

УДК 546.56:546.57:546.26-162:546.98

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd–Cu/ВОПГ И Pd–Ag/ВОПГ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И МЕТАНОЛА В СУБМИЛЛИБАРНОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ

© 2019 г. М. А. Панафидин^а, А. В. Бухтияров^{а, *}, А. Ю. Ключин^{б, с}, И. П. Просвирин^а, И. А. Четырин^а, В. И. Бухтияров^а

^аФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^бИнститут Фритца-Габера общества Макса-Планка, Фарадейвег 4–6, Берлин, 14195 Германия

^сБерлинский центр материалов и энергии имени Гельмгольца, Алберт-Энштейн-штрассе, 15, Берлин, 12489 Германия

*e-mail: avb@catalysis.ru

Поступила в редакцию 18.02.2019 г.

После доработки 19.03.2019 г.

Принята к публикации 26.03.2019 г.

Методами СТМ и РФЭС с использованием синхротронного излучения установлены закономерности образования сплавных биметаллических частиц Pd–Cu, нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), определены их химический состав, структура и границы термической стабильности в условиях сверхвысокого вакуума. Показано, что модельные катализаторы Pd–Cu/ВОПГ, как и образцы Pd–Ag/ВОПГ, методика приготовления которых была протестирована ранее, проявляют каталитическую активность в реакциях окисления СО и метанола в диапазоне давлений, типичном для проведения экспериментов методом РФЭС в режиме *in situ*, и являются стабильными при температурах каталитической реакции.

Ключевые слова: биметаллические катализаторы, ВОПГ, РФЭС, метанол, СО, синхротронное излучение, СТМ

DOI: 10.1134/S0453881119060133

ВВЕДЕНИЕ

Биметаллические наночастицы привлекают широкое внимание исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа [1–6]. Это обусловлено тем, что биметаллические катализаторы во многих случаях обладают большей каталитической активностью, селективностью и стабильностью по сравнению с монометаллическими образцами. Среди таких систем следует выделить Pd–Au-катализаторы, которые проявляют высокую каталитическую активность в целом ряде промышленно важных химических реакций, таких как синтез перекиси водорода [7], окислительное ацетоксилирование этилена [8] и др. Однако и другие биметаллические катализаторы, содержащие в качестве активного компонента медь, серебро или палладий (Ag–Pd, Cu–Pd и Ag–Cu),

показали свою перспективность для таких каталитических реакций, как селективное окисление спирта [9], эпоксилирование олефинов [10] или селективное гидрирование ацетилена в этилен [11, 12].

Введение в состав катализатора второго металлического компонента, наравне с варьированием размера нанесенных частиц металла в интервале 1–50 нм (размерный эффект) и взаимодействиями активный компонент–носитель, является одним из основных и наиболее действенных методов управления каталитическими характеристиками нанесенных металлических катализаторов.

Хотя имеется много публикаций, посвященных изучению синергических эффектов, возникающих при использовании биметаллических катализаторов, однако характер взаимного влияния компонентов, входящих в состав различных каталитических систем, может существенно различаться и, как следствие, с трудом поддается обобщению. Тем не менее, большинство исследователей сходятся во мнении, что именно исследование состава поверхности образца – ключ к пониманию роли

Сокращения: СТМ – сканирующая туннельная микроскопия; РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РФЭС-СИ – РФЭС с использованием синхротронного излучения; ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит; $E_{св}$ – энергия связи; m/z – сигналы масса/заряд; РЧР – распределение частиц по размерам.

второго металла, тем более что соотношение компонентов биметаллической системы на поверхности сплава может существенно отличаться от объемного состава [1–11]. Однако изучение реальных катализаторов, в которых активный компонент нанесен на носитель с развитой поверхностью в виде порошка, гранул и т.д., физико-химическими методами в значительной степени затруднено из-за низкого содержания активного компонента (зачастую <0.5 мас. %), сложного состава и морфологии поверхности частиц носителя. Одним из путей повышения информативности и достоверности данных, полученных физическими методами исследования, о структуре и химическом составе поверхности катализаторов в зависимости от режимов обработки является использование модельных систем, в которых активный компонент нанесен на планарные носители [13–17]. Изучение таких модельных катализаторов с помощью поверхностно-чувствительных методов в режиме *in situ* (РФЭС, ИКС и т.д.) позволяет получить принципиально новую информацию как о структуре поверхности, так и о химическом состоянии активного компонента на поверхности в зависимости от условий проведения реакции [12–14, 16, 18]. Однако необходимо учитывать тот факт, что удельная поверхность модельных систем на несколько порядков меньше, чем у реальных катализаторов. Это означает, что и каталитическая активность модельных систем также будет существенно ниже, поэтому необходимо предварительно проверять возможность изучения таких катализаторов в условиях аналогичных, например, таковым для экспериментов с использованием *in situ* РФЭС (давление реакционной среды, температура и т.д.). Осуществление такого рода исследований невозможно без разработки методики синтеза модельных катализаторов с заданными характеристиками (размер частиц, соотношение металлов). Кроме того, и это не менее важно, такие системы должны быть стабильными в условиях проведения реакции. Ранее нами было показано, что Pd–Ag-наночастицы, нанесенные на планарный носитель – высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), формируют сплав при прогреве образца до ~450°C и являются термически стабильными вплоть до 500°C в условиях сверхвысокого вакуума [19].

В настоящей работе изучены условия формирования сплава в образцах Pd–Cu/ВОПГ и их стабильность в условиях сверхвысокого вакуума. С использованием разработанных методик были приготовлены две серии биметаллических модельных катализаторов – Pd–Cu/ВОПГ и Pd–Ag/ВОПГ – и исследована их реакционная способность в селективном окислении метанола и окислении монооксида углерода в условиях, типичных для проведения *in situ* РФЭС-экспериментов. Выбор этих реакций обусловлен тем, что их можно рассматривать в качестве модельных при изучении природы активных центров катализаторов для большого класса окислительных ре-

акций как парциального (например, окисление высших спиртов в соответствующие альдегиды), так и полного окисления. Кроме того, реакция окисления СО широко используется в качестве модельной для сравнения активности разнообразных каталитических систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве носителя для модельных биметаллических катализаторов использовали высокоориентированный пиролитический графит (“Structure Probe Inc.”, SPI-2, США), поверхность которого была предварительно очищена путем удаления верхних слоев с помощью скотча. Методика приготовления модельных биметаллических катализаторов Pd–Cu/ВОПГ и Pd–Ag/ВОПГ [17, 19] предусматривала следующие основные стадии (а–д):

