

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК: 661.183.2.047.76+66.097.3:546

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-18-25>

Поступила в редакцию 31.05.2018

Received 31.05.2018

С. Г. Хаминец¹, Е. А. Абрамович², Л. И. Панько²¹*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*²*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь***ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ
ПАЛЛАДИЙ–МЕДЬ–ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО**

Аннотация. Методами ДСК и ТГ исследован процесс термической активации палладий–медь–железосодержащей каталитической системы на основе углеволокнистого материала на воздухе и в азоте. Установлено наличие экзоэффекта при прокаливании вследствие взаимодействия продуктов разложения нитрата меди (II) с углеродным носителем, что приводит к спонтанному разогреву и сгоранию образца на воздухе. Метод РФЭС и каталитические эксперименты показали, что прокалывание катализатора в азоте приводит к образованию малоактивных реакционных центров. Кислород играет важную роль в формировании активной фазы, поэтому процедура термической активации катализатора должна проводиться на воздухе.

Ключевые слова: катализ, ДСК, ТГ, РФЭС, низкотемпературное окисление СО

Для цитирования. Хаминец, С. Г. Влияние условий термической активации палладий–медь–железосодержащей каталитической системы на низкотемпературное окисление СО / С. Г. Хаминец, Е. А. Абрамович, Л. И. Панько // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 18–25. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-18-25>

S. G. Khaminets¹, E. A. Abramovich², L. I. Panko²¹*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*²*Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus***INFLUENCE OF THERMAL ACTIVATION CONDITIONS
OF PALLADIUM-COPPER-IRON-CONTAINING CATALYTIC SYSTEM
ON LOW-TEMPERATURE CO OXIDATION**

Abstract. The process of thermal activation of a carbon fiber supported with palladium-copper-iron-containing catalysts has been studied by means of DSC and TGA in air and in nitrogen. The presence of the exoeffect during calcination due to the interaction of the copper (II) nitrate decomposition products with the carbon carrier was detected. Aforementioned exoeffect leads to spontaneous heating and combustion of the sample in air. The XPS and catalytic experiments showed that calcination of the catalyst in nitrogen leads to the formation of low-activity reaction centers. Oxygen plays an important role in the formation of the active phase, so the thermal activation of catalyst should be carried out in the air.

Keywords: catalysis, DSC, TG, XPS, low-temperature CO oxidation

For citation. Khaminets S. G., Abramovich E. A., Panko L. I. Influence of thermal activation conditions of palladium-copper-iron-containing catalytic system on low-temperature CO oxidation. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 18–25 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-18-25>

Введение. Разработка каталитических систем для окисления монооксида углерода при относительно низких температурах (15–35 °С) в условиях высокой влажности – это прямой путь к решению проблемы создания эффективно действующих респираторных устройств для защиты органов дыхания от СО. Для защиты от отравления монооксидом углерода при пожарах, а также в производственных помещениях, если содержание СО в воздухе превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) 20 мг/м³ или 0,0016 % необходимо создание таких респираторных защитных устройств, которые обеспечивали бы эффективное удаление СО в широком диапазоне его концентраций в воздухе (0,01–0,5 %) и сами не отравлялись парами воды. Единственный эффективный способ удаления монооксида углерода из воздуха при температуре окружающей среды – это его каталитическое окисление кислородом.

Каталитическая система, эффективно удаляющая СО в широком диапазоне его концентраций, разработана нами при использовании в качестве носителя активированной углеродной волокнистой ткани бусофит [1, 2]. Установлено, что катализатор, приготовленный пропиткой электрохимически обработанного бусофита раствором солей PdCl_2 , FeCl_3 , CuBr_2 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и активированный в оптимальных условиях при непрерывной подаче очищаемого воздуха в проточном режиме ($V_o=13000 \text{ ч}^{-1}$) и его высокой влажности (70–85 %), обеспечивает 100 %-ную конверсию СО как при малом (0,03 об.%), так и при высоком (0,5 об.%) содержании монооксида углерода.

