

УДК 544.478.135.44.022

ФОРМИРОВАНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ МОНОАТОМНЫХ ЦЕНТРОВ Pd₁ НА ПОВЕРХНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd–Ag/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2020 г. А. В. Рассолов^а, Г. О. Брагина^а, Г. Н. Баева^а, Н. С. Смирнова^а,

А. В. Казаков^а, И. С. Машковский^а, А. В. Бухтияров^б, Я. В. Зубавичус^б, А. Ю. Стахеев^а *

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

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

*e-mail: st@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 24.01.2020 г.

После доработки 06.05.2020 г.

Принята к публикации 06.05.2020 г.

Комплексом методов физико-химического анализа (ТПВ-Н₂, РФА, ТПД-Н₂, ПЭМ) исследована структура образцов Pd–Ag/Al₂O₃ с различным соотношением Ag/Pd. Катализаторы готовили нанесением активного компонента на α-Al₂O₃ и γ-Al₂O₃. Методом рентгенофазового анализа показано формирование твердого раствора замещения Pd–Ag с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой в результате сплавления Pd- и Ag-компонентов. Увеличение количества Ag в составе биметаллических наночастиц препятствует образованию гидроксида палладия (PdH_x), которое полностью подавляется при соотношении Ag/Pd > 0.5. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлено формирование “моноатомных” Pd₁-центров на поверхности нанесенных биметаллических Pd–Ag-наночастиц, изолированных друг от друга атомами серебра. Оценка стабильности структуры изолированных центров Pd₁ показала, что их устойчивость в условиях адсорбции СО при 150°C может быть обеспечена увеличением соотношения Ag/Pd ≥ 2.

Ключевые слова: “моноатомные” сплавные катализаторы, изолированные центры Pd₁, адсорбционно-индуцированная сегрегация, биметаллические катализаторы, Pd–Ag, гетерогенные катализаторы

DOI: 10.31857/S045388112005010X

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой активности, стабильности и простоте отделения от реакционной среды металлнанесенные гетерогенные катализаторы на основе переходных металлов широко применяются для проведения разнообразных промышленных и лабораторных процессов [1]. Так Pd-содержащие катализаторы активно используются в селективном гидрировании ацетилена при каталитической очистке этан-этиленовых фракций от его примесей [2–4]. Несмотря на перечисленные выше достоинства, существенным недостатком нанесенных металлических катализаторов является их более низкая селективность по сравнению

с гомогенными металлокомплексными катализаторами.

Одна из фундаментальных причин недостаточной селективности заключается в неоднородности структуры активных центров на поверхности металлических наночастиц. Это связано как с тем, что в состав активного центра может входить различное количество атомов поверхности, так и с различной степенью координационной ненасыщенности атомов, расположенных на плоскостях, гранях или ребрах металлической наночастицы. В результате адсорбционно-каталитические характеристики активных центров существенно различаются между собой, что негативно сказывается на селективности катализатора.

Одним из перспективных решений проблемы повышения селективности гетерогенных катализаторов является разработка каталитических систем с высокоупорядоченной структурой активных центров, так называемых “single-site heterogeneous catalysts” или “моноцентровых катализаторов” [5–8]. Специфика подобных систем заключается в том,

Сокращения: ТПВ-Н₂ – температурно-программированное восстановление водородом; РФА – рентгенофазовый анализ; ТПД-Н₂ – температурно-программированная десорбция водорода; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; ICP-OES – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; п. п. – полоса поглощения; г. ц. к. – гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка.

что их активные центры имеют идентичную структуру, состоят из определенного числа атомов активного металла и пространственно изолированы друг от друга. Одним из основных направлений развития концепции "моноцентровых катализаторов" является разработка каталитических систем, активных центры которых представляют собой единичные изолированные атомы металла. В зарубежной литературе такие системы получили название "single-atom catalysts" или "моноатомные" катализаторы [9–11].

Впервые этот термин был предложен в работе [12], в которой сообщалось о получении катализатора Pt₁/FeO_x с изолированными атомами Pt₁, локализованными на поверхности оксида железа, что обеспечивало идентичную структуру активных центров синтезированного "моноатомного" катализатора. В работе [13] также сообщалось об успешном синтезе серии "моноатомных" Pt-катализаторов, нанесенных на цеолитные и оксидные носители. Образцы продемонстрировали высокую активность и селективность в реакции конверсии водяного пара в широком температурном интервале от 120 до 400°C. В работе [14] "моноатомный" катализатор Pd/Al₂O₃ был успешно использован в реакции аэробного окисления алиловых спиртов. Авторы показали, что за счет формирования на поверхности мезопористого Al₂O₃ атомно-диспергированных центров Pd₁ достигается чрезвычайно высокая активность (TOF = 4400 ч⁻¹) и селективность по целевым продуктам реакции (альдегидам), которая достигала 99%.

Существенным недостатком этого типа катализаторов является термодинамическая нестабильность структуры "моноатомных" центров. Причина заключается в том, что отдельные атомы активного металла, расположенные на поверхности носителя, обладают избыточной поверхностной энергией [15, 16], что приводит к их агрегации и разрушению структуры идентичных активных центров. В свою очередь это вызывает снижение селективности катализаторов и делает невозможной их регенерацию и повторное использование.

Наиболее эффективным решением этой проблемы представляется использование так называемых "моноатомных" сплавных катализаторов, известных в мировой литературе как "single-atom alloy catalysts" [11, 15, 17, 18]. Как правило, это биметаллические катализаторы, в которых формирование упорядоченной структуры активных центров достигается за счет изолирования отдельных атомов активного компонента (Pd, Rh, Pt) атомами второго металла (Ag, Cu, Au), инертного или малоактивного в целевом процессе. Для катализаторов на основе Pd модифицирование вторым металлом также препятствует образованию гидридных фаз PdH_x, присутствие которых отрица-

тельно сказывается на селективности катализаторов в гидрировании [19–21].

В зависимости от природы атомов металлов, входящих в состав "моноатомных" сплавных катализаторов, выделяют два основных типа биметаллических композиций: 1) интерметаллические соединения и 2) сплавы со структурой твердого раствора замещения [22, 23].

Интерметаллиды представляют собой однофазные химические соединения, кристаллическая решетка которых значительно отличается от структуры решеток образующих его компонентов. В литературных источниках интерметаллические структуры представлены множеством комбинаций различных металлов, например, Pd–Zn [24], Pd–Fe [25], Pd–Pb [26], Pd–In [27] и Pd–Ga [28]. В работах [29–31] образование одиночных центров Pd₁, изолированных друг от друга атомами второго металла (In или Ga), было подтверждено методами теории функционала плотности, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Авторами было показано, что эти композиции могут выступать в качестве эффективных катализаторов селективного гидрирования ацетилена. Однако необходимо отметить, что существенным недостатком интерметаллических соединений является их нестабильность в окислительных условиях, которая обусловлена высокой оксофильностью одного из компонентов биметаллического сплава [23].

