостного расстояния у края частицы по сравнению центральной частью (Рисунок 3-11 А) [263]. Наблюдаемое изменение связано с образованием в приповерхностном слое

карбида палладия, что, по-видимому, связано с недостатком водорода на границе контакта металл-углерод в условиях пиролиза при высокой температуре. В результате происходит декорирование поверхности частиц палладия графеновыми слоями. Углерод выступает в роли ограничителя роста и обеспечивает высокую дисперсность частиц металла. Наиболее выражено образование капсулированных углеродом частиц палладия в образце Pd-C. Именно этот образец характеризуется наименьшим размером частиц палладия по сравнению с Pd-C<sub>ГО(ж)</sub> и Pd-C<sub>ГО(г)</sub>, подвергнутых обработке в аналогичных условиях.

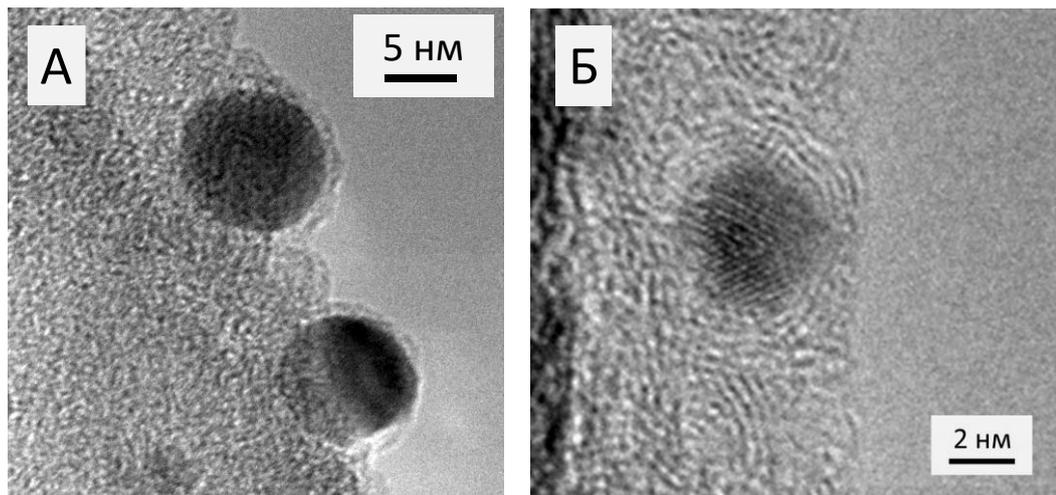


Рисунок 3-11. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения частиц палладия в структуре Pd-C композита

Таким образом, в ходе ППДО обеспечивается тесный контакт и взаимодействие металлической частицы и углеродного носителя. Причем для формирования высокодисперсных частиц металла необходимо несколько ключевых факторов:

(1) длительная обработка опилок в растворе соли в кислой среде способствует координированию предшественника металла;

(2) предварительная обработка в гидротермальных условиях в жидкой фазе обеспечивает высокую площадь поверхности конечного композита. В то же время удаление части компонентов древесины ведет к снижению дисперсности образующихся частиц палладия.

(3) обработка в гидротермальных условиях в газовой фазе весьма негативно сказывается на характеристиках получаемых композитов, размер частиц в этом случае наибольший.

Углеродную компоненту полученных биоморфных композитов исследовали методами РФЭС и КР-спектроскопии. Снижение продолжительности изотермической стадии пиролиза (образец Pd-C<sub>КП</sub>) ведет к неполному удалению O-содержащих групп

поверхности, в спектре наблюдается вклад от компонент, соответствующих различным связям углерода с кислородом (Рисунок 3-12 А). Основная линия в спектре РФЭС с энергией связи 284.5 эВ соответствует  $sp^2$ -углероду [281]. Как и в случае композитов на основе необработанных опилок, количество кислорода на поверхности после пиролиза снижается. На спектрах РФЭС образцов Pd-C, Pd-C<sub>ГО(Г)</sub> и Pd-C<sub>ГО(Ж)</sub> (Рисунок 3-12 Б) хорошо видно отсутствие линий, соответствующих различным связям кислород – углерод.

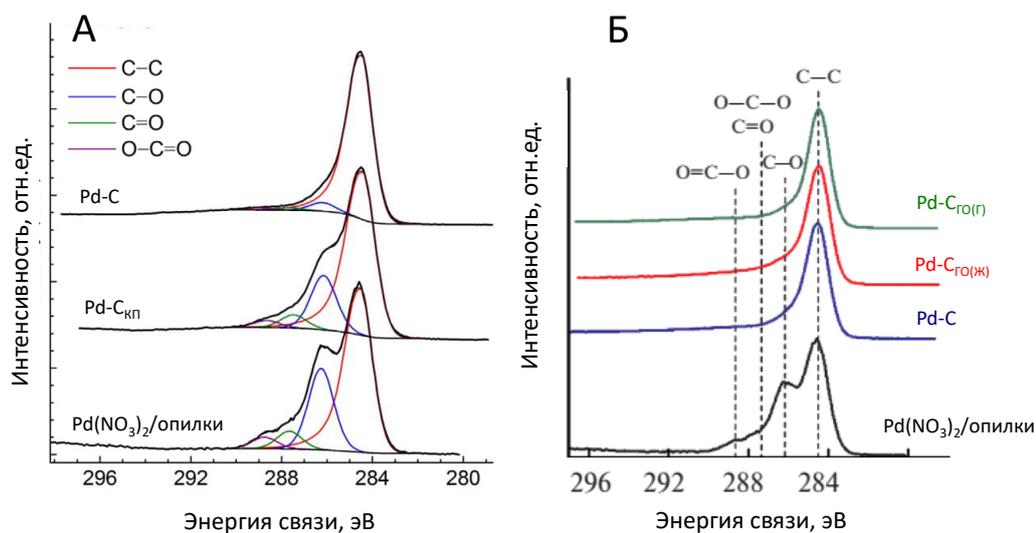


Рисунок 3-12. РФЭС  $C1s$  спектры образцов биоморфных композитов и опилок, пропитанных раствором  $Pd(NO_3)_2$ : (А) образцы на различных стадиях пиролиза, (Б) образцы, приготовленные с использованием обработанных опилок

Анализ углеродной компоненты биоморфных композитов проводили на основании спектров комбинационного рассеяния. Известно, что КР-спектры содержат набор характеристических линий, позволяющих судить о строении углеродного материала. Присутствие G-линии (около  $1560\text{ см}^{-1}$ ) обусловлено упорядоченными  $E_{2g}$  колебаниями атомов углерода в гексагональных кольцах в плоскости графеновых слоев [282]. Дефекты структуры графита, обусловленные колебаниями  $sp^2$ -атомов углерода вблизи края микрокристаллической структуры, а также присутствием неупорядоченных углеродных структур проявляются в виде D-линии вблизи  $1350\text{ см}^{-1}$ . По соотношению интенсивности этих линий ( $I_D/I_G$ ) судят о степени разупорядоченности углеродной структуры [282, 283]. Структура графитового слоя также проявляется в КР-спектре в виде дополнительной G' линии (в некоторых источниках обозначается как 2D-линия) в области  $2700\text{ см}^{-1}$ , обусловленной двухфононными процессами рассеяния [284]. Интенсивность и ширина 2D-полосы зависит от количества слоев графена в исследуемом материале [285]. Так, КР-спектр однослойного графена характеризуется острым и симметричным пиком G'-линии.

Так как графит состоит из нескольких слоев графена, 2D-полоса, наблюдаемая в его спектре, является более широкой и асимметричной по сравнению с 2D-полосой в спектре графена вследствие наложения компонентов от нескольких фоновых мод [282].

КР-спектры биоморфных композитов представлены на рисунке 3-13, где также для сравнения приведены КР-спектры графита и активированного угля. В КР-спектрах всех образцов присутствуют G- и D-линии. Соотношение интенсивностей  $I_D/I_G$  составило около 0,6, кроме образца Pd-C<sub>кп</sub>, для которого  $I_D/I_G = 0.48$ . Величина отношения интенсивностей  $I_D/I_G$ , а также отсутствие сигнала в области G'-линии указывает на то, что углеродный материал в композите ближе к структуре аморфного углерода, чем графита [286, 287]. Немного меньшая величина  $I_D/I_G$  для образца Pd-C<sub>кп</sub>, который при синтезе не был подвергнут длительному пиролизу при 430°C, а также дополнительные полосы в КР спектре в интервалах 550–750 и 3100–3250  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о присутствии неп полностью пиролизированных компонентов древесины [263]. Этот результат согласуется с данными, полученными методом РФЭС.

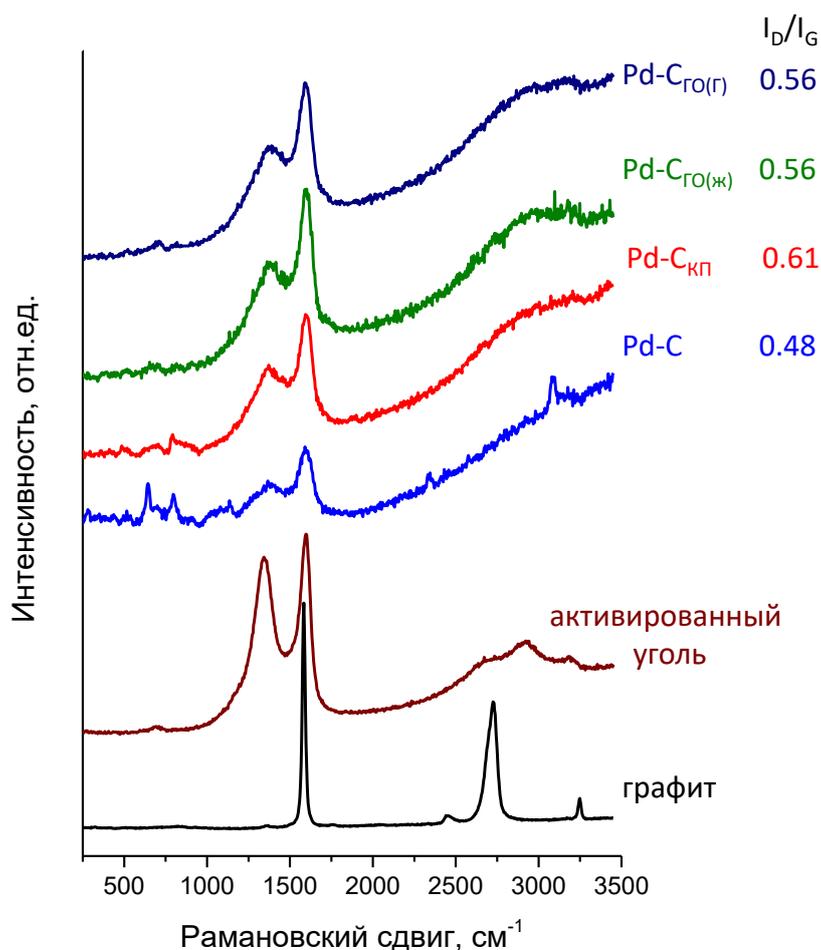


Рисунок 3-13. КР спектры биоморфных композитов, активированного угля и графита (для биоморфных композитов указано соотношение интенсивностей D- и G- линии).

Для всех КР-спектров биоморфных композитов можно также отметить повышение интенсивности фона по сравнению с графитом и активированным углем при значениях рамановского сдвига более  $1000\text{ см}^{-1}$ , хотя оно примерно в 5 раз меньше, чем для исходных опилок [263]. Повышение люминесценции связано с высоким соотношением Н/С, характерным для лигноцеллюлозных материалов после пиролиза в мягких условиях [288-290]. Для образца Pd-С<sub>КП</sub> интенсивность фона наибольшая по сравнению с интенсивностью G-линии, что также подтверждает неполный пиролиз компонентов древесины в этом образце [263].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что углеродный компонент в биоморфных Pd-С композитах близок по составу и структуре к углю низкой степени активации, в котором значительный вклад в структуру составляют атомы С- $sp^2$ . В случае непродолжительной высокотемпературной стадии пиролиз древесных опилок проходит не полностью. Предварительная обработка опилок в гидротермальных условиях приводит к снижению доли функциональных групп и образованию графитоподобных связей, включающих  $sp^2$  углерод. Это, по-видимому, является причиной образования более крупных частиц, поскольку ионы палладия, некоординированные функциональными группами, склонны к агрегированию.

Все образцы биоморфных композитов проявили активность в парофазном ГДХ ХБ (Рисунок 3-14). Наименьшая конверсия ХБ, около 20%, наблюдается при температуре  $100^\circ\text{C}$  для композита Pd-С<sub>ГО(Г)</sub>. Однако при более высоких температурах он сравним по конверсии ХБ с лучшим из катализаторов Pd-С<sub>ГО(Ж)</sub>. В температурном интервале  $150 - 300^\circ\text{C}$  наименьшая конверсия наблюдается в присутствии Pd-С. Различия также проявились в селективности образования бензола. Так, на всех катализаторах, кроме Pd-С, основным продуктом реакции был бензол (селективность выше 93%). В присутствии Pd-С селективность по бензолу составила от 59 до 79%, и в продуктах также присутствовал циклогексан [263]. Различия в каталитических свойствах могут быть связаны с декорированием некоторой доли частиц палладия слоем углерода. Еще одной причиной несколько пониженной активности может служить образование карбида палладия на границе контакта металлической частицы с углеродной матрицей [263]. Известно, что образование фазы PdC<sub>x</sub> подавляет образование гидрида палладия [291]. Считается, что в атмосфере водорода уже при  $100^\circ\text{C}$  происходит изменение поверхности наночастиц палладия за счет разрыва Pd-С связей, при этом в объеме частицы или в капсулированных углеродом участках объемный карбид сохраняется. При взаимодействии с присутствующим в реакционной среде углеводородом карбидные связи быстро образуются снова [292].

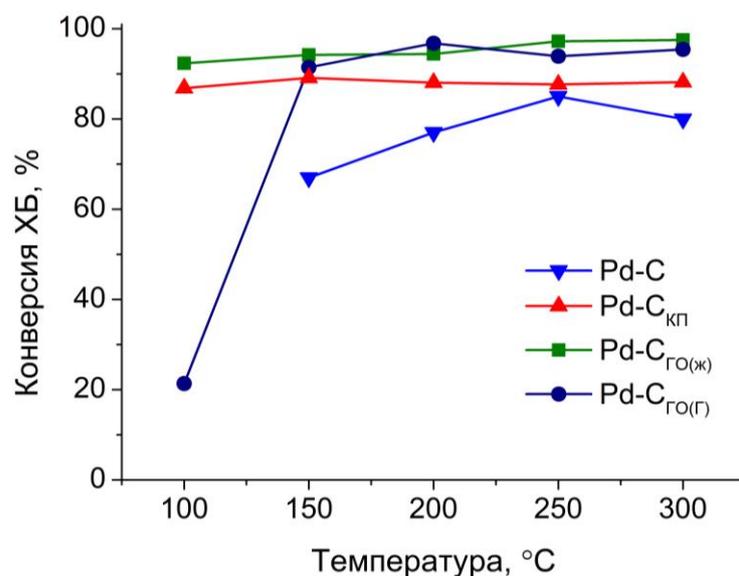


Рисунок 3-14. Зависимость конверсии хлорбензола от температуры в присутствии Pd-содержащих биоморфных композитов

Биоморфные палладий-углеродные композиты оказались стабильными в условиях ГДХ ХБ [263]. Снижения конверсии ХБ в ходе каталитических испытаний не наблюдали, хотя они были довольно продолжительными, и катализаторы подвергались воздействию значительного количества выделяющегося хлороводорода, от 8500 до 12000 моль(HCl)/моль(Pd). Об изменениях в составе активного компонента под действием реакционной среды судили по спектрам РФЭС катализаторов после ГДХ (Рисунок 3-15).

В Pd3d-спектрах РФЭС (Рисунок 3-15 А) присутствует интенсивный сигнал с энергией связи 335.1–335.4 эВ, характерный для металлического палладия. В области больших значений энергий связи заметен небольшой вклад от окисленных состояний палладия: PdO (336.3 эВ) и PdCl<sub>2</sub> (337.8 эВ). Разложение спектра на соответствующие компоненты позволило оценить соотношение окисленных форм палладия в катализаторе. Так, вклад от оксида палладия в спектрах всех образцов составляет около 10 ат.%. Доля хлорида палладия для образцов Pd-C, Pd-C<sub>ГО(ж)</sub> и Pd-C<sub>ГО(Г)</sub> составила 15, 11 и 5% соответственно. Спектры Cl2p-электронов для исследованных образцов (Рисунок 3-15 Б) могут быть описаны по меньшей мере тремя дублетами, отвечающими состояниям атомов хлора, связанных с палладием или кальцием, с натрием и с углеродом.

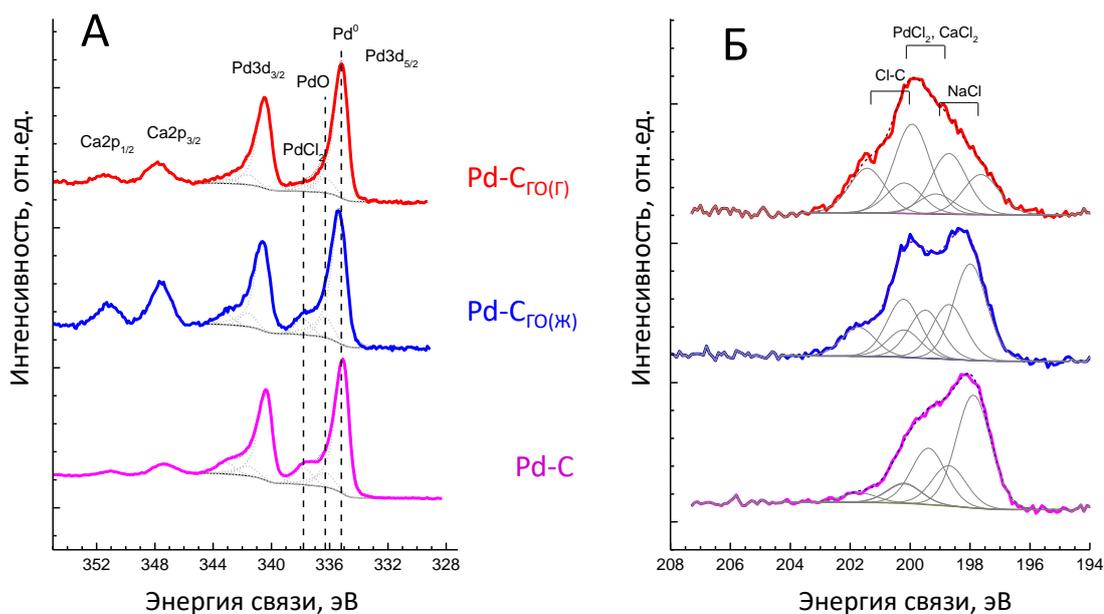


Рисунок 3-15. РФЭС спектры Pd3d- (А) и Cl2p-электронов (Б) биоморфных композитов после испытаний в паровом ГДХ ХБ

На основании проведенного исследования биоморфных металл-углеродных композитов можно сделать несколько выводов. Предложенный способ синтеза Pd-C систем является малостадийным и не требует отдельной стадии восстановления металла. Это позволяет снизить затраты на высокотемпературную обработку водородом, которую часто используют для восстановления активного компонента на стадии синтеза. Также метод обеспечивает преимущества по сравнению с низкотемпературным восстановлением палладия, например, с использованием NaBH<sub>4</sub>: он не требует промывания катализатора от остаточных количеств натрия и бора, которые могут повлиять на его эффективность, т.е. сокращает количество отходов.

В результате пиролиза пропитанных нитратом палладия опилок происходит образование частиц восстановленного палладия. Размер частиц зависит от предварительной обработки опилок в гидротермальных условиях. Стабилизация частиц, по-видимому, связана с ВМН, приводящим к образованию на поверхности частиц палладия тонкой углеродной оболочки, препятствующей агрегации. Капсулирование наночастиц палладия углеродом подтверждается практически полным отсутствием активности биоморфных композитов в жидкофазном ГДХ гексахлорбензола. Единственным образцом, который проявил высокую эффективность в этой реакции, оказался композит Pd-C<sub>КП</sub>, не подвергавшийся длительной высокотемпературной стадии пиролиза и характеризующийся высокой долей не покрытых углеродом частиц палладия [264]. Отсутствие активности в жидкой фазе и высокая активность в паровой фазе свидетельствует о возможном участии в

реакции углеродных атомов, контактирующих с металлической частицей. Приведенные далее результаты о каталитических свойствах металл-углеродных композитов типа «ядро-оболочка» подтверждают предположения об участии углеродной оболочки в активации водорода.

### 3.2.2. Со-содержащие композиты

В работе впервые синтезированы биоморфные композиты Co-C и PdCo-C. Состав, содержание металлов и физико-химические характеристики приведены в Таблице 3-3.

Таблица 3-3. Состав и физико-химические характеристики Co-C и PdCo-C композитов

Образец	Содержание металлов (ААС), масс.%		Co/Pd мольн.	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	Размер частиц Pd (ПЭМ), нм
	Pd	Co			
Pd <sub>1</sub> Co <sub>1.6</sub> -C	0.85	0.77	1.6	210 ± 21	6.5
Pd <sub>1</sub> Co <sub>2.5</sub> -C	1.07	1.48	2.5	164 ± 16	4.1
Co-C	—	1.30	—	261 ± 26	3.9

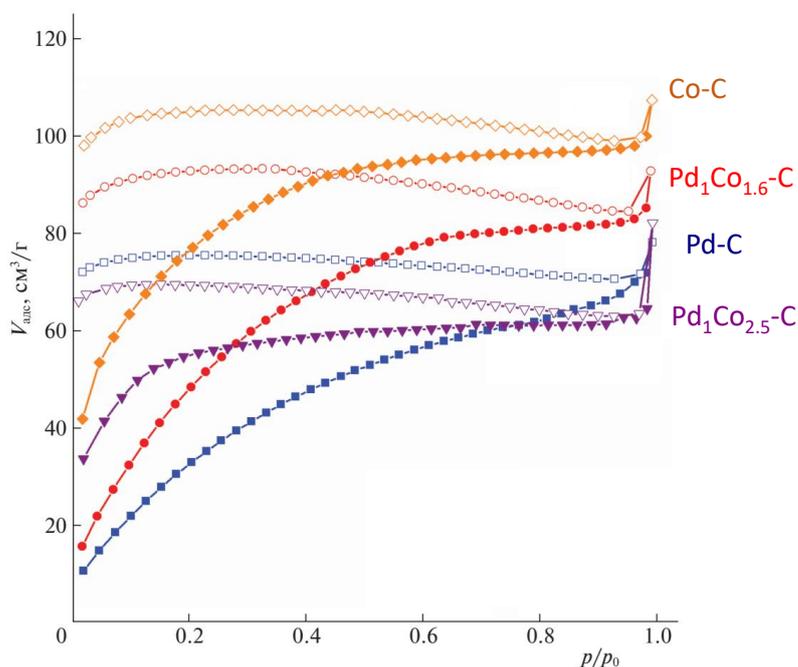


Рисунок 3-16. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> на Pd-C, PdCo-C и Co-C

Содержание кобальта в Co-C составило 1.3 масс.%. В одном из биметаллических образцов (Pd<sub>1</sub>Co<sub>2.5</sub>-C) содержание кобальта примерно совпадает с таковым в монометаллическом образце, в другом примерно в два раза ниже (Pd<sub>1</sub>Co<sub>1.6</sub>-C). Все образцы

этой серии характеризуются высокими значениями площади удельной поверхности, более  $160 \text{ м}^2/\text{г}$ . Ветви изотерм адсорбции/десорбции азота, полученные на Co-C и PdCo-C, как и в случае палладий-углеродных композитов, не замкнуты (Рисунок 3-16), что свидетельствует о присутствии в структуре ультрамикропор. Таким образом, все композиты, полученные методом ППДО, характеризуются схожими текстурными характеристиками.

Состав образующейся углеродной компоненты исследовали методом КР-спектроскопии (Рисунок 3-17). КР спектры Co-C и PdCo-C аналогичны таковым для монометаллических композитов Pd-C, описанным выше. В них присутствуют G- и D-линии, свидетельствующие о том, что структура углерода ближе к структуре активированного угля. Повышение интенсивности фона при величинах рамановского сдвига более  $1000 \text{ см}^{-1}$  типично для активированных углей или лигноцеллюлозных материалов, подвергнутых пиролизу в мягких условиях [289]. Величины отношения интенсивностей D- и G- линий ( $I_D/I_G$ ) соответствуют интервалу, характерному для активированных углей (0.5- 1.0) [293]. Наибольшее значение  $I_D/I_G$  соответствует композиту Pd-C, и наименьшее наблюдается для Co-C. Такие различия могут свидетельствовать о меньшей степени графитизации углеродного материала в составе Co-C [265].

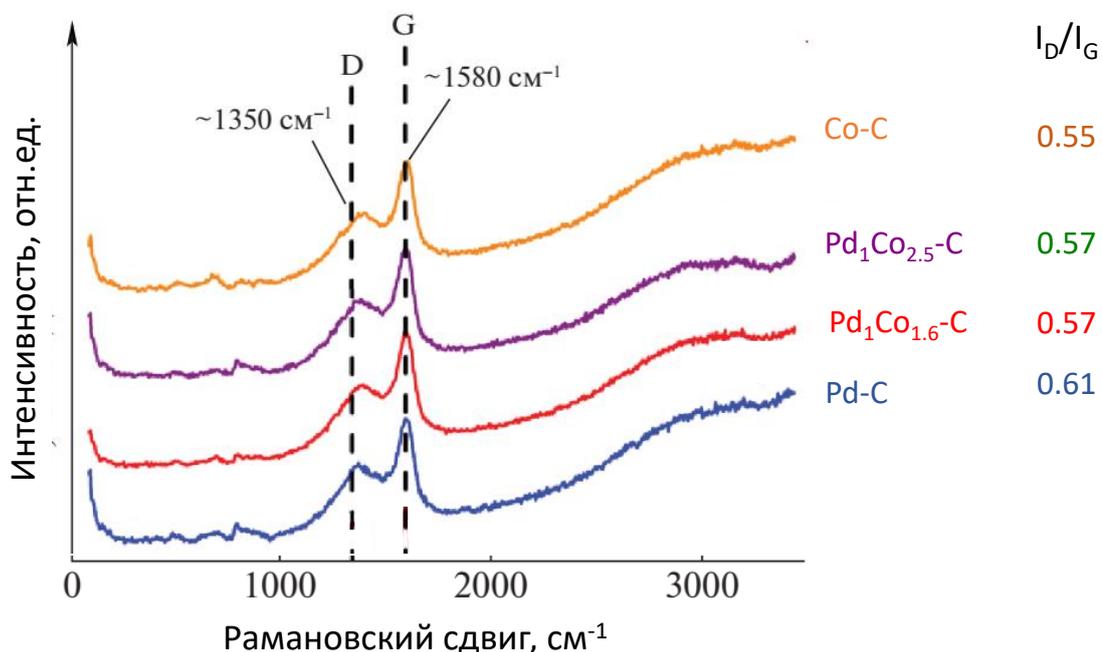


Рисунок 3-17. Спектры КР биоморфных композитов Pd-C, PdCo-C и Co-C

В процессе ППДО исходные опилки выдерживали 72 часа в растворе нитратов кобальта и/или палладия, которые различаются по значению pH. Использованный при синтезе раствор  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  имел значение pH около 3, тогда как pH раствора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  был близок к нейтральному. По-видимому, длительная кислотная обработка способствует

начальному разрушению структуры древесины на стадии обработки перед пиролизом, что, хоть и не очень сильно, но сказывается на свойствах конечного углеродного материала. Более детально выделить различия в структуре углеродной компоненты не удалось. РФЭС спектры  $C1s$  и  $O1s$  электронов (Рисунок 3-18) практически не различаются [265].

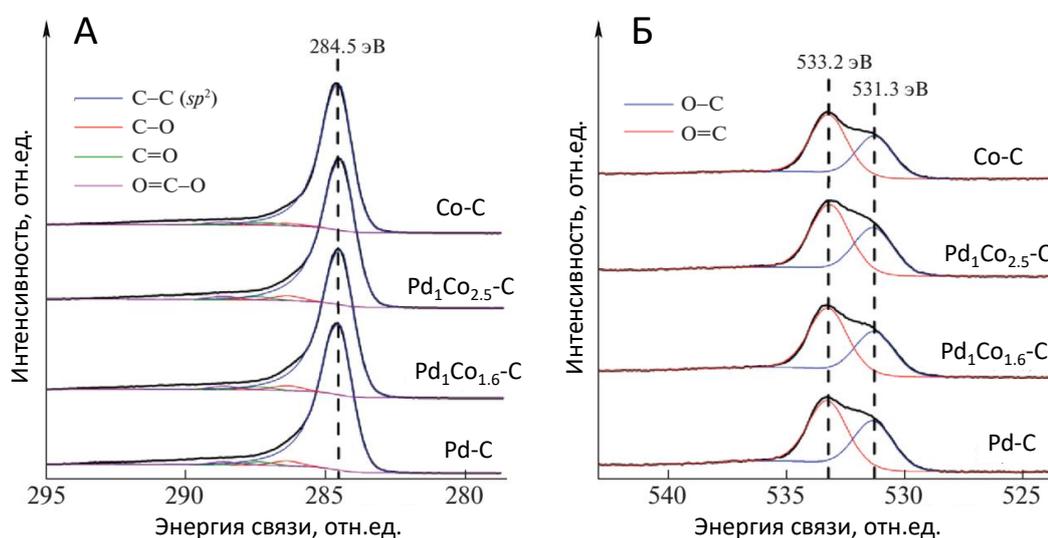


Рисунок 3-18. РФЭС спектры  $C1s$  (А) и  $O1s$  (Б) Pd-C, PdCo-C и Co-C

Исследование размера частиц и электронного состояния металлов в биоморфных Co-C и PdCo-C композитах наночастиц проводили методами РФЭС, ТПВ- $H_2$  и методом измерения намагниченности.

На микрофотографиях ПЭМ (Рисунок 3-19) отчетливо видны частицы металлов в структуре композитов. Анализ различных участков образцов позволил установить, что некоторая доля частиц, скорее всего, расположены в объеме углеродной матрицы, а другие находятся на поверхности [265]. Хорошо заметно, что частицы, которые расположены на поверхности, покрыты тонкой углеродной оболочкой толщиной 1 нм и менее [265, 266].

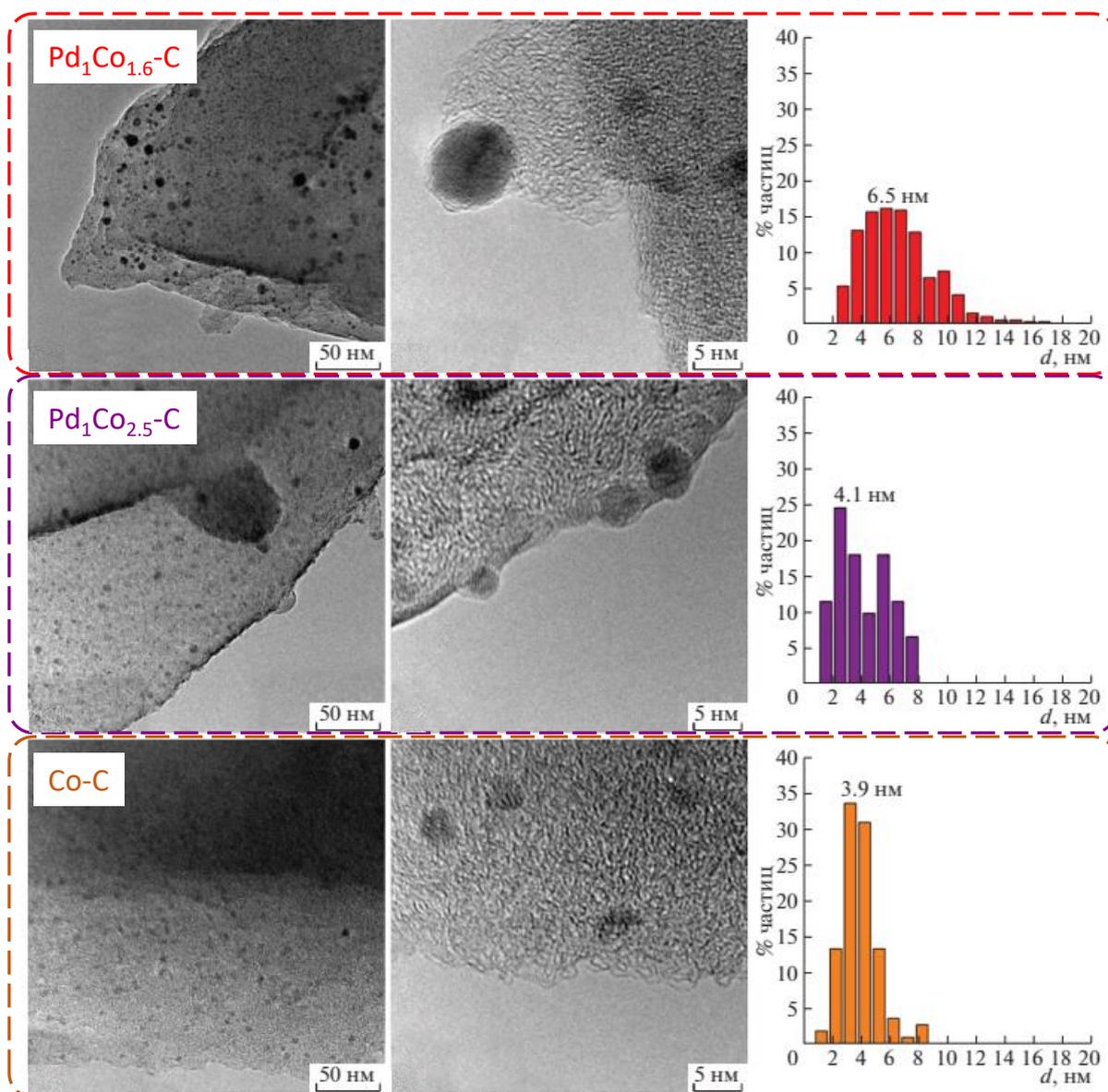


Рисунок 3-19. Микрофотографии ПЭМ и распределения частиц по размеру в биоморфных композитах PdCo-C и Co-C

Средний размер включенных в углеродную матрицу частиц для монометаллического Co-C составил 3.9 нм. Средний размер частиц в биметаллических композитах различается: для  $\text{Pd}_1\text{Co}_{2.5}\text{-C}$  (4.1 нм) он примерно совпадает с наблюдаемым в составе Co-C. Для композита  $\text{Pd}_1\text{Co}_{1.6}\text{-C}$  средний размер частиц металла выше (6,1 нм), а распределение частиц по размерам более широкое. Из данных ПЭМ однозначно определить состав частиц не удалось [265].

Электронное состояние металлов в кобальтсодержащих композитах исследовали методом РФЭС. В Pd3d РФЭС спектрах Pd-C и обоих биметаллических композитов PdCo-C (Рисунок 3-20 А) присутствует линия с энергией связи компоненты 335.3 эВ, соответствующая состоянию  $\text{Pd}^0$  [294]. Небольшое уширение линии  $\text{Pd}^0$  обусловлено

вкладом окисленного палладия, причем его доля повышается с увеличением соотношения Co/Pd (Таблица 3-4).