Подтверждена эффективность разработанной системы в условиях функционирования в качестве фильтроматериала в средствах индивидуальной защиты на установке, имитирующей дыхание человека [3]. Однако при переходе от лабораторных опытов к полупромышленному производству и увеличению количества катализатора в зоне термической активации происходит спонтанный разогрев образца, результатом которого является его полное сгорание.

Цель настоящей работы – исследование процессов, происходящих на катализаторе в ходе термической активации и приводящих к наблюдаемому эффекту, а также, если возможно, нахождение способа избежать термической деградации фильтроматериала.

Экспериментальная часть. В качестве носителя для каталитических систем использовали активированную углеродную ткань бусофит Т-055 (СПО «Химволокно», Беларусь), обработанную электрохимически при скорости подачи материала 20 м/ч и силе тока 15 А (в дальнейшем бусофит ЭХО). Перед нанесением активного компонента углеродный носитель отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при 120 °С до постоянства массы.

Катализатор на основе бусофита ЭХО готовили путем пропитки углеволокнутой ткани водным раствором хлоридов палладия (II) и железа (III), бромида и нитрата меди (II). Использовали пропиточную систему PdCl_2 , FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuBr_2 с мольным соотношением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{CuBr}_2$, равным 1,8. Объем пропиточного раствора составлял 5 мл на 1 г воздушно-сухого углеродного носителя, содержание рН пропиточного раствора – 2,0. Концентрация палладия в пропиточных растворах равнялась 3,75 мг/мл, а атомные отношения Cu/Pd и Fe/Pd составляли соответственно 10,5 и 0,68.

Носитель выдерживали в пропиточном растворе в течение 2 ч при комнатной температуре, а затем сушили при 70 °С до удаления избытка воды. После сушки катализатор активировали на воздухе или в азоте в течение 3 ч при 170 °С. Содержание компонентов катализатора относили к единице массы сухого носителя. Для палладия оно составляло 0,176 ммоль/г бусофита, для меди и железа соответственно 1,85 и 0,12 ммоль/г бусофита.

Определение каталитической активности проводили в лабораторном реакторе. Две пластины катализатора цилиндрической формы (диаметром 5 см) помещали между двумя фиксирующими сеточками, двумя резиновыми прокладками и уплотняли кольцом толщиной 8 мм. Диаметр и высота слоя катализатора при этом в рабочей зоне составляли 3,7 и 0,2 см соответственно, а объем катализатора – 2,2 см³; масса загрузки катализатора в рабочей зоне – 0,6–0,7 г; скорость подачи газа – 1 л/мин, объемная скорость – 25000 ч⁻¹; содержание монооксида в смеси с воздухом 0,03 об.%. Концентрацию СО на входе и выходе из реактора определяли газохроматографическим методом на колонке длиной 2,5 м, заполненной активированным углем марки АГ-2, при расходе газа-носителя (воздуха) 100 мл/мин. Конверсию СО рассчитывали по разности его содержания в одинаковых по объему пробах газа до и после реактора. Влажность газовой смеси определяли измерителем влажности Testo 605- H1 (“Testo GmbH”, Германия).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) снимали на спектрометре Kratos Axis His, используя источник рентгеновских лучей AlK_α (1486,6 эВ) мощностью 169 Вт с анализатором проходящей энергии 40 эВ. Спектры были получены при нормальной эмиссии с применением нейтрализатора заряда. Все энергии связи корректировали относительно линии C1s с энергией 284,5 эВ. Погрешность определения интенсивности составляла $\pm 0,5 \%$, доверительный интервал – 0,95. Спектры разлагали на компоненты по программе Casa XPS. Атомное содержание металлов в катализаторе (%) определяли относительно стандартных РФЭС спектров фольги соответствующих металлов. Термическое поведение катализатора Бусофита ЭХО изучали с помощью синхронного термического анализа (СТА, термоанализатор NETZSCH STA 449 Jupiter, Германия, скорость подъема температуры – 5 К/мин, атмосфера N_2 и воздух).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 и 2 представлены ТГ и ДСК образцов углеродных материалов, пропитанных солями палладия, меди и железа в азоте и на воздухе.