Решить эту проблему позволяет использование биметаллических катализаторов на основе твердых растворов замещения, в состав которых входят металлы со схожими химическими свойствами. В литературных источниках сообщается об образовании структуры изолированных активных центров в катализаторах на основе Pd–Cu [17], Pd–Au [18], а также Pd–Ag [32].

Однако следует отметить, что существенное влияние на состав и структуру биметаллических наночастиц может оказывать эффект поверхностной сегрегации одного из компонентов, индуцированной адсорбцией молекул с высокой энергией связи металл–адсорбат, например, СО, О₂, С₂Н₂, С₂Н₄ и др. В результате этого процесса компонент с большей энергией связи металл–адсорбат мигрирует на поверхность наночастицы, что может приводить к изменению структуры поверхностных центров [33, 34]. В нашей недавней работе [35] была показана возможность направленного регулирования поверхностной структуры и каталитических свойств "моноатомных" Pd–Ag-катализаторов путем поверхностной сегрегации Pd индуцированной адсорбцией молекул СО и О₂. Было установлено, что под действием молекул адсорбатов происходит увеличение доли атомов Pd на поверхности Pd–Ag-наночастиц, что приводит к росту каталитической активности в реак-

Таблица 1. Катализаторы, изученные в настоящей работе

Состав катализатора*	Обозначение в работе**	Состав катализатора*	Обозначение в работе**
2% Pd–0.0625% Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag _{0.03} / α	2% Pd–0.0625% Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag _{0.03} / γ
2% Pd–0.125% Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag _{0.06} / α	2% Pd–0.125% Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag _{0.06} / γ
2% Pd–0.25% Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag _{0.125} / α	2% Pd–0.25% Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag _{0.125} / γ
2% Pd–0.5% Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag _{0.25} / α	2% Pd–0.5% Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag _{0.25} / γ
2% Pd–1% Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag _{0.5} / α	2% Pd–1% Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag _{0.5} / γ
2% Pd–2% Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag ₁ / α	2% Pd–2% Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag ₁ / γ
2% Pd–4% Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag ₂ / α	2% Pd–4% Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag ₂ / γ
2% Pd–6% Ag/ α -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag ₃ / α	2% Pd–6% Ag/ γ -Al ₂ O ₃	Pd ₁ –Ag ₃ / γ
2% Pd/ α -Al ₂ O ₃	Pd/ α	2% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	Pd/ γ

* Содержание металлов в катализаторах, мас. %.

** Атомные соотношения металлов.

ции селективного гидрирования алкиновых соединений. Вместе с тем рост активности сопровождается снижением селективности, поскольку поверхностная сегрегация Pd приводит к образованию мультиатомных центров Pd_n (n ≥ 2).

Предотвратить или минимизировать этот нежелательный процесс можно путем изменения соотношения активного и неактивного металла в составе биметаллической наночастицы, однако взаимосвязь между соотношением Pd/Ag и объемной и поверхностной структурой биметаллических наночастиц остается невыясненной. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в детальном исследовании влияния соотношения Pd/Ag на структуру Pd–Ag-наночастиц, а также процесса формирования изолированных центров Pd₁ на их поверхности и оценке степени их стабильности в условиях адсорбции CO. Была также изучена взаимосвязь между соотношением Pd/Ag и образованием гидроксида палладия (PdH_x).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Были синтезированы две серии катализаторов Pd–Ag/Al₂O₃ с различным соотношением Pd/Ag, нанесенные на γ -Al₂O₃ (“Sasol”, S_{БЭТ} = 56 м²/г) и α -Al₂O₃ (“Alfa Aesar”, S_{БЭТ} = 8 м²/г). Катализаторы готовили методом совместной пропитки носителей водными растворами нитратов Pd(NO₃)₂ и AgNO₃. Носители предварительно прокаливали в токе воздуха при 550°C в течение 4 ч. Пропитанные образцы сушили при комнатной температуре, прокаливали в токе воздуха (300 мл/мин) при 550°C в течение 4 ч и восстанавливали в токе 5% H₂/Ag при 550°C в течение 3 ч. После этого катализаторы охлаждали до 200°C в токе 5% H₂/Ag, а затем – до комнатной температуры в токе Ar. Для

выяснения влияния соотношения Ag/Pd на объемную и поверхностную структуру биметаллических наночастиц содержание Pd во всех образцах сохранялось постоянным (2 мас. %), а содержание Ag варьировалось от 0.0625 до 6 мас. %. В качестве катализаторов сравнения по аналогичной методике были синтезированы монометаллические образцы 2% Pd/Al₂O₃ и 4% Ag/Al₂O₃. Содержание металлов в готовых образцах контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) на атомно-абсорбционном спектрометре Con-тAA-700 (“Analytik Jena AG”, Германия) (табл. 1).

Температурно-программированное восстановление водородом

Исследование катализаторов методом температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ-H₂) проводили на полуавтоматической проточной установке, снабженной детектором по теплопроводности. Детектор калибровали по восстановлению CuO.

Навеску образца (0.1–0.15 г), загружали в U-образный кварцевый реактор, по центру которого находилась термопара хромель–алюмель. Образец предварительно продували в токе (30 мл/мин) Ar, нагревая от комнатной температуры до 130°C со скоростью 10°C/мин, после чего выдерживали при заданной температуре в течение 1 ч. Затем образец охлаждали в токе Ar до –100°C с использованием смеси этанола и жидкого азота и выдерживали при заданной температуре в токе (30 мл/мин) 5% H₂/Ar до установления стабильной нулевой линии (~40–60 мин). Восстанавливали образец в токе 5% H₂/Ar в режиме нагрева до 700°C со скоростью 10°C/мин. Для удаления из газовой фазы паров воды, образующихся в ходе реакции восстановления, между реактором и детектором уста-

навливали ловушку, охлаждаемую до -100°C смесью этанола и жидкого азота.

Провечивающая электронная микроскопия

Микроструктуру образцов изучали методом провечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi HT 7700 (“Hitachi”, Япония). Съемку изображений вели в режиме “светлого поля” при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съемкой порошкообразный образец нанесли из суспензии в изопропанол на медную сетку диаметром 3 мм, покрытую углеродной пленкой. Оптимизацию микроскопических измерений проводили в рамках методики, описанной в работе [36]. Средний размер металлических наночастиц и их распределение по размерам определяли на основе измерения 150–180 частиц на микрофотографиях различных участков образцов.

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав наночастиц синтезированных катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы катализаторов и исходного носителя получены на дифрактометре ДРОН-4 (НПП “Буревестник”, Россия) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ (Ni-фильтр, длина волны $\lambda = 1.54059$ нм). Съемку вели в диапазоне углов 15° – 95° (2θ) с шагом 0.02° (2θ) и выдержкой в точке 3 с. Кристаллографические параметры рассчитывали с использованием компьютерной программы Rietan-FP [37], реализующей метод Ритвельда.