а) прогрев исходной поверхности ВОПГ при температурах 600–700°C в условиях сверхвысокого вакуума в течение нескольких часов для удаления с поверхности носителя адсорбированных частиц и летучих примесей;

б) травление поверхности ВОПГ низкоэнергетическими ионами аргона в течение ~4 с в вакуумной камере фотоэлектронного спектрометра (“SPECS”, Германия) с использованием ионной пушки IQE 11/35 (“SPECS”, Германия, $P_{Ar} = 5 \times 10^{-6}$ мбар, ускоряющее напряжение – 0.5 кВ) для создания дефектов, выступающих в качестве центров стабилизации наносимых частиц металла;

в) термическое вакуумное испарение металлических палладия, серебра или меди на модифицированную поверхность ВОПГ в камере подготовки фотоэлектронного спектрометра с применением системы напыления EFM3 (“Omicron”, Германия). Испарение металла производили с помощью электронного удара, при этом сам источник представляет собой наносимый металл в виде фольги, закрепленной внутри танталовой трубки (тигель). Условия напыления: ток эмиссии ~15 мА, ускоряющее напряжение – 900 В, время напыления варьировали от 10 до 40 мин. В этих условиях частицы закреплялись на поверхностных дефектах ВОПГ и были стабильны в отношении диффузии металла в латеральном направлении по поверхности, однако он был способен проникать в приповерхностные слои графита;

г) прогрев образца при температуре ~300°C в течение 1 ч, что приводило к “залечиванию” межплоскостных дефектов и стабилизации наночастиц металла на поверхности планарного носителя;

д) термическое вакуумное напыление второго металла (Ag, Cu или Pd) на поверхность монометаллических “матриц” Me/ВОПГ.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Охарактеризование катализаторов Pd–Me/ВОПГ на всех стадиях приготовления проводили на фотоэлектронном спектрометре, который состоит из трех вакуумных камер (камеры загрузки, камеры подготовки образцов и аналитической камеры), оборудованных манипуляторами для передачи образцов. Камера подготовки предназначена для различных обработок образцов и снабжена 4-х позиционным манипулятором с возможностью нагрева образца, в том числе и электронным ударом, ионной пушкой для травления поверхности IQE-11 и системой нанесения металлов EFM3. Базовое давление в камере подготовки было 5×10^{-9} мбар. Камера анализатора предназначена для измерения фотоэлектронных спектров и оснащена полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского излучения XR-50M с двойным Al/Ag-анодом. Для регистрации спектров применяли характеристическое монохроматизированное излучение $AlK\alpha_{1,2}$ ($h\nu = 1486.74$ эВ, 200 Вт). Базовое давление в камере анализатора составляло 5×10^{-10} мбар. Энергетическая шкала спектрометра была предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий основных уровней золота, серебра и меди: $Au4f_{7/2} - 84.0$ эВ, $Ag3d_{5/2} - 368.3$ эВ и $Cu2p_{3/2} - 932.7$ эВ. Образцы закрепляли с помощью танталовых зажимов на стандартном держателе, изготовленном из нержавеющей стали. Для определения химического (зарядового) состояния элементов на поверхности образцов были записаны спектры регионов $Ar2p$, $C1s$, $Pd3d$, $Ag3d$, $Cu2p$, $Cu3p$, $O1s$ и $Ag MNN$. Для калибровки спектров в качестве внутреннего стандарта использовали линию $C1s$ ($E_{св} = 284.5$ эВ) от графитоподобного углерода в составе носителя.

Процесс формирования сплавных Pd–Cu-частиц на поверхности ВОПГ, а также определение границ их термической стабильности в приготовленных модельных биметаллических катализаторах Pd–Cu/ВОПГ, как и в работах [17, 19, 20], изучали методом РФЭС с использованием синхротронного излучения (РФЭС-СИ) на фотоэлектронном спектрометре станции RGBL [21] центра синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PNOIBOS-150-2D-CCD и камерой подготовки, в которой имеется возможность нагрева образца в диапазоне температур $50-1200^\circ\text{C}$ электронным ударом. Температуру образца в ходе экспериментов контролировали пирометром. Сначала записывали спектры исходной поверхности, затем образцы ступенчато прогревали в вакууме от 200 до 500°C с интервалом 50°C и выдерживанием в течение 40 мин, после каждого прогрева образцы охлаждали до комнатной температуры и регистрировали фотоэлектронные спектры. Для калибровки значений энергии связи фотоэлек-

тронных пиков $Cu3p$ и $Pd3d$ использовали спектры $C1s$ ($E_{св} = 284.5$ эВ), записанные при той же энергии первичного излучения $h\nu$, что и регионы $Cu3p$ и $Pd3d$.

Варьирование энергии синхротронного излучения в широких пределах ($0-1200$ эВ) позволяет менять кинетическую энергию выбиваемых электронов и, соответственно, глубину анализа поверхности. Таким образом, можно проводить профилирование образца без его разрушения [22, 23]. Для получения количественной информации о распределении элементов по глубине спектральные регионы $Pd3d$, $Cu3p$ и $C1s$ регистрировали для фотоэлектронов с одинаковыми кинетическими энергиями – 300, 450 и 600 эВ. Атомные соотношения элементов находили из интегральных интенсивностей соответствующих пиков с учетом значений сечений фотоионизации, приведенных в работе [24]. Анализ величин энергий связи измеренных спектров, определение интегральных интенсивностей пиков, а также их деконволюцию на индивидуальные компоненты выполняли с помощью программы XPSPeak 4.1 [25].

Сканирующая туннельная микроскопия

СТМ-исследование образцов Pd–Me/ВОПГ проводили на высоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе RHK 7000 VT (“RHK Technology”, США). Калибровку сканера микроскопа осуществляли по калибровочному образцу – ВОПГ, скан для которого записывали с атомарным разрешением. В качестве игл использовали проволоку из Pt–Ir-сплава диаметром 0.15 мм. СТМ-изображения получали в режиме постоянного туннельного тока (диапазон туннельного тока $0.2-1$ нА, напряжений (V) от -2000 до $+2000$ мВ). Для построения гистограмм распределения частиц по размерам были получены несколько десятков сканов в различных областях поверхности каждого образца. СТМ-изображения обрабатывали и анализировали с применением пакета управляющих программ XPMPro 2.0. Гистограммы распределения частиц по размерам были построены в результате обработки данных для не менее чем 300 частиц каждого образца. Средний размер частиц определяли по формуле:

$$\langle d \rangle = \frac{\sum_i (d_i \times N_i)}{\sum_i N_i},$$

где N_i – число частиц с размером d_i .