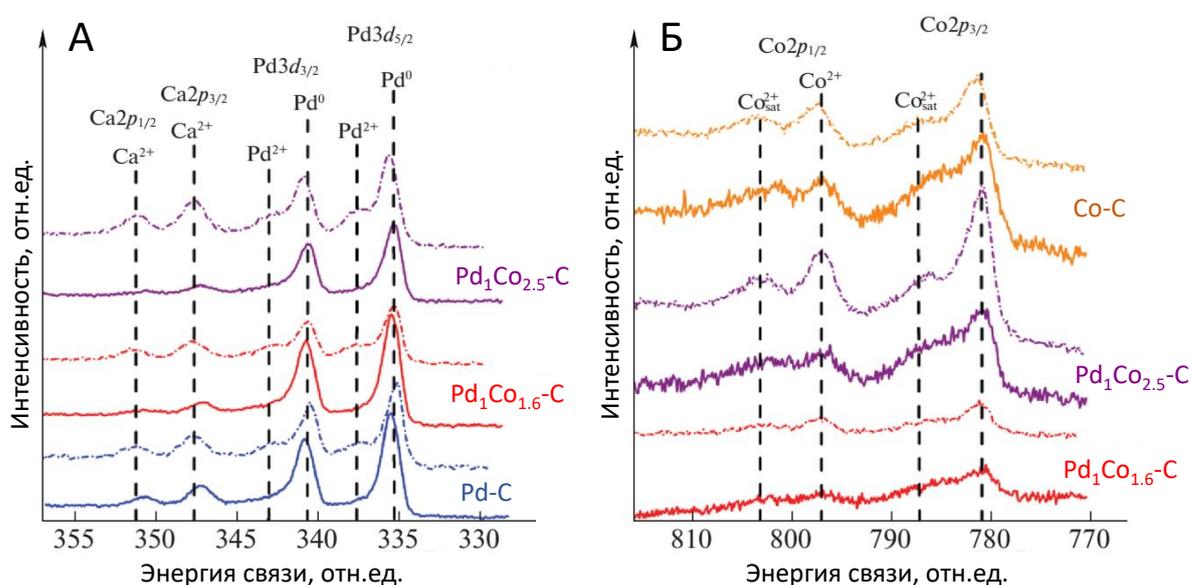


Рисунок 3-20. РФЭС спектры Pd3d (А) и Co2p (Б) Pd-C, PdCo-C и Co-C до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) каталитических испытаний в ГДХ ХБ

Спектры РФЭС Co2p-электронов (Рисунок 3-20 Б) схожи для всех Co-содержащих композитов, а интенсивность пиков увеличивается при повышении концентрации Co. Энергия связи Co2p<sub>3/2</sub>-электронов (781.0 эВ) и наличие в спектрах интенсивных сателлитов, характерных для Co<sup>2+</sup>, указывают на присутствие кобальта в составе оксида CoO [265]. Металлический кобальт и Co<sup>3+</sup> на поверхности композитов отсутствуют. Таким образом, в процессе ПДО нитрат кобальта разлагается до CoO, но дальнейшего его восстановления до Co<sup>0</sup> не происходит, в результате CoO является единственным состоянием кобальта в Co-C и PdCo-C (Таблица 3-4).

Присутствие CoO подтверждается практически полным отсутствием намагниченности образца Co-C [266]. Ненулевая намагниченность при комнатной температуре свидетельствует о возможном присутствии малого количества Co<sup>0</sup>. Нагрев образца Co-C в потоке H<sub>2</sub>/Ar от 30°C приводит к слабому снижению намагниченности, которое сменяется ее быстрым ростом вследствие восстановления CoO до Co<sup>0</sup> [266]. Таким образом, в исходных композитах преимущественно присутствуют частицы CoO и Pd<sup>0</sup>, а также малое количество Co<sup>0</sup>. В биметаллических образцах немного повышено содержание Pd<sup>2+</sup>, причем его доля повышается с увеличением содержания кобальта. Согласно

результатам ПЭМ, частицы в биоморфных композитах, синтезированные методом ППДО, покрыты тонкой углеродной оболочкой.

Таблица 3-4. Доля различных электронных состояний палладия и кобальта на поверхности Pd-C, Co-C и PdCo-C, определенная методом РФЭС, до и после ГДХ ХБ

Образец	Содержание компонента, ат.%				
	Pd <sup>0</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Co <sup>0</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>
<b>Исходные образцы</b>					
Pd-C	95	5	—	—	—
Pd <sub>1</sub> Co <sub>1.6</sub> -C	92	8	0	100	0
Pd <sub>1</sub> Co <sub>2.5</sub> -C	89	11	0	100	0
Co-C	—	—	0	100	0
<b>После ГДХ ХБ</b>					
Pd-C	81	19	—	—	—
Pd <sub>1</sub> Co <sub>1.6</sub> -C	77	23	1	93	6
Pd <sub>1</sub> Co <sub>2.5</sub> -C	77	23	1	74	25
Co-C	—	—	0	97	3

Исследование в реакции ГДХ ХБ позволило установить, что, как и в случае Pd-C, углеродная оболочка не препятствует проявлению каталитической активности. В работе впервые обнаружена высокая активность биоморфных композитов Co-C и PdCo-C в ГДХ ХБ (Рисунок 3-21).

Необходимо отметить, что конверсия ХБ при относительно низких температурах реакции (150–200°C) в присутствии Co-C выше по сравнению с Pd-C. При более высоких температурах оба этих образца обеспечивают примерно одинаковую конверсию ХБ. Необычность наблюдаемого факта определяется составом композитов: в Pd-C преобладает Pd<sup>0</sup>, а в составе Co-C содержится преимущественно CoO, активность которого в ГДХ ранее отмечена не была. Биметаллические композиты сходны по свойствам с Co/C. Наибольшую конверсию ХБ из всех катализаторов обеспечивает при 300°C композит Pd<sub>1</sub>Co<sub>2.5</sub>/C. Конверсия ХБ в присутствии Pd-C с ростом температуры проходит через максимум, а в случае Co-C и PdCo-C снижается с ростом температуры примерно на 10-15%.

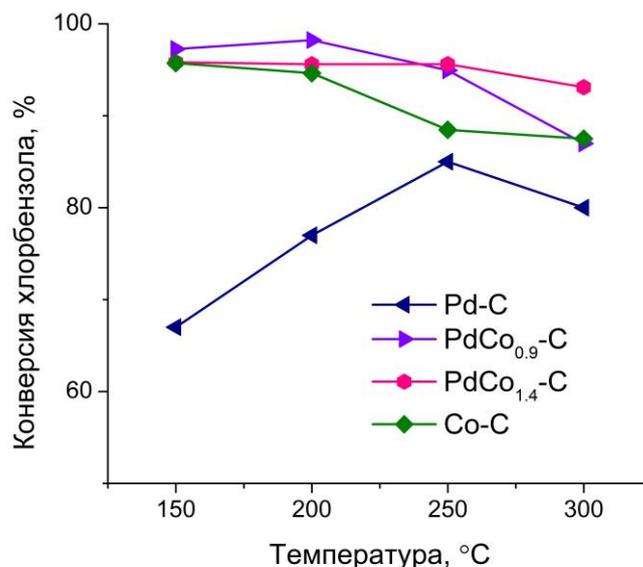


Рисунок 3-21. Зависимость конверсии ХБ от температуры реакции в присутствии биоморфных Pd-C, Co-C и PdCo-C композитов.

Учитывая присутствие в реакционной среде значительного количества HCl, можно ожидать хлорирования Pd и Co в ходе реакции. Анализ катализаторов после ГДХ ХБ методом РФЭС подтвердил это предположение. В спектрах РФЭС немного увеличивается вклад линии, соответствующей Pd<sup>2+</sup> (Рисунок 3-20), но доля Pd<sup>0</sup> остается значительной, более 77% (Таблица 3-4). Также в спектрах Co-C и PdCo-C появляется вклад Co<sup>3+</sup>, по-видимому, вследствие хлорирования кобальта.

Уникальный результат этой работы состоит в выявлении каталитических свойств CoO в ГДХ хлорбензола, которые ранее в литературе не описаны. Приведенные результаты демонстрируют взаимодействие между металлом и углеродом не только в палладий-углеродных, но и в кобальт-углеродных композитах. Оно проявляется в образовании углеродной оболочки вокруг содержащих металл наночастиц – в составе палладий-кобальтовых биметаллических композитов вокруг частиц палладия. Можно предположить, что формирование такой оболочки обусловлено карбидизацией наружных слоев наночастиц металла.

### 3.3. Композиты металл - углерод со структурой «ядро-оболочка»

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [34, 295-297]<sup>7</sup>.

В главе рассмотрены свойства металл-углеродных композитов со структурой «металлическое ядро – углеродная оболочка», полученных методом бесконтактной плавки в присутствии углерода (БППУ). Впервые каталитическая активность этих систем обнаружена на примере реакции гидрохлорирования хлорбензола в работе [298]. Авторами методики БППУ показано, что в композитах металл-углерод содержатся преимущественно восстановленные металлы, поскольку углеродная оболочка стабилизирует их наночастицы и препятствует окислению [299]. Катализаторы проявили высокую активность и стабильность, однако вопросы механизма, возможного взаимного влияния металла и углеродной оболочки, а также их совместная роль в формировании активных центров оставались неясными. В настоящей работе на примере реакции гидрирования фенилацетилена рассмотрена каталитическая активность металл-углеродных нанокомпозитов и возможность участия углеродной оболочки в активации водорода.

#### 3.3.1. Влияние характера углеродного покрытия в композитах Ni@C на каталитическую активность

Методика БППУ позволяет варьировать способ подачи углеводорода в реактор в процессе синтеза, что сказывается на структуре углеродной оболочки на поверхности наночастиц металла [296] и, следовательно, на каталитической активности. Влияние типа углеродной оболочки рассмотрено на примере композита Ni@C. Основные характеристики металл-углеродных композитов Ni@C, полученных с использованием различной подачи углеводорода, представлены в Таблице 3-5.

---

<sup>7</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

Lokteva E., Erokhin A.V., Kachevsky S.A., Yermakov A.Y., Uimin M.A., Mysik A.A., Golubina E., Znaveskin K.L., Turakulova A.O., Lunin V. Metal-carbon nanocomposite systems as stable and active catalysts for chlorobenzene transformations // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 2010. — Vol. 175. — P. 289-292. ([295], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 60%).

Ерохин А.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Лунин В.В. Металл-углеродные нанокомпозиты на основе никеля – новые катализаторы гидрирования фенилацетилена // *Журнал физической химии*. — 2014. — Т. 88. — № 1. — С. 16-21. ([296], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 65%).

Erokhin A.V., Lokteva E.S., Yermakov A.Y., Boukhvalov D.W., Maslakov K.I., Golubina E.V., Uimin M.A. Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core-shell nanoparticles: About intrinsic activity of graphene-like carbon layer in H<sub>2</sub> activation // *Carbon*. — 2014. — Vol. 74. — P. 291-301. ([297], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 65%).

Lokteva E.S., Golubina E.V. Metal-support interactions in the design of heterogeneous catalysts for redox processes // *Pure and Applied Chemistry*. — 2019. — Vol. 91. — № 4. — P. 609-631. ([34], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 50%).

Таблица 3-5. Характеристики композитов металл-углерод Ni@C, полученных с использованием различного способа подачи углеводорода в реактор

Образец	Способ подачи углеводорода	Содержание Ni, масс. %	Сбэт, м <sup>2</sup> /г
Ni@C_пп	Углеводород (бутан) вводили в реактор снизу (в более холодную зону) против потока образующихся частиц металла; пиролиз частиц происходил на частицах никеля, обладающих более низкой температурой, по сравнению с Ni@C_хп.	92	70
Ni@C_хп	Углеводород (бутан) подавали вместе с аргоном в реактор сверху по ходу потока частиц металла Бутан присутствовал во всем объеме реактора, что обеспечивало его контакт с максимально разогретыми частицами металла.	82	170

Количество углерода в образце и величина удельной площади поверхности зависели от способа подачи бутана (источника углерода для углеродной оболочки) в ходе проведения синтеза. Образец, полученный в системе с подачей бутана снизу (Ni@C\_пп), характеризуется низким общим содержанием углерода (всего 8 масс.%) и малым значением удельной площади поверхности (70 м<sup>2</sup>/г). Подача бутана сверху (Ni@C\_хп) обеспечивает повышенную толщину углеродной оболочки (18 масс.% углерода в композите) и значительно более развитую поверхность – ее удельная площадь составила 170 м<sup>2</sup>/г. При подаче бутана сверху он находился во всем объеме реактора и контактировал с образовавшимися разогретыми частицами металла. Такой вариант проведения синтеза обеспечивает эффективный пиролиз бутана. При подаче бутана снизу, в более холодную часть реактора, контакт происходил с уже остывающими каплями металла, поэтому частицы металла покрывались меньшим количеством углерода. Можно предположить, что в этом случае в композите содержится больше не покрытых углеродом частиц металла.

Исследование структуры образцов методом ПЭМ ВР подтвердило зависимость толщины и структуры углеродного покрытия наночастиц металла от способа подачи углеводорода в систему (Рисунок 3-22). Образец Ni@C\_пп, полученный подачей углеводорода в холодную часть реактора (снизу), содержит крупные частицы ( $d_n = 14.15 \pm 0.82$  нм), тогда как при подаче бутана на горячие капли металла (Ni@C\_хп) средний размер частиц композита существенно ниже и составляет  $5.09 \pm 0.19$  нм. Следует отметить, что образующееся на поверхности наночастиц Ni@C\_пп углеродное покрытие не полностью сплошное, и значительное количество наночастиц не покрыты углеродом [295]. В случае образца Ni@C\_хп углеродное покрытие более равномерное и состоит из нескольких

графеновых слоев. В то же время даже в составе этих образцов встречается небольшое количество участков металла, не покрытых углеродным слоем (Рисунок 3-22) [297].

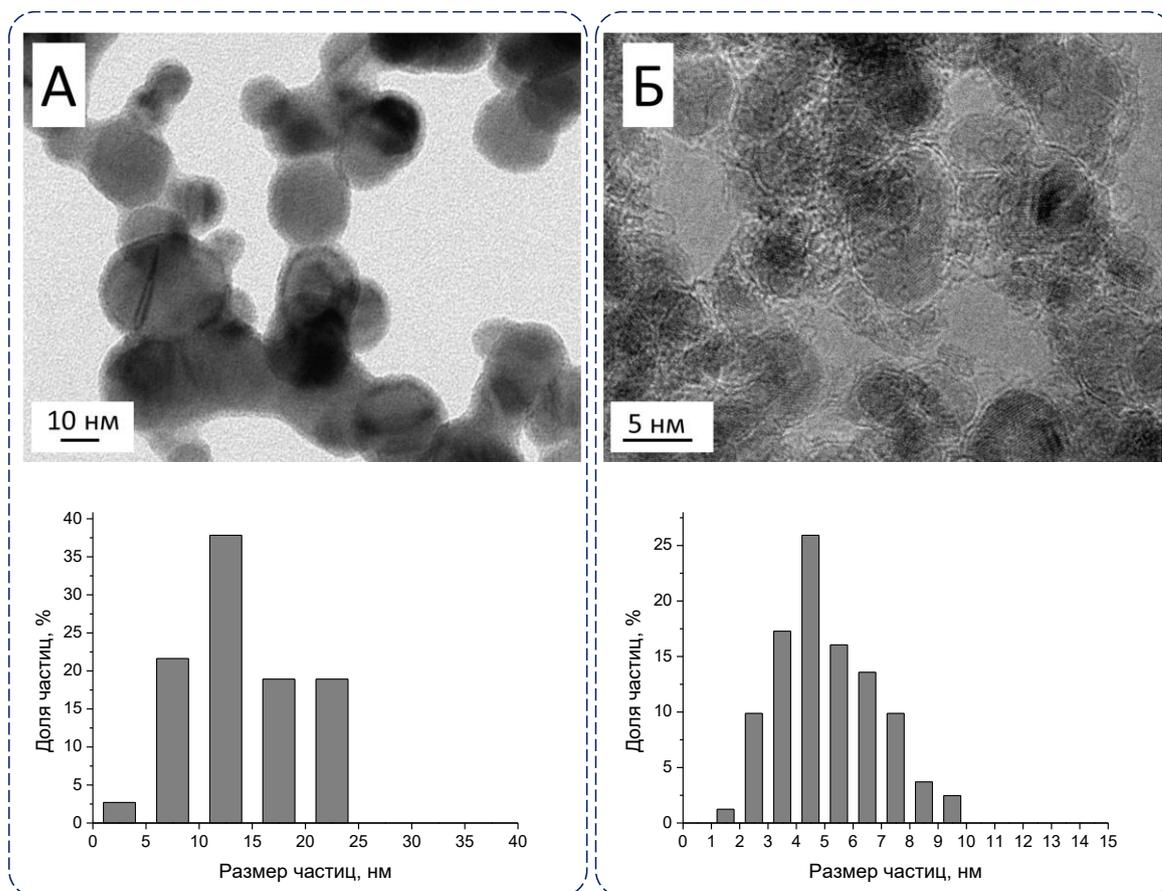


Рисунок 3-22. Микрофотографии ПЭМ композитов Ni@C<sub>пп</sub> (А) и Ni@C<sub>хп</sub> (Б) и распределения частиц по размерам

Различия в характере покрытия наночастиц никеля углеродом могут сказаться на стабильности композитов при хранении на воздухе. В составе исходных композитов присутствует Ni<sup>0</sup> [299]. Образующаяся тонкая углеродная оболочка должна предотвращать прямой контакт металлического ядра с воздухом и, следовательно, замедлять окисление металла. Можно предположить, что доля Ni<sup>0</sup> после длительного хранения на воздухе будет выше в образце Ni@C<sub>хп</sub>.

Долю окисленного металла, который мог образоваться при длительном хранении на воздухе, определяли методом ТПВ-Н<sub>2</sub>. Профили поглощения водорода для образцов Ni@C приведены на рисунке 3-23. На профиле образца Ni@C<sub>пп</sub> с малым содержанием углерода наблюдается значительное поглощение водорода при температуре 180°C и менее интенсивный пик при температуре 256°C. Низкотемпературный пик соответствует восстановлению NiO. Присутствие этого соединения в образце Ni@C<sub>пп</sub>, по-видимому, связано с большой долей плохо покрытых углеродом частиц никеля, которые легко

окисляются на воздухе. Пик поглощения водорода с максимумом при 256°C, скорее всего, связан с восстановлением более крупных частиц NiO, а также с гидрированием углеродной оболочки. Доля окисленного никеля достигает 30% после 4 лет хранения образца [296].

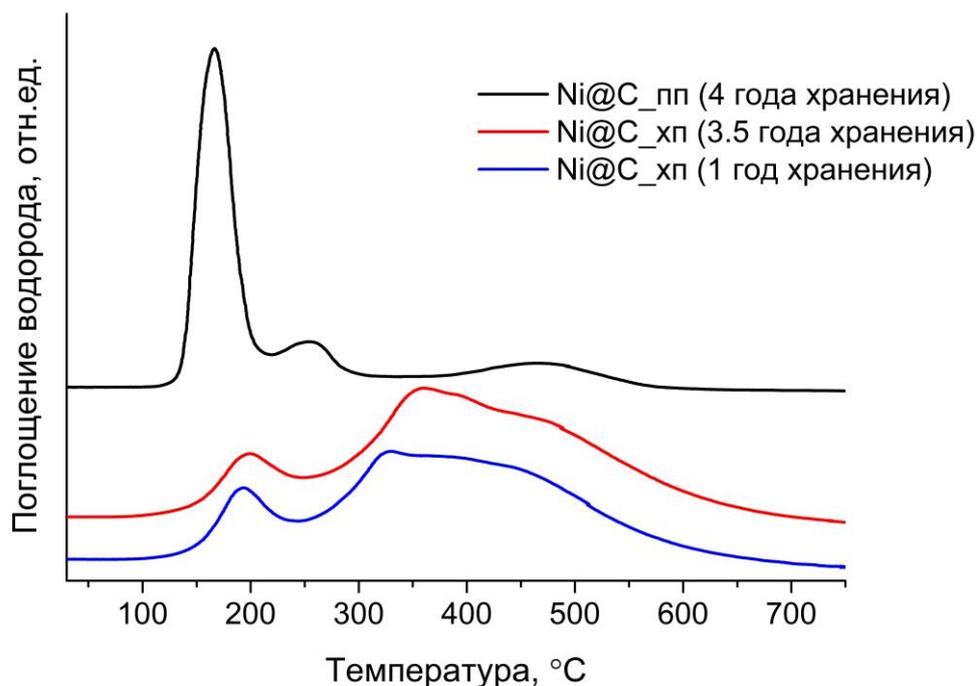


Рисунок 3-23. Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> образцов Ni@C, различающиеся степенью покрытия углеродом и временем хранения на воздухе

Другой вид имеют профили ТПВ Ni@C\_хп, в котором структура «ядро-оболочка» хорошо сформировалась в условиях синтеза. Небольшое поглощение водорода при температурах до примерно 300°C подтверждает, что в образце содержится малое количество окисленного никеля, непокрытого углеродной оболочкой [296]. Поглощение водорода в высокотемпературной области, наиболее вероятно, соответствует газификации углеродной оболочки с образованием метана (метанирование) [296]. Более низкая интенсивность низкотемпературного пика поглощения водорода для образца Ni@C\_хп по сравнению с Ni@C\_пп свидетельствует о присутствии существенно меньшей доли не покрытых углеродом частиц никеля.

Профили ТПВ образцов Ni@C\_хп, различающиеся временем хранения, практически совпадают, что подтверждает их схожую природу. Небольшие различия в поглощении водорода связаны с постепенным окислением металлического ядра при контакте с воздухом. В этих образцах доля покрытого углеродом никеля выше, поэтому окисление в процессе хранения происходит в меньшей степени по сравнению с Ni@C\_пп. Хранение

образца Ni@C\_хп в течение года привело к образованию примерно 4 масс.% NiO. После длительного хранения (в течение 2 – 3,5 лет) содержание окисленного никеля составило около 12 масс.% [296, 297]. Эти результаты показывают, что углеродная оболочка композита стабилизирует металлические наночастицы и снижает степень окисления металла при хранении образцов на воздухе.

Обнаруженные различия в структуре металл-углеродных композитов, синтезированных при противоположных направлениях подачи углеводорода в реактор, позволяют предположить, что их каталитическая активность не будет одинаковой.

Каталитическую активность образцов Ni@C, отличающихся степенью покрытия и структурой углеродной оболочки, исследовали в реакциях ГДХ хлорбензола и гидрирования фенилацетилена. Обе реакции протекают с участием водорода и органической молекулы. Особенность реакции ГДХ заключается в том, что присутствующий в реакционной системе хлор приводит к дезактивации катализатора вследствие хлорирования металла. Реакционная смесь в условиях реакции гидрирования ФА менее агрессивна. Эту реакцию использовали в качестве модельной при исследовании возможности участия углеродной оболочки в активации реагентов.

Испытания в реакции газофазного ГДХ ХБ показало, что активность Ni@C\_пп и Ni@C\_хп при 50°C практически совпадают [295]. Для обоих образцов при ступенчатом повышении температуры реакции 50%-ная конверсия ХБ достигалась примерно при одной температуре: 170°C для Ni@C\_хп и 165°C для Ni@C\_пп. Однако при последующем ступенчатом понижении температуры реакции эффективность образцов стала разной. Для Ni@C\_хп T<sub>50</sub> несколько снизилась (до 150°C), и сохраняла примерно такое значение в ходе последующих трех циклических испытаний. Напротив, активность Ni@C\_пп снизилась: значение T<sub>50</sub> в ходе снижения температуры возросло до 200°C, что свидетельствует о дезактивации катализатора под действием реакционной смеси. Высокая стабильность Ni@C\_хп, наиболее вероятно, объясняется тем, что углеродная оболочка предотвращает прямой контакт металла с реакционной смесью и препятствует хлорированию металла [295]. В образце Ni@C\_пп частицы металла плохо покрыты углеродом, за счет этого выше содержание NiO. Прямой контакт металла NiO с образующимся в реакции Cl<sup>-</sup> вызывает образование хлорида никеля.

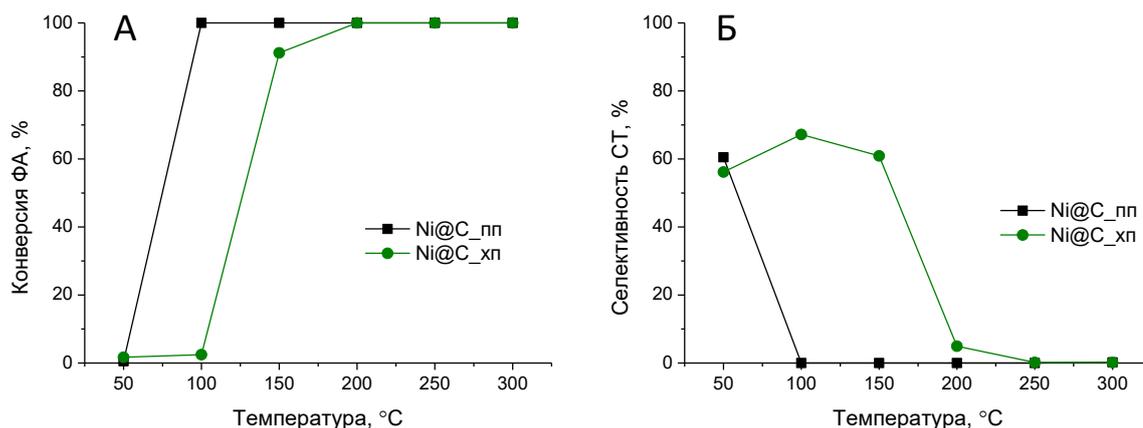


Рисунок 3-24. Конверсия ФА (А) и селективность образования СТ (Б) при различных температурах реакции в присутствии Ni@C\_pp и Ni@C\_xp

Ранее было высказано предположение, что частицы никеля, полностью покрытые углеродом, обладают каталитическими свойствами за счет того, что адсорбция хлорбензола происходит на внешней поверхности углеродной оболочки, а активация водорода протекает либо на дефектах углеродной оболочки, либо на не покрытых углеродом участках металла [298]. Однако точных подтверждений участия углеродной оболочки в активации молекул реагентов ранее получено не было.

Различия в каталитической активности Ni@C\_pp и Ni@C выявлены и в реакции гидрирования ФА [296]. В присутствии образца Ni@C\_pp уже при 100°C наблюдается полное превращение ФА в ЭБ, который, в отличие от стирола, не является целевым продуктом (Рисунок 3-24). Полное гидрирование тройной связи обусловлено присутствием не покрытых углеродом частиц никеля, которые характеризуются высокой гидрирующей способностью. В присутствии композита Ni@C\_xp, в котором частицы никеля лучше покрыты углеродом, в продуктах гидрирования присутствует стирол. Даже при высокой конверсии ФА (80%) селективность образования стирола составляет около 30%. Изменение селективности реакции по сравнению с Ni@C\_pp связано с тем, что покрытие поверхности никеля тонкой углеродной оболочкой снижает гидрирующую способность никеля и, возможно, изменяет соотношение энергий адсорбции стирола и этилбензола, что является ключевым фактором для варьирования селективности гидрирования ФА.

### 3.3.2. Роль углеродной оболочки композитов Ni@C и Fe@C в активации водорода

Для дальнейшего детального изучения строения и каталитической активности выбрали образцы Ni@C и Fe@C, хорошо покрытые углеродной оболочкой. Исследование образцов, в которых наночастицы металла капсулированы хорошо сформированной цельной углеродной оболочкой, позволяет судить о роли и вкладе углеродных слоев в

каталитические свойства образцов. Соотношение металл:углерод и величины удельной площади поверхности обоих композитов совпадают  $140 \text{ м}^2/\text{г}$  [297]. Одинаковые значения  $S_{\text{БЭТ}}$  обусловлены схожим характером углеродного покрытия, поскольку оба композита синтезированы с использованием подачи углеводорода сверху в горячую зону реактора. Содержание окисленного металла в образцах Ni@C и Fe@C, по данным ТПВ, после двух лет хранения составило около 12 и 7 масс.% соответственно [297].

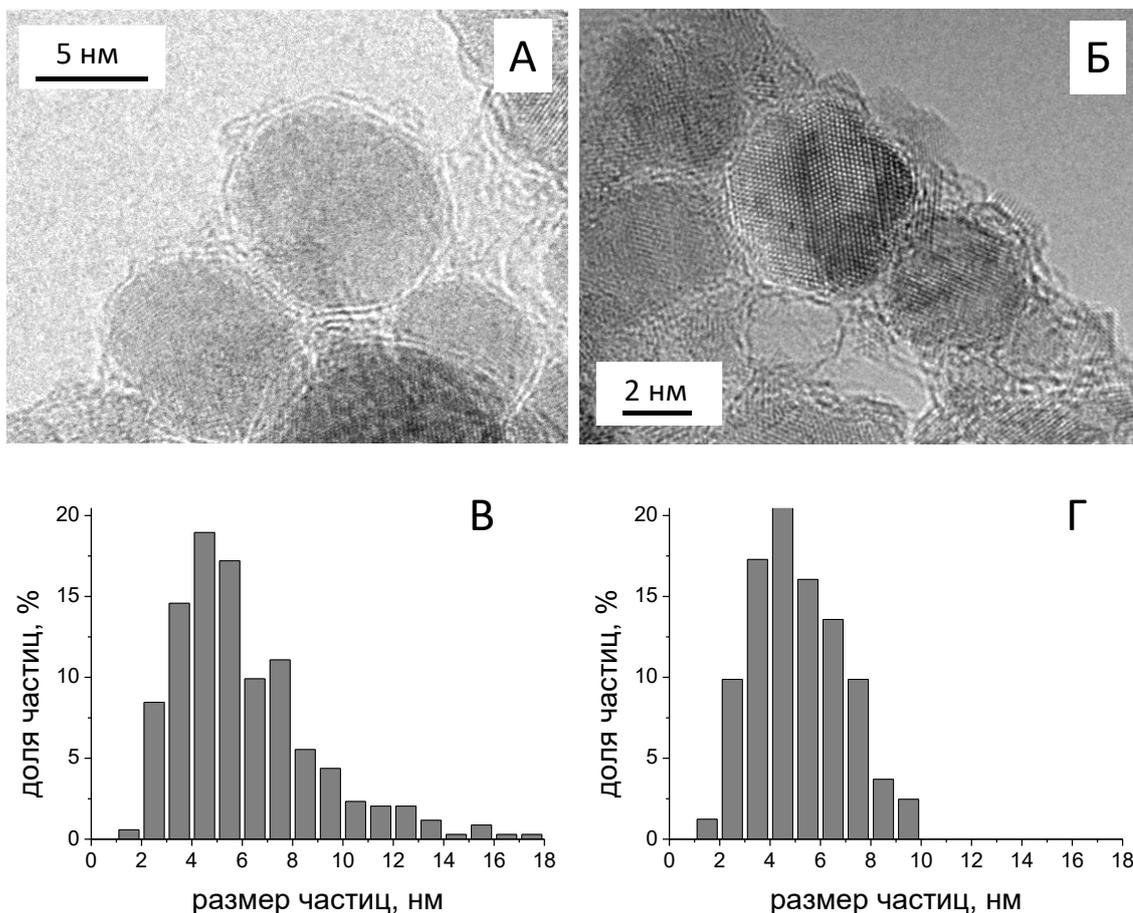


Рисунок 3-25. Микрофотографии ПЭМ ВР и распределения частиц по размерам для Fe@C (А, В) и Ni@C (Б, Г)

В составе композита Fe@C, как и в составе Ni@C, присутствуют наночастицы металла, покрытые несколькими слоями углеродной оболочки (Рисунок 3-25). По результатам ПЭМ размер частиц Fe@C составляет  $6.05 \pm 0.15 \text{ нм}$ . Анализ микрофотографий показал, что частицы металла в составе обоих образцов, Ni@C и Fe@C, синтезированных с использованием подачи углеводорода в горячую зону реактора, покрыты сплошной углеродной оболочкой, состоящей из нескольких графеновых слоев (Рисунок 3-25). Образование практически сплошного покрытия наночастиц металла углеродными слоями связано с особенностями синтеза. В работе [300] показано, что процесс формирования капсулированных наночастиц Ni и Fe происходит через стадию образования карбида. По

всей видимости, это является причиной того, что образующиеся углеродные слои на поверхности частиц достаточно равномерны. Сходный механизм формирования объясняет схожие характеристики композитов Ni@C и Fe@C. Приведенные результаты показывают, что свойства углеродной оболочки металл-углеродных композитов в основном определяются способом синтеза, в частности, направлением подачи бутана, а не природой металла.

Композиты этого типа, каталитические свойства которых впервые исследовали в работе, оказались активными в реакциях ГДХ ХБ и гидрирования ФА (Рисунок 3-26), причем композит Fe@C в обеих реакциях испытан впервые. Конверсия обоих реагентов, ХБ и ФА, в присутствии Ni@C существенно выше, чем на Fe@C, при температурах от 150 до 350°C и от 175 до 300°C соответственно. При этом максимальная конверсия ХБ на Fe@C не превышала 30%, а конверсия ФА при 300°C приближалась к 100%.

Содержащие железо катализаторы, по литературным данным, не проявляют значительной активности в гидрировании, а наночастицы Fe в тестируемом композите преимущественно покрыты углеродной оболочкой. Эти факторы заставляют предположить, что каталитическая активность Fe@C обусловлена активацией реагентов на поверхности углеродной оболочки композита.

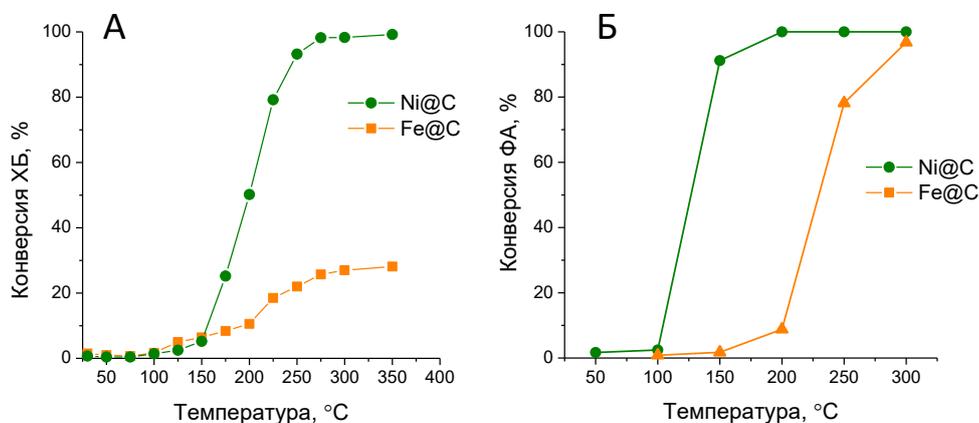


Рисунок 3-26. Зависимость конверсии ХБ и ФА от температуры реакции ГДХ ХБ (А) и гидрирования ФА (Б) в присутствии композитов Ni@C и Fe@C, полученных методом БППУ

Возможное участие углеродной оболочки металл-углеродных нанокompозитов в каталитической реакции является интересным и важным фактом для понимания причин каталитического действия этих систем. Ранее рассматривали возможность протекания реакции ГДХ хлорбензола по следующим механизмам [298]:

1. Первый возможный механизм подразумевает, что активация водорода происходит на частицах металла, не покрытых углеродом (присутствующих в композите изначально или образующихся при разрушении углеродной оболочки в ходе реакции);

2. Второй возможный механизм включает диффузию водорода сквозь углеродную оболочку и активацию на металле;

3. Третий, наиболее интересный механизм предполагает, что активация водорода происходит на поверхности углеродной оболочки, которая активирована взаимодействием с металлом в подповерхностном слое или по иным причинам.