Температурно-программированная десорбция водорода

Образование фазы гидрида палладия изучали методом температурно-программированной десорбции водорода с применением анализатора хемосорбции УСГА-101 (ООО “УНИСИТ”, Россия). Кварцевый реактор с навеской катализатора (~ 0.1 – 0.15 г) помещали в печь и нагревали до 550°C в токе (30 мл/мин) Ar со скоростью $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Образец продували аргоном при заданной температуре (30 мин), после чего охлаждали до 30°C и выдерживали 30 мин. Затем газовый поток переключали на 5% H_2/Ar . После установления стабильной нулевой линии детектора катализатор нагревали до 600°C в токе 5% H_2/Ar (30 мл/мин) со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Далее восстановленный образец охлаждали до 30°C и насыщали водородом в токе 5% H_2/Ar (30 мл/мин) в течение 30 мин. На заключительном этапе выполнялся линейный нагрев до 600°C в токе Ar (30 мл/мин) со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с непрерывной регистрацией количества выделяющегося водорода.

ИК-спектроскопия адсорбированного CO

ИК-спектры диффузного отражения адсорбированного CO регистрировали с помощью ИК-спектрометра Tensor 27 (“Bruker”, Германия), снабженного *in situ* приставкой диффузного отражения Harrick Diffuse Reflectance Kit (“Harrick Scientific Products, Inc.”, Великобритания). Для регистрации спектров навеску образца (~ 0.02 г) помещали в ячейку со стеклами из CaF_2 и нагревали в токе Ar до 550°C , после чего образец восстанавливали в токе 5% H_2/Ar в течение 1 ч. Затем образец охлаждали сначала до 300°C в токе 5% H_2/Ar , а затем до 50°C в токе Ar и регистрировали фоновый спектр. Съемку спектров адсорбированного CO осуществляли в течение 20 мин при 50°C в токе 0.5 об. % CO/He (250 сканов, разрешение 4 см^{-1}).

Оценку стабильности структуры активных центров в составе Pd–Ag-катализаторов проводили *in situ* в термостатируемой ячейке с использованием метода адсорбционно-индуцированной сегрегации. Навеску предварительно восстановленного образца выдерживали в токе 0.5% CO/He (30 мл/мин) при 150°C в течение 1 ч. По окончании обработки ячейку с образцом охлаждали в токе Ar (30 мл/мин) до 50°C , а затем переключали поток на 0.5% CO/He и регистрировали спектры адсорбированного CO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурно-программированное восстановление водородом

Результаты исследования процесса восстановления катализаторов методом ТПВ- H_2 приведены на рис. 1. Анализ кривой поглощения H_2 для монометаллического образца Pd/ γ - Al_2O_3 показывает, что восстановление $\text{Pd}^{2+} \rightarrow \text{Pd}^0$ происходит в температурном диапазоне от -10 до 30°C (профиль 1), что соответствует температуре восстановления оксида Pd и хорошо согласуется с опубликованными данными [38]. Необходимо отметить, что на ТПВ-профиле также детектируется сигнал с минимумом при 60°C , который относится к разложению фазы гидрида палладия, образовавшейся при более низкой температуре [39–41].

Монометаллический образец Ag/ γ - Al_2O_3 (профиль б) восстанавливается в значительно более широком температурном интервале от -40 до 220°C . Сигнал, имеющий асимметричную форму и выраженный максимум при 102°C , характерен для восстановления Ag_2O до Ag^0 [42].

Для биметаллических Pd–Ag-образцов (профили 2–5) восстановление Pd-компонента протекает в температурном интервале от -10 до 55°C . Серебро восстанавливается при существенно более низкой температуре в интервале 50 – 125°C .

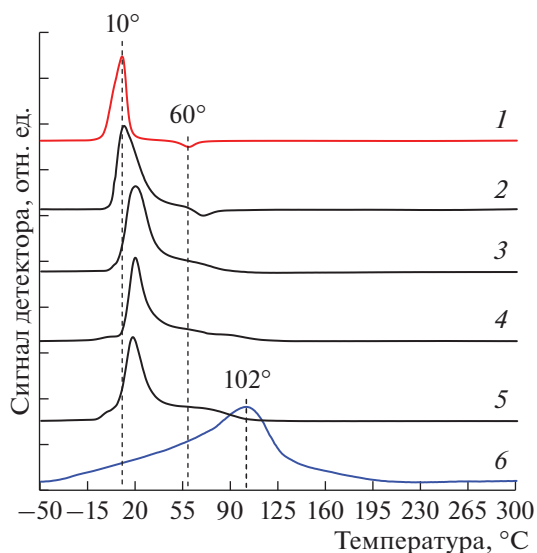


Рис. 1. Профили ТПВ- H_2 монометаллических образцов сравнения Pd/ γ (1), Ag/ γ (6) и биметаллических катализаторов Pd₁-Ag_{0.125}/ γ (2), Pd₁-Ag₁/ γ (3), Pd₁-Ag₂/ γ (4), Pd₁-Ag₃/ γ (5).

Снижение температуры восстановления Ag-компонента связано с активацией молекул H_2 на Pd⁰ с последующим спilloвером атомарного водорода к Ag компоненту [43]. С увеличением количества Ag температурный максимум сигнала смещается от 13 до 21°C, а интенсивность плеча в высокотемпературной области постепенно растет.

Следует отметить, что сигнал разложения фазы гидрида палладия, наблюдаемый на профиле монометаллического Pd-образца (профиль 1, “отрицательный” пик при 60°C), детектируется также и для образца Pd₁-Ag_{0.125}/ γ -Al₂O₃ с низким содержанием серебра (профиль 2). При восстановлении образцов с высоким содержанием серебра (кривые 3–5) этот сигнал отсутствует, что указывает на подавление образования гидридной фазы палладия при увеличении доли серебра в составе сплавных наночастиц. Более детально влияние соотношения Pd/Ag на образование гидрида Pd было исследовано методом температурно-программируемой десорбции H_2 (см. ниже).

Таким образом, данные ТПВ- H_2 показывают, что восстановление как Pd-, так и Ag-компонентов биметаллических катализаторов происходит при температуре ниже 150°C. Поскольку для достижения целей нашего исследования необходимо было обеспечить формирование однородных биметаллических наночастиц, восстановление катализаторов проводили при 550°C, что превышает температуру Хюттига, принятую в настоящей работе равной 0.3 температуры плавления палладия как более тугоплавкого компонента [44]. Согласно литературным данным [44] восстановление ме-

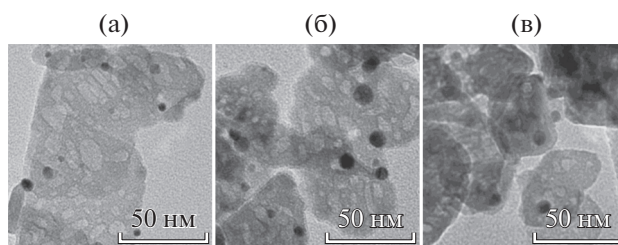


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ наночастиц катализаторов Pd/ γ (а), Pd₁-Ag_{0.125}/ γ (б) и Pd₁-Ag₂/ γ (в).

талла при этой температуре обеспечивает необходимую степень подвижности атомов Pd и Ag и образование гомогенных Pd-Ag-наночастиц.