На ДСК кривой 2 (рис. 1) в среде азота виден заметный пик экзоэффекта с максимумом при 167 °С, сопровождающийся выделением энергии 78,3 Дж/г. Этот экзоэффект обусловлен взаимодействием выделяющихся при разложении нитратного прекурсора диоксида азота и кислорода с углеродом носителя. Факт выделения диоксида азота был зафиксирован визуально. В азоте эта реакция прекращается вместе с окончательным разложением нитратов (выделение энергии падает после 167 °С). В воздушной среде (рис. 2, кривая 2) окисление углерода матрицы носителя продуктами разложения нитрата меди (II) является триггером, разогревающим образец, и тем самым запускающим экзотермический процесс каталитического окисления углерода кислородом воздуха, который заканчивается сгоранием образца. На рис. 2 (кривая 2) видно постепенное нарастание экзоэффекта от 100 °С и резкий взлет с 171 °С – начало горения.

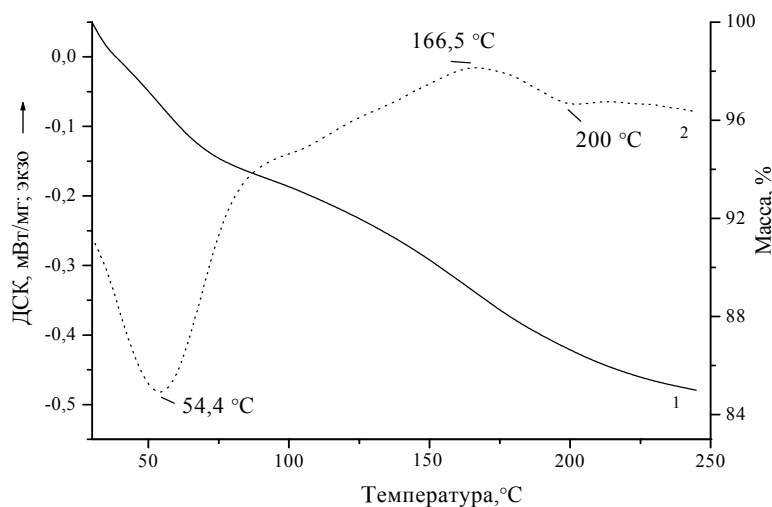


Рис. 1. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) образца бусофита ЭХО, пропитанного раствором солей $\text{PdCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-CuBr}_2\text{-Cu(NO}_3)_2$ при мольном соотношении $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{CuBr}_2 = 1,8$ (в N_2)

Fig. 1. TGA (1) and DSC (2) curves for busophite ECHO sample impregnated with $\text{PdCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-CuBr}_2\text{-Cu(NO}_3)_2$ solution at $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{CuBr}_2$ ratio 1.8 (in N_2)