Первый вариант представляется наиболее очевидным, поскольку этот механизм характерен для реакции в присутствии катализаторов на основе наночастиц переходных металлов, нанесенных на подложки. В то же время, в композитах Me@C преобладают частицы металлов, покрытые углеродом. Для них не исключена реализация второго и третьего механизмов.

Чтобы проверить возможность таких путей каталитического действия, необходимо подробнее выяснить структуру углеродной оболочки и попытаться удалить из композитов частицы металлов, не покрытые углеродом.

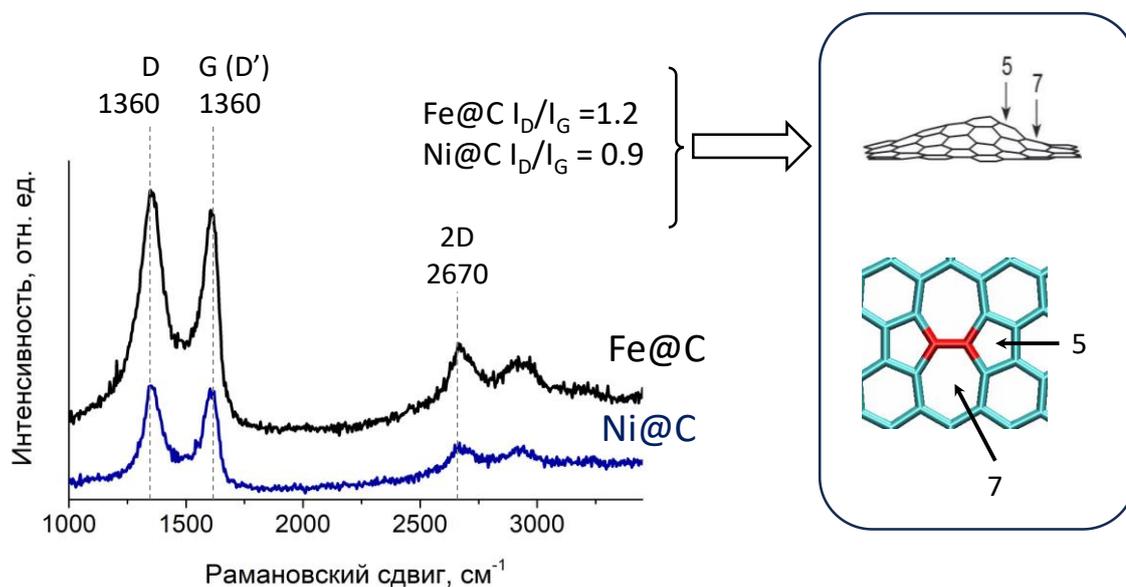


Рисунок 3-27. Спектры КР композитов Ni@C и Fe@C. На вставке: схема структуры дефектов типа Стоун-Уолса

Структуру углеродной оболочки образцов Ni@C и Fe@C исследовали методом КР-спектроскопии (Рисунок 3-27). В КР спектрах обоих образцов присутствуют четыре линии в области 1000 – 3500 см<sup>-1</sup>, обусловленные колебаниями атомов углерода в различных состояниях. Наиболее интенсивные линии наблюдаются при 1360 и 1610 см<sup>-1</sup>. Они относятся к характеристическим D- и G- полосам углеродных материалов соответственно.

Две менее интенсивные линии соответствуют полосам 2D ( $2670\text{ см}^{-1}$ ) и D+D' ( $2950\text{ см}^{-1}$ ). Наличие в КР-спектре D-полосы отвечает колебаниям атомов углерода в 6-членном кольце симметрии  $A_{1g}$  и отображает степень структурного беспорядка (неупорядоченность) углеродного материала [301]. Обертонем колебаний D-пика является полоса D+D'. Степень кристалличности материала характеризует G-полоса, соответствующая колебаниям симметрии  $E_{2g}$  растяжения C-C связи в  $sp^2$ -гибридных кластерах углерода [302]. Для аморфных углеродных материалов G-линия в КР-спектре обычно расположена около  $1580\text{ см}^{-1}$  [302]. Однако в спектрах металл-углеродных композитов она расположена при частоте  $1620\text{ см}^{-1}$  (Рисунок 3-27). Сдвиг положения G-линии может быть связан с присутствием дефектов в графеновых слоях углеродной оболочки. Это подтверждается присутствием D'-пика при  $1620\text{ см}^{-1}$ , отвечающего двухфононному резонансному процессу в графеновом слое при наличии дефектов [303]. Соотношение  $I_D/I_G$  для Ni@C и Fe@C составляет 0.9 и 1.2 соответственно. В работе [304] такие величины  $I_D/I_G$  связывают с наличием в структуре сильно разупорядоченных кластеров  $sp^2$ -C размером менее 5 нм, в которых присутствуют циклы с числом атомов C, отличающимся от 6. Для равномерного покрытия наноразмерного сферического металлического ядра углеродная оболочка должна быть сильно деформирована. Изменение формы плоского графенового листа возможно за счет присутствия структурных дефектов типа Стоун-Уолса (Stone-Wales) [305], которые представляют собой группу из двух семичленных и двух пятичленных углеродных циклов на месте четырех сопряженных шестичленных колец в идеальной графеновой структуре (Рисунок 3-27- вставка).

Возможность активации молекул водорода на углеродной оболочке нанокompозитов исследована в работе комбинированным способом с использованием теоретических расчетов и эксперимента с изотопно-меченными атомами. Потенциальная возможность участия углеродной оболочки в активации водорода показана по результатам квантово-механического расчёта энергии хемосорбции водорода на одном или трех слоях графена в отсутствие и в присутствии подложки, состоящей из металла (никель или железо) [297]. Теоретический расчет проведен проф. Д.В. Бухваловым (School of Computational Sciences, Korea Institute for Advanced Study) методом DFT (программный пакет SIESTA в обобщённом градиентном приближении, GGA-PBE). В качестве модели металл-углеродного композита использовали один или три слоя графена (32 атома, ячейка  $3 \times 3$ ), расположенных на подложке из 6 слоёв атомов металла, соответствующих грани Ni (111) или Fe (110). Поскольку углеродная оболочка не плоская, а присутствие в ней дефектов зарегистрировано методом КР-спектроскопии, для учета искривления оболочки вокруг металлического ядра модель углеродного слоя дополняли дефектами Стоун-Уолса.

Результаты расчетов для различных модельных систем приведены на Рисунке 3-28. Теоретический расчет показал значительное снижение энергии хемосорбции водорода на поверхности графенового слоя, находящегося в контакте со слоями атомов Ni или Fe. Также установлено дополнительное снижение энергии хемосорбции водорода на графеновых слоях, содержащих дефекты, по сравнению с идеальным графеном [297]. Сравнение модельных систем с 1 и 3 слоями идеального графена показало, что влияние подложки металла существенно снижается при увеличении толщины углеродной оболочки. Однако для системы из трех графеновых слоев, содержащих дефекты, влияние металла снижается в малой степени по сравнению с однослойным покрытием.

Таким образом, согласно теоретическим расчетам, комбинация дефектов типа Стоун-Уолса в углеродном слое и металлической подложки обеспечивает низкую энергию активации процесса хемосорбции водорода на углеродном покрытии. Полученный результат показывает возможность непосредственного участия углеродной оболочки в качестве катализатора реакций с участием водорода, например ГДХ ХБ и гидрирования ФА.

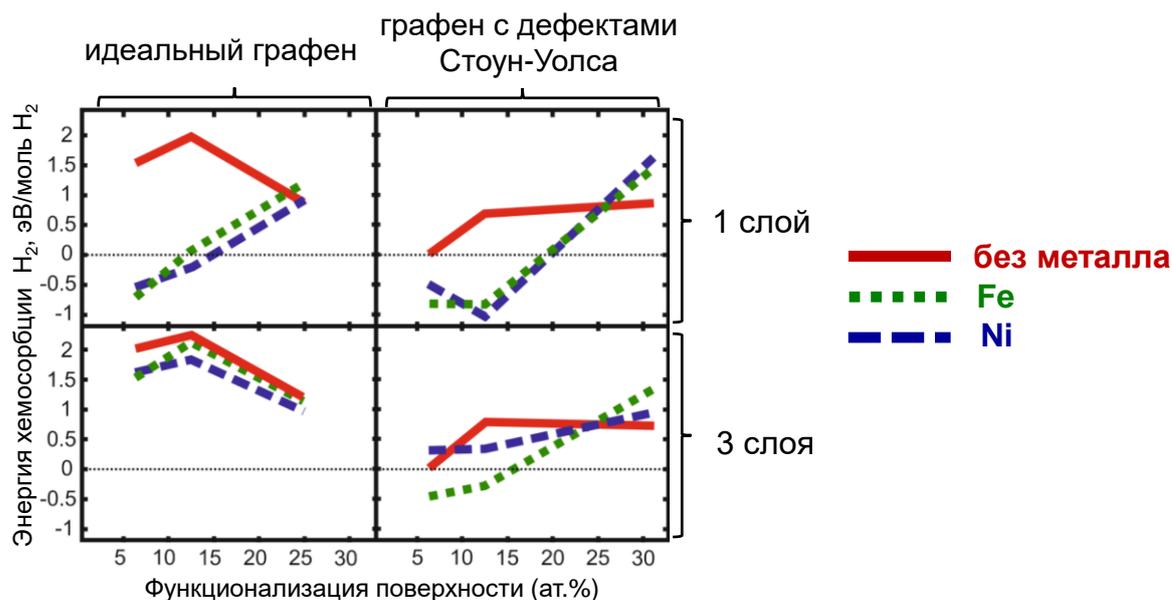


Рисунок 3-28. Энергия хемосорбции H<sub>2</sub> на графеновом покрытии (1 и 3 слоя), лежащем на подложке из металла (Ni, Fe), при наличии или в отсутствие дефектов Стоун-Уолса

Для подтверждения участия углеродной оболочки в активации водорода необходимо было исключить влияние непокрытых углеродной оболочкой частиц, присутствие которых обнаружено методом ПЭМ. Эти частицы металла могут вносить вклад в каталитическую активность, и в этом случае отделить их действие от роли углеродной оболочки невозможно. С целью удаления непокрытого углеродом металла образцы Fe@C подвергали

обработке HCl или NH<sub>4</sub>F·HF. Эффективность удаления не покрытых углеродом частиц металла анализировали методом РФЭС. Сравнение спектров образцов Fe@C до и после обработки (Рисунок 3-29) показало, что оба использованных способа приводят к удалению не покрытого углеродом железа, на что указывает исчезновение линии Fe<sup>3+</sup> (707.2 эВ). В спектре C1s не происходит изменений, что позволяет предположить, что использованная в работе обработка не приводит к разрушению углеродной оболочки. Если бы происходил разрыв C-C связей, то это привело бы к появлению линий в спектре РФЭС в области более высоких значений энергии связи. Дополнительное исследование Fe@C после обработки кислотами проводили методом ТПВ. Установлено, что в профиле ТПВ обработанных образцов отсутствует низкотемпературный пик поглощения водорода, что подтверждает отсутствие в образце окисленных форм железа. На воздухе легче окисляются как раз не покрытые углеродом частицы железа.

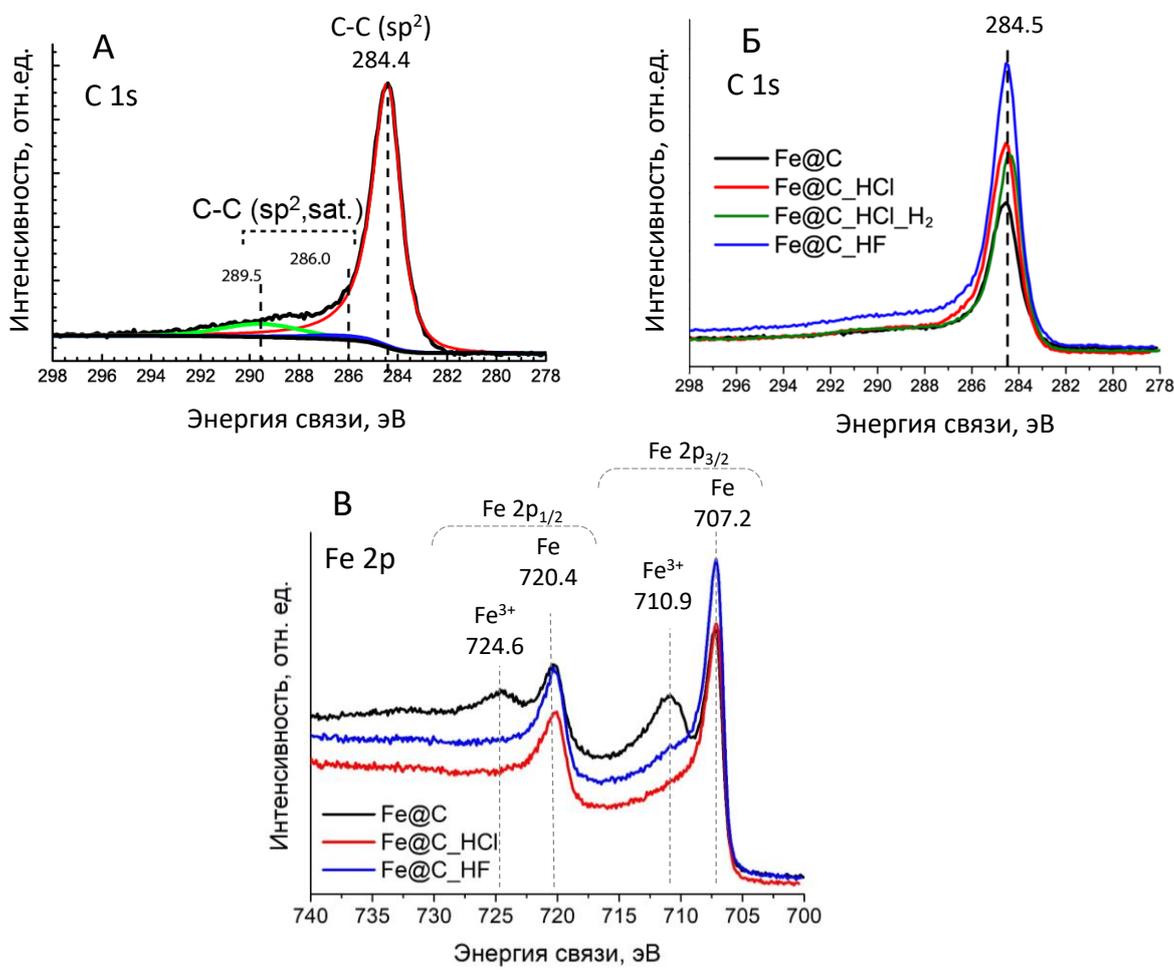


Рисунок 3-29. C1s (А, Б) и Fe2p (В) РФЭС спектры композитов Fe@C до и после обработки кислотами

Для образца Ni@C применяли только обработку HCl. Сравнение спектров РФЭС (Рисунок 3-30) показало, что, как и для Fe@C, такая обработка эффективно удаляет не покрытые углеродом частицы никеля. В спектре Ni2p образца Ni@C\_HCl отсутствует линия с энергией связи 874.1 эВ, соответствующая Ni<sup>2+</sup>. Анализ области C1s спектра РФЭС также не выявил разрушения углеродной оболочки.

Анализ профиля ТПВ композита Ni@C\_HCl показал, что после обработки соляной кислотой в его составе, возможно, остается около 7.7 мас.% NiO (12.0 мас.% NiO до обработки) [297]. Следовательно, хотя обработка HCl при кипячении приводит к удалению значительного количества никеля, окисленного в результате неполного покрытия углеродной оболочкой, однако нельзя исключить, что его полного удаления не происходит. Таким образом, выбранный способ обработки нанокompозитов позволяет полностью (Fe@C), или в значительной степени (Ni@C) удалить не покрытые углеродной оболочкой частицы металла, и исследовать возможность участия этой оболочки в активации молекул реагентов.

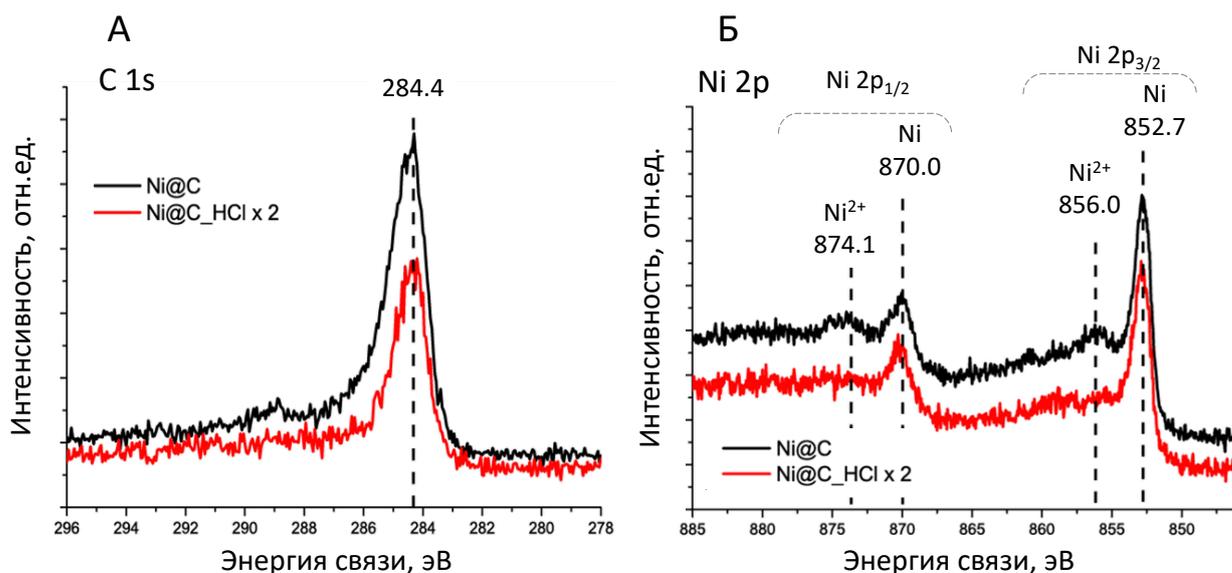


Рисунок 3-30. C1s (А) и Ni2p (Б) РФЭС спектры композитов Ni@C до и после обработки кислотой

Зависимости конверсии ФА и селективности образования стирола от температуры реакции для исходных и обработанных HCl композитов приведены на рисунке 3-31.

Температурные зависимости конверсии ФА в присутствии Ni@C и Ni@C\_HCl не сильно различаются, что, возможно, связано с тем, что в этом случае обработка кислотой не привела к полному удалению не покрытых углеродом частиц никеля. Однако обнаружены различия в селективности гидрирования ФА: в низкотемпературной области

селективность образования стирола на Ni@C\_HCl составляет практически 100%, что указывает на изменение адсорбционных характеристик катализатора. Более заметные изменения в каталитической эффективности произошли с образцом Fe@C. После обработки кислотой величина конверсии ФА заметно снизилась при температурах 250 и 300°C. Однако каталитические свойства полностью не исчезли, при 300°C конверсия ФА составила почти 10%. Селективность образования стирола в низкотемпературной области, как и в случае никелевых композитов, возросла на 30-50%. Такие изменения подтверждают, что металл-углеродный композит Fe@C проявляет каталитическую активность в гидрировании даже в случае, когда невозможен прямой контакт реагентов с металлом.

Для сравнения в работе применили катализатор 8%Fe/C, приготовленный пропиткой активированного угля из раствора нитрата железа. Его активность в гидрировании ФА была незначительной (менее 3% конверсии ФА при 300°C). В качестве модели сферической углеродной оболочки без влияния металла использовали фуллерен C<sub>60</sub>. Каталитические испытания показали, что фуллерен не проявляет значительной активности в исследованном температурном интервале. Конверсия ФА при 300°C составила всего 2,5%, что не позволяет достоверно судить о селективности реакции.

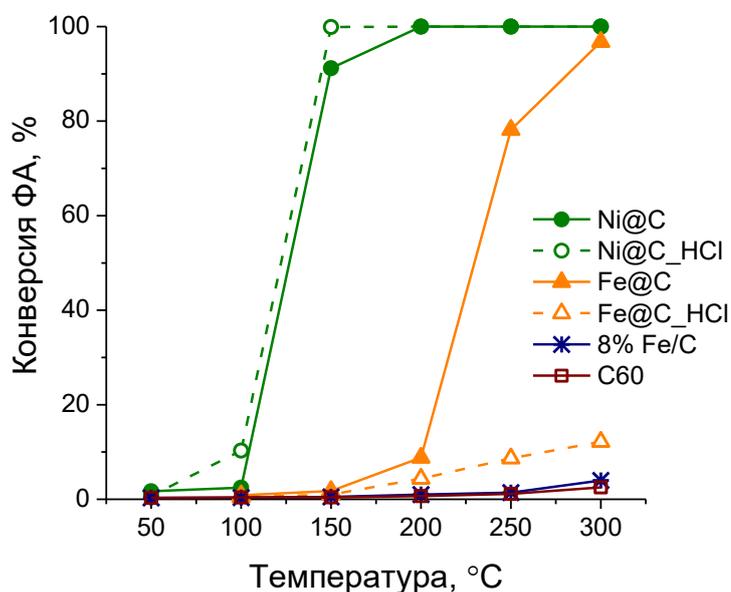


Рисунок 3-31. Зависимости конверсии ФА от температуры для исходных и обработанных HCl композитов Ni@C и Fe@C и образцов сравнения (фуллерена C<sub>60</sub> и 8 масс.% Fe/C)

Каталитическая активность Fe@C\_HCl и Fe@C\_HF в гидрировании ФА и ГДХ ХБ и практически полное ее отсутствие для C<sub>60</sub> показывают, что активация реагентов может протекать на поверхности углеродной оболочки, активированной присутствием дефектов и металла в подповерхностном слое. По-видимому, природа металла оказывает

влияние на каталитические свойства углеродных слоев. Полученный результат подтверждает результаты квантово-механических расчётов.

На основании полученных результатов дальнейшее исследование возможности активации водорода на поверхности углеродной оболочки нанокompозитов проводили с использованием композита Fe@C. Данные физико-химических методов свидетельствуют об отсутствии серьезных изменений углеродной оболочки в композитах для Fe@C\_HCl и Fe@C\_HF по сравнению с Fe@C. С учетом того, что обработку соляной кислотой проводили при кипячении, а фтороводородной – при комнатной температуре, для дальнейшего исследования механизма выбрали образец Fe@C\_HF. Обработка при комнатной температуре исключает изменения в углеродной оболочке, которые могут возникнуть при кипячении в HCl, хотя таких измененных центров, скорее всего, в композите немного.

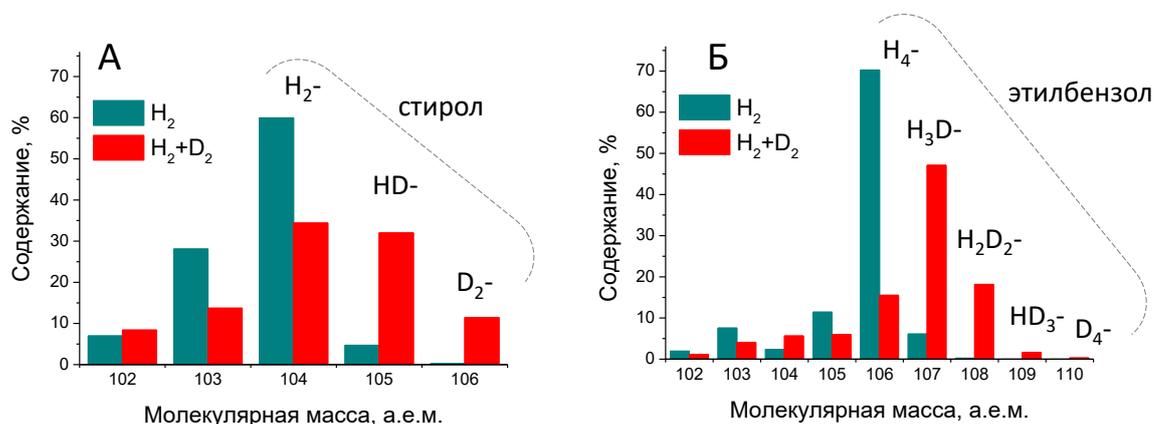


Рисунок 3-32. Содержание изомеров стирола (А) и этилбензола (Б) в составе продуктов гидрирования ФА в присутствии Fe@C\_HF в смеси H<sub>2</sub>+D<sub>2</sub>

Для выяснения механизма и возможного участия углеродной оболочки именно в процессе активации молекулы водорода проведен эксперимент с использованием изотопно-меченных атомов. Для этого провели реакцию гидрирования ФА смесью H<sub>2</sub>+D<sub>2</sub> (1:1). В качестве катализатора использовали Fe@C\_HF, в котором отсутствуют доступные для реагентов атомы железа. Методом хромато-масс-спектрометрии анализировали состав продуктов, определяя соотношение дейтерированных в разные положения изомеров. Распределение молекулярных масс для стирола и этилбензола представлено на Рисунке 3-32. Видно, что при использовании смеси (H<sub>2</sub>+D<sub>2</sub>) наблюдается повышенное образование моно-дейтерированного стирола (M=105). При анализе масс-спектра этилбензола также обнаружено преобладание монодейтерированной молекулы. Если предположить, что в процессе реакции не происходит диссоциативной адсорбции водорода, то в продуктах

преимущественно должны присутствовать молекулы, содержащие только протоны (для стирола:  $M=104$ ) или протоны и два атома дейтерия (для стирола:  $M=106$ ). Полученный результат подтверждает, что в процессе гидрирования ФА происходит диссоциативная адсорбция молекулы водорода. Поскольку в образце Fe@C<sub>9</sub>H<sub>18</sub> исключен прямой контакт молекулы водорода и металла, активация водорода может происходить только на поверхности углеродной оболочки композита.

Обобщая результаты проведенных расчетных и экспериментальных исследований, можно заключить, что тонкая дефектная углеродная оболочка, находящаяся в контакте с наночастицей переходного металла, способна хемосорбировать и активировать молекулу водорода. Сравнение каталитических свойств металл-углеродного композита и фуллерена и данные квантово-механических расчетов показывают, что наличие металлической подложки является ключевым фактором. Каталитическая активность углеродной оболочки, наиболее вероятно, определяется одновременным присутствием металлической подложки, а также дефектов в графеновых слоях (например, дефектов типа Стоун-Уолса), присутствие которых подтверждено методом КР-спектроскопии. Таким образом, в работе впервые показано, что взаимодействие металл-углерод в нанокompозитах со структурой «ядро-оболочка» приводит к формированию центров на поверхности углеродной оболочки, способных активировать молекулу водорода. Это взаимодействие можно классифицировать как необычный вариант ВМН, при котором роль носителя отведена металлу, а углерод нанесен на его поверхность и служит активным компонентом.

### 3.4. ВМН в катализаторах, включающих переходные металлы на наноалмазе

Результаты, представленные в данном разделе, изложены в работах [34, 161, 257, 258, 306-308]<sup>8</sup>.

В данной главе рассмотрены вопросы формирования активных центров на поверхности частиц переходных металлов, нанесенных на носитель из детонационного наноалмаза.

Обобщая особенности строения НА, можно заключить, что уникальное строение его частиц, состоящих из алмазного ядра и углеродной оболочки с функциональными группами на поверхности, открывает возможности формирования активных центров металлов, отличающихся от нанесенных на традиционные углеродные носители - активированные угли. Несомненным преимуществом НА является возможность направленного регулирования состава функциональных групп как варьированием методики обработки алмазной шихты на стадиях получения, так и с помощью пост-синтетических обработок в лабораторных условиях. В литературе имеются наблюдения, что функциональные группы поверхности углеродных носителей могут участвовать в каталитической реакции [309]. Кроме того, поверхностные группы наноалмаза могут оказывать влияние свойства нанесенных частиц металлов [310, 311].

---

<sup>8</sup> При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

Golubina E.V., Lokteva E.S., Kachevsky S.A., Turakulova A.O., Lunin V.V. Development and design of Pd-containing supported catalysts for hydrodechlorination // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 2010. — Vol. 175. — P. 293-296. ([161], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 70%).

Golubina E.V., Pichugina D.A., Majouga A.G., Aytekenov S.A. Role of deposition technique and support nature on the catalytic activity of supported gold clusters: experimental and theoretical study // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 2010. — Vol. 175. — P. 297-300. ([306], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 80%).

Локтева Е.С., Голубина Е.В., Качевский С.А., Харланов А.Н., Ерохин А.В., Лунин В.В. Ультрадисперсный алмаз – новый углеродный носитель для катализаторов гидродехлорирования // *Кинетика и катализ*. — 2011. — Т. 52. — № 1. — С. 149-159. ([307], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 70%).

Golubina E.V., Lokteva E.S., Majouga A.G., Lobanov M.V., Lunin V.V. Ultradispersed diamond as an excellent support for Pd and Au nanoparticle based catalysts for hydrodechlorination and CO oxidation // *Diamond and Related Materials*. — 2011. — Vol. 20. — № 7. — P. 960-964. ([308], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 80%).

Golubina E.V., Lokteva E.S., Erokhin A.V., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Likholobov V.A., Lunin V.V. The role of metal-support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation // *Journal of Catalysis*. — 2016. — Vol. 344. — P. 90-99. ([258], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 70%).

Lokteva E.S., Golubina E.V. Metal-support interactions in the design of heterogeneous catalysts for redox processes // *Pure and Applied Chemistry*. — 2019. — Vol. 91. — № 4. — P. 609-631. ([34], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 50%).

Голубина Е.В., Локтева Е.С., Ерохин А.В., Мурзин В.Ю., Черникова В.С., Велигжанин А.А. Формирование активных центров нанесенных на наноалмазы никель—цинковых катализаторов селективного гидрирования фенилацетилена // *Журнал физической химии*. — 2021. — Т. 95. — № 3. — С. 393-404. ([257], Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Голубиной Е.В. составил 75%).

В процессе производства НА алмазосодержащую шихту очищают от аморфного углерода [312]. Проведенное в работе исследование методом термического анализа показало, что при нагревании на воздухе вплоть до температур около 500°C не происходит изменений массы образца [308]. Такой результат свидетельствует об устойчивости структуры и показывает, что НА вполне могут быть использованы в качестве носителей катализаторов газофазных процессов.

Основные характеристики использованных в работе наноалмазов приведены в Таблице 3-6. Присутствие примесей (Таблица 3-6) обусловлено особенностями синтеза. Для образцов носителей исследование в изучаемых реакциях показало, что примеси не оказывают влияние на каталитические свойства. По текстурным характеристикам и содержанию примесей металлов оба образца наноалмаза схожи. Они оба характеризуются относительно высокой удельной площадью поверхности и мезопористой структурой. Нанесение металла не сказывается на пористой структуре, изотермы адсорбции-десорбции азота для носителей и катализаторов совпадают (Рисунок 3-33 А) [307].

Главные отличия образцов заключаются в составе функциональных групп поверхности, что проявляется в различных значениях электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциал). Он характеризует интегральное значение поверхностного заряда частиц в коллоидном растворе. Известно, что  $\zeta$ -потенциал поверхности наноалмазов может принимать как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от способа очистки и обработки [313]. Отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала, характерное для свидетельствует НА, свидетельствует о преобладании на его поверхности карбоксильных, лактонных, фенольных и лактольных групп [313, 314]. Образец НА<sub>С</sub>, напротив, характеризуется значением  $\zeta$ -потенциала +26 мВ. Природа положительного заряда поверхности детонационных наноалмазов в литературе остается дискуссионной [313, 314]. Высказывается мнение, что положительные значения заряда поверхности связаны с присутствием графеновых слоев, включающих не содержащие кислород кислотные центры Льюиса, что приводит к подавлению кислотных функциональных групп [315]. Положительный  $\zeta$ -потенциал наноалмаза проявляется только в тех случаях, когда на поверхности имеется sp<sup>2</sup>-углерод. Также многие авторы связывают положительный заряд поверхности с присутствием различных азот-содержащих групп [316].

Исследование методом рентгенофазового анализа показало, что структура обоих типов подложек соответствует наноалмазу, а нанесение металла не влияет на фазовый состав носителей (Рисунок 3-33 Б) [258, 308].

Таблица 3-6. Характеристики использованных в работе наноалмазов

Обозначение	СБЭТ, м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> (ВНН), см <sup>3</sup> /г	R <sub>пор</sub> (ВНН), нм	Примеси металлов, (масс.%)	ζ-потенциал, мВ (рН 7)
НА <sub>С</sub>	260±18	1.4±0.1	6.3±1.5	Fe (1.5), Cr (1.9),	+26
НА	330±16	0.9±0.1	10±2	Fe(1.3), Cr(0.5)	-4

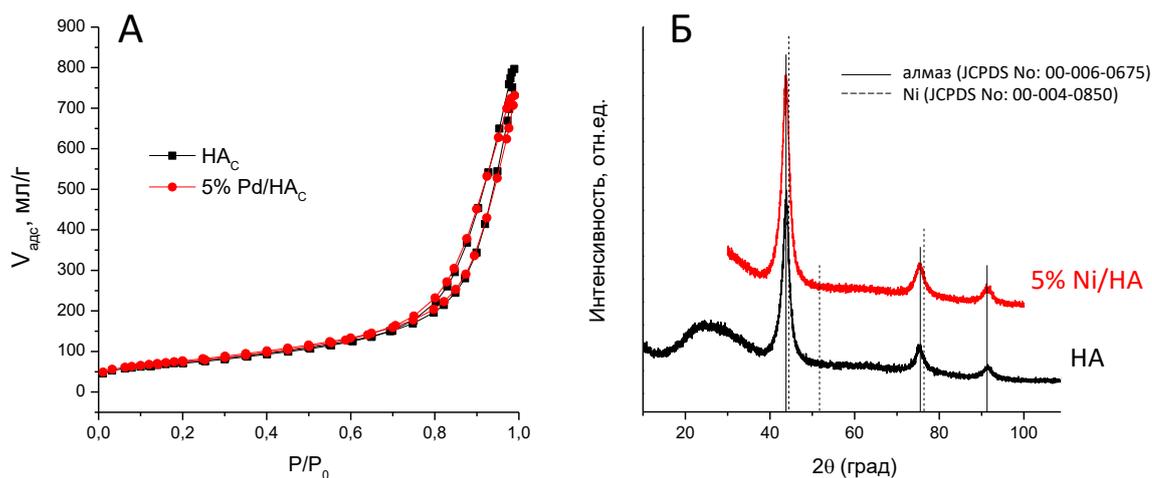


Рисунок 3-33. Изотермы адсорбции/десорбции азота на НА<sub>С</sub> и 5 масс.%Pd/НА<sub>С</sub> (А); дифрактограммы НА и 5 масс.%Ni/НА

Каталитическую активность систем, нанесенных на НА, исследовали в реакциях ГДХ ХБ, гидрирования ФА и окисления СО. Исходные наноалмазы либо не проявляют активности в этих реакциях, либо она очень низкая [258, 307, 308], несмотря на присутствие примесей металлов. Малая активность обусловлена тем, что примеси металлов недоступны для адсорбции реагентов, поскольку их внедрение в состав НА происходит в процессе образования его структурных единиц в ходе детонационного синтеза [317].