Просвечивающая электронная микроскопия

Морфологические характеристики наночастиц в составе синтезированных моно- и биметаллических катализаторов были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 2 представлены микрофотографии образцов, нанесенных на γ -Al₂O₃. Для монометаллического Pd/ γ -Al₂O₃ наблюдается образование небольших наночастиц сферической формы со средним размером 2–4 нм, равномерно распределенных по поверхности носителя (рис. 2а). Для биметаллических образцов, как с низким, так и с высоким содержанием Ag (рис. 2б и 2в) характерны сферические наночастицы с относительно узким одномодальным распределением с максимумом при 6–8 нм.

Для серии катализаторов, нанесенных на α -Al₂O₃, обнаруживается формирование более крупных сферических наночастиц. В образце сравнения Pd/ α -Al₂O₃ (рис. 3а) наночастицы равномерно распределены по поверхности носителя, и их средний размер составляет 5–6 нм. Также отмечено образование наночастиц большего размера со средним диаметром ~16 нм. Для биметаллических сплавных катализаторов характерно мономодальное распределение по размерам с максимумом при 10–12 нм (рис. 3б и 3в). Установлено, что для образцов обеих серий размер наночастиц лишь незначительно увеличивается с ростом содержания Ag.

Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав Pd-Ag-наночастиц был изучен методом рентгенофазового анализа для серии образцов, приготовленных с использованием α -Al₂O₃ в качестве носителя. Высокая степень кристалличности α -Al₂O₃ и относительно крупный размер наночастиц металла (10–12 нм) в образцах этой серии позволили свести к минимуму

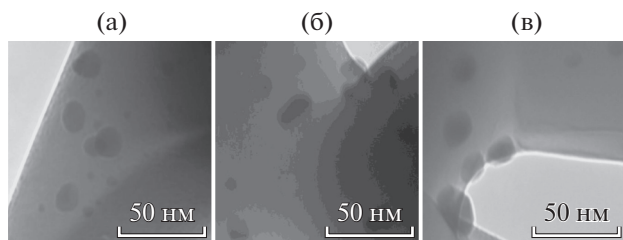


Рис. 3. Микрофотографии ПЭМ наночастиц катализаторов Pd/α (а), Pd₁-Ag_{0.25}/α (б) и Pd₁-Ag₂/α (в).

перекрытие сигналов металлических наночастиц и носителя [45, 46].

На рис. 4а представлены дифрактограммы в диапазоне углов 2θ = 34°–50° исходного носителя α-Al₂O₃, монометаллических образцов сравнения, Pd/α и Ag/α, и синтезированных катализаторов Pd–Ag/α–Al₂O₃ с различным соотношением компонентов. Для монометаллических катализаторов Pd/α и Ag/α в указанном интервале наблюдаются пики, по своему положению соответствующие Pd(111) (2θ = 40.2°) Pd(200) (2θ = 46.7°), Ag(111) (2θ = 38.1°) и Ag(200) (2θ = 44.3°) и характерные для г. ц. к. решетки [47, 48]. Анализ дифрактограмм Pd–Ag-катализаторов позволяет заключить, что по мере увеличения доли Ag брэгговские рефлексы Pd⁰ постепенно смещаются в

область меньших углов 2θ. Это обусловлено изменением параметров г. ц. к. решетки Pd в результате замещения части атомов Pd атомами Ag при образовании биметаллического сплава.

Наблюдаемый сдвиг пика Pd(111) делает возможным количественно проанализировать состав биметаллических наночастиц с использованием правила Вегарда (рис. 4б). Проведенный расчет показал, что содержание серебра в составе наночастиц по данным РФА несколько ниже соотношения Pd/Ag, заданного на этапе приготовления катализаторов. Для образцов с высоким содержанием серебра (Ag/Pd > 1) на дифрактограммах отмечено появление дополнительного рефлекса в диапазоне углов 2θ = 38.1–38.6°. Полученные результаты могут быть обусловлены двумя причинами:

1) образованием двух типов Pd–Ag-наночастиц с различным соотношением Ag/Pd;

2) формированием наночастиц со структурой “ядро–оболочка”, оболочка которых значительно обогащена серебром в результате его поверхностной сегрегации, тогда как в ядре содержание серебра оказывается пониженным [49, 50]. Повышение содержания Ag до соотношения Ag/Pd > 1 приводит к увеличению толщины внешней оболочки, и ее образование детектируется по появлению дополнительного пика в области меньших углов 2θ. Такое объяснение представляется весь-

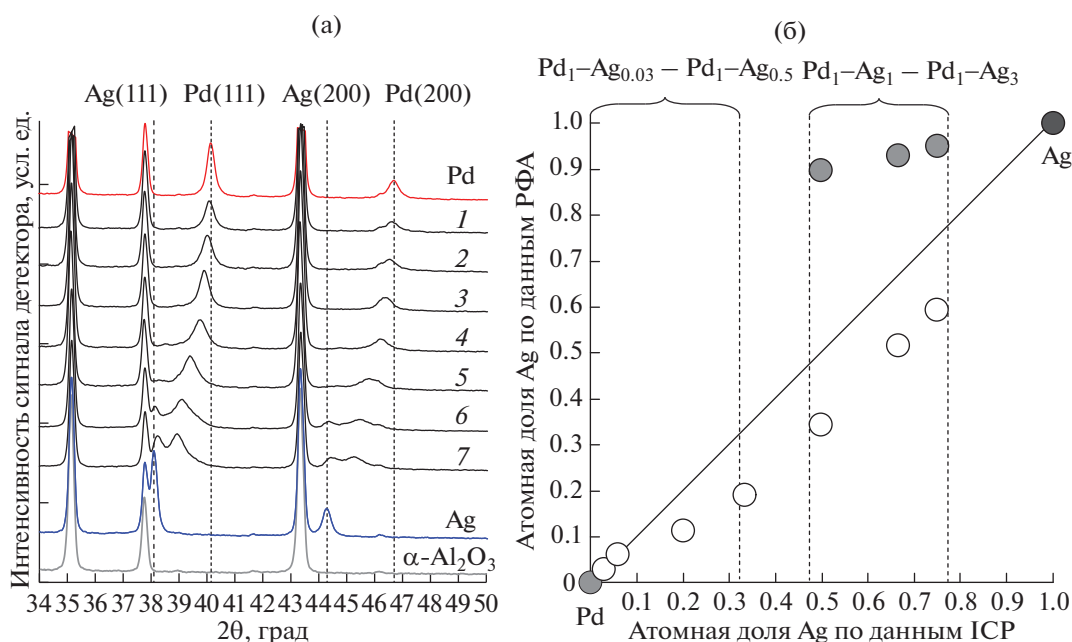


Рис. 4. а – Дифрактограммы монометаллических образцов сравнения Pd/α и Ag/α, биметаллических катализаторов Pd₁-Ag_{0.03}/α (1), Pd₁-Ag_{0.06}/α (2), Pd₁-Ag_{0.25}/α (3), Pd₁-Ag_{0.5}/α (4), Pd₁-Ag₁/α (5), Pd₁-Ag₂/α (6), Pd₁-Ag₃/α (7) и исходного носителя α-Al₂O₃; б – состав биметаллических Pd–Ag-катализаторов, определенный по правилу Вегарда. Сплошная линия показывает состав образцов, рассчитанный на стадии приготовления. Белыми кружками обозначен состав наночастиц, рассчитанный по правилу Вегарда, серыми кружками – предполагаемый состав внешнего слоя Pd–Ag-наночастиц, обогащенных серебром в результате его сегрегации.