Масс-спектрометрия

Реакционную способность приготовленных модельных биметаллических катализаторов в реакциях окисления CO и метанола тестировали на станции EMIL немецкой лаборатории *in situ* исследований энергетических материалов Берлинского центра синхротронных исследований общества Гельмгольца (BESSY II) [26]. Эксперименты проводили в аналитической камере, в которой

возможен нагрев образца инфракрасным лазером в широком диапазоне температур (25–800°C), и контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары. Реакционную способность биметаллических катализаторов в окислении СО изучали, напуская в аналитическую камеру смесь СО и О₂ с мольным соотношением 2 : 1 до давления 0.25 мбар. Для калибровки чувствительности масс-спектрометра QME-220 (“Pfeiffer”, Германия) в качестве внутреннего стандарта подавали 1% гелия. Затем реакционную способность этих же катализаторов тестировали в окислении метанола без выноса их на атмосферу. Для этого использовали смеси СН₃ОН и О₂ с мольными соотношениями 1 : 2, 1 : 1, 3 : 1 и 6 : 1 при общем давлении смеси 0.25 мбар. Сигналы масса/заряд (m/z) (2 – Н₂, 4 – He, 16 – О, 17 – ОН, 18 – Н₂О, 28 – СО, 29 – СНО-фрагмент, 30 – формальдегид, 31 – СН₃О-фрагмент, 32 – метанол, кислород, 44 – СО₂, 45 – НСО₂-фрагмент и 46 – муравьиная кислота) регистрировали в ходе всего эксперимента. Эксперименты осуществляли в диапазоне температур от 50 до 250°C с интервалом 50°C. Масс-спектры при каждой температуре записывали в течение 1 ч с последующим нагревом/охлаждением со скоростью 5°C/мин.

Известно, что для метанола характерны масс-спектрометрические сигналы с $m/z = 32, 31, 30, 29$ и 28. Для того чтобы определить вклад в них от метанола, их интенсивность измеряли при тех же значениях парциального давления метанола и суммарном давлении в камере, при которых проводили эксперименты, но в отсутствие кислорода (кислород был заменен в реакционной смеси гелием). Интенсивность всех масс-спектрометрических пиков была нормирована на сигнал $m/z = 31$, величина которого принималась за 100%, поскольку он характерен только для метанола. Образование формальдегида и монооксида углерода контролировали по $m/z = 30$ и 28 соответственно с учетом вклада метанола в их интенсивность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование сплавных биметаллических Pd–Cu-частиц и изучение их термической стабильности в условиях сверхвысокого вакуума

В рамках настоящей работы процесс формирования частиц биметаллического Pd–Cu-сплава и их термическая стабильность были изучены на образцах Pd–Cu/ВОПГ с различным порядком нанесения металлов. Биметаллические катализаторы, в которых монометаллической “матрицей” являлся Pd/ВОПГ (прямой порядок нанесения металлов), обозначали как **CuPd-*i*** (*i* – порядковый номер), а образцы, где “матрицей” служил Cu/ВОПГ (обратный порядок напыления металлов) – **PdCu-*i***. Важное преимущество всех приготовленных катализаторов независимо от порядка нанесения металлов – устойчивость поверхности ВОПГ к воздействию атмосферы, что делает возможным исследование синтезированных модельных образцов методами фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии после их переноса через воздух.

На всех стадиях синтеза катализаторы Pd–Cu/ВОПГ были охарактеризованы методом РФЭС, соответствующие данные представлены в табл. 1. Видно, что в случае образца PdCu-1 прогрев свежеприготовленной монометаллической матрицы Cu/ВОПГ (стадии (а)–(в)) до 300°C в условиях сверхвысокого вакуума (стадия (г)) приводит к значительному падению атомного соотношения Cu/C (более чем в 2 раза), что указывает на спекание меди, нанесенной на дефектную поверхность ВОПГ. После напыления палладия на монометаллическую матрицу (стадия (д)) происходит дальнейшее снижение атомного соотношения Cu/C с 0.08 до 0.005, что позволяет сделать предположение о преимущественном размещении атомов палладия на поверхности частиц меди, а не на поверхности графита. Прогрев образца Pd–Cu/ВОПГ до 450°C увеличивает атомное соотношение Cu/C и уменьшает соотношение Pd/Cu, что указывает на перераспределение атомов Pd и Cu в биметаллических частицах и происходящее при этом образование

Таблица 1. Атомные соотношения элементов для образцов Pd–Cu/ВОПГ на всех стадиях приготовления*

Образец	Стадия приготовления	Pd/Cu	Pd/C	Cu/C
PdCu-1	Напыление первого Me–Cu	–	–	0.018
	Прогрев при 300°C	–	–	0.008
	Напыление второго Me–Pd	1.1	0.006	0.05
	Прогрев при 450°C	0.4	0.006	0.014
CuPd-1	Напыление первого Me–Pd	–	0.008	–
	Прогрев при 300°C	–	0.008	–
	Напыление второго Me–Cu	1.5	0.006	0.004
	Прогрев при 450°C	2.3	0.006	0.002

* Данные получены методом РФЭС.

Прочерки означают, что на указанной стадии приготовления отсутствует соответствующий металл.