### 3.4.1. ВМН в Pd, Ni и Au катализаторах, нанесенных на НА<sub>С</sub>

Сравнение активности Pd и Ni, нанесенных на НА<sub>С</sub> и активированный уголь, в реакции парофазного ГДХ ХБ (Рисунок 3-34) показало преимущество катализаторов на носителе НА по сравнению с нанесёнными на активированный уголь [307]. При 50°C конверсия ХБ в присутствии 5 масс.%Pd/НА<sub>С</sub> на 35 и 25% выше по сравнению с наблюдаемой на 5%Pd/C и коммерческом 5%Pd/C<sub>Fluka</sub> катализаторе, соответственно. В присутствии Ni-содержащих катализаторов превращение хлорбензола наблюдается при температурах выше 100°C. При 200°C конверсия ХБ на 5 масс.% Ni/НА<sub>С</sub> составила 61%, что на 10 % выше по сравнению с 5 масс.%Ni/C, а при 350°C - уже 80%.

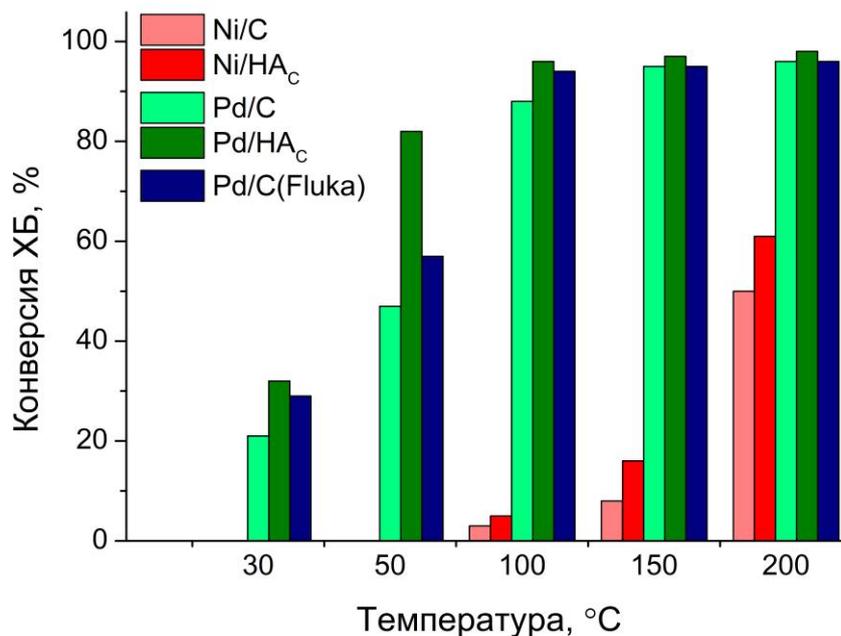


Рисунок 3-34. Конверсия ХБ в парофазном ГДХ в присутствии Pd- и Ni-катализаторов на HA<sub>c</sub> и активированном угле (содержание металлов 5 масс.%)

Более явно различия в эффективности катализаторов проявляются при проведении реакции в жидкой фазе. Сравнение катализаторов в реакции мультифазного ГДХ хлорированных бензолов и 2,4,8-ТХДФ приведено в Таблице 3-7. Видно, что в присутствии Pd/C превращение всех хлорированных веществ происходило очень медленно. Не для всех субстратов и не всегда удавалось достичь даже 50% превращения за 10 ч опыта. Более активным оказался коммерческий катализатор Pd/C (Fluka) с таким же содержанием палладия (5 масс.%). Образец, в котором в качестве носителя использовали HA<sub>c</sub>, работает еще лучше: 90%-ное превращение всех субстратов достигается за менее чем за 50 мин проведения реакции. Особенно быстро ( $t_{90} = 10$  мин) превращается 2,4,8-ТХДФ, медленнее всего ХБ.

Катализаторы, содержащие меньшее количество палладия, также проявляют высокую активность: так, в присутствии 1%Pd/HA<sub>c</sub> и 2% Pd/HA<sub>c</sub> времена достижения одинаковой конверсии хлорорганических соединений примерно совпадают. Эффективность катализатора с содержанием металла 0,5 масс. % заметно ниже: при переработке ГХБ и 2,4,8-ТХДФ он не может конкурировать с промышленным катализатором 5%Pd/C(Fluka) с увеличенным в 20 раз содержанием Pd. Однако в превращениях ХБ и ТХБ он эффективнее по сравнению с Pd/C, приготовленным методом пропитки из нитрата.

Таблица 3-7. Время достижения 50%-ной и 90%-ной конверсии ( $t_{50}$  и  $t_{90}$ ) в мультифазном ГДХ хлорированных бензолов и 2,4,8-ТХДФ в присутствии Pd/НА<sub>С</sub>, Pd/С и Pd/С(Fluka).

Знак «—» означает, что указанное значение конверсии за время опыта не достигнуто

Катализатор	ХБ		ТХБ		ГХБ		2,4,8-ТХДФ	
	$t_{50}$ , мин	$t_{90}$ , мин						
5%Pd/С(Fluka)	35	110	275	670	15	43	7	24
5%Pd/С	109	—	—	—	83	315	650	—
5%Pd/НА <sub>С</sub>	12	47	10	40	13	38	5	10
2%Pd/НА <sub>С</sub>	7	15	10	60	23	50	12	23
1%Pd/НА <sub>С</sub>	7	15	10	65	25	50	14	30
0.5%Pd/НА <sub>С</sub>	3	10	75	200	30	—	95	—

Таблица 3-8. Время достижения 30%-ной конверсии субстратов ( $t_{30}$ ) в присутствии палладиевых катализаторов на носителе НА и их селективность в мультифазном ГДХ ТХБ

Катализатор	$t_{30}$ , мин	Селективность при 30% конверсии, %		
		ДХБ	ХБ	Б
0.5%Pd/НА <sub>С</sub>	100	8	4	88
1%Pd/НА <sub>С</sub>	10	13	4	83
2%Pd/НА <sub>С</sub>	12	14	7	79
5%Pd/НА <sub>С</sub>	11	13	6	81
5%Pd/С	195*	56*	19*	25*
5%Pd/С(Fluka)	200	67	33	0

\* - значения соответствуют 20%-ной конверсии (после 195 мин реакции)

Отличительными особенностями катализаторов на НА<sub>С</sub> является не только повышенная активность, но и высокая селективность образования нехлорированных продуктов (Таблица 3-8). В присутствии всех исследованных образцов Pd/НА<sub>С</sub> уже при 30%-ной конверсии основным продуктом превращения ТХБ был бензол. Для обоих образцов сравнения, в которых в качестве носителя использован активированный уголь, в продуктах реакции обнаружено порядка 60-70% дихлорбензола. Такие различия в селективности, наиболее вероятно, связаны с изменением адсорбционных характеристик поверхности катализаторов, нанесенных на НА [308]. Адсорбционные характеристики зависят от степени ВМН.

Таблица 3-9. Отнесение полос в спектрах ИКДО CO<sub>адс</sub>

Катализатор	Волновое число, см <sup>-1</sup>				
	Pd <sup>2+</sup> -CO	Pd <sup>+</sup> -CO	Pd <sup>0</sup> -CO	(Pd <sup>0</sup> ) <sub>2</sub> -CO	Pd <sup>0</sup> -CO <sub>2</sub>
0,5%Pd/НАс	2173	2130	2077	1960	-
1%Pd/НАс	2172	2134	2082	1950	-
2%Pd/НАс	2170	2115	2087	1970	2335
5%Pd/НАс	-	-	2085	-	2338

Состояние палладия на поверхности Pd/НАс катализаторов исследовали методом ИК ДО CO<sub>адс</sub>. Спектры и отнесение п.п. к разным формам палладия приведены на рисунке 3-35 и в Таблице 3-9. В спектрах присутствуют п.п., характерные для линейных (Pd<sup>0</sup>-CO) и мостиковых ((Pd<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-CO) комплексов CO с Pd<sup>0</sup>. В спектрах образцов 0.5, 1 и 2% Pd/НАс также присутствуют п.п. при 2170 и 2115–2134 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют комплексам (Pd<sup>2+</sup>-CO) и (Pd<sup>1+</sup>-CO) соответственно [204, 318]. На поверхности образца 0.5%Pd/НАс окисленная и восстановленная формы палладия присутствуют примерно в одинаковом количестве. Увеличение содержания Pd сопровождается снижением доли окисленного металла. Доля Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>n+</sup> примерно совпадает для 1 и 2% Pd/НАс. Таким образом, вследствие проявления эффекта ВМН на поверхности Pd/НАс образуются Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>n+</sup> [307]. Присутствие окисленных форм палладия обеспечивает дополнительную активацию молекулы хлорированного углеводорода, что и приводит к повышению каталитической активности. Известно, что активация молекулы RCl на Pd<sup>n+</sup> происходит с образованием ковалентной связи [Pd<sup>n+</sup>-Cl], а образующийся при этом ион R<sup>+</sup> координируется на центрах Pd<sup>0</sup> [60]. Металлический центр Pd<sup>0</sup> также участвует в активации молекулы водорода. В [60] показано, что максимальная активность в ГДХ CCl<sub>4</sub> достигается при соотношении Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>n+</sup>, близком к 1. Обнаруженная в работе примерно одинаковая активность в мультифазном ГДХ катализаторов, содержащих 1 и 2% палладия, вполне вероятно, связана со схожим соотношением Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>n+</sup> на поверхности этих катализаторов. Таким образом, использование НА в качестве носителя за счет проявления ВМН обеспечивает высокую активность нанесенных катализаторов в реакции ГДХ хлорированных и полихлорированных органических соединений.

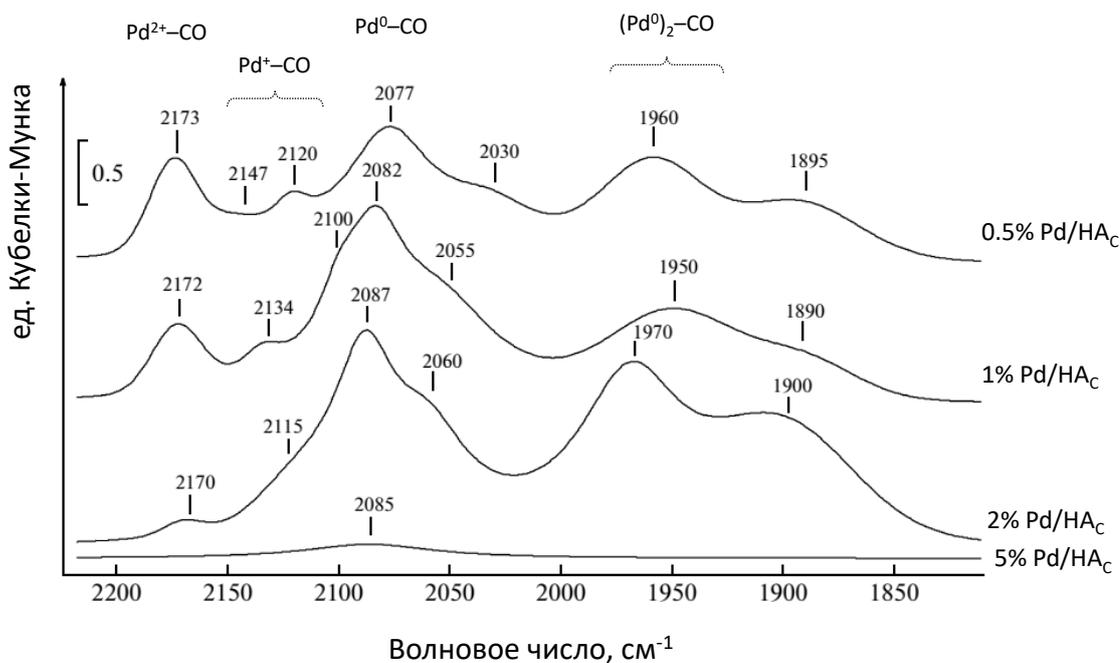


Рисунок 3-35. Спектры ИКДО CO<sub>адс</sub> Pd/HAC катализаторов с разным содержанием палладия, снятые при давлении CO 2.66 кПа

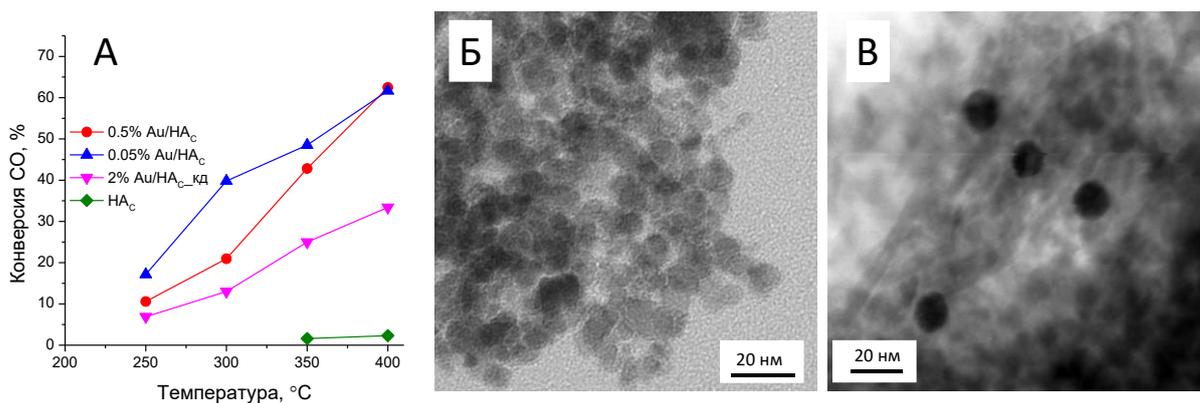


Рисунок 3-36. Температурная зависимость конверсии CO в присутствии Au/HAC и Au/HAC<sub>кд</sub> (A); микрофотографии ПЭМ Au/HAC (Б) и Au/HAC<sub>кд</sub> (В)

Роль ВМН отчетливо проявляется для катализаторов Au/HAC, полученных пропиткой HAC раствором HAuCl<sub>4</sub> (0.5 или 0.05 масс.% Au/HAC) или нанесением наночастиц Au из коллоидной дисперсии (2 масс.% Au/HAC<sub>кд</sub>). Эти образцы испытывали в окислении CO. Исходный носитель не проявляет каталитической активности в этой реакции, поэтому наблюдаемая эффективность в окислении CO связана со свойствами нанесенных наночастиц золота. Образцы Au/HAC характеризуются повышенной активностью в окислении CO по сравнению с Au/HAC<sub>кд</sub> (Рисунок 3-36 А). Конверсия CO в присутствии образца, полученного нанесением заранее синтезированных в коллоидной дисперсии частиц золота, ниже во всем исследованном температурном интервале (от 250

до 400°C), причем различия становятся более заметными при повышении температуры реакции до 350 и 400°C. На образце Au/НА<sub>С</sub>\_кд при 400°C конверсия СО составила всего 35%. При температуре 400°C конверсия СО (около 60%) практически одинакова в присутствии обоих катализаторов Au/НА<sub>С</sub>, но при меньших температурах лучше работает катализатор, в котором наименьшее содержание золота (0.05 масс.%). Похожие зависимости активности от степени заполнения поверхности носителя наночастицами металла получены для ЛЭД катализаторов.

Способ приготовления определяет механизм формирования активных центров в зависимости от степени ВМН [306, 308]. Известно, что активность золотых катализаторов в окислении СО зависит от заряда металла [319]. Нанесение заранее синтезированных частиц золота из коллоидной дисперсии минимизирует ВМН, так как обычно его степень возрастает за счет вследствие влияния носителя на процесс формирования нанесенных частиц металла. Методом ИКДО СО<sub>адс</sub> в составе Au/НА<sub>С</sub>\_кд обнаружено присутствие только Au<sup>0</sup>, тогда как на поверхности Au/НА<sub>С</sub>, полученных осаждением из раствора соли, наряду с Au<sup>0</sup> присутствует небольшое количество Au<sup>+</sup> [306, 308]. На микрофотографиях ПЭМ Au/НА<sub>С</sub>\_кд отчетливо видны отдельные частицы золота, а на микрофотографиях Au/НА<sub>С</sub> таких частиц не обнаружено (Рисунок 3-36 Б, В). Наблюдаемые различия, по-видимому, связаны с влиянием ВМН на формирование каталитически активных центров. Так, возможно координирование соли металла в ходе нанесения на НА кислородсодержащими функциональными группами поверхности. В результате достигается равномерное распределение активных центров с высокой каталитической активностью, а взаимодействие с функциональными группами поверхности воздействует на электронное состояние нанесенного металла.

#### 3.4.2. ВМН в системе Ni/НА

Содержание кислородсодержащих групп на поверхности НА<sub>С</sub>, который характеризуется положительным значением ζ-потенциала, невелико. По этой причине дальнейшее исследование вклада ВМН в формирование активных центров проводили с использованием НА с отрицательным значением ζ-потенциала поверхности, в котором таких групп существенно больше. В данном разделе приведены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств Ni/НА катализаторов с содержанием никеля 5 масс.%.

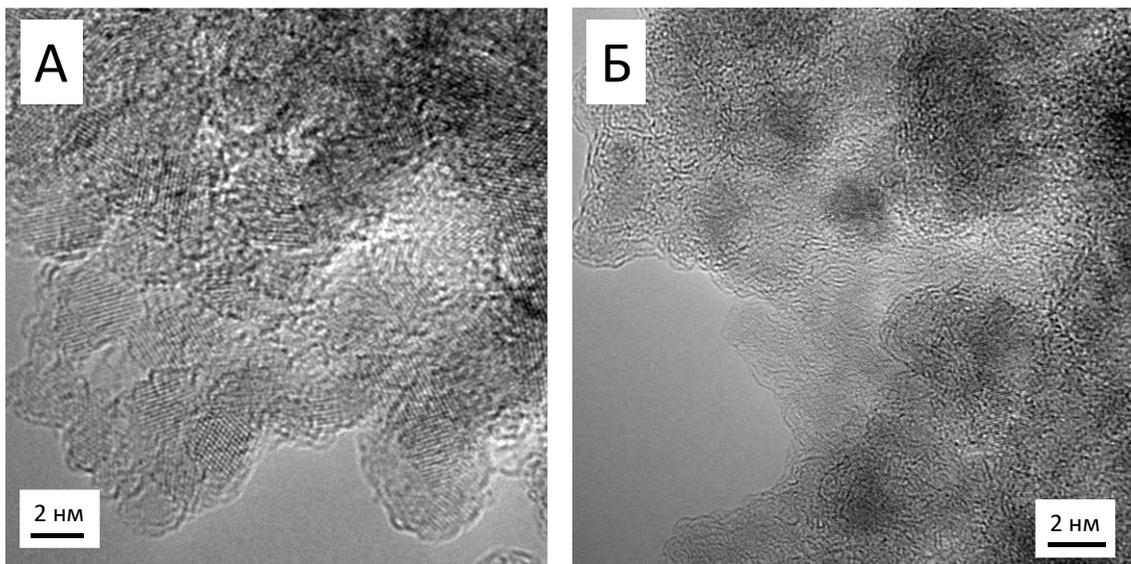


Рисунок 3-37. Микрофотографии ПЭМ НА (А) и 5% Ni/НА (Б)

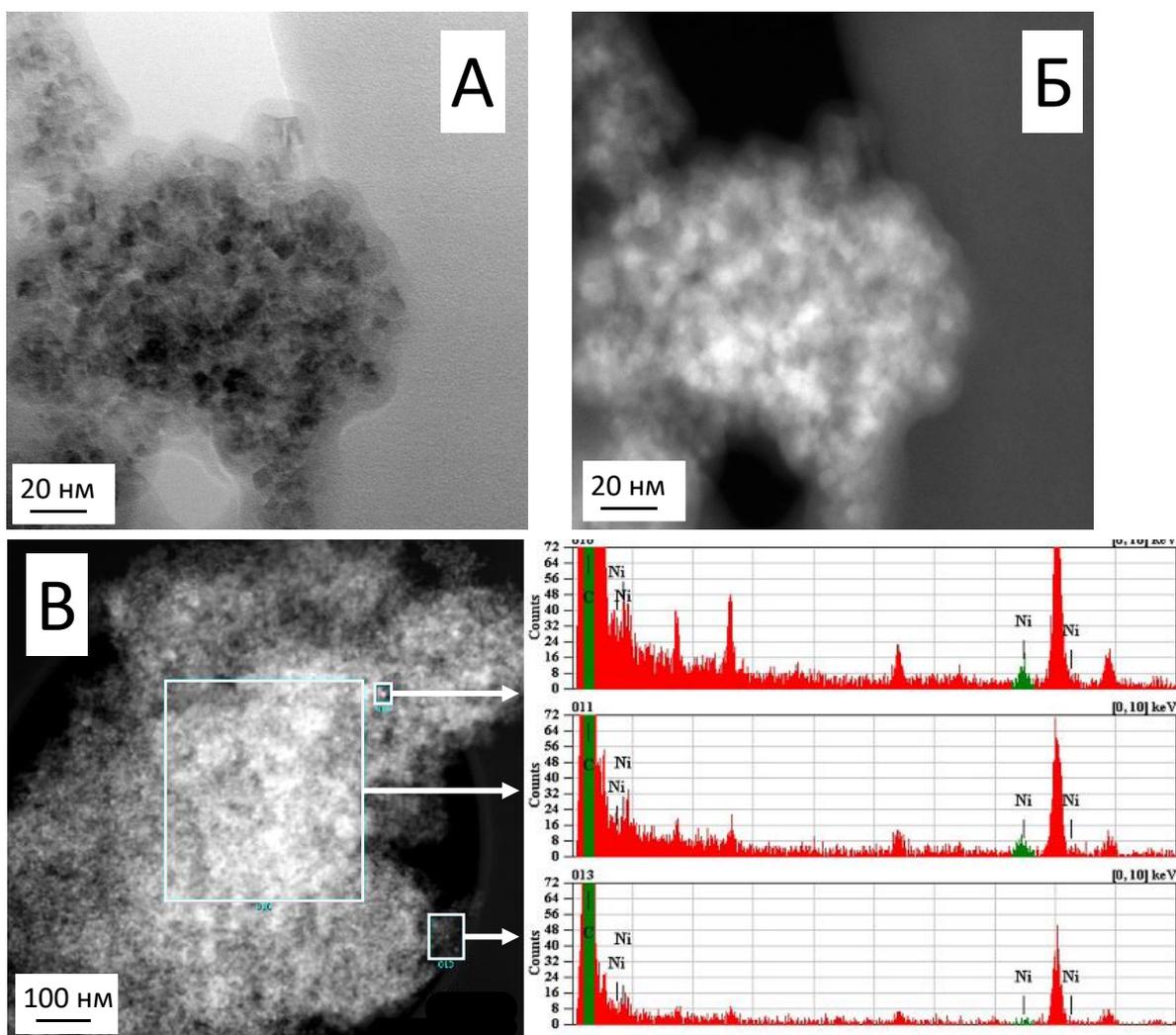


Рисунок 3-38. Микрофотографии 5%Ni/НА в режиме светлого (А) и темного (Б) поля, результаты ПЭМ-ЭДА для выделенных областей (В)

Микрофотографии ПЭМ НА и Ni/НА представлены на Рисунке 3-37. На микрофотографии исходного носителя четко видна типичная структура наноалмаза. Анализ катализатора Ni/НА не выявил присутствия крупных металлических частиц или агрегатов [258]. Этот результат согласуется с данными РФА. Поскольку частицы никеля характеризуются высокой дисперсностью и низкой контрастностью по отношению к носителю, на микрофотографиях их четко выделить не удастся, и оценить распределение частиц по размерам не представляется возможным. Присутствие никеля подтверждено методом ПЭМ-ЭДА и получением микрофотографий в режиме темного поля, на которых металл хорошо заметен в виде ярких областей (Рисунок 3-38).

Исследование состава функциональных групп методом ИКДО не показало ярких различий в спектрах НА и Ni/НА [258]. Это связано с тем, что оболочка наноалмаза содержит набор функциональных групп, имеющих полосы поглощения для отдельных схожих по природе групп близки и в результате различия минимальные и их сложно надежно обнаружить в ИКДО спектре [258]. Но даже эти результаты позволили сделать некоторые выводы об изменениях, происходящих поверхности НА в ходе нанесения металла. О существовании ВМН в этой системе свидетельствуют несколько фактов. В ИКДО спектре Ni/НА пропадают п.п. 1192 и 1257  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие С-О-С валентным колебаниям циклических простых и сложных эфиров [320, 321] и присутствующие на поверхности НА. Возможно, что при разложении нитрата происходит образование NiO, координированного с циклическими ангидридами, что обеспечивает равномерное распределение предшественника металла по поверхности [258].

Важный результат, показывающий изменение состава функциональных групп поверхности в результате нанесения металла, получен путем сравнения  $\zeta$ -потенциала поверхности НА и Ni/НА. Исходный наноалмаз НА характеризуется отрицательным значением  $\zeta$ -потенциала (-4 мВ), что обусловлено присутствием на поверхности карбоксильных, лактонных и других кислородсодержащих функциональных групп. После нанесения никеля электрокинетический заряд поверхности меняется и составляет 0.5 мВ. Причины изменения знака  $\zeta$ -потенциала на положительный являются дискуссионными. В литературе высказывается мнение, что положительный заряд поверхности может быть обусловлен структурами типа хроменого цикла, хиноновыми и пиронными группами, а также электростатическим взаимодействием протонов с р-электронной системой структур графена [314]. В целом, полагают, что изменение заряда поверхности с отрицательного на положительный связано со связыванием карбоксильных групп с прекурсором металла.

Чтобы выявить электронное состояние никеля в составе катализатора Ni/НА, его восстановленный предшественник исследовали методом ТПВ-Н<sub>2</sub> (Рисунок 3-39). В

профиле ТПВ-Н<sub>2</sub> исходного НА наблюдается единственный пик поглощения водорода при температурах выше 400°C, связанный с гидрированием функциональных групп и аморфного углерода носителя. На профиле NiO/НА появляются дополнительные пики при 260 и 390°C, которые можно отнести восстановлению активного компонента катализатора. Наличие двух пиков поглощения водорода связано с восстановлением различных по природе форм никеля. Низкотемпературный пик отвечает восстановлению высокодисперсных частиц NiO, не связанных химических с поверхностью НА (слабосвязанная форма NiO). Высокотемпературный пик при 390°C соответствует восстановлению частиц никеля, координированных с носителем посредством химической связи (Ni-O-C), т.е. сильному ВМН [258].

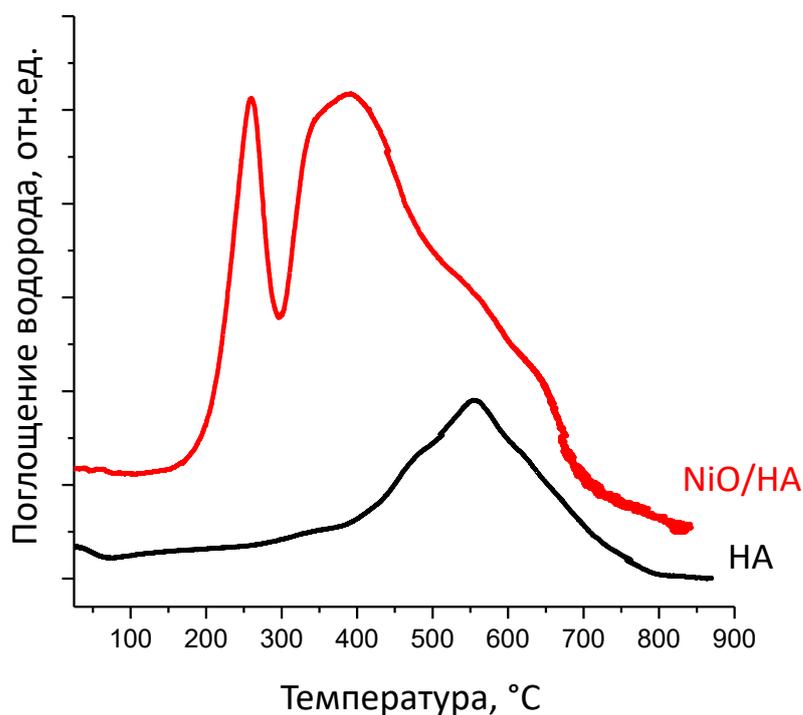


Рисунок 3-39. Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> исходного НА и NiO/НА

Для определения возможного процесса координирования никеля функциональными группами поверхности НА NiO/НА исследовали методом EXAFS-спектроскопии с использованием синхротронного излучения. Математическая обработка EXAFS-сигнала проведена к.х.н. А.А.Велигжанином и к.х.н. А.В.Ерохиным. Происходящие изменения в состоянии никеля исследовали в процессе *in situ* восстановления катализаторов водородом в ячейке EXAFS-спектрометра при температурах 150°C, 300°C и 900°C. Эти значения температур выбраны на основании предварительного исследования методом ТПВ-Н<sub>2</sub> [258]. С целью более надежного отнесения полученных результатов также исследовали образцы сравнения: металлический Ni, NiO, ацетат и карбонат никеля.

Кривые РРА получали Фурье-преобразованием зависимости рассеивания рентгеновского излучения от его энергии в области выше К-края поглощения Ni. Согласно виду кривых РРА, окружение Ni в Ni/HA, восстановленного *in-situ* при 150°C, схоже с локальным окружением никеля в NiO. На кривой РРА первый пик при  $r=1.99\text{\AA}$  соответствует расстоянию Ni–O в первой координационной сфере. Это значение расстояния близко к длине связи в оксиде никеля ( $2.03\text{\AA}$  -  $2.05\text{\AA}$ ) [322]. Увеличение температуры восстановления до 300°C приводит к сдвигу пика до  $1.85\text{\AA}$ , что может быть связано с изменением расстояния Ni–O в оксиде или образованием карбида никеля. Восстановление при 900°C, согласно результатам EXAFS, приводит к восстановлению NiO с образованием металлического никеля.

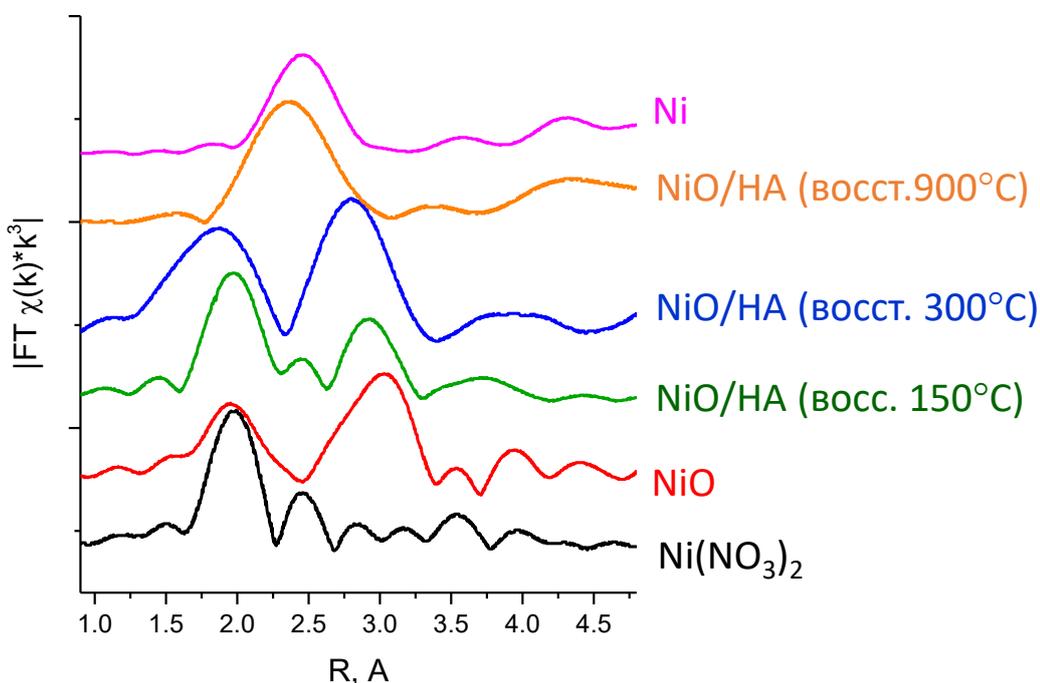


Рисунок 3-40. Кривые РРА в области выше К-края поглощения Ni для NiO/HA и образцов сравнения

Анализ кривых РРА не дает полной информации об окружении никеля в образцах. В работе проводили дополнительную обработку EXAFS сигнала с помощью вейвлет-преобразования, результатом которой является вейвлет-трансформант EXAFS спектра. Он представляет собой трехмерное изображение сигнала в пространственных координатах ( $r$ ) и координатах волновых чисел ( $k$ ) [323, 324]. Карту вейвлет-трансформанта EXAFS спектра (WT-карта) представляют с использованием палитры цветов, в которой синий и красный цвета характеризуют минимальные и максимальные значения амплитуды XAFS-функции соответственно. Анализ WT-карт EXAFS спектра позволяет разделить вклады в рассеяние

от атомов с различной атомной массой, находящихся на одинаковом расстоянии от центрального атома.

Вейвлет-преобразование проводили с использованием модифицированной функции Морле [324]. В настоящей работе в окончательное уравнение был включен дополнительный параметр  $q$  для контроля отклонения функции Морле от точного квантово-механического решения [258]. Для надежного и более однозначного отнесения максимумов на WT-картах Ni/HA подбор параметров проводили на основании анализа образцов сравнения ( $\text{Ni}^0$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{NiCO}_3$ ).