ма вероятным, учитывая данные, полученные методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО, которые указывают на значительное обогащение поверхности наночастиц Ag-компонентом в результате его поверхностной сегрегации.

Температурно-программированная десорбция водорода

Одной из характерных особенностей палладия является его способность образовывать гидрид палладия, что приводит к накоплению в приповерхностных слоях значительного количества атомарного водорода [51]. Присутствие PdH_x оказывает отрицательное влияние на селективность Pd-содержащих катализаторов в процессах парциального гидрирования замещенных алкинов, поскольку атомарный водород, находящийся в составе гидрида, в ходе реакции мигрирует к поверхности наночастиц и способствует протеканию полного гидрирования адсорбированного алкина. Однако при формировании биметаллического сплава Pd со вторым металлом растворимость водорода значительно снижается, что позволяет избежать появления гидридных фаз. Для изучения взаимосвязи между содержанием Ag в составе сплавных наночастиц и их способностью образовывать гидрид палладия катализаторы были исследованы методом температурно-программированной десорбции водорода.

Результаты, полученные для образцов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, представлены на рис. 5а. Для Pd/ γ (профиль Pd) и биметаллических катализаторов с невысоким содержанием Ag, (профили 1–5) характерно образование фазы PdH_x , о чем свидетельствует сигнал десорбции водорода с максимумом в интервале 59–92°C. Снижение интенсивности сигнала с увеличением доли Ag в образце обусловлено уменьшением количества гидридной фазы, тогда как его смещение в область более высоких температур позволяет предположить, что серебро препятствует транспорту гидридного водорода к поверхности наночастицы, приводя к увеличению наблюдаемой температуры разложения PdH_x . В случае образцов с высоким содержанием серебра ($\text{Ag}/\text{Pd} > 0.5$, профили 6–8) образование гидрида палладия полностью подавляется, о чем свидетельствует исчезновение пика десорбции водорода. Полученный результат хорошо согласуется с данными ТПВ- H_2 (см. выше).

Аналогичные результаты были получены для серии биметаллических Pd–Ag-катализаторов, нанесенных на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 5б). Следует отметить, что сдвиг максимума пика разложения PdH_x в образцах этой серии выражен сильнее в сравнении с катализаторами, нанесенными на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это может быть обусловлено образованием более

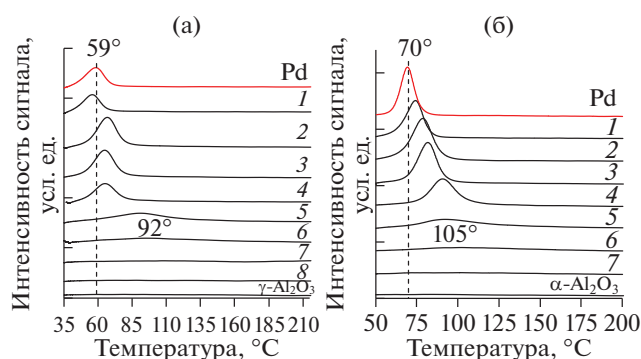


Рис. 5. Профили ТПД- H_2 исходного носителя, монометаллических Pd-катализаторов сравнения и биметаллических Pd–Ag-катализаторов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б): $\text{Pd}_1\text{-Ag}_{0.03}$ (1), $\text{Pd}_1\text{-Ag}_{0.06}$ (2), $\text{Pd}_1\text{-Ag}_{0.125}$ (3), $\text{Pd}_1\text{-Ag}_{0.25}$ (4), $\text{Pd}_1\text{-Ag}_{0.5}$ (5), $\text{Pd}_1\text{-Ag}_1$ (6), $\text{Pd}_1\text{-Ag}_2$ (7), $\text{Pd}_1\text{-Ag}_3$ (8).

крупных биметаллических наночастиц (см. раздел “Просвечивающая электронная микроскопия”).

ИК-спектроскопия адсорбированного СО

Поверхностная структура биметаллических образцов с различным соотношением Pd/Ag была изучена методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Результаты исследования образцов, приготовленных с использованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве носителя, представлены на рис. 6а. Спектр СО, адсорбированного на монометаллическом Pd, характеризуется наличием интенсивных полос поглощения (п. п.) с максимумами при 1990 и 1942 cm^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям молекулы СО, координированной с двумя (мостиковая форма) или с тремя поверхностными атомами Pd (центры Pd_n , $n \geq 2$) соответственно [52, 53]. Интенсивность полосы поглощения линейной формы адсорбированного СО с максимумом при 2086 cm^{-1} весьма незначительна. Полученные результаты указывают на преобладание мультиточечных форм СО, адсорбированного на двух и трех атомах Pd.

Для Pd–Ag-катализаторов, содержащих даже незначительное количество Ag ($\text{Ag}/\text{Pd} = 0.03$, рис. 6а, спектр 1), наблюдается заметное снижение интенсивности полосы трехкоординированного СО (~1942 cm^{-1}), сопровождаемое повышением интенсивности п. п. линейной формы СО (2064 cm^{-1}). Дальнейшее увеличение доли серебра (рис. 6а, спектры 2, 3) приводит к резкому падению интенсивности п. п., соответствующих двух- и трехкоординированным формам адсорбированного СО, и возрастанию интенсивности полосы СО, адсорбированного в линейной форме на одном атоме Pd. Наблюдаемые изменения указывают на то, что при увеличении количества Ag на поверхно-

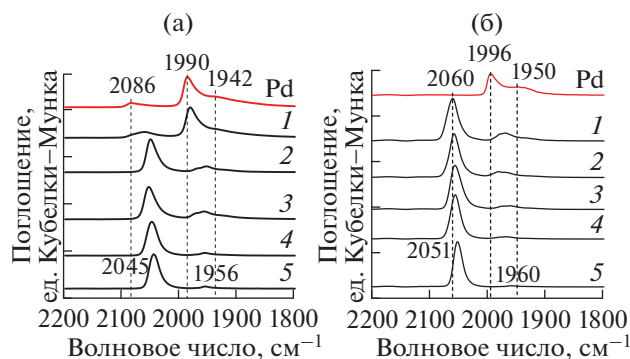


Рис. 6. ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного на поверхности Pd- и биметаллических Pd–Ag-катализаторов с различным содержанием серебра, нанесенных на γ -Al₂O₃ (а) и α -Al₂O₃ (б): Pd₁–Ag_{0,03} (1), Pd₁–Ag_{0,06} (2), Pd₁–Ag_{0,125} (3), Pd₁–Ag_{0,5} (4), Pd₁–Ag₂ (5).