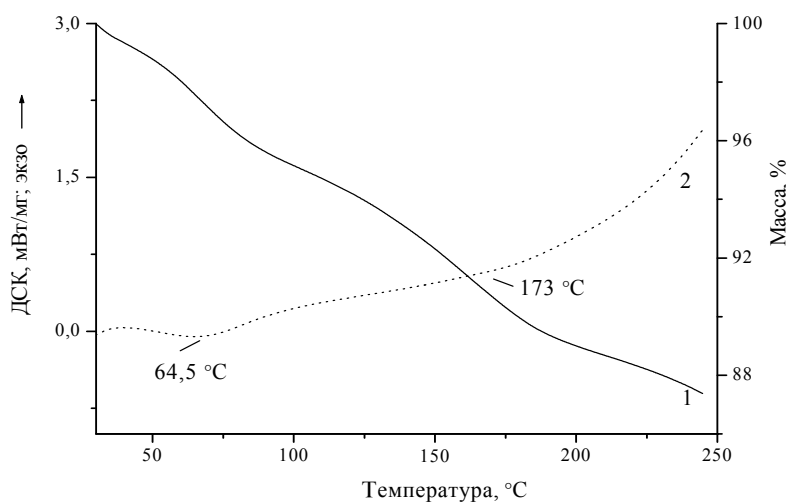


Рис. 2. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) образца бусофита ЭХО, пропитанного раствором солей $\text{PdCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-CuBr}_2\text{-Cu(NO}_3)_2$ при мольном соотношении $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{CuBr}_2 = 1,8$ (на воздухе)

Fig. 2. TGA (1) and DSC (2) curves for busophite ECHO sample impregnated with $\text{PdCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-CuBr}_2\text{-Cu(NO}_3)_2$ solution at $\text{Cu(NO}_3)_2/\text{CuBr}_2$ ratio 1.8 (in air)

Согласно справочным данным, разложение нитрата меди (II) начинается при 170 °С и заканчивается при 270 °С [4]. Но этот температурный интервал верен для индивидуальной соли, при нанесении на носитель ее разложение начинается уже при 130 °С [5]. В нашем случае использовали раствор солей меди, железа и палладия, нанесенный на волокнистый углеродный материал, вследствие чего было зафиксировано выделение диоксида азота при 100 °С.

С целью установления отличий в состоянии нанесенных металлов образцы катализаторов, активированные в течение 3 ч при температуре 170 °С, один на воздухе (спектры рис. 3), другой – в токе азота, были исследованы методом РФЭС. Полученные данные свидетельствуют, что в спектре как прокаленного на воздухе, так и активированного в азоте образцов присутствуют компоненты с энергиями связи Pd3d_{5/2} 337,0 (компонента I), 337,3 (компонента II) и 339,1 эВ (компонента III) и соответствующими им энергиями связи Pd3d_{3/2} 342,3, 342,5 и 344,3 эВ соответственно.

Компоненте I соответствует палладий в виде Pd(I) в Pd₂Hal₂ и PdO [6–8]; компоненте II – PdCl₂ или Pd(OH)Hal, которые координационно связаны с основными участками углеродного носителя, образуя π-комплексы с фрагментами С=С углеродных сеток [9, 10]; компоненте III – [PdCl₄]²⁻ на электрон-дефицитных участках активированного углеродного носителя [11].

РФЭС-спектры исследованных катализаторов характеризуются наличием пяти компонентов (I–V) с энергиями связи Cu2p_{3/2} 931,9, 932,7, 934,1, 935,2 и 937,2 эВ соответственно. Энергии связи 934,1 (III) и 935,2 эВ (IV) отвечают меди в состоянии Cu(II). Энергия связи ~ 934,1 эВ (III) соответствует Cu(II) в объемном оксиде или в свободном соединении (в виде CuBr₂ или Cu(NO₃)₂