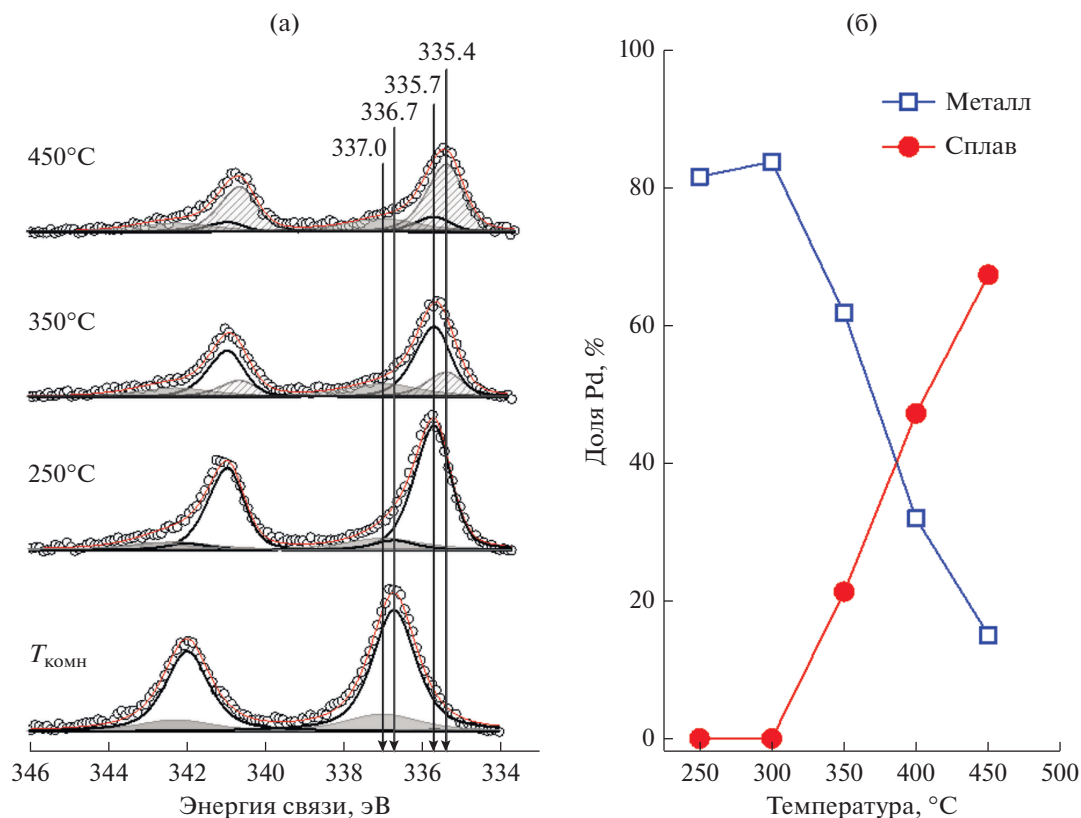


Рис. 1. РФЭ-спектры Pd3d, зарегистрированные при комнатной температуре, 250, 350 и 450°C для фотоэлектронов с кинетической энергией 300 эВ (а) и доля палладия в составе сплава и металла в зависимости от температуры прогрева (б) для образца PdCu-1.

сплава Pd–Cu, как было показано нами ранее для образцов Pd–Au/ВОПГ [17] и Pd–Ag/ВОПГ [19].

Формирование сплава доказывается деконволюцией на индивидуальные компоненты фотоэлектронных спектров Pd3d, зарегистрированных для этого же образца PdCu-1 в ходе его нагрева при различных температурах и представленных на рис. 1а. Спектры были записаны для кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ, что обеспечивало максимальную поверхностную чувствительность.

В спектрах Pd3d в зависимости от температуры прогрева образца присутствуют четыре линии с различными энергиями связи, которые были отмечены ранее [17, 19] к моно- или биметаллическим кластерам, локализованным на дефектах поверхности планарного носителя (337.0 эВ), окисленному палладию в состоянии Pd²⁺ (336.7 эВ), металлическому палладию Pd⁰ (335.7 эВ) и палладию в составе сплавных биметаллических частиц Pd–Cu (335.4 эВ). Видно, что изначально практически весь палладий находится в окисленном состоянии, а после прогрева при 250°C происходит его полное восстановление до металла. При дальнейшем нагревании наблюдается появление линии, отнесенной к Pd–Cu-сплаву, которая становится преобладающей после прогрева образца при 450°C. На основании этих данных можно сделать

вывод, что при температуре ~450°C практически весь палладий переходит в сплав (рис. 1б).

Для образца CuPd-1, при приготовлении которого была другая последовательность нанесения металлов, прогрев монометаллической матрицы Pd/ВОПГ при температуре 300°C в условиях сверхвысокого вакуума (стадии приготовления (в) и (г)) не приводит к изменению атомного соотношения Pd/Cu. Это говорит о том, что спекания металлических частиц в этих образцах до $T = 300^\circ\text{C}$ не происходит. По-видимому, Pd-частицы, нанесенные на дефектную поверхность ВОПГ, обладают большей термической стабильностью по сравнению с медными, по крайней мере, до 300°C. Аналогично образцу PdCu-1, после напыления второго металла – меди – атомное соотношение Pd/Cu снижается, т.е. медь в основном “садится” на палладиевые частицы, а не на поверхность графита. При прогреве до 450°C значение атомного соотношения Pd/Cu увеличивается. Итак, снова можно говорить о перераспределении металлов по объему частицы, а именно о сегрегации палладия из объема к поверхности, и соответственно, более равномерном распределении металлов в объеме биметаллических частиц. Таким образом, показано, что сплавные биметаллические Pd–Cu-частицы формируются в результате прогрева в условиях высокого вакуума при темпера-