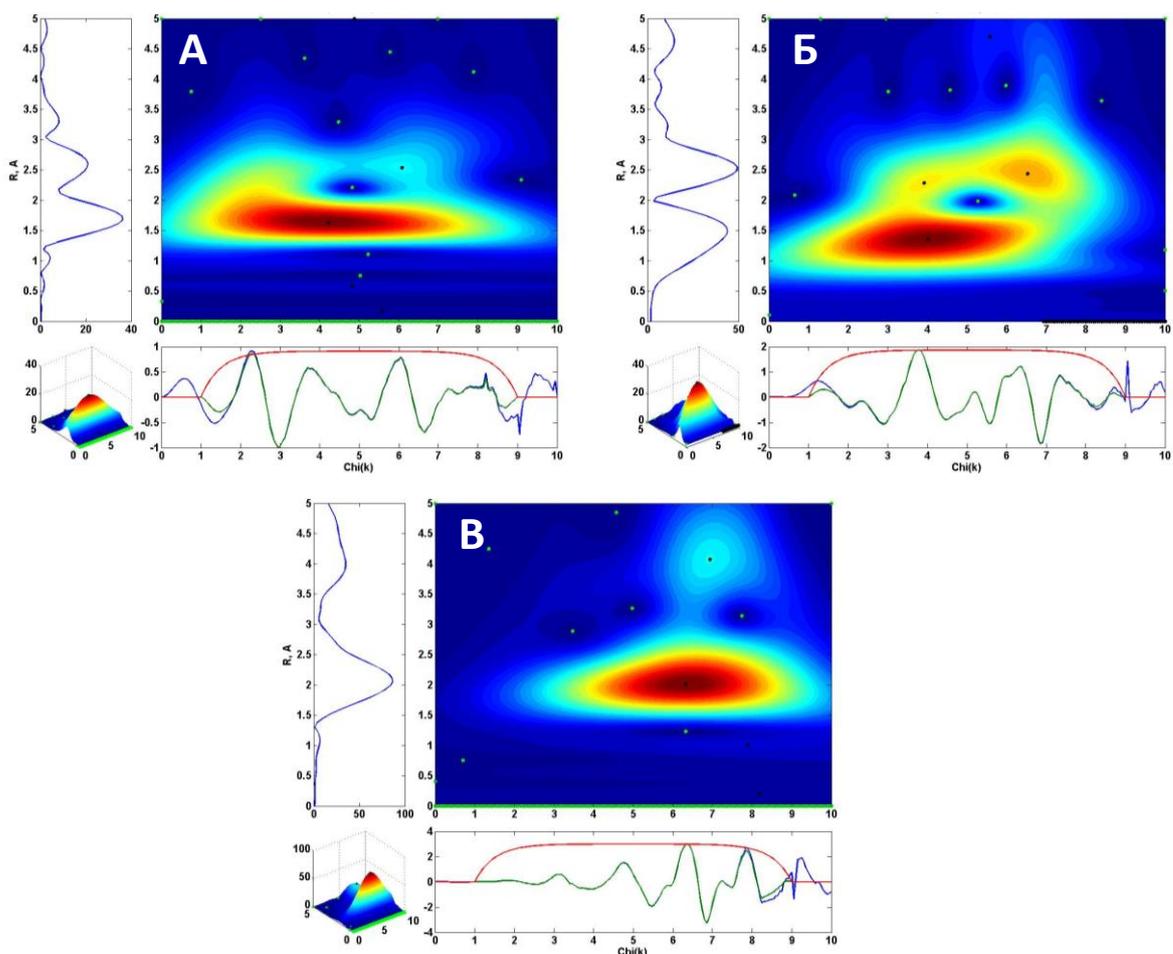


Рисунок 3-41. Результаты вейвлет-преобразования EXAFS сигнала для образцов NiO/HA, восстановленных при 150 (А), 300 (Б) и 900°C (В)

Полученные результаты для Ni/HA, восстановленного *in-situ* при 150, 300 и 900°C, представлены на Рисунке 3-41 в виде WT-карты (в центре), сигнала  $\chi(k)$  (горизонтально под WT-картой) и кривой PRA (вертикально слева от WT-карты).

В составе образца, восстановленного при 150°C, никель преимущественно находится в состоянии  $\text{Ni}^{2+}$ , что подтверждается присутствием максимума при  $R = 1.56 \text{ \AA}$ .

На WT-карте практически не выражен максимум, соответствующий второй координационной сфере NiO ( $R = 2.6 \text{ \AA}$ ,  $k \sim 6$ ), что связано с высокой дисперсностью частиц и согласуется с результатами РФА и ПЭМ исследований. Заметное уширение основного пика в области  $k \sim 2$ , скорее всего, обусловлено появлением дополнительного рассеяния по пути Ni\_O\_C вследствие закрепления Ni на кислородсодержащих поверхностных функциональных группах наноалмаза. Малоинтенсивный пик при  $R = 2.3 \text{ \AA}$  соответствует вкладу пути рассеяния Ni\_Ni, это свидетельствует о начале процесса восстановления NiO с образованием Ni<sup>0</sup>.

Восстановление при 300 °C приводит к увеличению интенсивности пика при  $R = 2,3 \text{ \AA}$  ( $k \sim 6,4$ ) в результате образования Ni<sup>0</sup> в процессе восстановления NiO (Рисунок 3-41 Б). Также появляется новый максимум в области  $R = 2,1 \text{ \AA}$  ( $k \sim 3,8$ ), который, скорее всего, связан с траекторией рассеяния Ni\_C в карбиде никеля. Координаты этого максимума согласуются с полученными моделированием Ni<sub>3</sub>C [258]. В образце NiO/HA, восстановленном при 300°C, также присутствует оксид никеля. Неполное восстановление NiO, вероятно, связано с недостаточным временем выдерживания в изотермических условиях при 300 °C в ячейке спектрометра. Восстановление при 900°C приводит к полному восстановлению NiO до Ni<sup>0</sup>. Положение максимумов ( $R = 2,03$  и  $4,15 \text{ \AA}$ ) на WT-карте (Рисунок 3-41 В) полностью идентично WT-карте металлического никеля.

Анализ результатов ТПВ-H<sub>2</sub> и EXAFS исследования позволил выделить ключевую роль ВМН в процессе формирования нанесенных частиц никеля в системе Ni/HA. При относительно низких температурах сначала происходит восстановление частиц NiO, физически адсорбированных на поверхности («слабосвязанная» форма никеля), с образованием Ni<sup>0</sup>. Появление дополнительного пути рассеяния Ni\_O\_C, обнаруженного для Ni/HA, восстановленного при 150°C, позволяет предположить, что часть Ni<sup>2+</sup> координирована с кислородсодержащими функциональными группами поверхности HA. В этом случае Ni<sup>2+</sup> координирован с носителем более прочной связью и образуют «сильно связанную» форму никеля. Восстановление сильно связанного Ni<sup>2+</sup> приводит к появлению одновременно карбидной формы Ni<sub>3</sub>C и металлического никеля Ni<sup>0</sup>. Образование карбидной фазы наблюдали в литературе, например, при термоллизе солей никеля в результате взаимодействия образующихся частиц металлического никеля с продуктами разложения ацетилацетонат-ионов [325]. Результаты EXAFS-спектроскопии, свидетельствующие о координировании Ni<sup>2+</sup> функциональными группами поверхности HA, согласуются с данными об изменении ζ-потенциала HA после нанесения металла.

### 3.4.3. Варьирование степени ВМН в системе Ni/HA

Для выявления вклада этих форм никеля в каталитическую активность в работе проведен синтез Ni/HA с преимущественным преобладанием одной из форм, т.е. с сильным и слабым ВМН. Состав и содержание различных форм никеля, присутствующих в катализаторе, контролировали методом ТПВ-Н<sub>2</sub>.

В процессе координирования прекурсора участвуют поверхностные функциональные группы. Поэтому для получения образца со слабым ВМН важно по возможности полно удалить функциональные группы с поверхности до нанесения никеля. Согласно [326], обработка наноалмазов в инертной атмосфере при температурах выше 700°C приводит к разложению карбонильных и карбоксильных групп. Проведенный нами термический анализ показал, что нагревание до 900°C в аргоне приводит к удалению большинства функциональных групп с поверхности HA. Поэтому образец с преобладанием слабо связанной формы NiO готовили путем обработки HA в аргоне при 900°C с последующим охлаждением и нанесением никеля (Ni/HA\_Ar). Удаление карбоксильных групп подтверждается изменением значения ζ-потенциала с отрицательного для исходного носителя до положительного 23,8 мВ после обработки в аргоне [258]. Нанесение никеля на HA\_Ar проводили по той же методике, как и в ходе приготовления Ni/HA.

С целью повышения силы ВМН, т.е. доли сильно связанной формы никеля, прекурсор с нанесенным никелем дополнительно прокачивали на воздухе при 300°C (Ni/HA\_300). Повышение температуры прокачивания, как предполагалось, способствует образованию связей Ni-O-C в ходе разложения Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Изменение соотношения форм никеля в Ni/HA\_300 и Ni/ND\_Ar отчетливо проявляется на профилях поглощения водорода (Рисунок 3-42). Поглощение водорода при температурах выше 450-500°C, наблюдаемое для всех образцов, относится к гидрированию носителя. Вид профиля ТПВ-Н<sub>2</sub> для Ni/HA\_300 подтверждает удаление большей части слабосвязанного Ni<sup>2+</sup>. Интенсивность пика поглощения водорода при 260°C, соответствующего восстановлению физически адсорбированного NiO, значительно снижается. В профиле ТПВ-Н<sub>2</sub> катализатора NiO/HA\_Ar присутствуют интенсивный пик восстановления при 260°C и два малоинтенсивных пика при 330 и 420°C. Как и ожидалось, предварительная обработка HA аргоном не влияет на низкотемпературный пик поглощения водорода, относящийся к слабосвязанной форме никеля, но значительно снижает долю сильно связанной формы. Таким образом, используя дополнительные обработки носителя или катализатора на стадии приготовления, в работе удалось получить образцы катализаторов с преимущественным содержанием на поверхности HA сильно или слабо связанной форм никеля.

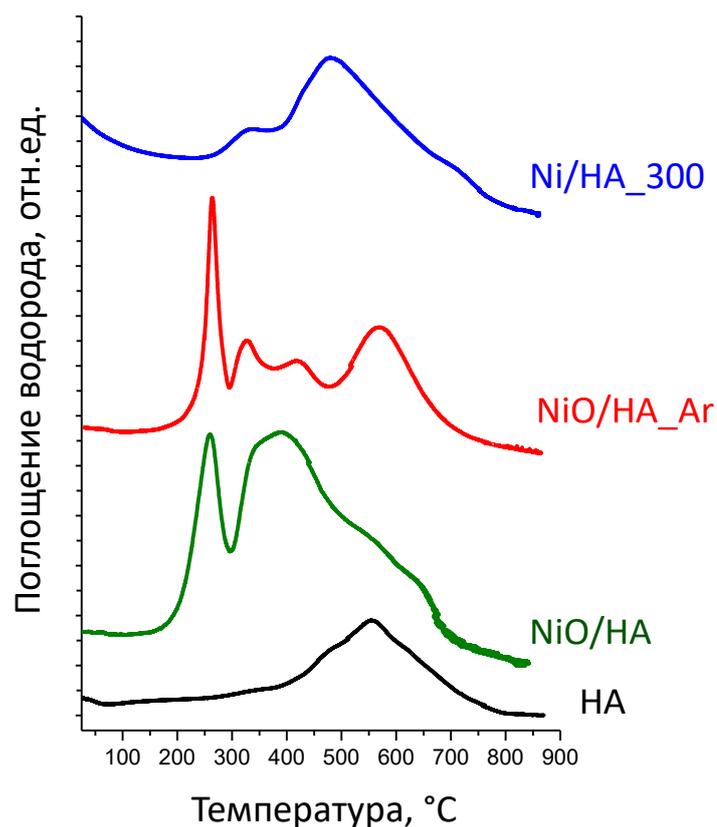


Рисунок 3-42. Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> HA, NiO/HA, NiO/HA\_Ar, NiO/HA\_300

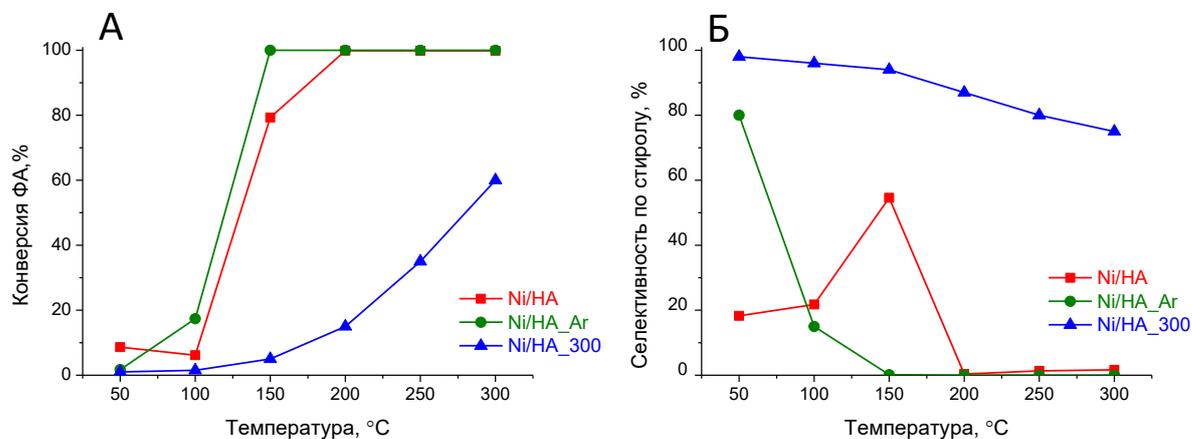


Рисунок 3-43. Конверсия ФА и селективность образования СТ при различных температурах в присутствии Ni/HA, Ni/HA\_Ar и Ni/HA\_300

Сравнение каталитической активности этих образцов в реакции гидрирования ФА в интервале температур 50 – 300 °C показало, что продуктам реакции были стирол и этилбензол. Анализ методом хромато-масс-спектрометрии подтвердил отсутствие других продуктов. Стационарное значение конверсии ФА и селективности образования СТ для каждой исследованной температуры приведено на Рисунке 3-43.

Конверсия ФА в присутствии Ni/HA и Ni/HA\_Ar в температурном интервале 15- - 300°C значительно выше по сравнению с Ni/HA\_300. Различие в силе ВМН, а именно связывании частиц Ni с поверхностью HA, приводит к изменению селективности образования СТ (Рисунок 3-43 Б). Катализатор, содержащий никель преимущественно в слабо связанной с носителем форме (Ni/HA\_Ar), обеспечивает полное гидрирование ФА до ЭБ. В присутствии этого образца селективность образования СТ была высокой только при 50°C, при более высоких температурах она не превышала 15%.

Преобладание сильно связанного никеля в Ni/HA\_300 способствует высокой селективности образования СТ при всех исследованных температурах. В этом случае селективность по СТ не падает ниже 75% даже при 300°C. Для образца Ni/HA, содержащего обе формы никеля, селективность образования стирола при 100 и 150°C выше по сравнению с Ni/ND\_Ar, содержащим в основном слабо связанный с носителем никель. При более высоких температурах реакции протекает полное гидрирование и этилбензол становится основным продуктом. Таким образом, каталитические испытания показывают, что координирование Ni<sup>2+</sup> кислородсодержащими функциональными группами HA (сильное ВМН) приводит к образованию активных центров, которые обладают высокой селективностью по отношению к парциальному гидрированию ФА до СТ. Согласно данным ПЭМ и EXAFS, при восстановлении сильно связанного с поверхностью Ni<sup>2+</sup> на границе контакта с носителем может происходить образование карбида никеля. Появление карбида, скорее всего, изменяет адсорбционные характеристики, что благоприятствует десорбции стирола, повышая селективность его образования в процессе.

#### **3.4.4. Варьирование ВМН в Ni/HA за счет модификации цинком**

Как уже отмечалось выше, для реакций вроде гидрирования ФА до СТ, в которых целевым является продукт парциального превращения субстрата, изменение адсорбционных характеристик является отличным способом регулирования селективности процесса. В работе [66] по результатам квантово-механических расчетов энергии адсорбции стирола проведено сравнение различных биметаллических систем, которое позволило выявить составы оптимальных катализаторов реакции гидрирования тройной связи до двойной. Среди большого количества рассмотренных модификаторов одним из наиболее привлекательных оказался цинк. Квантово-химические расчеты и результаты экспериментальных исследований показали, что в реакции гидрирования ацетилена повышение выхода этилена в присутствии Ni-катализатора, модифицированного добавками Zn, связано со снижением энергии адсорбции этилена [65, 66]. Высокая эффективность достигается за счет образования NiZn сплава [327].

В настоящем разделе рассмотрено возможное повышение эффективности Ni/HA катализаторов за счет изменения ВМН введением цинка в активный компонент. Соотношение металлов в образцах составляло Ni:Zn = 1:1 и 1:3. Сравнение величины удельной площади поверхности показало, что совместное нанесение NiZn не оказывает существенного влияния на текстурные характеристики, как это ранее наблюдали и для монометаллических образцов Ni/HA. Величина удельной площади поверхности лежит в интервале от 290 до 330 м<sup>2</sup>/г, а диаметр пор составляет 9.6 нм.

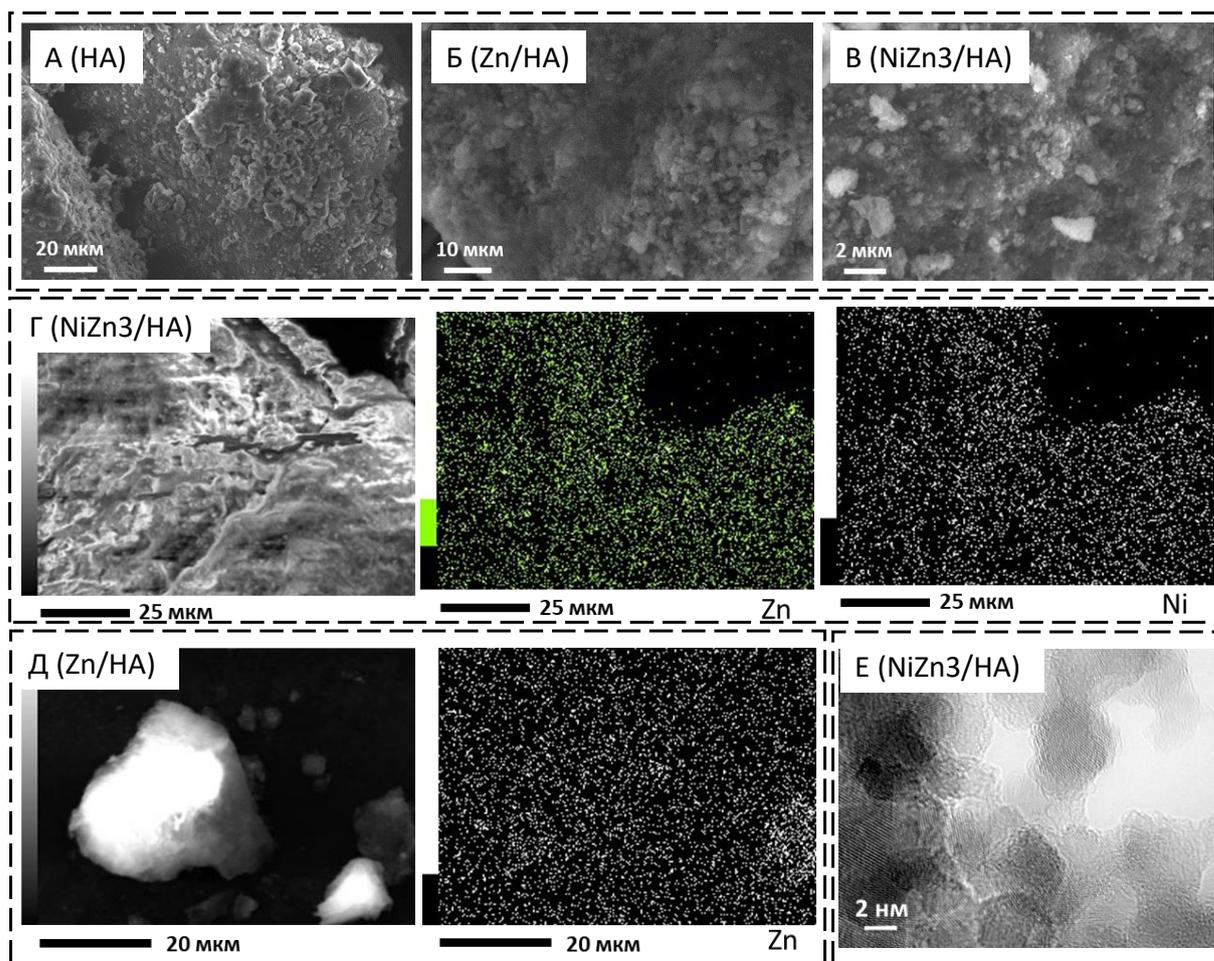


Рисунок 3-44. Микрофотографии СЭМ (А-В), карты распределения элементов (Г, Д) и микрофотографии ПЭМ (Е) для HA и Zn-содержащих образцов на HA

Методом СЭМ (Рисунок 3-44) установлено, что морфология поверхности также не изменяется после нанесения металлов [257]. Согласно проведенному анализу элементного состава методами ААС и СЭМ-ЭДА, содержание металлов и соотношение Ni:Zn в катализаторах соответствует теоретически рассчитанному. Дополнительно в ходе СЭМ-ЭДА исследования анализировали карты распределения элементов, которые показали равномерность покрытия поверхности носителя обоими металлами и отсутствие областей повышенной или пониженной концентрации Ni или Zn (Рисунок 3-44).

Отсутствие крупных частиц металлов также подтверждено методом ПЭМ (Рисунок 3-44 Е). На микрофотографиях отчетливо видна структура НА, крупных частиц и агрегатов металлов не обнаружено. Размер частиц металлов не превышает нескольких нанометров, однако вследствие слабой контрастности частиц NiO на фоне НА надежное определение размера частиц затруднено.

Как описано выше, равномерное распределение металлов на поверхности НА обусловлено координированием предшественника металла с кислородсодержащими функциональными группами поверхности носителя. Участие функциональных групп подтверждается, в том числе, изменением значений электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала) суспензий носителя и катализаторов в деионизированной воде. Выше в этой главе показано, что после нанесения Ni значение  $\zeta$ -потенциала меняется от  $-4.3$  мВ (НА) до  $0.5$  мВ (Ni/НА). Для всех Zn-содержащих катализаторов значение  $\zeta$ -потенциала составило около  $4-5$  мВ, независимо от содержания Zn и присутствия Ni. Такой результат связан с тем, что основное влияние на суммарное значение  $\zeta$ -потенциала оказывают частицы ZnO, которые характеризуются положительными значениями  $\zeta$ -потенциала [328]. Изменение значений  $\zeta$ -потенциала для Zn-содержащих образцов, к сожалению, не дало информации о возможном связывании металлов с кислородсодержащими функциональными группами поверхности. В то же время на основании полученного результата можно предположить, что ZnO устойчив к восстановлению в условиях, использованных для приготовления катализаторов. Приведенные данные позволяют заключить, что на поверхности НА формируются наноразмерные частицы, скорее всего Ni<sup>0</sup> и ZnO.

Процессы восстановления предшественников металлов исследовали методом ТПВ-Н<sub>2</sub>. Широкий пик поглощения водорода при температуре выше  $400^{\circ}\text{C}$ , описанный ранее, соответствует гидрированию НА и наблюдается в профилях ТПВ-Н<sub>2</sub> всех образцов (Рисунок 3-45). Вид профиля ТПВ-Н<sub>2</sub> невосстановленного Zn/НА практически повторяет профиль исходного НА. Незначительные различия заключаются в небольшом смещении максимума поглощения водорода в область низких температур, появлении малоинтенсивного пика при  $200^{\circ}\text{C}$ , а также слабовыраженного плеча при  $610^{\circ}\text{C}$ . Хотя общее количество поглощенного водорода немного больше по сравнению с индивидуальным НА, этого количества недостаточно для полного восстановления всего ZnO, присутствующего в образце [257].

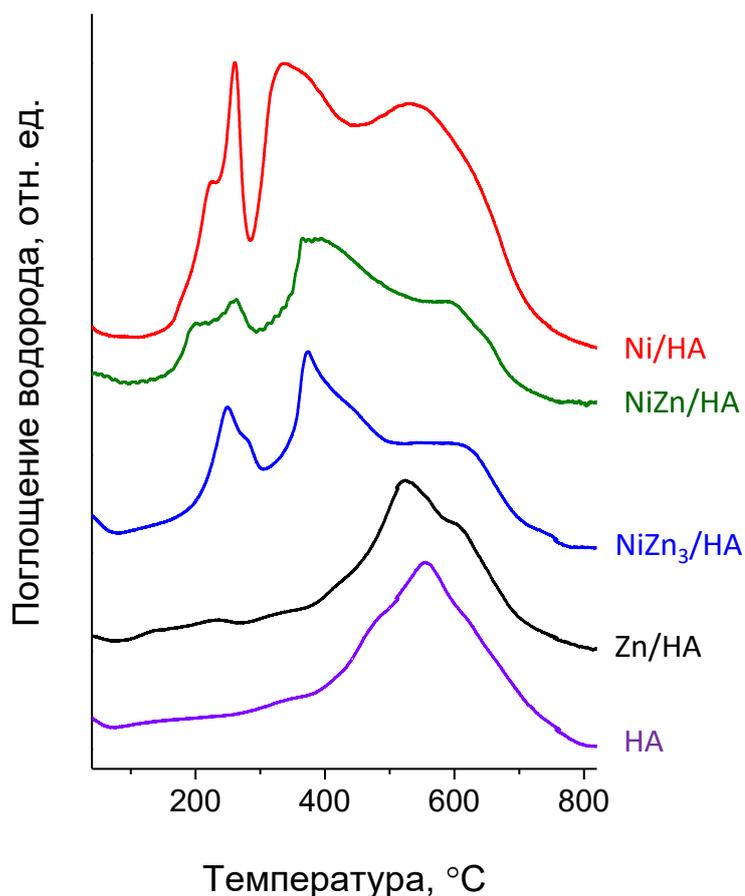


Рисунок 3-45. Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> невосстановленных предшественников катализаторов никель-цинковых катализаторов, монометаллических аналогов и исходного НА

В литературе отмечается, что ZnO стабилен в водороде при нагревании до 900°C [329]. В то же время имеются сведения о возможности частичного восстановления ZnO с образованием ZnO<sub>1-x</sub> в интервале температур от 400 до 650°C [330]. В [331] в условиях ТПВ-Н<sub>2</sub> наблюдали малоинтенсивные пики поглощения водорода при 200 и 500°C, которые авторы также связывают с частичным восстановлением ZnO. Таким образом, после восстановления в составе катализатора Zn/НА можно ожидать присутствия в основном ZnO, хотя возможность частичного восстановления оксида цинка исключать нельзя. Полученный результат согласуется со значениями ζ-потенциала Zn-содержащих образцов.

Профили ТПВ-Н<sub>2</sub> обоих невосстановленных предшественников NiZn катализаторов (Рис. NiZn-TPR) схожи с профилем восстановления предшественника Ni/НА. В них наблюдаются две группы пиков восстановления NiO, слабо и сильно связанного с поверхностью носителя, а также высокотемпературный пик, соответствующий гидрированию НА. Сравнение количества поглощённого водорода показало, что доля слабосвязанной формы никеля составляет около 30% для NiZn<sub>3</sub>/ND и 20% для NiZn/ND. Также на профилях ТПВ-Н<sub>2</sub> наблюдается появление дополнительного пика поглощения

водорода при 200°C, который особенно заметен для NiZn/HA. Причинами появления этого пика могут быть образование смешанных оксидов никеля и цинка или активация водорода на поверхности ZnO с последующим восстановлением NiO при немного более низких температурах [257], чем в его отсутствие. Возможность активации молекулы водорода вследствие диссоциативной адсорбции на поверхности ZnO описана в литературе. Процесс может протекать уже при комнатной температуре [332, 333]. Результаты ТПВ-H<sub>2</sub> показали, что добавление в систему оксида цинка в некоторой степени меняет соотношение форм никеля в зависимости от Ni:Zn. Для образца Ni:Zn = 1:1 восстановление никеля начинается при более низкой температуре по сравнению с образцом, в котором соотношение ниже и составляет Ni:Zn = 1: 3.

Более детальное исследование степени ВМН и взаимодействия между соединениями никеля и цинка проведен на основании данных XAFS после *in situ* восстановления предшественников катализаторов водородом непосредственно в ячейке прибора. Для получения сведений о локальной структуре и ближайшем окружении Ni и Zn проводили анализ изменений в XANES и EXAFS областях спектра. Чтобы более достоверно интерпретировать результаты, спектры записывали для модельных соединений (нитрата цинка, ZnO, ацетата никеля и NiO).

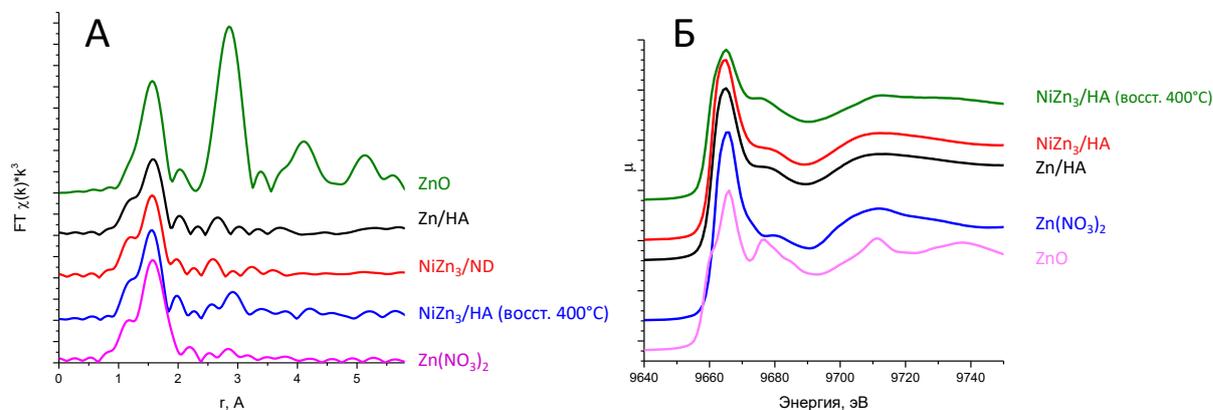


Рисунок 3-46. Кривые РРА в локальном окружении Zn (А) и спектр XANES К-края поглощения Zn (Б) для образцов Zn/HA, NiZn<sub>3</sub>/HA и модельных соединений

Кривые РРА локального окружения цинка в катализаторах Zn/ND и NiZn<sub>3</sub>/HA совпадают (Рисунок 3-46 А). Максимум на расстоянии 1.69  $\text{\AA}$  от центрального атома соответствует траектории рассеяния Zn-O в оксиде цинка. Сдвиг и низкая интенсивность по сравнению со спектром массивного ZnO второго пика ( $r = 2.7 \text{\AA}$ ), отвечающего пути рассеяния Zn-O-Zn второй координационной сферы, связаны с образованием мелких частиц ZnO в ходе нанесения на HA. Сравнение кривых РРА для цинксодержащих

катализаторов и  $Zn(NO_3)_2$  подтверждает отсутствие нитрата цинка в невосстановленных прекурсорах катализаторов [257].

Восстановление  $NiZn_3/HA$  *in situ* в ячейке EXAFS спектрометра приводит к появлению пика на расстоянии  $r = 2.9 \text{ \AA}$ , что связано с началом агрегации частиц  $ZnO$ . Восстановления цинка при такой обработке не происходит, поскольку первая координационная сфера  $Zn-O$  почти не изменяется. Анализ XANES К-края  $Zn$  (Рисунок 3-46 Б) также подтвердил, что оксидное состояние цинка остается стабильным при обработке в водороде при температуре  $400^\circ C$  в течение 5 ч. Наблюдается только упорядочение кристаллической решетки, что проявляется в более выраженных особенностях тонкой структуры спектра поглощения. Таким образом, полученные данные согласуются с результатами ТПВ- $H_2$ , которые показали, что после восстановительной обработки цинк находится в катализаторе в виде оксида.

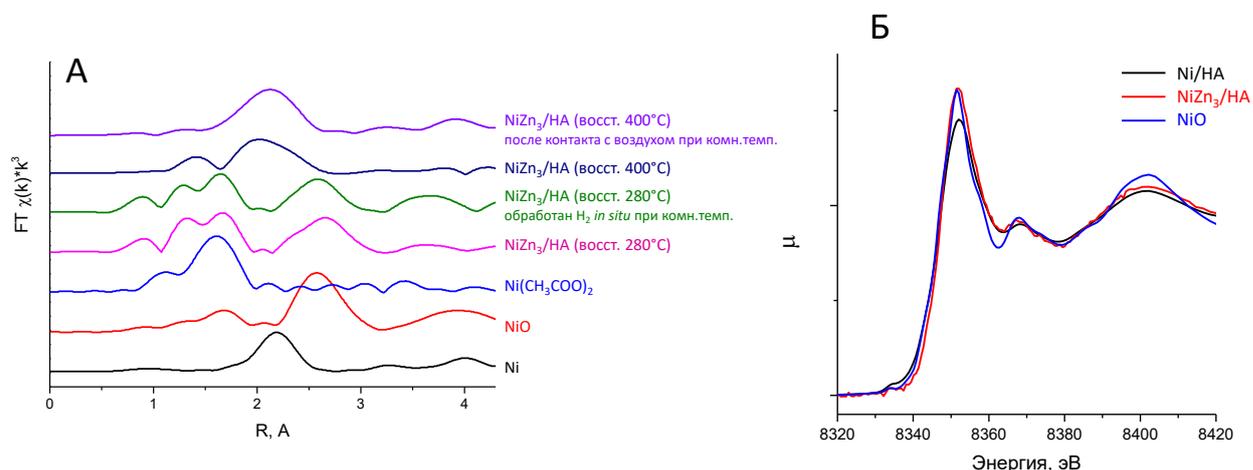


Рисунок 3-47. Кривые PPA в локальном окружении Ni: (А)  $NiZn_3/HA$  и модельных соединений; (Б) спектры XANES К-края Ni для  $Ni/ND$ ,  $NiZn_3/HA$  и  $NiO$

Результаты XAFS-спектроскопии для локального окружения никеля в катализаторах и модельных образцах представлены на Рисунке 3-47. На кривой PPA (Рисунок 3-46А) для металлического никеля наблюдается максимум при  $r = 2.2 \text{ \AA}$ , соответствующий расстоянию  $Ni-Ni$  в первой координационной сфере. На кривой PPA чистого  $NiO$  присутствуют два пика на расстояниях 1.8 и 2.6  $\text{\AA}$ , соответствующие расстояниям  $Ni-O$  и  $Ni-O-Ni$ . Кривая PPA для  $NiZn_3/HA$  представляет суперпозицию сигналов от  $Ni$  и  $NiO$ . При температуре обработки  $280^\circ C$  наблюдается расщепление пика, связанного с расстоянием  $Ni-O$  при  $R = 1.8 \text{ \AA}$ . Также возникает компонента, соответствующая более короткому расстоянию  $Ni-O$ . Данное расстояние может быть отнесено к связям  $Ni-O$ , обусловленным координированием предшественника никеля с кислородсодержащими функциональными группами

поверхности НА. Чтобы выявить возможную координацию никеля с карбоксильными группами на поверхности НА, в качестве модельного соединения выбрали ацетат никеля. На кривой РРА для ацетата никеля также наблюдается расщепление пика, отвечающего расстоянию Ni-O. Таким образом, восстановленный катализатор содержит в своем составе Ni<sup>0</sup> и NiO. Присутствие NiO в исходном образце может быть вызвано как неполным восстановлением оксида никеля, так и окислением частиц никеля, образовавшихся в ходе восстановления, при контакте с воздухом. Обработка водородом в ячейке прибора при комнатной температуре не приводит к изменениям РРА кривой NiZn<sub>3</sub>/ND. Повышение температуры восстановления до 400°C приводит к увеличению пика, соответствующего Ni<sup>0</sup>, это указывает на происходящее восстановление NiO. Форма кривой РРА восстановленного образца NiZn<sub>3</sub>/ND после контакта с воздухом существенно не изменяется, т.е. образовавшиеся частицы Ni<sup>0</sup> устойчивы к окислению.

Приведенные результаты показывают, что в отличие от цинка, координационное окружение никеля заметно изменяется в процессе восстановления. Более подробно восстановление никеля в биметаллических катализаторах NiZn<sub>3</sub>/НА и NiZn/НА исследовали в процессе *in situ* ступенчатого нагрева в восстановительной атмосфере в ячейке EXAFS спектрометра. Об изменениях судили по спектрам XANES К-края Ni, а также дополнительно анализировали окружение никеля на основании спектра EXAFS. В качестве примера на Рисунке 3-48 приведены результаты для NiZn<sub>3</sub>/НА.