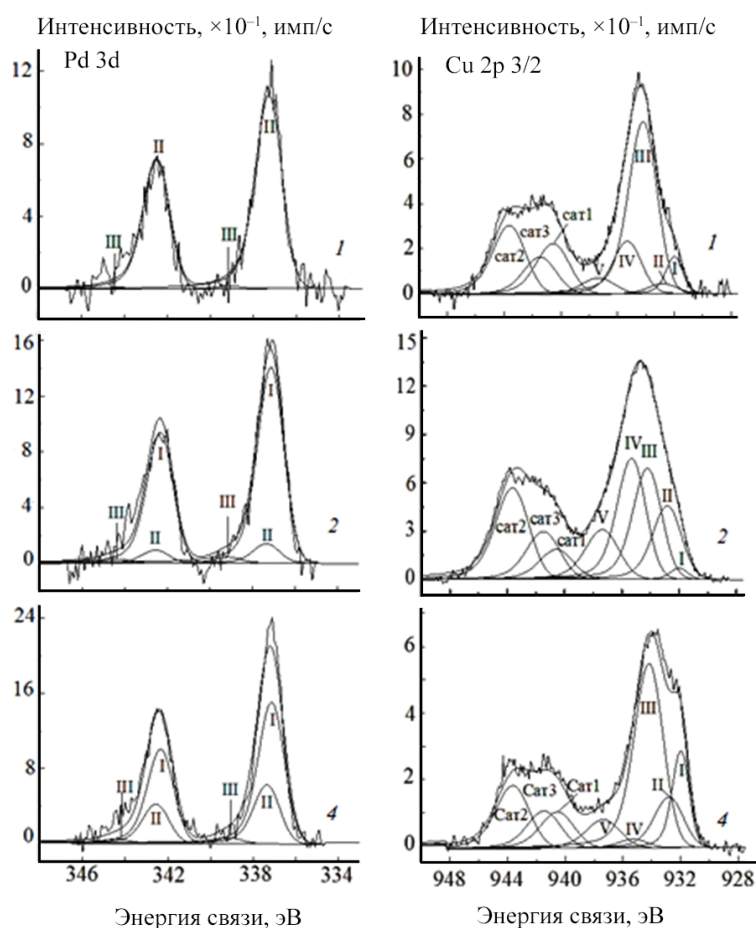


Рис. 3. РФЭС-спектры Pd3d и Cu2p с разложением на компоненты образцов 1, 2 и 4 (табл. 1) в каталитической системе, приготовленной пропиткой бусофита ЭХО раствором PdCl₂–FeCl₃–CuBr₂–Cu(NO₃)₂ при мольном соотношении Cu(NO₃)₂/CuBr₂ = 1,8

Fig. 3. XPS Pd3d and Cu2p spectra with factorization into components of busophite ECHO samples 1, 2 and 4 (table 1) impregnated with PdCl₂–FeCl₃–CuBr₂–Cu(NO₃)₂ solution at Cu(NO₃)₂/CuBr₂ ratio 1,8

[12]. Двухвалентная медь $\text{Cu}2p_{3/2}$, нанесенная на активированный уголь, с $E_{\text{св}} = 935,2$ эВ (IV) представляет собой фазу высокодисперсного $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ [13]. Компонента $\text{Cu}2p_{3/2}$ с наибольшей величиной $E_{\text{св}} = 937,2$ эВ (V) связана с присутствием в образцах меди, закрепленной в результате ионного обмена на карбоксильных или гидроксильных группах [14, 15]. Энергия связи $\sim 932,7$ эВ (II) отвечает меди в состоянии Cu(I)/Cu(0) [16]. В РФЭ-спектре $\text{Cu}2p_{3/2}$ для компоненты I $E_{\text{св}} = 931,9$ эВ, что заметно меньше $E_{\text{св}}$ для состояния Cu(I)/Cu(0) , и это подтверждает взаимодействие Cu(I) с Pd(I) [6].

Результаты обработки РФЭ-спектров, собранные в табл. 1 показывают, что термическая обработка в азоте по сравнению с прокаливанием на воздухе приводит к большему увеличению содержания на поверхности катализатора Pd (I) (Pd, компонента I), но почти полному отсутствию высокодисперсного атакамина $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Cu, компонента IV), который наряду с Pd (I) отвечает за начальную активность каталитической системы и формирование активного центра Cu(I)-Pd(I) .

Анализ поверхностного содержания металлов в каталитической системе (табл. 2) показал более низкое содержание палладия на поверхности катализатора, активированного в азоте (0,15 ат.%) по сравнению с образцом, прокаленным на воздухе (0,19 ат.%).