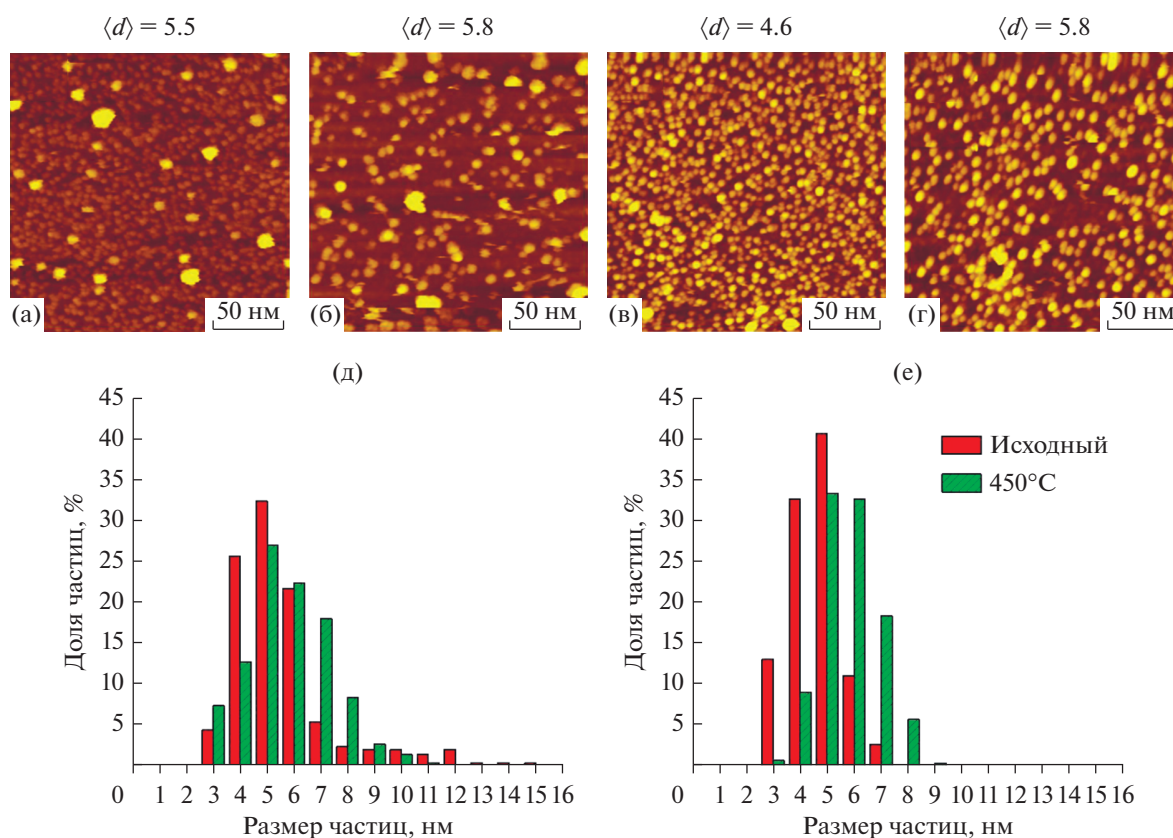


Рис. 2. СТМ-изображения (200×200 нм) и средний размер частиц для образца PdCu-1: а – исходного, б – после прогрева при 450°C ; образца CuPd-1: в – исходного, г – после прогрева при 450°C . Параметры сканирования: а – 0.49 нА, 1.50 В; б – 0.47 нА, 1.50 В; в – 0.72 нА, 1.50 В; г – 0.49 нА, 1.50 В. Гистограммы распределения частиц по размерам в биметаллических образцах: д – PdCu-1; е – CuPd-1.

туре $\sim 450^\circ\text{C}$ независимо от исходной структуры Pd–Cu-частиц, как и в случае формирования сплавных биметаллических частиц Pd–Au [17] и Pd–Ag [19].

Дополнительная информация об изменении морфологии приготовленных биметаллических Pd–Cu-катализаторов может быть получена из рис. 2, на котором приведены СТМ-изображения и гистограммы распределения биметаллических частиц по размерам (РЧР) до и после прогрева образцов при 450°C в сверхвысоковакуумных условиях. Средний размер частиц образца PdCu-1 после прогрева изменяется незначительно (с 5.5 до 5.8 нм), в основном за счет возрастания доли очень крупных частиц (рис. 2д). В случае образца CuPd-1 увеличение среднего размера частиц с 4.6 до 5.5 нм происходит в результате общего сдвига РЧР в сторону больших размеров (рис. 2е). Стоит также отметить, что для образца CuPd-1 (рис. 2в, 2г и 2е), когда в качестве первого металла напыляли палладий, распределение частиц по размерам уже по сравнению с PdCu-1 (рис. 2а, 2б и 2д), в котором сначала напыляли медь. Такое различие может быть связано с тем, что палладий проявляет более высокую термическую стабильность по сравнению с медью. В результате на стадии (г) после прогрева монометаллической “матрицы” Pd/ВОПГ в

вакууме до 300°C формируются Pd-частицы с узким распределением по размерам, тогда как в случае Cu/ВОПГ происходит спекание меди, приводящее к более широкому распределению.

Исследование реакционной способности модельных катализаторов Pd–Ag/ВОПГ и Pd–Cu/ВОПГ в реакциях окисления СО и метанола

Для исследования реакционной способности и термической стабильности под воздействием реакционной среды в окислении СО и метанола была приготовлена серия сплавных катализаторов Pd–Ag/ВОПГ и Pd–Cu/ВОПГ с различными атомными соотношениями Pd/Ag и Pd/Cu и близким средним размером частиц (табл. 2).

Реакция окисления СО

На рис. 3 представлены сигналы от CO_2 ($m/z = 44$), нормированные на сигнал $m/z = 32$ от кислорода, в реакции окисления СО в зависимости от времени и температуры. В случае модельных биметаллических катализаторов, где на поверхность носителя первыми напыляли медь или серебро, сигналов от CO_2 ($m/z = 44$) не было вплоть до 150°C , что говорит об отсутствии каталитической активности

Таблица 2. Средний размер частиц и соотношение элементов в биметаллических катализаторах Pd–Me/ВОПГ*

Образец	Pd/Me	Pd/C	Me/C	$\langle d \rangle$, нм
PdCu-1	0.4	0.006	0.014	5.8
PdAg-1	1.1	0.006	0.006	6.8
PdAg-2	5.4	0.005	0.001	7.2
CuPd-1	2.3	0.006	0.002	5.9
CuPd-2	1.1	0.008	0.007	5.8
AgPd-1	3.6	0.015	0.004	5.5

*Данные получены методом РФЭС.

в этих условиях (рис. 3а). При дальнейшем повышении температуры наблюдается появление вышеуказанного сигнала и увеличение его интенсивности с максимумом при 250°C. Последующее понижение температуры приводит к падению интенсивности практически до исходного значения при 150°C.

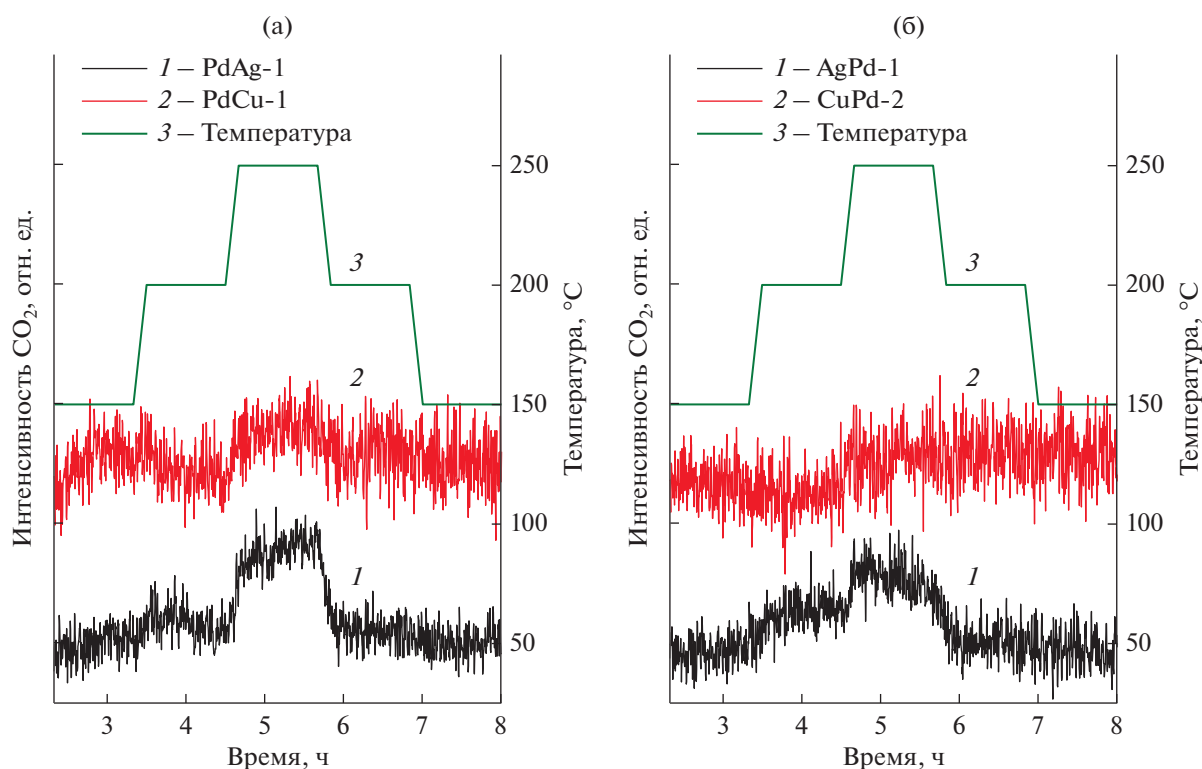
Стоит отметить, что катализаторы PdAg-1 и PdCu-1 проявляют более высокую реакционную способность в окислении СО по сравнению с образцами AgPd-1, CuPd-2, при синтезе которых последовательность нанесения металлов была другая – сначала палладий, а затем медь или серебро (рис. 3б). По-видимому, несмотря на то, что в обоих случаях при прогреве катализаторов до 450°C формируется биметаллический сплав, в