сти Pd–Ag-наночастиц преобладающим типом центров адсорбции CO становятся “моноатомные” центры Pd₁, изолированные друг от друга атомами Ag, на которых возможна адсорбция CO только в линейной форме. Необходимо отметить, что повышение интенсивности п. п. линейно адсорбированного CO сопровождается смещением максимума в область низких частот на 20–30 см⁻¹. Это может быть связано с возрастанием электронной плотности на атомах Pd в результате ее донирования окружающими атомами Ag [54].

При последующем увеличении количества серебра (рис. 6а, спектры 4, 5) полосы поглощения, характерные для мультикоординированных форм адсорбированного CO (частота < 2000 см⁻¹), практически полностью исчезают, и линейная форма адсорбированного CO с частотой валентных колебаний 2050–2045 см⁻¹ становится преобладающей. Таким образом, наблюдаемые изменения в ИК-спектрах указывают на формирование поверхностной структуры моноатомных центров Pd₁, изолированных друг от друга атомами Ag.

Исследование серии катализаторов, нанесенных на α -Al₂O₃, выявило закономерности, сходные с таковыми для образцов Pd–Ag/ γ -Al₂O₃. В спектре монометаллического Pd-катализатора также преобладают п. п. в области волновых чисел 2010–1875 см⁻¹, характерные для двух- и трехточечных форм адсорбированного CO, а полоса поглощения линейной формы практически отсутствует (рис. 6б, спектр Pd). Модифицирование малым количеством Ag приводит к резкому снижению интенсивности сигналов мультиатомной адсорбции и появлению симметричного пика при 2060 см⁻¹, характерного для линейно адсорбированного CO, координированного только с одним атомом Pd (рис. 6б, спектр 1). Увеличение количества Ag в

составе наночастиц способствует дальнейшему уменьшению интенсивности сигналов мультикоординированных форм адсорбированного CO (рис. 6б, спектры 2, 3) и практически полному их исчезновению в спектрах образцов с высоким содержанием Ag (рис. 6б, спектры 4, 5). Как и для Pd–Ag/ γ -Al₂O₃, повышение количества Ag в составе наночастиц приводит к смещению п. п. линейной формы в область низких частот.

Сравнение спектров Pd–Ag-образцов с одинаковым содержанием Ag, нанесенных на γ -Al₂O₃ и α -Al₂O₃ (рис. 6а и 6б, спектры 1), позволяет сделать вывод о том, что для Pd–Ag/ α -Al₂O₃ влияние даже малых количеств серебра на структуру поверхности выражено гораздо сильнее, чем для Pd–Ag/ γ -Al₂O₃. Наиболее вероятной причиной этого является существенно больший размер металлических наночастиц в катализаторах Pd–Ag/ α -Al₂O₃ (см. данные электронной микроскопии).

Таким образом, исследования, проведенные методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO, позволили установить, что формирование “моноатомных” активных центров Pd₁, изолированных друг от друга атомами Ag, на поверхности биметаллических Pd–Ag-наночастиц, характерно даже для образцов с низким содержанием серебра (Pd₁–Ag_{0,06}). Об этом свидетельствует резкое снижение интенсивности п. п. мультикоординированных форм адсорбированного CO и преобладание п. п. линейной формы адсорбции. В целом полученные результаты находятся в согласии с литературными данными, которые указывают на выраженную тенденцию к поверхностной сегрегации серебра в Pd–Ag-сплавах. Этот процесс приводит к значительному увеличению концентрации серебра в поверхностном слое наночастиц и формированию структуры “ядро-оболочка” с оболочкой, обогащенной серебряным компонентом [55–57]. Следует отметить, что на образование такой структуры указывают также данные рентгенофазового анализа (см. выше).

Оценка стабильности поверхностной структуры изолированных активных центров

Как уже обсуждалось во введении, одним из важных аспектов устойчивости поверхностной структуры моноатомных центров Pd₁ является их стабильность в условиях адсорбции молекул, имеющих высокую энергию взаимодействия с атомами палладия [58]. Присутствие таких адсорбатов может вызвать миграцию атомов Pd на поверхность наночастиц в результате адсорбционно-индуцированной сегрегации. Вследствие этого возможно кластерирование атомов Pd и образование мультиатомных центров Pd_n на поверхности Pd–Ag наночастиц (n ≥ 2), что приводит к нарушению однородной структуры изолированных центров Pd₁ [59].

Результаты исследований воздействия обработки в СО-содержащем газовом потоке (СО + Не) на поверхностную структуру синтезированных образцов, проведенные с использованием метода ИК-спектроскопии адсорбированного СО, представлены на рис. 7а и 7б.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что обработка катализаторов в токе 0.5% СО/Не при температуре 150°C может вызвать существенное изменение поверхностной структуры биметаллических наночастиц Pd–Ag. Так, для образцов с относительно невысоким содержанием Ag (образцы Pd₁–Ag_{0.03}, Pd₁–Ag_{0.06}, Pd₁–Ag_{0.125}, Pd₁–Ag_{0.5}, спектры 1–4), нанесенных как на γ -, так и на α -Al₂O₃, наблюдается значительный рост интенсивности п. п. мостиковой формы адсорбированного СО с частотой 1986–1998 см⁻¹, что указывает на образование мультиатомных центров Pd_n ($n > 1$) в результате миграции атомов Pd на поверхность наночастиц Pd–Ag под действием адсорбционно-индуцированной сегрегации.

Кроме полосы поглощения мостиковой формы (1940–1900 см⁻¹) в спектрах образцов с малым содержанием серебра (Pd₁–Ag_{0.03}, Pd₁–Ag_{0.06}, Pd₁–Ag_{0.125}) наблюдается также появление малоинтенсивного “плеча” в области более низких частот (1940–1950 см⁻¹), которое соответствует валентным колебаниям СО, координированного с тремя атомами Pd. Однако интенсивность этой полосы существенно ниже, чем в монометаллических образцах сравнения. Для катализаторов с большим содержанием серебра (Pd₁–Ag_{0.5} и Pd₁–Ag₂) на γ - и α -Al₂O₃ сигнал этой полосы отсутствует. На основании экспериментальных данных можно заключить, что в результате адсорбционно-индуцированной сегрегации Pd на поверхности наночастиц формируются преимущественно центры Pd₂ (димеры), на которых возможна только двухточечная (мостиковая) форма адсорбции СО, а центры более высокой нуклеарности практически отсутствуют.