Таблица 1. Расшифровки РФЭ-спектров палладий–медь–железосодержащих катализаторов на основе бусофита ЭХО

Table 1. Decoding of X-ray spectra of palladium-copper-iron-containing catalysts based on busophite ECHO

Номер образца	Условия обработки	Спектр и его отнесение				
		Pd, мас.%			Атомное отношение Cu(I)/Pd(I) в совместном активном центре	
		I	II	III		
1	Сушка при 70 °С на воздухе, 1 ч	0	98,6	1,4		
2	Активация при 170 °С на воздухе, 3 ч	88,7	8,7	2,6	0,43	
3	Активация при 170 °С в азоте, 3 ч	93,3	4,5	2,2	0,41	
4	Обработка реакционной смесью после активации на воздухе	68,6	28,6	2,8	1,25	
5	Обработка реакционной смесью после активации в азоте	56,1	41,3	2,6	1,70	
		Cu, мас.%				
		I	II	III	IV	V
1	Сушка при 70 °С на воздухе, 1 ч	8,1	0,8	64,3	19,7	7,0
2	Активация при 170 °С на воздухе, 3 ч	2,1	5,0	35,6	38,8	18,5
3	Активация при 170 °С в азоте, 3 ч	8,4	36,2	30,1	4,6	20,7
4	Обработка реакционной смесью после активации на воздухе	19,3	3,6	62,8	2,9	11,4
5	Обработка реакционной смесью после активации в азоте	24,2	4,5	60,1	1,2	10,0

Таблица 2. Поверхностное содержание палладия и меди в палладий–медь–железосодержащих катализаторах на основе бусофита ЭХО

Table 2. Surface content of palladium and copper in palladium-copper-iron-containing catalysts based on busophite ECHO

Номер образца	Условия обработки	Содержание, ат.%	
		Pd	Cu
1	Сушка при 70 °С на воздухе, 1 ч	0,11	2,10
2	Активация при 170 °С на воздухе, 3 ч	0,19	4,23
3	Активация при 170 °С в азоте, 3 ч	0,15	4,43
4	Обработка реакционной смесью после активации на воздухе	0,21	1,41
5	Обработка реакционной смесью после активации в азоте	0,16	2,03

Результаты каталитических экспериментов, приведенные в табл. 3, полностью коррелируют с данными анализа РФЭ-спектров. Начальная конверсия монооксида углерода на катализаторах, прокаленных в азоте (образец 2), не превышает 50 об.%, что обусловлено более низким поверхностным содержанием Pd (I). С ходом эксперимента степень превращения CO доходит до 80 об.% и быстро падает. На образце катализатора, активированного на воздухе (образец 2), начальная конверсия составляет 89 об.%, в течение 5 мин доходит до 100 об.% и сохраняет её на протяжении всего эксперимента (2 ч).

Таблица 3. Конверсии CO на палладий–медь–железосодержащих катализаторах, прокаленных в азоте (1) и на воздухе (2)

Table 3. CO conversions on palladium-copper-iron-containing catalysts calcined in nitrogen (1) and in air (2)

Номер образца	Конверсия CO (об.% через мин)							
	1	5	10	15	30	45	60	120
1	44	80	79	77	77	70	67	38
2	89	100	100	100	100	98	98	97

РФЭС исследования образца катализатора, подвергнутого термической активации в азоте после каталитических экспериментов, показали соотношение Cu(I)/Pd(I) в поверхностном активном центре Cu(I)–Pd(I), равное 1,7 (табл. 1, образец 4). Каталитическая активность такого центра изначально невелика и быстро падает вследствие избытка медного компонента. На поверхности прокаленного на воздухе катализатора в условиях реакции окисления монооксида углерода формируется совместный активный центр с атомным отношением Cu(I)/Pd(I) = 1,25 (табл. 1, образец 3), которое является оптимальным для рассматриваемого процесса [2].

Заключение. Результаты исследования показали, что процедура термической активации палладий–медь–железосодержащей каталитической системы на основе углеволокнистого материала бусофит ЭХО в азоте приводит к образованию малоактивных реакционных центров. Кислород играет важную роль в формировании активной фазы, поэтому процедура активации должна проводиться на воздухе. Для исключения спонтанного разогрева и, как результат, сгорания образца процесс должен осуществляться в термостатированных условиях.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО «СветлогорскХимволокно» (договор № 3009 – 10/15). Выражаем благодарность кандидату химических наук В. З. Радкевич за помощь в анализе РФЭ спектров.