образцах, где палладий наносили во вторую очередь, поверхность образовавшихся биметаллических частиц обогащается палладием, активным в реакции окисления СО. Для подтверждения этого предположения необходимо было провести дополнительные исследования методом *in situ* РФЭС на базе синхротронного излучения для получения информации о распределении металлов по глубине частиц (depth profiling) в ходе протекания реакции [18].

Реакция окисления метанола

На рис. 4 представлены зависимости относительной интенсивности сигналов продуктов реакции от времени и температуры, полученные для образца PdAg-1 при разных соотношениях реагентов в газовой смеси. Основными продуктами были формальдегид ($m/z = 30$), СНО-фрагмент ($m/z = 29$) и СО ($m/z = 28$). Сигнал от СО₂ с $m/z = 44$ был низкоинтенсивным. Это свидетельствует, что в условиях проведения эксперимента реакция преимущественно протекает по маршруту частичного окисления. Никаких изменений интенсивности сигналов с $m/z = 45$ и 46 не наблюдалось, что позволяет исключить протекание реакции по маршруту образования муравьиной кислоты.

Рост интенсивностей сигналов, относящихся к СН₂О, СО и СО₂, наблюдается при $T \geq 150^\circ\text{C}$,

**Рис. 3.** Изменение масс-спектрометрического сигнала СО₂ ($m/z = 44$) в реакции окисления СО для катализаторов PdAg-1 и PdCu-1 (а) и AgPd-1 и AgCu-2 (б) в зависимости от температуры.

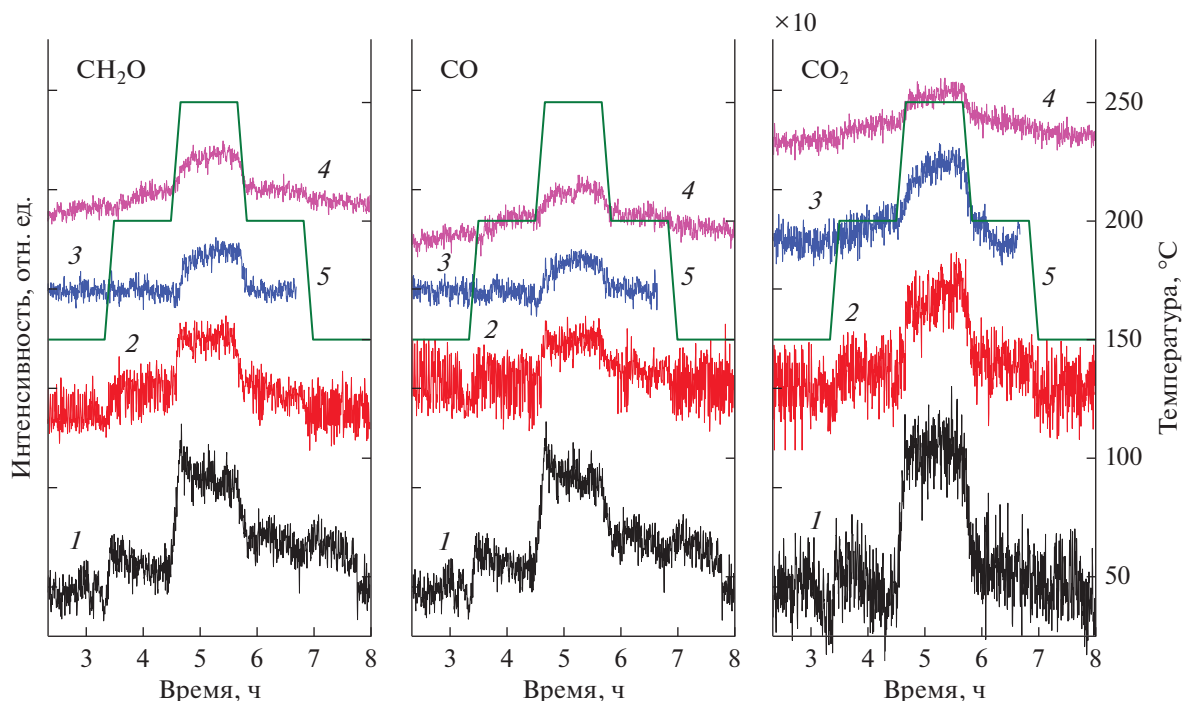


Рис. 4. Изменение интенсивности сигналов продуктов реакции окисления метанола от времени и температуры для катализатора PdAg-1. — 1 – $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 1 : 2$; — 2 – $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 1 : 1$; — 3 – $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 3 : 2$; — 4 – $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 6 : 2$; — 5 – Температура.

т.е. при более низких температурах модельные биметаллические образцы каталитическую активность в реакции окисления метанола не проявляют. Следует также отметить, что активность катализаторов уменьшается с увеличением соотношения $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2$ в реакционной смеси.