Вид XANES спектров К-края Ni (Рисунок 3-48 А) в процессе обработки в восстановительной атмосфере заметно меняется и приближается к форме, характерной для металлического никеля. Оксид никеля начинает восстанавливаться при температуре 200-300°C, что соответствует данным ТПВ-H<sub>2</sub>. Анализ спектров XANES и EXAFS позволил судить о процессах, происходящих с NiO в атмосфере водорода. В ходе ступенчатого повышения температуры происходит восстановление части NiO. Последующее выдерживание в изотермическом режиме сначала при температуре 200°C, а затем при 300°C не приводит к изменению формы К-края XANES спектра, что свидетельствует о неизменности степени окисления. В то же время вид кривой РРА меняется. Так, при температуре 300°C (Рисунок 3-48 Б) хорошо видно уменьшение интенсивности пика, соответствующего первой координационной сфере, и одновременно увеличивается пик, отвечающий связи Ni-O-Ni второй координационной сферы. Таким образом, можно предположить, что перед восстановлением NiO до Ni<sup>0</sup> протекает упорядочение структуры оксида никеля. Дальнейший нагрев и выдерживание при температуре 400°C приводит к постепенному повышению доли металлического никеля.

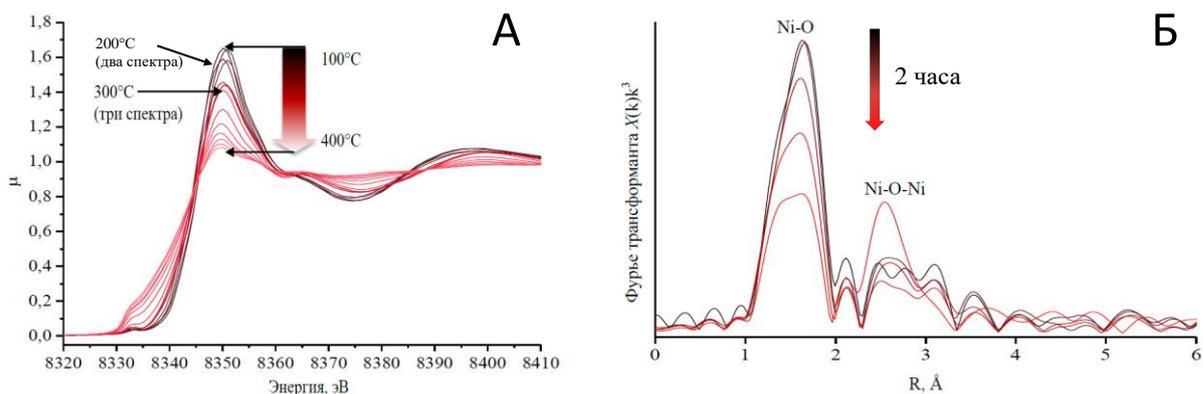


Рисунок 3-48. Спектры XANES К-края Ni в ходе *in situ* восстановления NiZn<sub>3</sub>/HA (А) и изменение вида кривой РРА в локальном окружении Ni в ходе обработки водородом при 300°C (Б)

Чтобы оценить степень восстановления NiO, спектр XANES раскладывали на линейную комбинацию спектров для Ni<sup>0</sup> и NiO. Изменение доли Ni<sup>0</sup> в процессе ступенчатого восстановления биметаллических катализаторов представлено на Рисунке 3-49 А. Повышение температуры восстановления от 100 до 300°C сопровождается увеличением доли Ni<sup>0</sup>. Однако выдерживание в изотермическом режиме при каждой из этих температур не приводит к дальнейшему изменению доли окисленного состояния никеля. Сравнение данных для обоих биметаллических катализаторов показывает, что скорость восстановления при температуре 400°C зависит от соотношения Ni:Zn. В ходе восстановления NiZn<sub>3</sub>/HA происходит медленное восстановление NiO, и через 6 ч доля Ni<sup>0</sup> достигает 73%. В катализаторе с соотношением Ni:Zn=1:1 уже практически через 3 ч произошло весьма значительное восстановление NiO. После 4 ч обработки водородом при 400°C доля Ni<sup>0</sup> составила 93%. Учитывая, что в результате восстановления происходит образование наноразмерных частиц кристаллического никеля, а при расчете степени восстановления использовали данные для массивного кристаллического никеля, есть основания полагать, что в образце NiZn/HA восстановление NiO произошло полностью [257].

Степень восстановления никеля после *in situ* обработки NiZn/HA и NiZn<sub>3</sub>/HA водородом подтверждается анализом WT-карт EXAFS спектра (Рисунок 3-49 Б, В). На WT-карте для NiZn/ND, восстановленного при 400°C (Рисунок 3-49 Б), наблюдается один максимум, который соответствует рассеиванию по пути Ni-Ni. Координаты этого максимума полностью совпадают с полученными для модельного стандартного образца металлического Ni [257]. На WT-карте NiZn<sub>3</sub>/HA (Рисунок 3-49 В) присутствует максимум

при  $R \sim 2 \text{ \AA}$  и  $k \sim 6$ , относящийся к  $\text{Ni}^0$ , а также второй максимум, характеризующийся меньшими значениями  $R$  и  $k$ , связанный с присутствием в образце  $\text{NiO}$ .

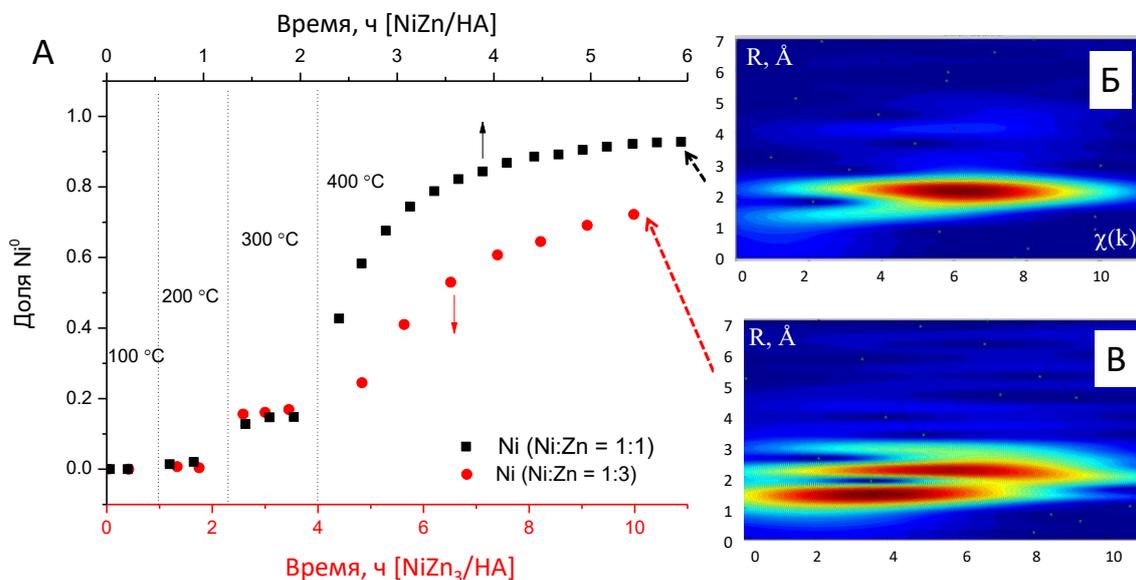


Рисунок 3-49. Изменение доли  $\text{Ni}^0$  в процессе *in situ* восстановления водородом  $\text{NiZn/HA}$  и  $\text{NiZn}_3/\text{HA}$  (A); WT-карты EXAFS-спектра в конце восстановления для  $\text{NiZn/HA}$  (Б) и  $\text{NiZn}_3/\text{HA}$  (В)

Таким образом, исследование процессов восстановления катализаторов показало, что  $\text{ZnO}$  не восстанавливается при обработке водородом при  $400^\circ\text{C}$ , но влияет на процесс восстановления  $\text{Ni}^{2+}$ , вероятно, изменяя степень его взаимодействия с  $\text{HA}$ . В образце  $\text{NiZn/HA}$  после обработки водородом при  $400^\circ\text{C}$  за 4 ч происходит практически полное восстановление  $\text{NiO}$  до  $\text{Ni}^0$ , тогда как высокое содержание цинка в образце  $\text{NiZn}_3/\text{HA}$  препятствует полному восстановлению  $\text{NiO}$ .

Изменение ВМН в  $\text{Zn}$ -содержащих образцах сказывается на каталитической активности в гидрировании  $\text{ФА}$ . В присутствии  $\text{NiZn}_3/\text{HA}$  и  $\text{Zn/HA}$  конверсия  $\text{ФА}$  не превышала 30% (Рисунок 3-50 А). При этом селективность образования стирола возрастала от 50-60 до 90% при повышении температуры реакции от 100 до  $300^\circ\text{C}$ . Низкая конверсия  $\text{ФА}$  в присутствии  $\text{Zn/HA}$  вполне закономерна, поскольку оксид цинка не обладает значительной каталитической активностью в реакции гидрирования. Наибольшая конверсия  $\text{ФА}$  достигнута в присутствии  $\text{Ni/HA}$  и  $\text{NiZn/HA}$  катализаторов (Рисунок 3-50А), однако ход температурной зависимости конверсии  $\text{ФА}$  для этих двух образцов различался. В присутствии  $\text{Ni/HA}$  в интервале температур от 150 до  $300^\circ\text{C}$  наблюдается постепенное повышение конверсии до 98.5%, а в случае  $\text{NiZn/HA}$  резкое повышение конверсии  $\text{ФА}$  от 5% при  $200^\circ\text{C}$  до 94% происходит в узком температурном диапазоне (около  $250^\circ\text{C}$ ). Для

обоих катализаторов приближение к полному превращению ФА сопровождается снижением селективности образования стирола до 50 – 60% (Рисунок 3-50 Б.).

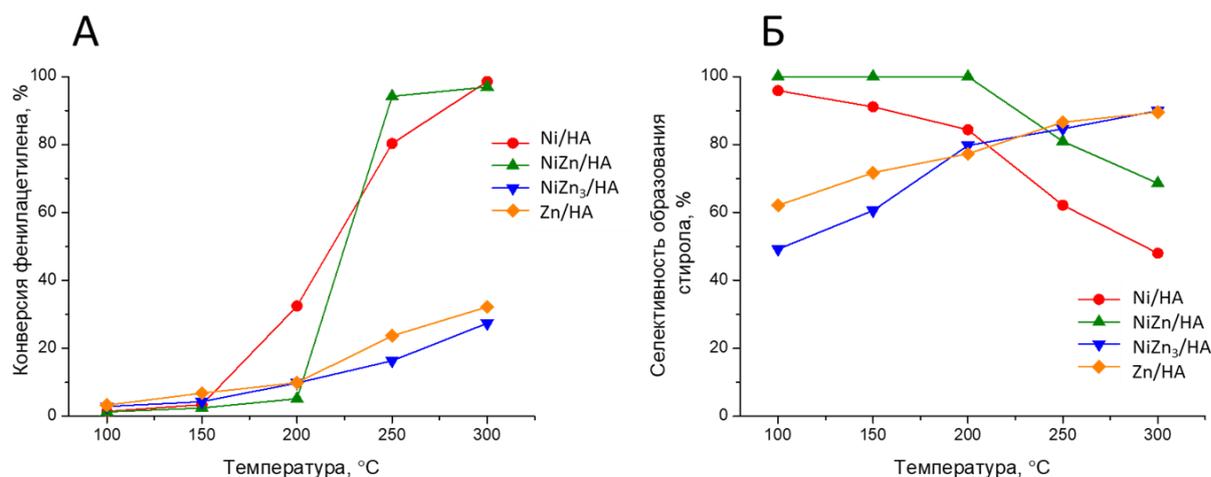


Рисунок 3-50. Конверсия ФА (А) и селективность образования СТ (Б) при различных температурах реакции в присутствии Ni-, Zn- и NiZn-катализаторов на HA

Различия в каталитических свойствах биметаллических Ni-Zn катализаторов на наноалмазе могут быть обусловлены изменением силы ВМН, что приводит к возникновению новых активных центров на границе контакта Ni-ZnO. Эти изменения, вероятно, сказываются на адсорбционных характеристиках катализаторов. Установлено, что гидрирование ФА на поверхности гетерогенных катализаторов протекает по механизму последовательно-параллельной реакции [144, 334]. Селективность образования СТ может быть увеличена за счет снижения энергии его адсорбции на поверхности катализатора. Таким образом, роль ZnO может заключаться в изменении адсорбционных характеристик катализатора. Как правило, в биметаллических системах это достигается за счет образования сплава [66]. Однако, результаты проведенных исследований показали, что на поверхности катализаторов цинк сохраняется в виде оксида и биметаллического сплава не образуется. Вероятной причиной действия ZnO может быть дополнительная активация водорода [257, 335, 336]. Методом ТПВ -H<sub>2</sub> установлено, в NiZn/HA восстановление NiO начинается при более низких температурах, чем NiZn<sub>3</sub>/HA. При более высоком содержании цинка в NiZn<sub>3</sub>/HA возможно покрытие поверхности частиц NiO оксидом цинка, которое затрудняет восстановление NiO. Это подтверждается результатам *in situ* XAFS-спектроскопии. В результате каталитическая активность NiZn<sub>3</sub>/HA примерно соответствует таковой для Zn/HA, т.е. определяется преимущественно каталитическими свойствами ZnO [257]. На изменение ВМН в NiZn/HA указывает повышенная селективность образования СТ на этом катализаторе по сравнению с Ni/HA.

В литературе имеются сведения о повышении активности Ni-ZnO/SiO<sub>2</sub> в реакции гидрирования вследствие переноса электрона с образованием Ni<sup>δ+</sup> и (ZnO)<sup>δ-</sup> [337]. Важная роль переноса заряда в катализаторах для облегчения десорбции СТ в процессе гидрирования ФА также отмечена для PdCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и PdZn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [338]. Вероятно, схожий механизм реализуется на поверхности NiZn/НА. Таким образом, увеличение селективности образования стирола в результате модифицирования Ni/ND оксидом цинка при соотношении Ni:Zn=1:1 вызвано изменением силы взаимодействия никеля с НА и возникновением новых контактов между никелем и ZnO.

## 4. Заключение

В диссертационной работе предложен комплекс подходов и способов направленного регулирования свойств поверхности катализаторов, включающих наночастицы металлов и углеродные/оксидные носители, для реакций гидродеchlorирования, селективного гидрирования и окисления СО, в том числе с привлечением оригинальных методик приготовления катализаторов для решения проблемы управления эффективностью нанесенных гетерогенных катализаторов в реакциях ГДХ, гидрирования ФА и окисления СО.

На основании проведенного исследования можно сформулировать следующие основные результаты работы:

1. Впервые выявлено ВМН в катализаторах, полученных осаждением на носитель наночастиц металлов (Ni, Pd, NiPd, Au, Pt) методом ЛЭД. Возникающие окисленные формы металла восстанавливаются под действием компонентов реакционной смеси в процессе ГДХ ХБ или окисления СО. Впервые установлено, что каталитическая активность ЛЭД систем нелинейно зависит от степени покрытия поверхности носителя наночастицами металла.

2. Впервые синтезированы биоморфные композиты Pd-C, Co-C и PdCo-C одностадийным методом ППДО. Композиты Pd-C включают углеродный материал низкой степени активации и наночастицы Pd<sup>0</sup> в узком размерном диапазоне, наименьший размер которых (менее 4 нм) формируется при использовании древесных опилок без предварительной обработки. Гидротермальная обработка опилок способствует образованию более крупных частиц (6-8 нм). В составе Co-C и PdCo-C кобальт присутствует в виде наночастиц CoO (средний размер 3.9 нм) с небольшой примесью Co<sup>0</sup>, палладий в составе PdCo-C преимущественно восстановлен. Значительная доля наночастиц Pd и CoO покрыты тонкой углеродной оболочкой, которая стабилизирует частицы и не препятствует проявлению каталитических свойств в реакциях с участием водорода.

3. Впервые продемонстрирована роль ВМН в ходе синтеза металл-углеродных композитов Pd-C, Co-C и PdCo-C, полученных методом ППДО, а также Ni@C и Fe@C, полученных методом БППУ, и воздействие ВМН на каталитические свойства этих композитов в ГДХ ХБ и гидрировании ФА.

4. Металл-углеродные нанокompозиты Fe@C и Ni@C со структурой «металлическое ядро – углеродная оболочка» проявляют каталитическую активность в ГДХ хлорбензола и гидрировании ФА. Впервые установлено, что на поверхности графеновой оболочки нанокompозитов Me@C может протекать диссоциативная адсорбция водорода вследствие

наличия дефектов в структуре углеродной оболочки и электронного действия металла в подповерхностном слое.

5. Нанесенные на детонационный НА наночастицы Pd и Ni высокоактивны в ГДХ хлорированных органических соединений (ХБ, 1,3,5-трихлорбензол, гексахлорбензол, 2,4,8-трихлордибензофуран) и в гидрировании ФА, а наночастицы золота – в окислении СО. Высокая активность катализаторов на этом носителе обусловлена тем, что часть металла присутствует в окисленном состоянии вследствие координирования с кислородсодержащими функциональными группами поверхности НА. Установлено, что тип ВМН в Ni/НА можно варьировать в ходе приготовления. Формирование на поверхности катализатора Ni, связанного с кислородсодержащими функциональными группами НА, позволяет существенно повысить селективность образования стирола (74% при конверсии ФА 60%) по сравнению с аналогами на активированном угле. Модификация Ni/НА добавкой ZnO в атомном соотношении Ni:Zn = 1:1 повышает селективность образования стирола, а увеличение содержания Zn снижает активность вследствие покрытия поверхности Ni слоем ZnO.

6. Установлены закономерности ВМН в Ni- и Pd-содержащих катализаторах на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>, приготовленных традиционными методами пропитки и осаждения, за счет изменения условий синтеза. Прокаливание при температурах 400°C и выше в ходе синтеза Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к полному связыванию никеля с носителем в виде нестехиометрических шпинельных форм. Оптимальное сочетание температур прокаливания (300°C) и восстановления (450°C) обеспечивает получение катализаторов, проявляющих наибольшую эффективность в ГДХ ХБ. В катализаторах Pd-ZrO<sub>2</sub> при нанесении металла осаждением Pd(OH)<sub>2</sub> образуются сильно связанные формы Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> однородного состава, обладающие высокой гидрирующей способностью. Они обеспечивают 100% селективность образования циклогексана в ГДХ ХБ. В случае совместного осаждения Zr(OH)<sub>2</sub> и Pd(OH)<sub>2</sub> в присутствии биотемплата (древесные опилки) состав образующихся шпинелей Pd<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> неоднородный, что снижает гидрирующую способность и повышает селективность образования бензола при ГДХ ХБ.

7. Модифицирование поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> слоем ГПС типа Кеггина на основе Mo и /или W позволяет регулировать силу ВМН и каталитические свойства Ni- и Pd-содержащих катализаторов в ГДХ хлорбензолов (ХБ и 1,3,5-ТХБ) и гидрировании ФА. В образцах, модифицированных ГПС, меняется тип ВМН: снижается доля Pd или Ni, взаимодействующего с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но вследствие взаимодействия нанесенного металла с продуктами частичного разложения ГПС образуются новые активные центры, что приводит к повышению каталитической активности.

Установленные в работе закономерности проявления эффекта ВМН в системах металл-оксидный носитель и металл-углеродный носитель, особенно приготовленных новыми методами, могут быть использованы для создания научных основ направленного синтеза эффективных нанесенных гетерогенных катализаторов и приготовления эффективных.

## Список сокращений

- ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия  
БППУ – метод бесконтактной плавки в присутствии паров углеводорода  
ВМН – взаимодействие металл-носитель  
ВОПГ – высоко ориентированный пиролитический графит  
ГДХ – гидродехлорирование  
ГПС – гетерополисоединение  
ГХБ – гексахлорбензол  
ИКДО  $\text{CO}_{\text{адс}}$  – ИК-спектроскопия диффузного отражения адсорбированного СО  
ИМП-(СО+О<sub>2</sub>) – окисление СО кислородом в импульсном режиме  
ЛЭД – метод лазерного электродиспергирования  
НА – детонационный наноалмаз  
п.п. – полоса поглощения  
ППДО – метод пиролиза пропитанных солями металлов древесных опилок  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
РНСК – проточный реактор с неподвижным слоем катализатора  
РРА – кривые радиального распределения атомов  
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия  
СВМН – сильное взаимодействие металл-носитель  
СТ – стирол  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия  
ТПВ-Н<sub>2</sub> – температурно-программированное восстановление  
ТПР-(СО+О<sub>2</sub>) – температурно-программированное окисление СО кислородом  
ТХБ – 1,3,5-трихлорбензол  
2,4,8-ТХДФ – 2,4,8-трихлордибензофуран  
УКА – удельная каталитическая активность  
ФА - фенилацетилен  
ХБ – хлорбензол  
ЭБ – этилбензол  
ЭДА – энерго-дисперсионный анализ  
EXAFS – протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения  
XAFS – тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей  
XANES - околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения

## Благодарности

Автор выражает глубокую признательность научному консультанту д.х.н. Локтевой Екатерине Сергеевне за неоценимую помощь и всестороннюю поддержку.

Автор благодарит сотрудников Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова д.х.н. Ростовщикову Т.Н., д.х.н. Тарханову И.Г., д.х.н. Чернавского П.А., д.х.н. Пичугину Д.А., к.ф-м.н. Маслакова К.И., к.х.н. Харланова А.Н., к.х.н. Качевского С.А., к.х.н. Ерохина А.В., к.х.н. Кавалерскую Н.Е., к.х.н. Клокова С.В., к.х.н. Шилину М.И., к.х.н. Егорова А.В., к.х.н. Исайкину О.Я., к.х.н. Леванова А.В., к.х.н. Кузнецову Н.Н., к.х.н. Каплина И.Ю., Воронову Л.В. за помощь в проведении физико-химических исследований, обсуждении результатов, полезные предложения и ценные советы.

Автор выражает благодарность научным коллективам, плодотворная работа с которыми способствовала развитию данной работы (к.х.н. Навалихина М.Д., д.ф-м.н. Зубавичус Я.В., к.х.н. Велигжанин А.А., д.ф-м.н. Гуревич С.А., к.ф-м.н. Кожевин В.М., к.ф-м.н. Явсин Д.А., д.ф-м.н. Ермаков А.Е. к.ф-м.н. Уймин М.А., проф. Бухвалов Д.В.).

Безграничная благодарность моей семье за понимание и поддержку на всех этапах подготовки работы.

С искренней благодарностью в память

Академика РАН Валерия Васильевича Лунина и профессора Пьетро Тундо.

## Список литературы

1. Stakheev A.Y., Kustov L.M. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s // *Applied Catalysis A: General*. — 1999. — Vol. 188. — № 1-2. — P. 3-35.
2. van Deelen T.W., Hernández Mejía C., de Jong K.P. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity // *Nature Catalysis*. — 2019. — Vol. 2. — № 11. — P. 955-970.
3. Coq B., Metal-Support Interaction In Catalysis, in: N. Russo and D. R. Salahub (Eds.) *Metal-Ligand Interactions in Chemistry, Physics and Biology*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2000, pp. 49-71.
4. Ruppert A.M., Weckhuysen B.M., Metal-Support Interactions, in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp (Eds.) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2008.
5. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А. Перспективы развития методов переработки галогенорганических отходов. Закономерности каталитического гидрогенолиза галогенсодержащих соединений // *Успехи химии*. — 1996. — Vol. 65. — № 7. — P. 667–675.
6. Tauster S.J., Fung S.C., Garten R.L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide // *Journal of the American Chemical Society*. — 1978. — Vol. 100. — № 1. — P. 170-175.
7. Tauster S.J. Strong metal-support interactions // *Accounts of Chemical Research*. — 1987. — Vol. 20. — № 11. — P. 389-394.
8. Tauster S.J., Fung S.C., Baker R.T.K., Horsley J.A. Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts // *Science*. — 1981. — Vol. 211. — № 4487. — P. 1121-1125.
9. Dall'Agnol C., Gervasini A., Morazzoni F., Pinna F., Strukul G., Zanderighi L. Hydrogenation of carbon monoxide: Evidence of a strong metal-support interaction in RhZrO<sub>2</sub> catalysts // *Journal of Catalysis*. — 1985. — Vol. 96. — № 1. — P. 106-114.
10. Rieck J.S., Bell A.T. Studies of the interactions of H<sub>2</sub> and CO with PdSiO<sub>2</sub> promoted with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of Catalysis*. — 1986. — Vol. 99. — № 2. — P. 278-292.
11. Liu J. Advanced Electron Microscopy of Metal-Support Interactions in Supported Metal Catalysts // *ChemCatChem*. — 2011. — Vol. 3. — № 6. — P. 934-948.
12. Hammer B. Special Sites at Noble and Late Transition Metal Catalysts // *Topics in Catalysis*. — 2006. — Vol. 37. — № 1. — P. 3-16.

13. Pacchioni G. Electronic interactions and charge transfers of metal atoms and clusters on oxide surfaces // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 15. — № 6. — P. 1737-1757.
14. Mehta P., Greeley J., Delgass W.N., Schneider W.F. Adsorption Energy Correlations at the Metal–Support Boundary // *ACS Catalysis*. — 2017. — Vol. 7. — № 7. — P. 4707-4715.
15. Shi Y., Ma Z.-R., Xiao Y.-Y., Yin Y.-C., Huang W.-M., Huang Z.-C., Zheng Y.-Z., Mu F.-Y., Huang R., Shi G.-Y., Sun Y.-Y., Xia X.-H., Chen W. Electronic metal–support interaction modulates single-atom platinum catalysis for hydrogen evolution reaction // *Nature Communications*. — 2021. — Vol. 12. — № 1. — P. 3021.
16. Slot T.K., Eisenberg D., Rothenberg G. Cooperative Surface-Particle Catalysis: The Role of the “Active Doughnut” in Catalytic Oxidation // *ChemCatChem*. — 2018. — Vol. 10. — № 10. — P. 2119-2124.
17. Du Y.Y., Jin Q., Feng J.T., Zhang N., He Y.F., Li D.Q. Flower-like Au/Ni–Al hydrotalcite with hierarchical pore structure as a multifunctional catalyst for catalytic oxidation of alcohol // *Catalysis Science & Technology*. — 2015. — Vol. 5. — № 6. — P. 3216-3225.
18. Liu P., Degirmenci V., Hensen E.J.M. Unraveling the synergy between gold nanoparticles and chromium-hydrotalcites in aerobic oxidation of alcohols // *Journal of Catalysis*. — 2014. — Vol. 313. — P. 80-91.
19. Cargnello M., Doan-Nguyen V.V.T., Gordon T.R., Diaz R.E., Stach E.A., Gorte R.J., Fornasiero P., Murray C.B. Control of Metal Nanocrystal Size Reveals Metal-Support Interface Role for Ceria Catalysts // *Science*. — 2013. — Vol. 341. — № 6147. — P. 771-773.
20. Cao S., Tao F., Tang Y., Li Y., Yu J. Size- and shape-dependent catalytic performances of oxidation and reduction reactions on nanocatalysts // *Chemical Society Reviews*. — 2016. — Vol. 45. — № 17. — P. 4747-4765.
21. Einstein T.L., 5 - Equilibrium Shape of Crystals, in: T. Nishinaga (Ed.) *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, Elsevier, Boston, 2015, pp. 215-264.
22. Wang T., Lee C., Schmidt L.D. Shape and orientation of supported Pt particles // *Surface Science*. — 1985. — Vol. 163. — № 1. — P. 181-197.
23. Vaarkamp M., Miller J.T., Modica F.S., Koningsberger D.C. On the Relation between Particle Morphology, Structure of the Metal-Support Interface, and Catalytic Properties of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of Catalysis*. — 1996. — Vol. 163. — № 2. — P. 294-305.
24. Liu L., Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles // *Chemical Reviews*. — 2018. — Vol. 118. — № 10. — P. 4981-5079.

25. Cleveland C.L., Landman U., Schaaff T.G., Shafiqullin M.N., Stephens P.W., Whetten R.L. Structural Evolution of Smaller Gold Nanocrystals: The Truncated Decahedral Motif // *Physical Review Letters*. — 1997. — Vol. 79. — № 10. — P. 1873-1876.
26. Lamber R., Jaeger N., Schulz-Ekloff G. Metal-support interaction in the Pd/SiO<sub>2</sub> system: Influence of the support pretreatment // *Journal of Catalysis*. — 1990. — Vol. 123. — № 2. — P. 285-297.
27. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation // *Applied Catalysis A: General*. — 2001. — Vol. 212. — № 1. — P. 17-60.
28. Penner S., Armbrüster M. Formation of Intermetallic Compounds by Reactive Metal-Support Interaction: A Frequently Encountered Phenomenon in Catalysis // *ChemCatChem*. — 2015. — Vol. 7. — № 3. — P. 374-392.
29. Lamber R., Jaeger N., Schulz-Ekloff G. On the metal-support interaction in the Ni-SiO<sub>2</sub> system // *Surface Science*. — 1990. — Vol. 227. — № 3. — P. 268-272.
30. Wang D., Penner S., Su D.S., Rupprechter G., Hayek K., Schlögl R. SiO<sub>2</sub>-supported Pt particles studied by electron microscopy // *Materials Chemistry and Physics*. — 2003. — Vol. 81. — № 2. — P. 341-344.
31. Bahruji H., Bowker M., Hutchings G., Dimitratos N., Wells P., Gibson E., Jones W., Brookes C., Morgan D., Lalev G. Pd/ZnO catalysts for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol // *Journal of Catalysis*. — 2016. — Vol. 343. — P. 133-146.
32. Gryaznov V.M., Ermilova M.M., Morozova L.S., Orekhova N.V., Polyakova V.P., Roshan N.R., Savitsky E.M., Parfenova N.I. Palladium alloys as hydrogen permeable catalysts in hydrogenation and dehydrogenation reactions // *Journal of the Less Common Metals*. — 1983. — Vol. 89. — № 2. — P. 529-535.
33. Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Sørensen R.Z., Christensen C.H., Nørskov J.K. On the Role of Surface Modifications of Palladium Catalysts in the Selective Hydrogenation of Acetylene // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2008. — Vol. 47. — № 48. — P. 9299-9302.
34. Lokteva E.S., Golubina E.V. Metal-support interactions in the design of heterogeneous catalysts for redox processes // *Pure and Applied Chemistry*. — 2019. — Vol. 91. — № 4. — P. 609-631.
35. Puxley D.C., Kitchener I.J., Komodromos C., Parkyns N.D., The effect of preparation method upon the structures, stability and metal/support interactions in nickel/alumina catalysts, in: G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1983, pp. 237-271.

36. Lou Y., Xu J., Zhang Y., Pan C., Dong Y., Zhu Y. Metal-support interaction for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to single atoms // *Materials Today Nano*. — 2020. — Vol. 12. — P. 100093.
37. Figueiredo W.T., Della Mea G.B., Segala M., Baptista D.L., Escudero C., Pérez-Dieste V., Bernardi F. Understanding the Strong Metal–Support Interaction (SMSI) Effect in  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{CeO}_2$  ( $0 < x < 1$ ) Nanoparticles for Enhanced Catalysis // *ACS Applied Nano Materials*. — 2019. — Vol. 2. — № 4. — P. 2559-2573.
38. Tang H., Wei J., Liu F., Qiao B., Pan X., Li L., Liu J., Wang J., Zhang T. Strong Metal–Support Interactions between Gold Nanoparticles and Nonoxides // *Journal of the American Chemical Society*. — 2016. — Vol. 138. — № 1. — P. 56-59.
39. Beck A., Huang X., Artiglia L., Zabilskiy M., Wang X., Rzepka P., Palagin D., Willinger M.-G., van Bokhoven J.A. The dynamics of overlayer formation on catalyst nanoparticles and strong metal-support interaction // *Nature Communications*. — 2020. — Vol. 11. — № 1. — P. 3220.
40. Xu M., He S., Chen H., Cui G., Zheng L., Wang B., Wei M.  $\text{TiO}_{2-x}$ -Modified Ni Nanocatalyst with Tunable Metal–Support Interaction for Water–Gas Shift Reaction // *ACS Catalysis*. — 2017. — Vol. 7. — № 11. — P. 7600-7609.
41. Du X., Huang Y., Pan X., Han B., Su Y., Jiang Q., Li M., Tang H., Li G., Qiao B. Size-dependent strong metal-support interaction in  $\text{TiO}_2$  supported Au nanocatalysts // *Nature Communications*. — 2020. — Vol. 11. — № 1. — P. 5811.
42. Tang H., Liu F., Wei J., Qiao B., Zhao K., Su Y., Jin C., Li L., Liu J., Wang J., Zhang T. Ultrastable Hydroxyapatite/Titanium-Dioxide-Supported Gold Nanocatalyst with Strong Metal–Support Interaction for Carbon Monoxide Oxidation // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2016. — Vol. 55. — № 36. — P. 10606-10611.
43. Zhu Chen J., Gao J., Probus P.R., Liu W., Wu X., Wegener E.C., Kropf A.J., Zemlyanov D., Zhang G., Yang X., Miller J.T. The effect of strong metal–support interaction (SMSI) on Pt–Ti/ $\text{SiO}_2$  and Pt–Nb/ $\text{SiO}_2$  catalysts for propane dehydrogenation // *Catalysis Science & Technology*. — 2020. — Vol. 10. — № 17. — P. 5973-5982.
44. Hosokawa S., Oshino Y., Tanabe T., Koga H., Beppu K., Asakura H., Teramura K., Motohashi T., Okumura M., Tanaka T. Strong Metal–Support Interaction in Pd/ $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_{5+\delta}$ : Catalytic NO Reduction over Mn-Doped CaO Shell // *ACS Catalysis*. — 2021. — Vol. 11. — № 13. — P. 7996-8003.
45. Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M., Busov V.M., Mikushkin V.M., Nikonov S.Y., Gurevich S.A., Kolobov A. Granulated metal nanostructure deposited by laser ablation accompanied by cascade drop fission // *Journal of Vacuum Science & Technology B*:

- Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. — 2000. — Vol. 18. — № 3. — P. 1402-1405.
46. Кожевин В.М., Явсин Д.А., Смирнова М.М., Кулагина С.А., Гуревич С.А. Влияние окисления на электрические свойства гранулированных наноструктур меди // Физика твердого тела. — 2003. — Vol. 45 Вып. 10. — P. 1895-1902.
47. Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кожевин В.М., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р., Явсин Д.А. Взаимодействие аморфных и кристаллических никелевых наночастиц с водородом // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2015. — Vol. — № 10. — P. 2337-2343.
48. Невская С.М., Николаев С.А., Носков Ю.Г., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Гуревич С.А., Забелин М.А., Кожевин В.М., Третьяков П.А., Явсин Д.А., Васильков А.Ю. Необычные каталитические свойства наноструктурированных пленок никеля, полученных методом лазерной электродисперсией // Кинетика и катализ. — 2006. — Vol. 47. — № 4. — P. 657-663.
49. Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Качевский С.А., Голубина Е.В., Смирнов В.В., Стахеев А.Ю., Телегина Н.С., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А. Высокая каталитическая активность и устойчивость наночастиц палладия в гидродеchlorировании хлорбензола // Кинетика и катализ. — 2008. — Т. 49. — № 5. — С. 784-792.
50. Cuenya B.R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects // Thin Solid Films. — 2010. — Vol. 518. — № 12. — P. 3127-3150.
51. Jolivet J.-P., Cassaignon S., Chanéac C., Chiche D., Durupthy O., Portehault D. Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry // Comptes Rendus Chimie. — 2010. — Vol. 13. — № 1. — P. 40-51.
52. Jongnam P., Jin J., Gu K.S., Youngjin J., Taeghwan H. Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals // Angewandte Chemie International Edition. — 2007. — Vol. 46. — № 25. — P. 4630-4660.
53. Díaz E., Faba L., Ordóñez S. Effect of carbonaceous supports on the Pd-catalyzed aqueous-phase trichloroethylene hydrodechlorination // Applied Catalysis B: Environmental. — 2011. — Vol. 104. — № 3. — P. 415-417.
54. Liu X., Chen J., Zhang J. Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Silica-Supported Nickel Phosphide Catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2008. — Vol. 47. — № 15. — P. 5362-5368.