Acknowledgements. This work has been performed with financial support of ОАО «SvetlogorskKhimvolokno» (grant № 3009 – 10/15). We express our gratitude to Ph. D. (Chemistry) V. Z. Radkevich for the help with the analysis of XPS spectra.

Список использованных источников

1. Каталитические системы на основе углеродных носителей для низкотемпературного окисления CO / В. З. Радкевич [и др.] // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49, № 4. – С. 570–576.
2. Влияние условий приготовления на формирование активной фазы углеволокнистых каталитических систем низкотемпературного окисления CO / В. З. Радкевич [и др.] // Кинетика и катализ. – 2014. – Т. 55, № 2. – С. 263–278.
3. Исследование углеволокнистых каталитических систем низкотемпературного окисления CO в условиях имитации дыхания / С. Г. Хаминец [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 4. – С. 37–43.
4. Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко; под ред. Р. А. Лидина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
5. L'vov, B. V. Mechanism of thermal decomposition of anhydrous metal nitrates / B. V. L'vov, A. V. Novichikhin // Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy. – 1995 – Vol. 50, № 12. – P. 1427–1448. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01401-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01401-2)
6. Gustafson, B. L. XPS and XRD studies of supported Pd-Cu bimetallics / B. L. Gustafson, P. S. Wehner // Appl. Surf. Sci. – 1991. – Vol. 42, № 4. – P. 261–270. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01401-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01401-2)
7. Миначев, Х. М. Применение рентгенофотозлектронной спектроскопии для исследования гетерогенного катализа / Х. М. Миначев, Г. В. Антошин, Е. С. Шапиро // Проблемы кинетики и катализа. – 1975. – Т. 16. – С. 189–211.
8. Темкин, О. Н. Комплексы Pd(I) в координационной химии и катализе / О. Н. Темкин, Л. Г. Брук // Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – С. 206–243.
9. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: the effect of copper nanoparticles / N. Barrabes [et al.] // Appl. Catal. B: Environmental. – 2006. – Vol. 62, № 1–2. – P. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.015>

10. Симонов, П. А. Приготовление катализаторов Pd/C: исследование процессов формирования активных центров на молекулярном уровне / П. А. Симонов, С. Ю. Троицкий, В. А. Лихолобов // *Кинетика и катализ* – 2000. – Т. 41, № 2. – С. 281–297.
11. Палладиевые катализаторы на углеродных носителях. Сообщ. 1. Общие закономерности адсорбции H_2PdCl_4 / П. А. Симонов [и др.] // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1988. – Т. 12. – С. 2719–2724.
12. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник / В. И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 С.
13. Direct synthesis of dimethyl carbonate over activated carbon supported Cu-based catalysts / J. Bian [et al.] // *J. Chem. Eng.* – 2010. – Vol. 165, № 2. – P. 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.002>
14. Garbowski, E. Copper (II) supported on alumina: interaction of copper ions with hydroxyl groups of alumina / E. Grobowski, M. Primet // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1991. – № 1. – P. 11–12. <https://doi.org/10.1039/c39910000011>
15. Hwang, I. C. *In situ* X-ray photoelectron spectroscopy study of Cu/ZSM-5 in the selective catalytic reduction of NO by propene / I. C. Hwang, S. I. Woo // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101, № 20. – P. 4055–4059. <https://doi.org/10.1021/jp963380c>
16. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn / M. C. Biesinger [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 257, № 3. – P. 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>