При исследовании образцов с различным соотношением Pd/Me на поверхности биметаллических частиц (табл. 2) было обнаружено, что ак-

тивность биметаллических модельных катализаторов Pd–Ag/ВОПГ и Pd–Cu/ВОПГ зависит от исходного соотношения металлов на поверхности планарного носителя (рис. 5).

В обеих сериях катализаторов наибольшей активностью обладают катализаторы с меньшим отношением атомных концентраций Pd/Me. Так, например, среди Pd–Ag-образцов самым активным был PdAg-1 с максимальным содержанием серебра на поверхности (Ag/C), а среди Pd–Cu-катализаторов – PdCu-1 с максимальным содержанием меди (Cu/C). Таким образом, можно предположить, что в отличие от реакции окисления CO, когда более активным металлом является палладий, в реакции окисления метанола за активность отвечают металлы Ib-группы – серебро или медь.

Все модельные нанесенные катализаторы Pd–Ag/ВОПГ и Pd–Cu/ВОПГ после изучения их реакционной способности были охарактеризованы методами РФЭС и СТМ (табл. 3 и рис. 6, после реакции). Из представленных в табл. 3 данных видно, что в случае палладий-серебряных образцов соотношение атомных концентраций Ag/Pd практически не изменяется, в то время как для всех палладий-медных катализаторов наблюдается увеличение соотношения Cu/Pd, что можно объяснить перераспределением атомов палладия и

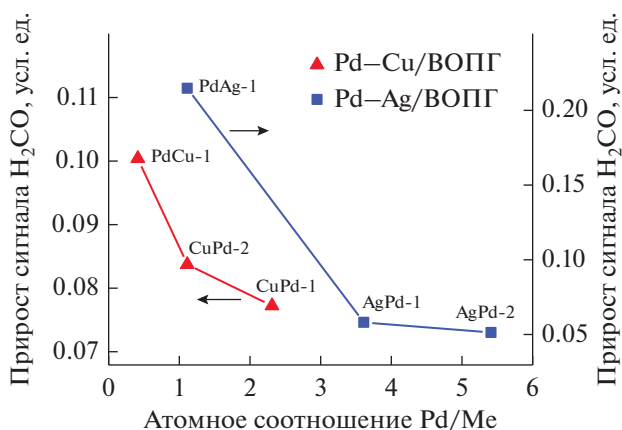


Рис. 5. Зависимость интенсивности сигнала формальдегида от соотношения металлов на поверхности при нагреве образцов от $T_{\text{комн}}$ до 250°C в реакционной смеси $\text{CH}_3\text{OH} : \text{O}_2 = 1 : 2$.

Таблица 3. Атомные соотношения элементов и средний размер частиц в биметаллических катализаторах Pd–Me/ВОПГ, определенные до и после тестирования в реакциях окисления СО и метанола*

Показатель	Условия	PdAg-1	PdAg-2	AgPd-1	PdCu-1	CuPd-1	CuPd-2
Me/Pd	До реакции	0.91	0.20	0.28	2.50	0.43	0.91
	После реакции	0.91	0.19	0.26	3.33	0.91	1.43
$\langle d \rangle$, нм	До реакции	6.8	7.2	5.5	5.8	5.9	5.8
	После реакции	7.8	7.7	6.6	5.8	5.5	5.6

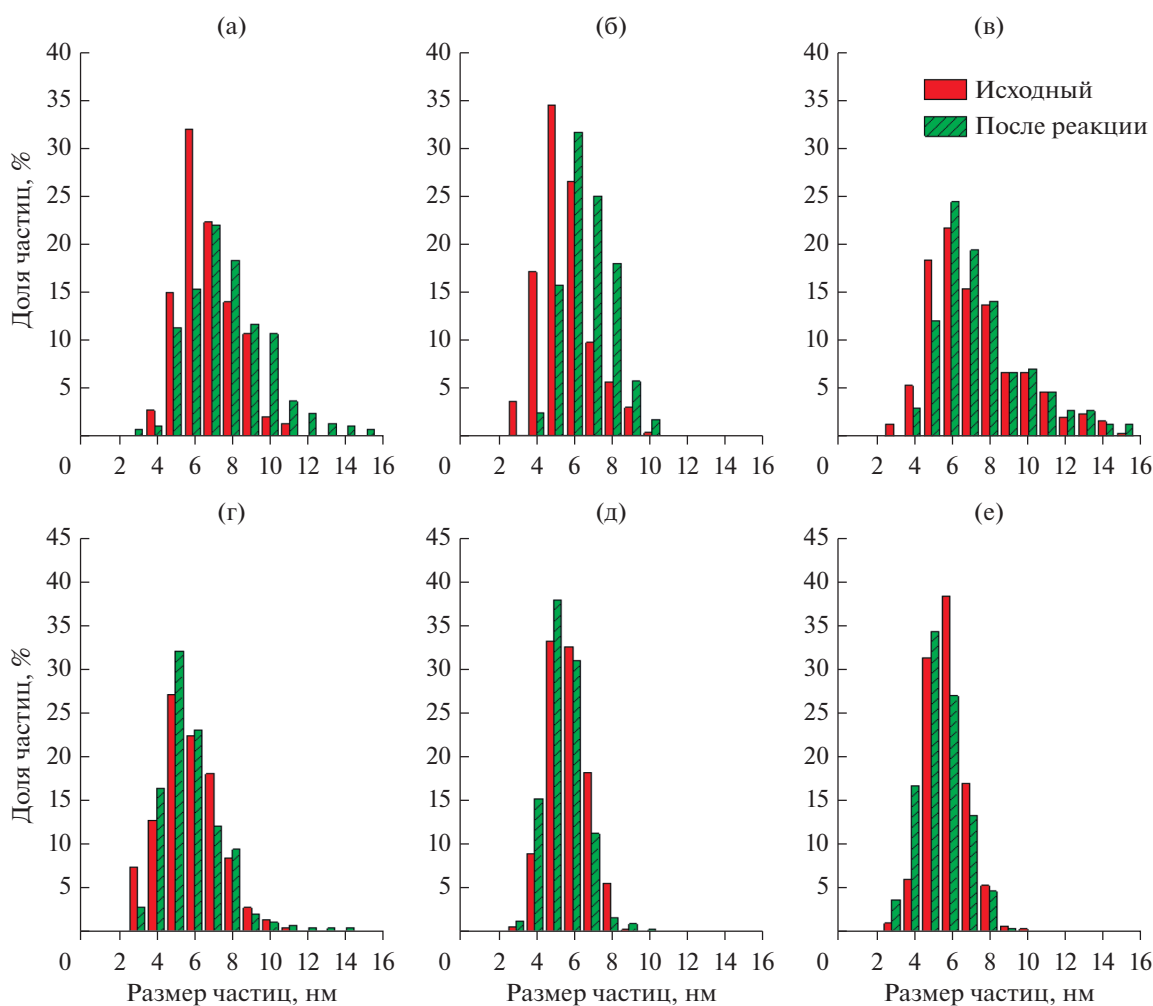
*Данные получены методом РФЭС.