55. Bae J.W., Kim I.G., Lee J.S., Lee K.H., Jang E.J. Hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: effects of platinum particle size on product distribution // *Applied Catalysis A: General*. — 2003. — Vol. 240. — № 1. — P. 129-142.
56. Keane M.A., Park C., Menini C. Structure Sensitivity in the Hydrodechlorination of Chlorobenzene Over Supported Nickel // *Catalysis Letters*. — 2003. — Vol. 88. — № 1. — P. 89-94.
57. Bae J.W., Jang E.J., Jo D.H., Lee J.S., Lee K.H. Liquid-phase hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> in a medium of ethanol with co-production of acetal and diethyl carbonate // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2003. — Vol. 206. — № 1. — P. 225-238.
58. Álvarez-Montero M.A., Gómez-Sainero L.M., Juan-Juan J., Linares-Solano A., Rodriguez J.J. Gas-phase hydrodechlorination of dichloromethane with activated carbon-supported metallic catalysts // *Chemical Engineering Journal*. — 2010. — Vol. 162. — № 2. — P. 599-608.
59. Ordóñez S., Díaz E., Bueres R.F., Asedegbega-Nieto E., Sastre H. Carbon nanofibre-supported palladium catalysts as model hydrodechlorination catalysts // *Journal of Catalysis*. — 2010. — Vol. 272. — № 1. — P. 158-168.
60. Gómez-Sainero L.M., Seoane X.L., Fierro J.L.G., Arcoya A. Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub> to CHCl<sub>3</sub> on Pd/Carbon Catalysts: Nature and Role of Pd Active Species // *Journal of Catalysis*. — 2002. — Vol. 209. — № 2. — P. 279-288.
61. Baeza J.A., Calvo L., Gilarranz M.A., Mohedano A.F., Casas J.A., Rodriguez J.J. Catalytic behavior of size-controlled palladium nanoparticles in the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase // *Journal of Catalysis*. — 2012. — Vol. 293. — P. 85-93.
62. Baeza J.A., Calvo L., Gilarranz M.A., Rodriguez J.J. Effect of size and oxidation state of size-controlled rhodium nanoparticles on the aqueous-phase hydrodechlorination of 4-chlorophenol // *Chemical Engineering Journal*. — 2014. — Vol. 240. — P. 271-280.
63. Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A., Rodriguez J.J. Improved  $\gamma$ -alumina-supported Pd and Rh catalysts for hydrodechlorination of chlorophenols // *Applied Catalysis A: General*. — 2014. — Vol. 488. — P. 78-85.
64. Cheng L., Jin Z., Wang X. Hydrodechlorination of chlorophenols at low temperature over highly defective Pd catalyst // *Catalysis Communications*. — 2013. — Vol. 41. — P. 60-64.
65. Spanjers C.S., Held J.T., Jones M.J., Stanley D.D., Sim R.S., Janik M.J., Rioux R.M. Zinc inclusion to heterogeneous nickel catalysts reduces oligomerization during the semi-hydrogenation of acetylene // *Journal of Catalysis*. — 2014. — Vol. 316. — P. 164-173.
66. Studt F., Abild-Pedersen F., Bligaard T., Sorensen R.Z., Christensen C.H., Norskov J.K. Identification of non-precious metal alloy catalysts for selective hydrogenation of acetylene // *Science*. — 2008. — Vol. 320. — № 5881. — P. 1320-1322.

67. Feng C., Liu X., Zhu T., Tian M. Catalytic oxidation of CO on noble metal-based catalysts // *Environmental Science and Pollution Research*. — 2021. — Vol. 28. — № 20. — P. 24847-24871.
68. Kim G.J., Kwon D.W., Hong S.C. Effect of Pt Particle Size and Valence State on the Performance of Pt/TiO<sub>2</sub> Catalysts for CO Oxidation at Room Temperature // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — Vol. 120. — № 32. — P. 17996-18004.
69. Liu J., Ding T., Zhang H., Li G., Cai J., Zhao D., Tian Y., Xian H., Bai X., Li X. Engineering surface defects and metal-support interactions on Pt/TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts to boost the catalytic oxidation of CO // *Catalysis Science & Technology*. — 2018. — Vol. 8. — № 19. — P. 4934-4944.
70. Beniya A., Higashi S., Ohba N., Jinnouchi R., Hirata H., Watanabe Y. CO oxidation activity of non-reducible oxide-supported mass-selected few-atom Pt single-clusters // *Nature Communications*. — 2020. — Vol. 11. — № 1. — P. 1888.
71. Neumann S., Gutmann T., Buntkowsky G., Paul S., Thiele G., Sievers H., Bäumer M., Kunz S. Insights into the reaction mechanism and particle size effects of CO oxidation over supported Pt nanoparticle catalysts // *Journal of Catalysis*. — 2019. — Vol. 377. — P. 662-672.
72. Lin X., Zhou J., Fan Y., Zhan Y., Chen C., Li D., Jiang L. Mg-Al hydrotalcite-supported Pd catalyst for low-temperature CO oxidation: effect of Pd<sup>n+</sup> species and surface hydroxyl groups // *Dalton Transactions*. — 2018. — Vol. 47. — № 42. — P. 14938-14944.
73. van Spronsen M.A., Frenken J.W.M., Groot I.M.N. Surface science under reaction conditions: CO oxidation on Pt and Pd model catalysts // *Chemical Society Reviews*. — 2017. — Vol. 46. — № 14. — P. 4347-4374.
74. Schalow T., Brandt B., Laurin M., Guimond S., Starr D.E., Shaikhutdinov S.K., Schauermaun S., Libuda J., Freund H.-J. Formation and catalytic activity of partially oxidized Pd nanoparticles // *Topics in Catalysis*. — 2007. — Vol. 42. — № 1. — P. 387-391.
75. Gorodetskii V.V., Matveev A., Kalinkin A., Nieuwenhuys B. Mechanism for CO oxidation and oscillatory reactions on Pd Tip and Pd(110) surface: FEM, TPR, XPS studies // *Chemistry for Sustainable Development*. — 2003. — Vol. 11. — P. 67-74.
76. Al Soubaihi R.M., Saoud K.M., Myint M.T., Göthelid M.A., Dutta J. CO Oxidation Efficiency and Hysteresis Behavior over Mesoporous Pd/SiO<sub>2</sub> Catalyst // *Catalysts*. — 2021. Vol. 11. — № 1. — P. 131
77. Dann E.K., Gibson E.K., Catlow C.R.A., Celorrio V., Collier P., Eralp T., Amboage M., Hardacre C., Stere C., Kroner A., Raj A., Rogers S., Goguet A., Wells P.P. Combined spatially resolved operando spectroscopy: New insights into kinetic oscillations of CO oxidation on Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of Catalysis*. — 2019. — Vol. 373. — P. 201-208.

78. Ghosh T., Arce-Ramos J.M., Li W.-Q., Yan H., Chee S.W., Genest A., Mirsaidov U. Periodic structural changes in Pd nanoparticles during oscillatory CO oxidation reaction // *Nature Communications*. — 2022. — Vol. 13. — № 1. — P. 6176.
79. Soliman N.K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review // *Journal of Materials Research and Technology*. — 2019. — Vol. 8. — № 2. — P. 2395-2407.
80. Xu G., Wang R., Yang F., Ma D., Yang Z., Lu Z. CO oxidation on single Pd atom embedded defect-graphene via a new termolecular Eley-Rideal mechanism // *Carbon*. — 2017. — Vol. 118. — P. 35-42.
81. Dobrota A.S., Pašti I.A. Chemisorption as the essential step in electrochemical energy conversion - Review // *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. — 2020. — Vol. 10. — № 2. — P. 141-159.
82. Baxter R.J., Hu P. Insight into why the Langmuir–Hinshelwood mechanism is generally preferred // *The Journal of Chemical Physics*. — 2002. — Vol. 116. — № 11. — P. 4379-4381.
83. Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кавалерская Н.Е., Маслаков К.И. Влияние температуры прокаливания на эффективность Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции гидродехлорирования // *Кинетика и катализ*. — 2020. — Том. 61. — № 3. — С. 410-427.
84. Навалихина М.Д. Способ приготовления никелевого катализатора для гидрирования непредельных, ароматических углеводородов и карбонильных соединений. 2050190 РФ. 1993
85. Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Shilina M.I., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Slavinskaya E.M. Role of surface coverage of alumina with Pt nanoparticles deposited by laser electrodispersion in catalytic CO oxidation // *Applied Surface Science*. — 2021. — Vol. 536. — P. 147656.
86. Hou Y., Gao S. Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties // *Journal of Materials Chemistry*. — 2003. — Vol. 13. — № 7. — P. 1510-1512.
87. Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis // *Nature Methods*. — 2012. — Vol. 9. — P. 671.
88. Slavinskaya E.M., Gulyaev R.V., Zadesenets A.V., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Shubin Y.V., Korenev S.V., Boronin A.I. Low-temperature CO oxidation by Pd/CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized using the coprecipitation method // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2015. — Vol. 166-167. — P. 91-103.
89. Slavinskaya E.M., Stadnichenko A.I., Muravyov V.V., Kardash T.Y., Derevyannikova E.A., Zaikovskii V.I., Stonkus O.A., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. Transformation of a Pt–CeO<sub>2</sub> Mechanical Mixture of Pulsed-Laser-Ablated Nanoparticles to a Highly Active Catalyst

- for Carbon Monoxide Oxidation // *ChemCatChem*. — 2018. — Vol. 10. — № 10. — P. 2232-2247.
90. Gao J., Jia C., Li J., Zhang M., Gu F., Xu G., Zhong Z., Su F. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO methanation: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports calcined at different temperatures // *Journal of Energy Chemistry*. — 2013. — Vol. 22. — № 6. — P. 919-927.
91. Zhang J., Xu H., Jin X., Ge Q., Li W. Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/La–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition // *Applied Catalysis A: General*. — 2005. — Vol. 290. — № 1-2. — P. 87-96.
92. Zhao A., Ying W., Zhang H., Ma H., Fang D. Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation // *Catalysis Communications*. — 2012. — Vol. 17. — P. 34-38.
93. Molina R., Poncelet G.  $\alpha$ -Alumina-Supported Nickel Catalysts Prepared from Nickel Acetylacetonate: A TPR Study // *Journal of Catalysis*. — 1998. — Vol. 173. — № 2. — P. 257-267.
94. Gavalas G.R., Phichitkul C., Voecks G.E. Structure and activity of NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiO/ZrO<sub>2</sub> calcined at high temperatures: I. Structure // *Journal of Catalysis*. — 1984. — Vol. 88. — № 1. — P. 54-64.
95. Lamber R., Schulz-Ekloff G. Characterization of microstructures in nickel alumina catalysts by analytical electron microscopy // *Surface Science*. — 1991. — Vol. 258. — № 1. — P. 107-118.
96. Richardson J.T., Lei M., Turk B., Forster K., Twigg M.V. Reduction of model steam reforming catalysts: NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Applied Catalysis A: General*. — 1994. — Vol. 110. — № 2. — P. 217-237.
97. Kim P., Kim H., Joo J.B., Kim W., Song I.K., Yi J. Effect of nickel precursor on the catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the hydrodechlorination of 1,1,2-trichloroethane // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2006. — Vol. 256. — № 1. — P. 178-183.
98. Ho S.-C., Chou T.-C. The role of anion in the preparation of nickel catalyst detected by TPR and FTIR spectra // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 1995. — Vol. 34. — № 7. — P. 2279-2284.
99. Elmasry M.A.A., Gaber A., Khater E.M.H. Thermal Decomposition of Ni(II) and Fe(III) Nitrates and their Mixture // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 1998. — Vol. 52. — № 2. — P. 489-495.
100. Małecka B., Łącz A., Drożdż E., Małecki A. Thermal decomposition of d-metal nitrates supported on alumina // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. — 2015. — Vol. 119. — № 2. — P. 1053-1061.

101. Rynkowski J.M., Paryjczak T., Lenik M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Applied Catalysis A: General*. — 1993. — Vol. 106. — P. 73-82.
102. Heracleous E., Lee A.F., Wilson K., Lemonidou A.A. Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies // *Journal of Catalysis*. — 2005. — Vol. 231. — № 1. — P. 159-171.
103. Li C., Chen Y.-W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method // *Thermochimica Acta*. — 1995. — Vol. 256. — P. 457-465.
104. Li G., Hu L., Hill J.M. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation // *Applied Catalysis A: General*. — 2006. — Vol. 301. — № 1. — P. 16-24.
105. Bolt P.H., Habraken F.H.P.M., Geus J.W. On the role of a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> intermediate layer in the sintering behavior of Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Journal of Catalysis*. — 1995. — Vol. 151. — P. 300-306.
106. Cesteros Y., Salagre P., Medina F., Sueiras J.E. Preparation and characterisation of several high-area NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels. Study of their redusibility // *Chemistry of Materials*. — 2000. — Vol. 12. — P. 331-335.
107. Turlier P., Martin G.A. Evidence for a weak metal-support interaction in alumina-supported nickel catalysts // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. — 1982. — Vol. 19. — № 3. — P. 275-278.
108. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes // *J Colloid Interface Sci*. — 1977. — Vol. 63. — P. 480-499.
109. McBride M.B. Retention of Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and Mn<sup>2+</sup> by amorphous alumina // *Soil Sci. Soc. Am. J.* — 1978. — Vol. 42. — P. 27-31.
110. Hachiya K., Sasaki M., Saruta Y., Mikami N., Yasunaga T. Static and kinetic studies of adsorption-desorption of metal ions on a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface. 1. Static study of adsorption-desorption // *journal of Physical Chemistry*. — 1984. — Vol. 88. — P. 23-27.
111. de Bokx P.K., Wassenberg W.B.A., Geus J.W. Interaction of nickel ions with a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support during deposition from aqueous solution // *Journal of Catalysis*. — 1987. — Vol. 104. — P. 86-98.
112. Schwarz J.A., Ugbor C.T., Zhang R. The adsorption/impregnation of Pd(II) cations on alumina, silica, and their composite oxides // *Journal of Catalysis*. — 1992. — Vol. 138. — P. 38-54.

113. Velu S., Suzuki K., Kapoor M.P., Tomura S., Ohashi F., Osaki S. Effect of Sn incorporation on the thermal transformation and reducibility of M(II)Al-layered double hydroxides [M(II)=Ni or Co] // *Chemistry of Materials*. — 2000. — Vol. 12. — P. 719-730.
114. Feng J.-T., Lin Y.-J., Evans D.G., Duan X., Li D.-Q. Enhanced metal dispersion and hydrodechlorination properties of a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst derived from layered double hydroxides // *Journal of Catalysis*. — 2009. — Vol. 266. — № 2. — P. 351-358.
115. Gil-Calvo M., Jiménez-González C., de Rivas B., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R. Effect of Ni/Al molar ratio on the performance of substoichiometric NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel-based catalysts for partial oxidation of methane // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2017. — Vol. 209. — P. 128-138.
116. Mansour A.N. Characterization of beta-Ni(OH)<sub>2</sub> by XPS // *Surface Science Spectra*. — 1994. — Vol. 3. — № 3. — P. 239-246.
117. Salvati L., Makovsky L.E., Stencil J.M., Brown F.R., Hercules D.M. Surface spectroscopic study of tungsten-alumina catalysts using x-ray photoelectron, ion scattering, and Raman spectroscopies // *Journal of Physical Chemistry*. — 1981. — Vol. 85. — № 24. — P. 3700-3707.
118. Aramendía M.A., Boráu V., García I.M., Jiménez C., Lafont F., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J. Influence of the Reaction Conditions and Catalytic Properties on the Liquid-Phase Hydrodechlorination of Chlorobenzene over Palladium-Supported Catalysts: Activity and Deactivation // *Journal of Catalysis*. — 1999. — Vol. 187. — № 2. — P. 392-399.
119. Choi Y.H., Lee W.Y. Effect of Ni loading and calcination temperature on catalyst performance and catalyst deactivation of Ni/SiO<sub>2</sub> in the hydrodechlorination of 1,2-dichloropropane into propylene // *Catalysis Letters*. — 2000. — Vol. 67. — P. 155-161.
120. Навалихина М.Д., Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Перистый А.А., Голубина Е.В., Лунин В.В. Гидродехлорирование хлорбензола на Ni- и Ni-Pd-катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями типа Кеггина // *Журнал физической химии*. — 2012. — Т. 86. — № 11. — С. 1792-1798.
121. Cesteros Y., Salagre P., Medina F., Sueiras J.E. Synthesis and characterisation of several Ni/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts active for the 1,2,4-trichlorobenzene hydrodechlorination // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2000. — Vol. 25. — P. 213-227.
122. Shin E.-J., Spiller A., Tavoularis G., Keane M.A. Chlorine–nickel interactions in gas phase catalytic hydrodechlorination: catalyst deactivation and the nature of reactive hydrogen // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 1999. — Vol. 1. — № 13. — P. 3173-3181.
123. Amorim C., Keane M.A. Catalytic hydrodechlorination of chloroaromatic gas streams promoted by Pd and Ni: The role of hydrogen spillover // *Journal of Hazardous Materials*. — 2012. — Vol. 211-212. — P. 208-217.

124. Навалихина М.Д., Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Перистый А.А., Голубина Е.В., Лунин В.В. Селективное гидрирование фенилацетилен на Ni и Ni-Pd катализаторах, модифицированных гетерополисоединениями типа Кеггина // Журнал физической химии. — 2012. — Vol. 86. — № 12. — P. 1935-1943.
125. Голубина Е.В., Локтева Е.С., Гурбанова У.Д., Харланов А.Н., Егорова Т.Б., Липатова И.А., Власкин М.С., Школьников Е.И. Мультифазное гидродехлорирование 1,3,5-трихлорбензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия: влияние свойств носителя и модификации гетерополикислотой на основе кремния и вольфрама // Кинетика и катализ. — 2019. — Т. 60. — № 3. — С. 315-333.
126. Рябашапка Д.А., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Харланов А.Н., Маслаков К.И., Камаев А.О., Шумянцев А.В., Липатова И.А., Школьников Е.И. Гидродехлорирование хлорбензола в паровой фазе на никелевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия: влияние структуры носителя и его модификации гетерополикислотой HSiW // Кинетика и катализ. — 2021. — Т. 62. — № 1. — С. 55-76.
127. Golubina E.V., Peristy A.A., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Egorov A.V. Modification of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with Pd nanoparticles for selective phenylacetylene semihydrodenation // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. — 2020. — Vol. 129. — № 2. — P. 883-898.
128. Zhao X., Lu G. Modulating and controlling active species dispersion over Ni-Co bimetallic catalysts for enhancement of hydrogen production of ethanol steam reforming // International Journal of Hydrogen Energy. — 2016. — Vol. 41. — № 5. — P. 3349-3362.
129. Aznárez A., Gil A., Korili S.A. Performance of palladium and platinum supported on alumina pillared clays in the catalytic combustion of propene // RSC Advances. — 2015. — Vol. 5. — № 100. — P. 82296-82309.
130. Chen L.F., González G., Wang J.A., Noreña L.E., Toledo A., Castillo S., Morán-Pineda M. Surfactant-controlled synthesis of Pd/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> catalyst for NO reduction by CO with excess oxygen // Applied Surface Science. — 2005. — Vol. 243. — № 1. — P. 319-328.
131. Fagherazzi G., Benedetti A., Polizzi S., Di Mario A., Pinna F., Signoretto M., Pernicone N. Structural investigation on the stoichiometry of  $\beta$ -PdH<sub>x</sub> in Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts as a function of metal dispersion // Catalysis Letters. — 1995. — Vol. 32. — № 3. — P. 293-303.
132. Abate S., Melada S., Centi G., Perathoner S., Pinna F., Strukul G. Performances of Pd-Me (Me=Ag, Pt) catalysts in the direct synthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on catalytic membranes // Catalysis Today. — 2006. — Vol. 117. — № 1. — P. 193-198.
133. Sepúlveda J.H., Fígoli N.S. The influence of calcination temperature on Pd dispersion and hydrogen solubility in Pd/SiO<sub>2</sub> // Applied Surface Science. — 1993. — Vol. 68. — № 2. — P. 257-264.

134. Boudart M., Hwang H.S. Solubility of hydrogen in small particles of palladium // *Journal of Catalysis*. — 1975. — Vol. 39. — № 1. — P. 44-52.
135. Khan Z., Dummer N.F., Edwards J.K. Silver-palladium catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide // *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*. — 2018. — Vol. 376. — № 2110. — P. 20170058.
136. Velon A., Olefjord I. Oxidation Behavior of Ni<sub>3</sub>Al and Fe<sub>3</sub>Al: I. XPS Calibrations of Pure Compounds and Quantification of the Results // *Oxidation of Metals*. — 2001. — Vol. 56. — № 5. — P. 415-424.
137. Legrand D.L., Nesbitt H.W., Bancroft G.M. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine millerite (NiS) surface and the effect of air and water oxidation // *American Mineralogist*. — 1998. — Vol. 83. — № 11-12\_Part\_1. — P. 1256-1265.
138. Wu M., Hercules D.M. Studies of supported nickel catalysts by X-ray photoelectron and ion scattering spectroscopies // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1979. — Vol. 83. — № 15. — P. 2003-2008.
139. Kim K.S., Gossmann A.F., Winograd N. X-ray photoelectron spectroscopic studies of palladium oxides and the palladium-oxygen electrode // *Anal Chem*. — 1974. — Vol. 46. — № 2. — P. 197-200.
140. Pillo T., Zimmermann R., Steiner P., Hüfner S. The electronic structure of PdO found by photoemission (UPS and XPS) and inverse photoemission (BIS) // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1997. — Vol. 9. — № 19. — P. 3987-3999.
141. Gopinath R., Seshu Babu N., Vinod Kumar J., Lingaiah N., Sai Prasad P.S. Influence of Pd Precursor and Method of Preparation on Hydrodechlorination Activity of Alumina Supported Palladium Catalysts // *Catalysis Letters*. — 2008. — Vol. 120. — № 3. — P. 312-319.
142. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ULVAC-PHI, Inc., Chigasaki, 1995. 261 p.
143. Jackson S.D., Shaw L.A. The liquid-phase hydrogenation of phenyl acetylene and styrene on a palladium/carbon catalyst // *Applied Catalysis A: General*. — 1996. — Vol. 134. — № 1. — P. 91-99.
144. Wilhite B.A., McCreedy M.J., Varma A. Kinetics of Phenylacetylene Hydrogenation over Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2002. — Vol. 41. — № 14. — P. 3345-3350.
145. Bond G.C. Platinum Metals as Hydrogenation Catalysts // *Platinum Metals Rev.* — 1957. — Vol. 1. — № 3. — P. 87-93.

146. Lee J.H., Kim S.K., Ahn I.Y., Kim W.-J., Moon S.H. Performance of Pd–Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by the selective deposition of Ag onto Pd in acetylene hydrogenation // *Catalysis Communications*. — 2011. — Vol. 12. — № 13. — P. 1251-1254.
147. Khan N.A., Shaikhutdinov S., Freund H.J. Acetylene and Ethylene Hydrogenation on Alumina Supported Pd-Ag Model Catalysts // *Catalysis Letters*. — 2006. — Vol. 108. — № 3. — P. 159-164.
148. Johansson M., Skúlason E., Nielsen G., Murphy S., Nielsen R.M., Chorkendorff I. Hydrogen adsorption on palladium and palladium hydride at 1bar // *Surface Science*. — 2010. — Vol. 604. — № 7. — P. 718-729.
149. Навалихина М.Д., Крылов О.В. Гидрирующая активность и адсорбционная способность нанесенных никелевых катализаторов, модифицированных гетерополисоединениями // *Кинетика и катализ*. — 2001. — Vol. 42. — № 2. — P. 294-305.
150. Навалихина М.Д., Головина Г.С., Петров Ю.И. // *Химия твердого топлива*. — 1984. — Vol. — № 6. — P. 89-93.
151. Morterra C., Magnacca G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species // *Catalysis Today*. — 1996. — Vol. 27. — № 3. — P. 497-532.
152. Morterra C., Bolis V., Magnacca G. IR Spectroscopic and Microcalorimetric Characterization of Lewis Acid Sites on (Transition Phase) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Adsorbed CO // *Langmuir*. — 1994. — Vol. 10. — № 6. — P. 1812-1824.
153. Busca G., Finocchio E., Escribano V.S. Infrared studies of CO oxidation by oxygen and by water over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2012. — Vol. 113-114. — P. 172-179.
154. Jin H., Yi X., Sun X., Qiu B., Fang W., Weng W., Wan H. Influence of H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> loading on hydrocracking activity of non-sulfide Ni–H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts // *Fuel*. — 2010. — Vol. 89. — № 8. — P. 1953-1960.
155. 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 // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. — 1982. — Vol. 20. — № 1. — P. 227-231.
156. Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N., Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbon monoxide as an IR probe molecule, in: *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2002, pp. 307-511.
157. Binet C., Jadi A., Lavalley J.-C. Évaluation de l'importance relative des faces cristallographiques du palladium supporté sur alumine: étude infrarouge à l'aide de la molécule sonde CO // *J. Chim. Phys.* — 1989. — Vol. 86. — P. 451-470.

158. Jalowiecki-Duhamel L., Monnier A., Barbaux Y. Hydrogen Species and Anionic Vacancies on Heteropolycompounds Catalytic Hydrogen Reservoirs // *Journal of Catalysis*. — 1998. — Vol. 176. — № 2. — P. 285-293.
159. Musso J.C., Parera J.M. Adsorption and spillover of hydrogen on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Applied Catalysis*. — 1987. — Vol. 30. — № 1. — P. 81-90.
160. Lee S., Kim H., Ryoo R., Park J.Y., Choi M. Hydrogen spillover in nonreducible oxides: Mechanism and catalytic utilization // *Nano Research*. — 2022. — Vol. 15. — № 12. — P. 10357-10365.
161. Golubina E.V., Lokteva E.S., Kachevsky S.A., Turakulova A.O., Lunin V.V. Development and design of Pd-containing supported catalysts for hydrodechlorination // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 2010. — Vol. 175. — P. 293-296.
162. Туракулова А.О., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Коротков А.В., Лунин В.В. Бинарные оксиды  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  – перспективные носители для палладиевых катализаторов гидродехлорирования // *Журнал физической химии*. — 2011. — Т. 85. — № 3. — С. 466-472.
163. Отрощенко Т.П., Туракулова А.О., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Лунин В.В. Катализаторы на основе  $\text{PdO-ZrO}_2$  в реакции гидродехлорирования хлорбензола // *Журнал физической химии*. — 2015. — Т. 89. — № 7. — С. 1079-1088.
164. Голубина Е.В., Туракулова А.О., Локтева Е.С., Перистый А.А., Лунин В.В. Способ получения катализатора гидродехлорирования. // Патент № 2462311 РФ. Бюл. — 2012. — № 27. — 5 с.
165. Dong Q., Su H., Cao W., Zhang D., Guo Q., Lai Y. Synthesis and characterizations of hierarchical biomorphic titania oxide by a bio-inspired bottom-up assembly solution technique // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2007. — Vol. 180. — № 3. — P. 949-955.
166. Kaplin I.Y., Lokteva E.S., Golubina E.V., Lunin V.V. Template Synthesis of Porous Ceria-Based Catalysts for Environmental Application // *Molecules*. — 2020. — Vol. 25. — № 18. — P. 4242
167. Ramírez-Rico J., Martínez-Fernandez J., Singh M. Biomorphic ceramics from wood-derived precursors // *International Materials Reviews*. — 2017. — Vol. 62. — № 8. — P. 465-485.
168. Golubina E.V., Otrozhenko A., Turakulova A.O., Lokteva E.S., Lunin V.V., Lobanov M. Development of template assistant one-pot synthesis Ni-ZrO<sub>2</sub> composites for catalysis application, in: *Innovations in zeolites and ordered porous solids. 5th International FEZA Conference, Valencia, Spain, 2011*, pp. 263.

169. Chi C., Hui Z., Liu M., Zhang S., Gong Y. Effect of Acetic Acid Pretreatment on Wood Pore Structure and Fractal Dimension // *BioResources*. — 2017. — Vol. 12. — № 2. — P. 3905-3917
170. Khalil L.B., Girgis B.S., Tawfik T.A.M. Porosity Characteristics of Activated Carbons Derived from Olive Oil Wastes Impregnated with  $H_3PO_4$  // *Adsorption Science & Technology*. — 2000. — Vol. 18. — № 4. — P. 373-383.
171. Reiterer A., Sinn G., Stanzl-Tschegg S.E. Fracture characteristics of different wood species under mode I loading perpendicular to the grain // *Materials Science and Engineering: A*. — 2002. — Vol. 332. — № 1. — P. 29-36.
172. Zuo C.-y., Li Q.-s., Peng G.-r., Xing G.-z. Manufacture of biomorphic  $Al_2O_3$  ceramics using filter paper as template // *Progress in Natural Science: Materials International*. — 2011. — Vol. 21. — № 6. — P. 455-459.
173. Каплин И.Ю., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Черняк С.А., Лунин В.В. Промотирующий эффект добавок калия и кальция в церий-циркониевые оксидные катализаторы полного окисления СО // *Кинетика и катализ*. — 2017. — Т. 58. — № 5. — С. 598-605.
174. Фенгел Д., Вегенер Г., Древесина : Химия. Ультраструктура. Реакции, Лесн. пром-сть, Москва, 1988. 512 с.
175. Camposeco R., Castillo S., Nava N., Zanella R. Boosting of Soot Combustion on Alkaline Mn/ZrO<sub>2</sub> Nanostructures // *Topics in Catalysis*. — 2020. — Vol. 63. — № 5. — P. 481-491.
176. Hoang D.L., Lieske H. Temperature-programmed reduction study of chromium oxide supported on zirconia and lanthana–zirconia // *Thermochimica Acta*. — 2000. — Vol. 345. — № 1. — P. 93-99.
177. Shao Y., Xu Z., Wan H., Chen H., Liu F., Li L., Zheng S. Influence of ZrO<sub>2</sub> properties on catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over Pd/ZrO<sub>2</sub> catalysts // *Journal of Hazardous Materials*. — 2010. — Vol. 179. — № 1. — P. 135-140.
178. Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Nikolaev S.A., Golubina E.V., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V., New Approaches to Design of Nanostructured Catalysts, in: *Catalysis: Principles, Types and Applications*, Nova Science Publishers Inc NY, United States of America, 2011, pp. 245-306.
179. Wambach J., Baiker A., Wokaun A. CO<sub>2</sub> hydrogenation over metal/zirconia catalysts // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 1999. — Vol. 1. — № 22. — P. 5071-5080.
180. Cantrell J.S., Bowman R.C., Maeland A.J. X-ray diffraction, neutron scattering and NMR studies of hydrides formed by Ti<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>O and Zr<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>O // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2002. — Vol. 330-332. — P. 191-196.

181. Chen L.F., Wang J.A., Valenzuela M.A., Bokhimi X., Acosta D.R., Novaro O. Hydrogen spillover and structural defects in a PdO/zirconia nanophase synthesized through a surfactant-templated route // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2006. — Vol. 417. — № 1. — P. 220-223.
182. Lokteva E.S., Peristy A.A., Kavalerskaya N.E., Golubina E.V., Yashina L.V., Rostovshchikova T.N., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V. Laser electrodispersion as a new chlorine-free method for the production of highly effective metal-containing supported catalysts // *Pure and Applied Chemistry*. — 2012. — Vol. 84. — № 3. — P. 495-508.
183. Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Голубина Е.В., Маслаков К.И. Гидродехлорирование хлорбензола в присутствии Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного методом лазерного электродиспергирования и из коллоидной дисперсии // *Кинетика и катализ*. — 2013. — Vol. 54. — № 5. — P. 631-640.
184. Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кротова И.Н., Николаев С.А., Маслаков К.И., Явсин Д.А. Адсорбция и окисление СО на наночастицах Au и Ni, осажденных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом лазерного электродиспергирования // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2015. — № 4. — P. 812-818.
185. Голубина Е.В., Локтева Е.С., Маслаков К.И., Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А. Особенности строения и каталитического поведения наноструктурированных Ni-катализаторов, полученных методом лазерного электродиспергирования // *Российские нанотехнологии*. — 2017. — Т. 12. — № 1-2. — С. 16-21.
186. Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Egorova T.B., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Yermakov A.Y. Chlorobenzene hydrodechlorination on bimetallic catalysts prepared by laser electrodispersion of NiPd alloy // *Pure and Applied Chemistry*. — 2018. — Vol. 90. — № 11. — P. 1685-1701.
187. Bryzhin A.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N. Bimetallic Nanostructured Catalysts Prepared by Laser Electrodispersion: Structure and Activity in Redox Reactions // *ChemCatChem*. — 2020. — Vol. 12. — № 17. — P. 4396-4405.
188. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза наноструктурированных катализаторов: достижения и перспективы // *Журнал физической химии*. — 2021. — Т. 95. — № 3. — С. 348-373.

189. Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yassievich I.N., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Chapter 15 Charge Effects in Catalysis by Nanostructured Metals, in: L. I. Trakhtenberg, S. H. Lin and O. J. Ilegbusi (Eds.) *Thin Films and Nanostructures*, Academic Press, 2007, pp. 725-754.
190. Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Kozhevnikov V.M., Chapter 3 - Advanced Size-Selected Catalysts Prepared by Laser Electrodispersion, in: V. A. Sadykov (Ed.) *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy*, Elsevier, 2019, pp. 61-97.
191. Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Smirnova I.P., Kulagina M.M., Gurevich S.A. Effect of oxidation on the electrical properties of granular copper nanostructures // *Physics of the Solid State*. — 2003. — Vol. 45. — № 10. — P. 1993-2000.
192. Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bauman Y.I., Potylitsyna A.R., Kadtsyna A.S., Chesnokov V.V., Nalivaiko A.Y., Gromov A.A., Buyanov R.A., Two Scenarios of Dechlorination of the Chlorinated Hydrocarbons over Nickel-Alumina Catalyst // *Catalysts*. — 2020. — Vol. 10. — № 12. — P. 1446
193. Mortensen P.M., Gardini D., de Carvalho H.W.P., Damsgaard C.D., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Wagner J.B., Jensen A.D. Stability and resistance of nickel catalysts for hydrodeoxygenation: carbon deposition and effects of sulfur, potassium, and chlorine in the feed // *Catalysis Science & Technology*. — 2014. — Vol. 4. — № 10. — P. 3672-3686.
194. Preda I., Gutiérrez A., Abbate M., Yubero F., Méndez J., Alvarez L., Soriano L. Interface effects in the Ni2p x-ray photoelectron spectra of NiO thin films grown on oxide substrates // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77. — № 7. — P. 075411.
195. Kirumakki S.R., Shpeizer B.G., Sagar G.V., Chary K.V.R., Clearfield A. Hydrogenation of naphthalene over NiO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: structure-activity correlation // *Journal of Catalysis*. — 2006. — Vol. 242. — № 2. — P. 319-331.
196. Wang J., Zhao Q., Hou H., Wu Y., Yu W., Ji X., Shao L. Nickel nanoparticles supported on nitrogen-doped honeycomb-like carbon frameworks for effective methanol oxidation // *RSC Advances*. — 2017. — Vol. 7. — № 23. — P. 14152-14158.
197. Prieto P., Nistor V., Nouneh K., Oyama M., Abd-Lefdil M., Díaz R. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver-nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth // *Applied Surface Science*. — 2012. — Vol. 258. — № 22. — P. 8807-8813.
198. Jiang C., Zhao B., Cheng J., Li J., Zhang H., Tang Z., Yang J. Hydrothermal synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> nanoflakes on 3D graphene foam for high-performance supercapacitors // *Electrochimica Acta*. — 2015. — Vol. 173. — P. 399-407.

199. Krasovskii P.A., Troyan V.I., Pushkin M.A., Borisyuk P.V., Borman V.D., Tronin V.N. Method for observing exciton-like strongly correlated hole states in the auger spectra of nanoclusters of a series of narrow-band metals // *Measurement Techniques*. — 2011. — Vol. 54, № 5. — P. 490-495.
200. Tao J.G., Pan J.S., Huan C.H.A., Zhang Z., Chai J.W., Wang S.J. Origin of XPS binding energy shifts in Ni clusters and atoms on rutile TiO<sub>2</sub> surfaces // *Surface Science*. — 2008. — Vol. 602. — № 16. — P. 2769-2773.
201. Sun Y., Pan J.S., Tao J.G., Nie Y.G., Huan C.H.A., Zhang Z., Chai J.W., Li D., Wang S.J., Sun C.Q. Size dependence of the 2p<sub>3/2</sub> and 3d<sub>5/2</sub> binding energy shift of Ni nanostructures: skin-depth charge and energy trapping // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2009. — Vol. 113. — P. 10939-10946.
202. Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Kavalerskaya N.E., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A. Surface density of particles in the design of nanostructured catalysts // *Theoretical and Experimental Chemistry*. — 2013. — Vol. 49. — № 1. — P. 40-45.
203. Tsodikov M.V., Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kiseleva O.I., Maksimov Y.V., Suzdalev I.P., Ikorskii V.N. Structure and size effects in catalysis by immobilized nanoclusters of iron oxides // *Catalysis Today*. — 2005. — Vol. 105. — № 3. — P. 634-640.
204. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Наука. Новосибирск. 1984. 245 с.
205. Николаев С.А., Голубина Е.В., Кустов Л.М., Тарасов А.Л., Ткаченко О.П. Активность Au-, Ni- и Au-Ni-катализаторов в реакциях паровой конверсии и окисления монооксида углерода // *Кинетика и катализ*. — 2014. — Т. 55. — № 3. — С. 326-333.
206. Yuan G., Lopez J.L., Louis C., Delannoy L., Keane M.A. Remarkable hydrodechlorination activity over silica supported nickel/gold catalysts // *Catalysis Communications*. — 2005. — Vol. 6. — № 8. — P. 555-562.
207. Bonarowska M., Kaszkur Z., Łomot D., Rawski M., Karpiński Z. Effect of gold on catalytic behavior of palladium catalysts in hydrodechlorination of tetrachloromethane // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2015. — Vol. 162. — P. 45-56.
208. Fang Y.-L., Heck K.N., Alvarez P.J.J., Wong M.S. Kinetics Analysis of Palladium/Gold Nanoparticles as Colloidal Hydrodechlorination Catalysts // *ACS Catalysis*. — 2011. — Vol. 1. — № 2. — P. 128-138.
209. Keane M.A., Gómez-Quero S., Cárdenas-Lizana F., Shen W. Alumina-Supported Ni-Au: Surface Synergistic Effects in Catalytic Hydrodechlorination // *ChemCatChem*. — 2009. — Vol. 1. — № 2. — P. 270-278.

210. Davydov A., *Molecular Spectroscopy of oxide catalyst surfaces*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003. 684 p.
211. Ojala S.A., Bion N., Rijo Gomes S., Keiski R.L., Duprez D.A. Isotopic Oxygen Exchange over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Study on C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> and <sup>18</sup>O<sub>2</sub> Exchange // *ChemCatChem*. — 2010. — Vol. 2. — № 5 — P. 527-533
212. Fu Q., Wagner T. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces // *Surface Science Reports*. — 2007. — Vol. 62. — № 11. — P. 431-498.
213. Cárdenas-Lizana F., Gómez-Quero S., Amorim C., Keane M.A. Gas phase hydrogenation of p-chloronitrobenzene over Pd–Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Applied Catalysis A: General*. — 2014. — Vol. 473. — P. 41-50.
214. Miegge P., Rousset J.L., Tardy B., Massardier J., Bertolini J.C. Pd<sub>1</sub>Ni<sub>99</sub> and Pd<sub>5</sub>Ni<sub>95</sub>: Pd Surface Segregation and Reactivity for the Hydrogenation of 1,3-Butadiene // *Journal of Catalysis*. — 1994. — Vol. 149. — № 2. — P. 404-413.
215. Zaleska-Medynska A., Marchelek M., Diak M., Grabowska E. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2016. — Vol. 229. — № Supplement C. — P. 80-107.
216. Biesinger M.C., Payne B.P., Lau L.W.M., Gerson A., Smart R.S.C. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems // *Surface and Interface Analysis*. — 2009. — Vol. 41. — № 4. — P. 324-332.
217. Rogers J.L., Mangarella M.C., D'Amico A.D., Gallagher J.R., Dutzer M.R., Stavitski E., Miller J.T., Sievers C. Differences in the Nature of Active Sites for Methane Dry Reforming and Methane Steam Reforming over Nickel Aluminate Catalysts // *ACS Catalysis*. — 2016. — Vol. 6. — № 9. — P. 5873-5886.
218. Jiang Y., Chen J., Zhang J., Zeng Y., Wang Y., Zhou F., Kiani M., Wang R. Controlled decoration of Pd on Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles by atomic layer deposition for high ethanol oxidation activity // *Applied Surface Science*. — 2017. — Vol. 420. — P. 214-221.
219. Luis Benítez A J., Angel G.D. Total hydrodechlorination of industrial transformer oil on metal-supported catalysts // *Chemical Engineering Communications*. — 2009. — Vol. 196. — № 10. — P. 1217-1226.
220. Lingaiah N., A. Uddin M., Muto A., Sakata Y. Hydrodechlorination of chlorinated hydrocarbons over metal–carbon composite catalysts prepared by a modified carbothermal reduction method // *Chemical Communications*. — 1999. — Vol. — № 17. — P. 1657-1658.

221. Babu N.S., Lingaiah N., Kumar J.V., Prasad P.S.S. Studies on alumina supported Pd–Fe bimetallic catalysts prepared by deposition–precipitation method for hydrodechlorination of chlorobenzene // *Applied Catalysis A: General*. — 2009. — Vol. 367. — № 1. — P. 70-76.
222. Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V., Telegina N.S., Stakheev A.Y., Tundo P. The role of Fe addition on the activity of Pd-containing catalysts in multiphase hydrodechlorination // *Applied Catalysis A: General*. — 2006. — Vol. 302. — № 1. — P. 32-41.
223. Deng J., Song W., Jing M., Yu T., Zhao Z., Xu C., Liu J. A DFT and microkinetic study of HCHO catalytic oxidation mechanism over Pd/CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts: The effect of metal-oxide interface // *Catalysis Today*. — 2020. — Vol. 339. — P. 210-219.
224. Yu W.-Y., Zhang L., Mullen G.M., Henkelman G., Mullins C.B. Oxygen Activation and Reaction on Pd–Au Bimetallic Surfaces // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — Vol. 119. — № 21. — P. 11754-11762.
225. Белецкая А.В., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. Активация кислорода на нанокластере палладия // *Российские нанотехнологии*. — 2011. — Vol. 6. — № 11-12. — P. 717-722.
226. Zhang Y., Cai Y., Guo Y., Wang H., Wang L., Lou Y., Guo Y., Lu G., Wang Y. The effects of the Pd chemical state on the activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in CO oxidation // *Catalysis Science & Technology*. — 2014. — Vol. 4. — № 11. — P. 3973-3980.
227. Turaeva N., Preuss M.L. Electronic effects in CO oxidation by nanoparticle catalysts // *Catalysis Communications*. — 2015. — Vol. 65. — P. 30-33.
228. Balmes O., Resta A., Wermeille D., Felici R., Messing M.E., Deppert K., Liu Z., Grass M.E., Bluhm H., Rijn R.v., Frenken J.W.M., Westerström R., Blomberg S., Gustafson J., Andersen J.N., Lundgren E. Reversible formation of a PdC<sub>x</sub> phase in Pd nanoparticles upon CO and O<sub>2</sub> exposure // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2012. — Vol. 14. — № 14. — P. 4796-4801.
229. Casapu M., Fischer A., Gänzler A.M., Popescu R., Crone M., Gerthsen D., Türk M., Grunwaldt J.-D. Origin of the Normal and Inverse Hysteresis Behavior during CO Oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *ACS Catalysis*. — 2017. — Vol. 7. — № 1. — P. 343-355.
230. Koutoufaris I., Koltsakis G. Heat- and mass-transfer induced hysteresis effects during catalyst light-off testing // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. — 2014. — Vol. 92. — № 9. — P. 1561-1569.
231. Zahaf R., Jung J.W., Coker Z., Kim S., Choi T.-Y., Lee D. Pt Catalyst over SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Supports Synthesized by Aerosol Method for HC-SCR DeNO<sub>x</sub> Application // *Aerosol and Air Quality Research*. — 2015. — Vol. 15. — № 6. — P. 2409-2421.
232. Saveleva V.A., Papaefthimiou V., Daletou M.K., Doh W.H., Ulhaq-Bouillet C., Diebold M., Zafeiratos S., Savinova E.R. Operando Near Ambient Pressure XPS (NAP-XPS) Study of

- the Pt Electrochemical Oxidation in H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> Ambients // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2016. — Vol. 120. — № 29. — P. 15930-15940.
233. Kovtunov K.V., Barskiy D.A., Salnikov O.G., Khudorozhkov A.K., Bukhtiyarov V.I., Prosvirin I.P., Koptyug I.V. Parahydrogen-induced polarization (PHIP) in heterogeneous hydrogenation over bulk metals and metal oxides // *Chemical Communications*. — 2014. — Vol. 50. — № 7. — P. 875-878.
234. Li Q., Wang K., Zhang S., Zhang M., Yang J., Jin Z. Effect of photocatalytic activity of CO oxidation on Pt/TiO<sub>2</sub> by strong interaction between Pt and TiO<sub>2</sub> under oxidizing atmosphere // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2006. — Vol. 258. — № 1. — P. 83-88.
235. Pakharukova V.P., Pakharukov I.Y., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N. Alumina-supported platinum catalysts: Local atomic structure and catalytic activity for complete methane oxidation // *Applied Catalysis A: General*. — 2014. — Vol. 486. — P. 12-18.
236. Kang M., Bae Y.-S., Lee C.-H. Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalyst // *Carbon*. — 2005. — Vol. 43. — № 7. — P. 1512-1516.
237. Paz D.S., Damyanova S., Borges L.R., Santos J.B.O., Bueno J.M.C. Identifying the adsorbed active intermediates on Pt surface and promotion of activity through the redox CeO<sub>2</sub> in preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> // *Applied Catalysis A: General*. — 2017. — Vol. 548. — P. 164-178.
238. Tankov I., Cassinelli W.H., Bueno J.M.C., Arishtirova K., Damyanova S. DRIFTS study of CO adsorption on praseodymium modified Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Applied Surface Science*. — 2012. — Vol. 259. — P. 831-839.
239. Lee S.M., Kim G.J., Lee S.H., Hwang I.H., Hong S.C., Kim S.S. Catalytic Performance of Ce<sub>0.6</sub>Y<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>-Supported Platinum Catalyst for Low-Temperature Water–Gas Shift Reaction // *ACS Omega*. — 2018. — Vol. 3. — № 3. — P. 3156-3163.
240. Hollins P. The influence of surface defects on the infrared spectra of adsorbed species // *Surface Science Reports*. — 1992. — Vol. 16. — № 2. — P. 51-94.
241. Lin J., Wang X., Zhang T. Recent progress in CO oxidation over Pt-group-metal catalysts at low temperatures // *Chinese Journal of Catalysis*. — 2016. — Vol. 37. — № 11. — P. 1805-1813.
242. Smirnov M.Y., Vovk E.I., Kalinkin A.V., Pashis A.V., Bukhtiyarov V.I. An XPS study of the oxidation of noble metal particles evaporated onto the surface of an oxide support in their reaction with NO<sub>x</sub> // *Kinetics and Catalysis*. — 2012. — Vol. 53. — № 1. — P. 117-124.
243. An K., Alayoglu S., Musselwhite N., Plamthottam S., Melaet G., Lindeman A.E., Somorjai G.A. Enhanced CO oxidation rates at the interface of mesoporous oxides and Pt nanoparticles // *J Am Chem Soc*. — 2013. — Vol. 135. — № 44. — P. 16689-16696.

244. Chen G., Yang H., Wu B., Zheng Y., Zheng N. Supported monodisperse Pt nanoparticles from  $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})_3]_5^{2-}$  clusters for investigating support–Pt interface effect in catalysis // Dalton Transactions. — 2013. — Vol. 42. — № 35. — P. 12699-12705.
245. Yu X., Wang Y., Kim A., Kim Y.K. Observation of temperature-dependent kinetics for catalytic CO oxidation over  $\text{TiO}_2$ -supported Pt catalysts // Chemical Physics Letters. — 2017. — Vol. 685. — P. 282-287.
246. Johánek V., Václavů M., Matolínová I., Khalakhan I., Haviar S., Matolín V. High low-temperature CO oxidation activity of platinum oxide prepared by magnetron sputtering // Applied Surface Science. — 2015. — Vol. 345. — P. 319-328.
247. Kawai M., Onishi T., Tamaru K. Oxidation of CO on a Pd surface: application of IR-RAS to the study of the steady state surface reaction // Applications of Surface Science. — 1981. — Vol. 8. — № 4. — P. 361-372.
248. Carlsson P.-A., Skoglundh M. Low-temperature oxidation of carbon monoxide and methane over alumina and ceria supported platinum catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. — 2011. — Vol. 101. — № 3. — P. 669-675.
249. Allian A.D., Takanabe K., Fajdala K.L., Hao X., Truex T.J., Cai J., Buda C., Neurock M., Iglesia E. Chemisorption of CO and Mechanism of CO Oxidation on Supported Platinum Nanoclusters // Journal of the American Chemical Society. — 2011. — Vol. 133. — № 12. — P. 4498-4517.
250. Duprat F. Light-off curve of catalytic reaction and kinetics // Chemical Engineering Science. — 2002. — Vol. 57. — № 6. — P. 901-911.
251. Гуревич С.А., Ильющенко Д.С., Явсин Д.А., Глебова Н.В., Нечитайлов А.А., Зеленина Н.К., Томасов А.А. Зарядовое состояние и активность катализаторов Pt/C в реакции восстановления кислорода // Электрохимия. — 2017. — Vol. 53. — № 6. — P. 642–650.
252. Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Zabelin M.A., Yassievich I.N., Gurevich S.A. New size effect in the catalysis by interacting copper nanoparticles // Applied Catalysis A: General. — 2005. — Vol. 296. — № 1. — P. 70-79.
253. Valero-Romero M.J., Rodríguez-Cano M.Á., Palomo J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Carbon-Based Materials as Catalyst Supports for Fischer–Tropsch Synthesis: A Review // Frontiers in Materials. — 2021. — Vol. 7. — P. 617432
254. Lam E., Luong J.H.T. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals // ACS Catalysis. — 2014. — Vol. 4. — № 10. — P. 3393-3410.
255. Васильев В.П., Аналитическая химия, Высшая школа, Москва, 1989. р.

256. Kimling J., Maier M., Okenve B., Kotaidis V., Ballot H., Plech A. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2006. — Vol. 110. — № 32. — P. 15700-15707.
257. Голубина Е.В., Локтева Е.С., Ерохин А.В., Мурзин В.Ю., Черникова В.С., Велигжанин А.А. Формирование активных центров нанесенных на наноалмазы никель-цинковых катализаторов селективного гидрирования фенилацетилена // *Журнал физической химии*. — 2021. — Т. 95. — № 3. — С. 393-404.
258. Golubina E.V., Lokteva E.S., Erokhin A.V., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Likholobov V.A., Lunin V.V. The role of metal-support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation // *Journal of Catalysis*. — 2016. — Vol. 344. — P. 90-99.
259. Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Chernyshov A.A., Trigub A.L., Khlebnikov A.S., Nizovskii A.I., Khudorozhkov A.K., Beck I.É., Bukhtiyarov V.I. An in situ cell for investigation of the catalyst structure using synchrotron radiation // *Journal of Structural Chemistry*. — 2010. — Vol. 51. — № 1. — P. 20-27.
260. Newville M. IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting // *Journal of Synchrotron Radiation*. — 2001. — Vol. 8. — № 2. — P. 322-324.
261. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *Journal of Synchrotron Radiation*. — 2005. — Vol. 12. — № 4. — P. 537-541.
262. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Клоков С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. Катализатор гидродеchlorирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок // *Кинетика и катализ*. — 2015. — Т. 56. — № 6. — С. 753-762.
263. Локтева Е.С., Клоков С.В., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Тренихин М.В., Ивакин Ю.Д., Лихолобов В.А. Влияние способа предварительной гидротермальной обработки на физико-химические свойства Pd/C композитов, получаемых пиролизом опилок, пропитанных раствором нитрата палладия // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2016. — № 11. — С. 2618-2627.
264. Klokov S.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Levanov A.V., Chernyak S.A., Likholobov V.A. Effective Pd/C catalyst for chlorobenzene and hexachlorobenzene hydrodechlorination by direct pyrolysis of sawdust impregnated with palladium nitrate // *Catalysis Communications*. — 2016. — Vol. 77. — P. 37-41.
265. Клоков С.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Исайкина О.Я., Тренихин М.В. Палладий-кобальтовые катализаторы на углеродном носителе в

- гидродеchlorировании хлорбензола // Журнал физической химии. — 2019. — Т. 93. — № 10. — С. 1584-1600.
266. Klovov S.V., Lokteva E.S., Golubina E.V., Chernavskii P.A., Maslakov K.I., Egorova T.B., Chernyak S.A., Minin A.S., Konev A.S. Cobalt–carbon nanocomposite catalysts of gas-phase hydrodechlorination of chlorobenzene // Applied Surface Science. — 2019. — Vol. 463. — P. 395-402.
267. Wang Z., Guo H., Shen F., Yang G., Zhang Y., Zeng Y., Wang L., Xiao H., Deng S. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), and phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) // Chemosphere. — 2015. — Vol. 119. — P. 646-653.
268. Leng L., Xiong Q., Yang L., Li H., Zhou Y., Zhang W., Jiang S., Li H., Huang H. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar // Science of The Total Environment. — 2021. — Vol. 763. — P. 144204.
269. Tomczyk A., Sokołowska Z., Boguta P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects // Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. — 2020. — Vol. 19. — № 1. — P. 191-215.
270. Song Y., Tahmasebi A., Yu J. Co-pyrolysis of pine sawdust and lignite in a thermogravimetric analyzer and a fixed-bed reactor // Bioresource Technology. — 2014. — Vol. 174. — P. 204-211.
271. Haghghi Mood S., Hossein Golfeshan A., Tabatabaei M., Salehi Jouzani G., Najafi G.H., Gholami M., Ardjmand M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2013. — Vol. 27. — P. 77-93.
272. Shafizadeh F., Pyrolytic Reactions and Products of Biomass, in: R. P. Overend, T. A. Milne and L. K. Mudge (Eds.) Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion, Springer Netherlands, Dordrecht, 1985, pp. 183-217.
273. Cai S., Zhang N., Li K., Wang X. Effect of pressurized hot water treatment on the mechanical properties, Suerace color, chemical composition and clystallinity of pine wood // Wood research. — 2019. — Vol. 64. — P. 389-400.
274. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Романов Ю.А., Киселев М.Р., Пулин А.Л., Чугаев С.С., Школин А.В. Углеродные нанопористые адсорбенты из скорлупы грецкого ореха для улавливания паров сжиженного природного газа в системах криогенного хранения // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2020. — Vol. 56. — № 6. — P. 579–590.

275. Lai W., Yang S., Jiang Y., Zhao F., Li Z., Zaman B., Fayaz M., Li X., Chen Y. Artefact peaks of pore size distributions caused by unclosed sorption isotherm and tensile strength effect // *Adsorption*. — 2020. — Vol. 26. — № 4. — P. 633-644.
276. Qi L., Tang X., Wang Z., Peng X. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach // *International Journal of Mining Science and Technology*. — 2017. — Vol. 27. — № 2. — P. 371-377.
277. Чудинов Б.С., Вода в древесине, Изд-во "Наука" Сибирское отделение, Новосибирск, 1984. 267 p.
278. Do D.D., *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics (Series on Chemical Engineering)*, Imperial College Press, 1998. 892 p.
279. Физика древесины (учебное пособие), Изд-во КГТУ, Кострома, 2009. 75 p.
280. Dong Jin S., Tae-Jin P., Son-Ki I. Effect of surface oxygen groups of carbon supports on the characteristics of Pd/C catalysts // *Carbon*. — 1993. — Vol. 31. — № 3. — P. 427-435.
281. Zhang Y.-J., Xing Z.-J., Duan Z.-K., Meng L., Wang Y. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 315. — P. 279-286.
282. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Communications*. — 2007. — Vol. 143. — № 1. — P. 47-57.
283. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // *The Journal of Chemical Physics*. — 1970. — Vol. 53. — № 3. — P. 1126-1130.
284. Schwan J., Ulrich S., Batori V., Ehrhardt H., Silva S.R.P. Raman spectroscopy on amorphous carbon films // *Journal of Applied Physics*. — 1996. — Vol. 80. — № 1. — P. 440-447.
285. Hegab H.M., Zou L. Graphene oxide-assisted membranes: Fabrication and potential applications in desalination and water purification // *Journal of Membrane Science*. — 2015. — Vol. 484. — P. 95-106.
286. Reich S., Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite // *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*. — 2004. — Vol. 362. — № 1824. — P. 2271-2288.
287. Nakamizo M., Kammereck R., Walker P.L. Laser raman studies on carbons // *Carbon*. — 1974. — Vol. 12. — № 3. — P. 259-267.
288. Adamopoulos G., Robertson J., Morrison N.A., Godet C. Hydrogen content estimation of hydrogenated amorphous carbon by visible Raman spectroscopy // *Journal of Applied Physics*. — 2004. — Vol. 96. — № 11. — P. 6348-6352.

289. McDonald-Wharry J., Manley-Harris M., Pickering K. Carbonisation of biomass-derived chars and the thermal reduction of a graphene oxide sample studied using Raman spectroscopy // *Carbon*. — 2013. — Vol. 59. — P. 383-405.
290. Tsaneva V.N., Kwapinski W., Teng X., Glowacki B.A. Assessment of the structural evolution of carbons from microwave plasma natural gas reforming and biomass pyrolysis using Raman spectroscopy // *Carbon*. — 2014. — Vol. 80. — P. 617-628.
291. Tew M.W., Janousch M., Huthwelker T., van Bokhoven J.A. The roles of carbide and hydride in oxide-supported palladium nanoparticles for alkyne hydrogenation // *Journal of Catalysis*. — 2011. — Vol. 283. — № 1. — P. 45-54.
292. Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Pankin I.A., Rusalev Y.V., Emerich H., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A., Lamberti C. Palladium Carbide and Hydride Formation in the Bulk and at the Surface of Palladium Nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2018. — Vol. 122. — № 22. — P. 12029-12037.
293. Knight D.S., White W.B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy // *Journal of Materials Research*. — 1989. — Vol. 4. — № 2. — P. 385-393.
294. Hronec M., Fulajtárová K., Vávra I., Soták T., Dobročka E., Mičušík M. Carbon supported Pd–Cu catalysts for highly selective rearrangement of furfural to cyclopentanone // *Applied Catalysis B: Environmental*. — 2016. — Vol. 181. — P. 210-219.
295. Lokteva E., Erokhin A.V., Kachevsky S.A., Yermakov A.Y., Uimin M.A., Mysik A.A., Golubina E., Zanaevskiy K.L., Turakulova A.O., Lunin V. Metal-carbon nanocomposite systems as stable and active catalysts for chlorobenzene transformations // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 2010. — Vol. Volume 175. — P. 289-292.
296. Ерохин А.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Лунин В.В. Металл-углеродные наноконпозиты на основе никеля – новые катализаторы гидрирования фенилацетилена // *Журнал физической химии*. — 2014. — Т. 88. — № 1. — С. 16-21.
297. Erokhin A.V., Lokteva E.S., Yermakov A.Y., Boukhvalov D.W., Maslakov K.I., Golubina E.V., Uimin M.A. Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core–shell nanoparticles: About intrinsic activity of graphene-like carbon layer in H<sub>2</sub> activation // *Carbon*. — 2014. — Vol. 74. — P. 291-301.
298. Локтева Е.С., Качевский С.А., Туракулова А.О., Голубина Е.В., Лунин В.В., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А. Гидродегидрохлорирование хлорбензола в паровой фазе в присутствии наноконпозитов металл–углерод на основе никеля, палладия и железа // *Журнал физической химии*. — 2009. — Т. 83. — № 8. — С. 1463-1470.

299. Galakhov V.R., Shkvarin A.S., Semenova A.S., Uimin M.A., Mysik A.A., Shchegoleva N.N., Yermakov A.Y., Kurmaev E.Z. Characterization of Carbon-Encapsulated Nickel and Iron Nanoparticles by Means of X-ray Absorption and Photoelectron Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — Vol. 114. — № 51. — P. 22413-22416.
300. Цурин В.А., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А., Щеголева Н.Н., Гавико С.В., Майков В.В. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод // *Физика твердого тела*. — 2014. — Vol. 56. — № 2. — P. 287-300.
301. Ferrari A.C., Robertson J., Thomsen C., Reich S., Maultzsch J. Resonant Raman spectroscopy of nanotubes // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 2004. — Vol. 362. — № 1824. — P. 2337-2359.
302. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 61. — № 20. — P. 14095-14107.
303. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane // *Science*. — 2009. — Vol. 323. — № 5914. — P. 610-613.
304. Kovács G.J., Veres M., Koós M., Radnóczy G. Raman spectroscopic study of magnetron sputtered carbon–nickel and carbon nitride–nickel composite films: The effect of nickel on the atomic structure of the C/CN<sub>x</sub> matrix // *Thin Solid Films*. — 2008. — Vol. 516. — № 21. — P. 7910-7915.
305. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C<sub>60</sub> and some related species // *Chemical Physics Letters*. — 1986. — Vol. 128. — № 5. — P. 501-503.
306. Golubina E.V., Pichugina D.A., Majouga A.G., Aytkenov S.A. Role of deposition technique and support nature on the catalytic activity of supported gold clusters: experimental and theoretical study // *Studies in Surface Science and Catalysis*. — 2010. — Vol. Volume 175. — P. 297-300.
307. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Качевский С.А., Харланов А.Н., Ерохин А.В., Лунин В.В. Ультрадисперсный алмаз – новый углеродный носитель для катализаторов гидродехлорирования // *Кинетика и катализ*. — 2011. — Т. 52. — № 1. — С. 149-159.
308. Golubina E.V., Lokteva E.S., Majouga A.G., Lobanov M.V., Lunin V.V. Ultradispersed diamond as an excellent support for Pd and Au nanoparticle based catalysts for hydrodechlorination and CO oxidation // *Diamond and Related Materials*. — 2011. — Vol. 20. — № 7. — P. 960-964.

309. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons // *Catalysis Today*. — 2010. — Vol. 150. — № 1–2. — P. 2-7.
310. Mavrodinova V., Popova M., Kolev I., Stavrev S., Minchev C. Effect of the preparation conditions of Ni-supported shock-wave synthesized nanodiamond catalysts // *Applied Surface Science*. — 2007. — Vol. 253. — № 17. — P. 7115-7123.
311. Mavrodinova V., Popova M., Mitev D., Stavrev S., Vassilev S., Minchev C. Study on the preparation and the catalytic performance of Ni-modified shock-wave synthesized diamond blends and nanodispersed diamond // *Catalysis Communications*. — 2007. — Vol. 8. — № 10. — P. 1502-1506.
312. Dolmatov V.Y. Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications // *Russian Chemical Reviews*. — 2007. — Vol. 76. — № 4. — P. 339.
313. Gibson N., Shenderova O., Luo T.J.M., Moseenkov S., Bondar V., Puzyr A., Purtov K., Fitzgerald Z., Brenner D.W. Colloidal stability of modified nanodiamond particles // *Diamond and Related Materials*. — 2009. — Vol. 18. — № 4. — P. 620-626.
314. Schrand A., Hens S.A.C., Shenderova O. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. — 2009. — Vol. 34. — № 1. — P. 18-74.
315. Ginés L., Mandal S., Ashek I.A., Cheng C.-L., Sow M., Williams O.A. Positive zeta potential of nanodiamonds // *Nanoscale*. — 2017. — Vol. 9. — № 34. — P. 12549-12555.
316. Xu X., Yu Z., Zhu Y., Wang B. Effect of sodium oleate adsorption on the colloidal stability and zeta potential of detonation synthesized diamond particles in aqueous solutions // *Diamond and Related Materials*. — 2005. — Vol. 14. — № 2. — P. 206-212.
317. Dolmatov V.Y. Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and applications // *Russian Chemical Reviews*. — 2001. — Vol. 70. — № 7. — P. 607-626.
318. Bozon-Verduraz F., Tessier D., Rakai A. The role of CO adsorbed on the support in the determination of super small metal surface area // *Journal of Catalysis*. — 1991. — Vol. 127. — № 1. — P. 457-459.
319. Chen M.S., Goodman D.W. Structure–activity relationships in supported Au catalysts // *Catalysis Today*. — 2006. — Vol. 111. — № 1. — P. 22-33.
320. Ando T., Inoue S., Ishii M., Kamo M., Sato Y., Yamada O., Nakano T. Fourier-transform infrared photoacoustic studies of hydrogenated diamond surfaces // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. — 1993. — Vol. 89. — № 4. — P. 749-751.
321. Zou Q., Li Y.G., Zou L.H., Wang M.Z. Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation // *Materials Characterization*. — 2009. — Vol. 60. — № 11. — P. 1257-1262.

322. Anspoks A., Kuzmin A. Interpretation of the Ni K-edge EXAFS in nanocrystalline nickel oxide using molecular dynamics simulations // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2011. — Vol. 357. — № 14. — P. 2604-2610.
323. Funke H., Chukalina M. Wavelet analysis of EXAFS data – first studies // *FZR Annual Reports*. — 2001. — Vol. 343. — P. 45.
324. Timoshenko J., Kuzmin A. Wavelet data analysis of EXAFS spectra // *Computer Physics Communications*. — 2009. — Vol. 180. — № 6. — P. 920-925.
325. Goto Y., Taniguchi K., Omata T., Otsuka-Yao-Matsuo S., Ohashi N., Ueda S., Yoshikawa H., Yamashita Y., Oohashi H., Kobayashi K. Formation of Ni<sub>3</sub>C Nanocrystals by Thermolysis of Nickel Acetylacetonate in Oleylamine: Characterization Using Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy // *Chemistry of Materials*. — 2008. — Vol. 20. — № 12. — P. 4156-4160.
326. Kulakova I.I. Surface chemistry of nanodiamonds // *Physics of the Solid State*. — 2004. — Vol. 46. — № 4. — P. 636-643.
327. Yang L., Yu S., Peng C., Fang X., Cheng Z., Zhou Z. Semihydrogenation of phenylacetylene over nonprecious Ni-based catalysts supported on AISBA-15 // *Journal of Catalysis*. — 2019. — Vol. 370. — P. 310-320.
328. Marsalek R. Particle Size and Zeta Potential of ZnO // *APCBEE Procedia*. — 2014. — Vol. 9. — P. 13-17.
329. McCluskey M.D., Jokela S.J., Hlaing Oo W.M. Hydrogen in bulk and nanoscale ZnO // *Physica B: Condensed Matter*. — 2006. — Vol. 376–377. — P. 690-693.
330. Wang W., Li X., Zhang Y., Zhang R., Ge H., Bi J., Tang M. Strong metal–support interactions between Ni and ZnO particles and their effect on the methanation performance of Ni/ZnO // *Catalysis Science & Technology*. — 2017. — Vol. 7. — № 19. — P. 4413-4421.
331. Chin Y.-H., Dagle R., Hu J., Dohnalkova A.C., Wang Y. Steam reforming of methanol over highly active Pd/ZnO catalyst // *Catalysis Today*. — 2002. — Vol. 77. — № 1. — P. 79-88.
332. Huang W., McCormick J., Lobo R., Chen J. Selective hydrogenation of acetylene in the presence of ethylene on zeolite-supported bimetallic catalysts // *Journal of Catalysis*. — 2007. — Vol. 246. — № 1. — P. 40-51.
333. Басимова Р.А., Павлов М.Л. Селективное гидрирование примеси фенилацетилена в промышленных фракциях стирола на палладий содержащих катализаторах // *Нефтехимия*. — 2009. — Vol. 49. — № 5. — P. 380-385.
334. Deng D., Yang Y., Gong Y., Li Y., Xu X., Wang Y. Palladium nanoparticles supported on mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as active catalyst for semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions // *Green Chemistry*. — 2013. — Vol. 15. — № 9. — P. 2525.

335. Conner W.C., Kokes R.J. Hydrogen activation on zinc oxide // *Journal of Catalysis*. — 1975. — Vol. 36. — № 2. — P. 199-210.
336. Anderson A.B., Nichols J.A. Hydrogen on zinc oxide. Theory of its heterolytic adsorption // *Journal of the American Chemical Society*. — 1986. — Vol. 108. — № 16. — P. 4742-4746.
337. Wang J., Jin H., Wang W.-H., Zhao Y., Li Y., Bao M. Ultrasmall Ni–ZnO/SiO<sub>2</sub> Synergistic Catalyst for Highly Efficient Hydrogenation of NaHCO<sub>3</sub> to Formic Acid // *ACS Applied Materials & Interfaces*. — 2020. — Vol. 12. — № 17. — P. 19581-19586.
338. Wang Z., Yang L., Zhang R., Li L., Cheng Z., Zhou Z. Selective hydrogenation of phenylacetylene over bimetallic Pd–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd–Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Catalysis Today*. — 2016. — Vol. 264. — P. 37-43.