Полученные данные позволяют оценить стабильность системы “моноатомных” центров Pd₁ в зависимости от содержания Ag. При сопоставлении интенсивностей п. п. двух- и трехкоординированных форм адсорбированного СО, возникающих под действием адсорбционно-индуцированной сегрегации в спектрах образцов с различным содержанием Ag установлено, что наиболее интенсивно образование мультиатомных центров Pd_n ($n \geq 2$) происходит при низком содержании Ag (Pd₁–Ag_{0.03}, Pd₁–Ag_{0.06}, Pd₁–Ag_{0.125}; спектры 1–3 на рис. 7а и 7б). При увеличении количества Ag (образцы Pd₁–Ag_{0.5}, спектры 4 на рис. 7а и 7б) интенсивность п. п. мостиковой формы адсорбированного СО значительно уменьшается. Обработка образцов, обогащенных Ag (Pd₁–Ag₂,

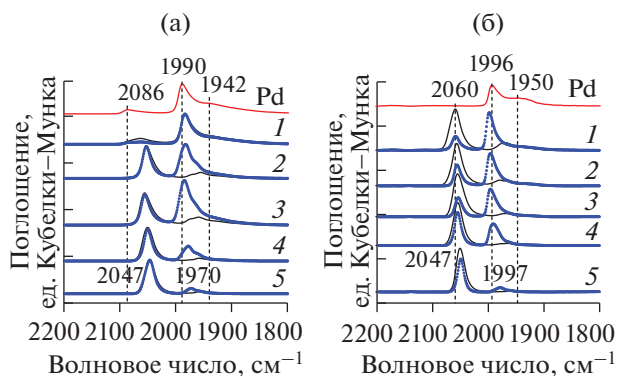


Рис. 7. ИК-спектры диффузного отражения СО, адсорбированного на поверхности свежесозданной (сплошная тонкая линия) и обработанных в токе 0.5% СО/Не (кружки) биметаллических Pd–Ag-катализаторов с различным содержанием серебра, нанесенных на γ -Al₂O₃ (а) и α -Al₂O₃ (б): Pd₁–Ag_{0.03} (1), Pd₁–Ag_{0.06} (2), Pd₁–Ag_{0.125} (3), Pd₁–Ag_{0.5} (4), Pd₁–Ag₂ (5).

спектры 5 на рис. 7а и 7б) в токе 0.5% СО/Не приводит лишь к незначительному возрастанию интенсивности п. п. мостиковой формы СО, что указывает на стабильность структуры “моноатомных” центров Pd₁.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что в результате СО-индуцированной сегрегации Pd на поверхности биметаллических Pd–Ag-наночастиц образуются преимущественно димерные центры Pd₂. При этом склонность к формированию центров Pd_n ($n \geq 2$) снижается при увеличении доли серебра, и в образцах с высоким его содержанием (Pd₁–Ag₂/ γ -Al₂O₃ и Pd₁–Ag₂/ α -Al₂O₃) мультиатомные центры практически не формируются, что говорит о высокой стабильности поверхностной структуры “моноатомных” центров Pd₁.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием комплекса физико-химических методов анализа, включающего ТПВ-Н₂, РФА, ТПД-Н₂ и электронную микроскопию, исследована структура катализаторов Pd–Ag/Al₂O₃ с различным соотношением Ag/Pd. Во всем интервале соотношений Ag/Pd установлено формирование твердого раствора замещения с г. ц. к. решеткой, характерной для Pd и Ag. Увеличение содержания Ag в составе наночастиц приводит к постепенному снижению количества гидрида палладия (PdH_x) образующегося в присутствии водорода, и для образцов с Ag/Pd ≥ 1 формирование PdH_x полностью подавляется. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлено, что образование “моноатомных” Pd₁-центров, изолированных друг от друга атомами серебра, на поверхности нанесенных биметаллических

Pd–Ag-наночастиц происходит даже при небольшом соотношении Ag/Pd = 0.03, а при атомном соотношении Ag/Pd >> 0.125 они остаются практически единственным типом поверхностных центров. Однако устойчивость “моноатомных” центров при малых содержаниях серебра недостаточна. Так, обработка образцов, обедненных Ag (Ag/Pd < 0.5) в токе CO при 150°C приводит к интенсивной миграции атомов Pd на поверхность Pd–Ag-наночастиц и образованию мультиатомных центров Pd_n (n ≥ 2). Установлено, что для обеспечения устойчивости структуры “моноатомных” центров Pd₁ необходимо увеличение доли Ag до соотношения Ag/Pd ≥ 2.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к. х. н. Г.И. Капустину за анализ образцов методом ТПВ-Н₂. Исследование образцов методом электронной микроскопии проводилось сотрудниками Отдела структурных исследований ИОХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-13-00285). Методология синтеза биметаллических Pd–Ag-катализаторов основана на результатах, полученных при выполнении гранта Российского научного фонда № 16-13-10530.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Blaser H.-U., Schnyder A., Steiner H., Rössler F., Baumeister P. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Eds. Ertl G., Knözinger H., Scheth F., Weitkamp J. Wiley-VCH. 2008. P. 3284.
- Vile G., Albani D., Almora-Barrios N., López N., Pérez-Ramírez J. // ChemCatChem. 2016. V. 8. P. 21.
- Liu X., Mou C.-Y., Lee S., Li Y., Secrest J., Jang B.W.-L. // J. Catal. 2012. V. 285. P. 152.
- Trimm D.L., Cant N.W., Liu I.O.Y. // Catal. Today. 2011. V. 178. P. 181.
- Thomas J.M., Raja R., Lewis D.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 6456.
- Liu J. // ACS Catal. 2017. V. 7. P. 34.
- Thomas J.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 7647.
- Pelletier J.D., Basset J.M. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. P. 664.
- Mitchell S., Vorobyeva E., Perez-Ramirez J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 15316.
- Yang X.F., Wang A., Qiao B., Li J., Liu J., Zhang T. // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. P. 1740.
- Wang L., Huang L., Liang F., Liu S., Wang Y., Zhang H. // Chin. J. Catal. 2017. V. 38. P. 1528.
- Qiao B., Wang A., Yang X., Allard L.F., Jiang Z., Cui Y., Liu J., Li J., Zhang T. // Nature Chem. 2011. V. 3. P. 634.
- Yang M., Liu J., Lee S., Zugic B., Huang J., Allard L.F., Flytzani-Stephanopoulos M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 3470.
- Hackett S.F., Brydson R.M., Gass M.H., Harvey I., Newman A.D., Wilson K., Lee A.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 8593.
- Flytzani-Stephanopoulos M. // Chin. J. Catal. 2017. V. 38. P. 1432.
- Gates B.C., Flytzani-Stephanopoulos M., Dixon D.A., Katz A. // Catal. Sci. Tech. 2017. V. 7. P. 4259.
- Kyriakou G., Boucher M.B., Jewell A.D., Lewis E.A., Lawton T.J., Baber A.E., Tierney H.L., Flytzani-Stephanopoulos M., Sykes E.C. // Science. 2012. V. 335. P. 1209.
- Zhang L., Wang A., Miller J.T., Liu X., Yang X., Wang W., Li L., Huang Y., Mou C.-Y., Zhang T. // ACS Catalysis. 2014. V. 4. P. 1546.
- Jin Y., Datye A.K., Rightor E., Gulotty R., Waterman W., Smith M., Holbrook M., Maj J., Blackson J. // J. Catal. 2001. V. 203. P. 292.
- Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В., Аверьянов В.А., Занавескин К.Л. // Успехи химии. 2009. Т. 78. С. 248.
- Teschner D., Borsodi J., Wootsch A., Revay Z., Havecker M., Knop-Gericke A., Jackson S.D., Schlögl R. // Science. 2008. V. 320. P. 86.
- Элерт О.Г., Подиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 718.
- Furukawa S., Komatsu T. // ACS Catal. 2016. V. 7. P. 735.
- Föttinger K. // Catalysis. 2013. V. 25. P. 77.
- Furukawa S., Endo M., Komatsu T. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 3533.
- Furukawa S., Komatsu T. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 2121.
- Wencka M., Hahne M., Kocjan A., Vrtnik S., Koželj P., Korže D., Jagličić Z., Sorić M., Popčević P., Ivkov J., Smontara A., Gille P., Jurga S., Tomeš P., Paschen S., Ormeci A., Armbrüster M., Grin Y., Dolinšek J. // Intermetallics. 2014. V. 55. P. 56.
- Kovnir K., Osswald J., Armbrüster M., Teschner D., Weinberg G., Wild U., Knop-Gericke A., Ressler T., Grin Y., Schlögl R. // J. Catal. 2009. V. 264. P. 93.
- Feng Q., Zhao S., Wang Y., Dong J., Chen W., He D., Wang D., Yang J., Zhu Y., Zhu H., Gu L., Li Z., Liu Y., Yu R., Li J., Li Y. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 7294.
- Kovnir K., Armbrüster M., Teschner D., Venkov T.V., Jentoft F.C., Knop-Gericke A., Grin Y., Schlögl R. // Sci. Tech. Adv. Mater. 2007. V. 8. P. 420.
- Osswald J., Kovnir K., Armbrüster M., Giedigkeit R., Jentoft R., Wild U., Grin Y., Schlögl R. // J. Catal. 2008. V. 258. P. 219.
- Pei G.X., Liu X.Y., Wang A., Lee A.F., Isaacs M.A., Li L., Pan X., Yang X., Wang X., Tai Z., Wilson K., Zhang T. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3717.
- Zafeiratos S., Piccinin S., Teschner D. // Catal. Sci. Tech. 2012. V. 2. P. 1787.
- McCue A.J., Anderson J.A. // J. Catal. 2015. V. 329. P. 538.
- Стахеев А.Ю., Смирнова Н.С., Марков П.В., Бавева Г.Н., Брагина Г.О., Рассолов А.В., Машковский И.С. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. С. 601.

36. Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П. // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 648.
37. Izumi F., Motma K. // Solid State Phenom. 2007. V. 130. P. 15.
38. Iwasa N., Takezawa N. // Top. Catal. 2003. V. 22. P. 215.
39. Fagherazzi G., Benedetti A., Polizzi S., Di Mario A., Pina F., Signoretto M., Pernicone N. // Catal. Lett. 1995. V. 32. P. 293.
40. Gu J., Wang S., He Z., Han Y., Zhang J. // Catal. Sci. Tech. 2016. V. 6. P. 809.
41. Odoom-Wubah T., Li Q., Adilov I., Huang J., Li Q. // Mol. Catal. 2019. V. 477. P. 110558.
42. Kay Lup A.N., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. // J. Chin. Chem. Soc. 2019. V. 66. P. 1.
43. Розанов В.В., Крылов О.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 117.
44. Satterfield C.N. in Heterogeneous catalysis in practice. McGraw-Hill Book Company, 1980.
45. Li Z., Wu K., Cao J., Wang Y. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. V. 207. P. 012004.
46. Matori K.A., Wah L.C., Hashim M., Ismail I., Zaid M.H. // Int. J. Mol. Sci. 2012. V. 13. P. 16812.
47. Бондарчук И.С., Мамонтов Г.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. С. 382.
48. Benipal N., Qi J., Liu Q., Li W. // Appl. Catal. B: Environ. 2017. V. 210. P. 121.
49. Mitsudome T., Urayama T., Yamazaki K., Maehara Y., Yamasaki J., Gohara K., Maeno Z., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. // ACS Catal. 2016. V. 6. P. 666.
50. Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zolotukhina A.V., Yatsmanova N.N., Rosenberg E. // Appl. Organomet. Chem. 2015. V. 29. P. 777.
51. Johansson M., Skúlason E., Nielsen G., Murphy S., Nielsen R.M., Chorkendorff I. // Surf. Sci. 2010. V. 604. P. 718.
52. Lear T., Marshall R., Lopez-Sanchez J.A., Jackson S.D., Klapotke T.M., Baumer M., Rupprechter G., Freund H.J., Lennon D. // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 174706.
53. Cabilla G.C., Bonivardi A.L., Baltanás M.A. // Catal. Lett. 1998. V. 55. P. 147.
54. Primet M. // J. Catal. 1976. V. 44. P. 324.
55. González S., Neyman K.M., Shaikhutdinov Sh., Freund H.-J., Illas F. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 6852.
56. Walle L.E., Grönbeck H., Fernandes V.R., Blomberg S., Farstad M.H., Schulte K., Gustafson J., Andersen J.N., Lundgren E., Borg A. // Surf. Sci. 2012. V. 606. P. 1777.
57. Tang J., Deng L., Deng H., Xiao S., Zhang X., Hu W. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 27850.
58. Anderson J.A., Fernández-García M., Haller G.L. // J. Catal. 1996. V. 164. P. 477.
59. Svenum I.H., Herron J.A., Mavrikakis M., Venvik H.J. // Catal. Today. 2012. V. 193. P. 111.

Formation of Isolated Monoatomic Pd₁ Sites on the Surface of Bimetallic Pd–Ag/Al₂O₃ Catalysts

A. V. Rassolov¹, G. O. Bragina¹, G. N. Baeva¹, N. S. Smirnova¹, A. V. Kazakov¹, I. S. Mashkovsky¹,
A. V. Bukhtiyarov², Ya. V. Zubavichus², and A. Yu. Stakheev^{1, *}

¹Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

²Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: st@ioc.ac.ru

The structure of Pd–Ag/Al₂O₃ catalyst with different Ag/Pd ratios was studied by TPR-H₂, XRD, TPD-H₂ and TEM. A α-Al₂O₃ and γ-Al₂O₃ were used as a carriers. Powder X-ray diffraction reveals the formation of a Pd–Ag substitutional solid solution with a face-centered cubic crystal lattice. An increase in the concentration of Ag in the bimetallic Pd–Ag nanoparticles prevents the formation of palladium hydride (PdH_x) with its complete suppression at a ratio Ag/Pd > 0.5. Using the IR spectroscopy of adsorbed CO the formation of “monoatomic” Pd₁ sites was demonstrated, which are isolated from each other by silver atoms on the surface of supported bimetallic Pd–Ag nanoparticles. It was shown that the stability of the isolated Pd₁ centers under conditions of CO adsorption at 150°C can be ensured by an increase in the ratio Ag/Pd ≥ 2.

Keywords: monoatomic alloyed catalysts, Pd₁ isolated sites, adsorption-induced segregation, bimetallic catalysts, Pd–Ag, heterogeneous catalysts