меди в биметаллических наночастицах под воздействием реакционной среды.

Сравнение гистограмм распределения частиц по размерам для образцов до и после проведения реакций окисления СО и метанола показало, что в случае палладий-серебряных катализаторов средний размер биметаллических частиц возрастает. При первичном напылении серебра это происходит за счет формирования крупных частиц с размерами >10 нм, а при первичном нанесении

палладия – за счет общего сдвига РЧР на 1 нм в сторону больших размеров.

В случае палладий-медных катализаторов средний размер биметаллических частиц практически не меняется, что позволяет говорить о стабильности приготовленных образцов в условиях проведения окислительных реакций вплоть до 250°C. Можно заключить, что атомное соотношение Cu/Pd после каталитических экспериментов повышается за счет сегрегации меди на поверхность биметаллических

**Рис. 6.** Гистограммы распределения частиц по размерам и их средний размер для исходных образцов и после проведения реакций окисления СО и метанола: а – PdAg-1; б – AgPd-1; в – PdAg-2; г – PdCu-1; д – CuPd-1; е – CuPd-2.

частиц, по-видимому, вследствие большего сродства к кислороду у меди, чем у палладия.

Таким образом, модельные биметаллические катализаторы Pd–Ag/ВОПГ и Pd–Cu/ВОПГ проявляют каталитическую активность в реакции окисления как СО, так и метанола в условиях, типичных для проведения экспериментов РФЭС в режиме *in situ*. Поскольку методом РФЭС в режиме *ex situ* установлено, что в ходе каталитической реакции под воздействием реакционной среды происходит либо укрупнение частиц, либо перераспределение металлов в биметаллических частицах, очевидна необходимость проведения исследований поверхностно-чувствительными методами в режиме *in situ* (РФЭС, ИК-спектроскопия и т.д.). Это позволит получить более достоверную информацию как о структуре поверхности, так и о химическом состоянии активного компонента на поверхности в зависимости от условий проведения реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФЭС с использованием синхротронного излучения установлено, что независимо от исходной структуры Pd–Cu-частиц (порядка напыления металла), нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит, при их прогреве до температуры ~450°C в условиях высокого вакуума происходит формирование Pd–Cu-сплава. Исследование методом масс-спектрометрии показало, что модельные биметаллические катализаторы Pd–Ag/ВОПГ и Pd–Cu/ВОПГ проявляют каталитическую активность как в реакции окисления СО, так и метанола. Приготовленные образцы Pd–Ag/ВОПГ и Pd–Cu/ВОПГ термически стабильны в условиях экспериментов настоящей работы и могут быть использованы для последующего *in situ* исследования, целью которого должно стать изучение химического состояния металлов непосредственно в ходе протекания каталитической реакции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность персоналу Российско-немецкой лаборатории RGBL и Немецко-российскому междисциплинарному научному центру (G-RISC), финансируемому Федеральным министерством иностранных дел Германии через Германскую службу академических обменов (DAAD).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-01378) (изучение реакционной способности приготовленных катализаторов), и в рамках проекта базового бюджетного финансирования ИК СО РАН (AAAA-A19-119020890025-3) (приготовление и охарактеризование

катализаторов методами СТМ и РФЭС, в том числе с использованием СИ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang A., Liu X.Y., Mou C.Y., Zhang T. // *J. Catal.* 2013. V. 308. P. 258.
2. Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G. // *Russ. Chem. Rev.* 2001. V. 70. P. 147.
3. Tao F., Grass M.E., Zhang Y., Butcher D.R., Renzas J.R., Liu Z., Chung J.Y., Mun B.S., Salmeron M., Somorjai G.A. // *Science.* 2008. V. 322. P. 932.
4. Tao F., Zhang S., Nguyen L., Zhang X. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 7980.
5. Элерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // *Успехи химии.* 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
6. Gao F., Goodman D.W. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41. P. 8009.
7. Pritchard J.C., He Q., Ntainjua E.N., Piccinini M., Edwards J.K., Herzing A.A., Carley A.F., Moulijn J.A., Kiely C.J., Hutchings G.J. // *Green Chem.* 2010. V. 12. P. 915.
8. Chen M.S., Kumar D., Yi C.-W., Goodman D.W. // *Science.* 2005. V. 310. P. 291.
9. Fiorenza R., Crisafulli C., Condorelli G.G., Lupo F., Scire S. // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. P. 1691.
10. Jankowiak J.T., Barteau M.A. // *J. Catal.* 2005. V. 236. P. 379.
11. Zhang Y., Diao W., Williams C.T., Monnier J.R. // *Appl. Catal. A: General.* 2014. V. 469 P. 419.
12. McCue A.J., Anderson J.A. // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2015. V. 9. P. 142.
13. Бухтияров А.В., Нартова А.В., Квон Р.И., Бухтияров В.И. // *Изв. АН. Серия хим.* 2011. № 10. С. 1943.
14. Демидов Д.В., Просвирин И.П., Сорокин А.М., Роша Т., Кноп-Герике А., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ.* 2011. Т. 52 С. 877.
15. Калинин А.В., Смирнов М.Ю., Бухтияров А.В., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56. С. 785.
16. Бухтияров А.В., Нартова А.В., Квон Р.И. // *Кинетика и катализ.* 2011. Т. 52. С. 772.
17. Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 367. P. 214.
18. Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Klyushin A.Yu., Kноп-Герике А., Bukhtiyarov V.I. // *Faraday Discuss.* 2018. V. 208. P. 255.
19. Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Четырин И.А., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. С. 739.
20. Mamatkulov M., Yudanov I.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Neyman K.M. // *J. Phys. Chem.* 2019. V. 123. P. 8037.
21. <http://www.bessy.de/rglab/index.html>
22. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. // *Surf. Interf. Anal.* 1993. V. 21. P. 165.
23. *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy.* Eds. Briggs D., Seah M.P. Chichester: John Wiley & Sons. Inc., 1983.
24. Yeh J.-J., Lindau I. // *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* 1985. V. 32. P. 1.
25. <http://xpspeak.software.informer.com/4.1/>
26. https://www.helmholtz-berlin.de/projects/emil/index_en.html