References

1. Radkevich V. Z., Sen'ko N. L., Khaminets S. G., Wilson K., Egiazarov Yu. G. Catalytic systems based on carbon supports for the low-temperature oxidation of carbon monoxide. *Kinetics and Catalysis*, 2008, vol. 49, no. 4, pp 545–551. <https://doi.org/10.1134/s0023158408040149>
2. Radkevich V. Z., Wilson K., Khaminets S. G., Sen'ko N. L. Effect of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for the low-temperature oxidation of carbon monoxide. *Kinetics and Catalysis*, 2014, vol. 55, no. 2, pp 252–267. <https://doi.org/10.1134/s0023158414020086>
3. Khaminets S. G., Radkevich V. Z., Wilson K., Sen'ko N. L. Study of fibrous carbon catalytic systems for low temperature CO oxidation under human breath imitation conditions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no. 4, pp. 37–43 (in Russian).
4. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko V. A. *Constants of inorganic substances*. 2nd ed. Moscow, Drofa Publ., 2006. 685 p. (in Russian).
5. L'vov B. V., Novichikhin A. V. Mechanism of thermal decomposition of anhydrous metal nitrates. *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, 1995, vol. 50, no. 12, pp. 1427–1448. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01401-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01401-2)
6. Gustafson B. L., Wehner P. S. XPS and XRD studies of supported Pd-Cu bimetallics. *Applied Surface Science*, 1991, vol. 42, no. 4, pp. 261–270. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01401-2](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01401-2)
7. Minachev H. M., Antoshin G. V., Shapiro E. S. XPS use for heterogeneous catalysis study. *Problemy kinetiki i kataliza [Kinetics and catalysis problems]*, 1975, vol. 16, pp. 189–211 (in Russian).
8. Temkin O. N., Bruk L. G., Pd(I) complexes in coordination chemistry and catalysis. *Russian Chemical Reviews*, 1983, vol. 52, pp. 206–243. <https://doi.org/10.1070/rc1983v052n02abeh002802>
9. Barrabes N., Just J., Dafinov A., Medina F., Fierro J. L. G., Sueiras J. E., Salagre P., Cesteros Y. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: the effect of copper nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 62, no. 1–2, pp. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.015>
10. Simonov P. A., Troitskii S. Yu., Likhobov V. A. Preparation of the Pd/C catalysts: A molecular-level study of active site formation. *Kinetics and Catalysis*, 2000, vol. 41, № 2, pp 255–269. <https://doi.org/10.1007/bf02771428>
11. Simonov P. A., Semikolenov V. A., Likhobov V. A., Voronin A. I., Ermakov Yu. I. Palladium catalysts on carbon supports. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 1988, vol. 37, no. 12, pp. 2447–2451. <https://doi.org/10.1007/bf00952615>
12. Nefedov V. I. *XPS of chemical compounds*. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 256 p. (in Russian).
13. Bian J., Wei X. W., Jin Y. R., Wang L., Luan D. C., Guan Z. P. Direct synthesis of dimethyl carbonate over activated carbon supported Cu-based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 165, no. 2, pp. 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.002>
14. Garbowski E., Primet M. Copper (II) supported on alumina: interaction of copper ions with hydroxyl groups of alumina. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1991, vol. 1, pp. 11–12. <https://doi.org/10.1039/c39910000011>
15. Hwang I. C., Woo S. I. *In situ* X-ray photoelectron spectroscopy study of Cu/ZSM-5 in the selective catalytic reduction of NO by propene. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, no. 20, pp. 4055–4059. <https://doi.org/10.1021/jp963380c>
16. Biesinger M. C., Lau L. W. M., Gerson A., Smart R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 257, no. 3, pp. 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>

Информация об авторах

Хаминец Сергей Георгиевич – канд. хим. наук, науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: holyfreezer@gmail.com

Абрамович Екатерина Александровна – мл. науч. сотрудник, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nortlight@mail.ru

Панько Любовь Ивановна – ведущий химик-инженер, Научно-исследовательский институт физико-химических проблем, Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nortlight@mail.ru

Information about the authors

Siarhei G. Khaminets – Ph. D. (Chemistry), Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Sorganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: holyfreezer@gmail.com

Ekaterina A. Abramovich – Junior Researcher, Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nortlight@mail.ru

Lubov I. Panko – Leading Chemist-Engineer, Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nortlight@mail.ru