ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК: 544.478.02+546.98+546.26
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-46-55

Поступила в редакцию 25.09.2024
Received 25.09.2024

С. Г. Хаминец, С. В. Матвейчук, Л. Ю. Тычинская

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННОГО ПАЛЛАДИЯ

Аннотация. Исследовано влияние углеродного носителя на электронные и структурные характеристики палладия в композитах Pd/C на основе волокнистых носителей карбопон и бусофит и гранулированного материала сибунит. С применением методов АЭС-ИСП (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой), РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) и EXAFS/XANES-спектроскопии изучены физико-химические свойства как носителей, так и образцов Pd/C. В палладийсодержащих композитах металл обнаружен в виде двух нанофаз: поверхностная фаза PdO и высокодисперсная металлическая Pd^0 нанофаза со средним размером частиц 1,7, 1,9 и 2,2 нм соответственно для сибунита, бусофита и карбопона. Различия в поверхностных отношениях Pd^{2+}/Pd^0 для исследуемых систем связаны с различиями в количестве и типе функциональных групп на поверхности углеродных материалов, а также с их разной удельной поверхностью.

Ключевые слова: EXAFS/XANES-спектроскопия, РФЭС, СЭМ, Pd/углерод, нанофаза Pd^0–PdO

Для цитирования. Хаминец, С. Г. Влияние природы углеродного носителя на электронные и структурные свойства нанесенного палладия / С. Г. Хаминец, С. В. Матвейчук, Л. Ю. Тычинская // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 46–55. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-46-55

S. G. KHAMINETS, S. V. MATVEICHUK, L. Yu. TYCHINSKAYA

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

INFLUENCE OF CARBON SUPPORT ACTION ON THE DEPOSITED PALLADIUM ELECTRONIC AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS

Abstract. The structural characteristics and electronic state of palladium deposited on carbon fiber materials (Busofit, Carbopon) and the carbon composite Sibunit were studied. The study of supports and Pd/C composites by modern instrumental methods (AES-ICP, TEM, EXAFS- and X-ray photoelectron spectroscopy) showed two nanosized phases of the metal component in all the 1% Pd/C samples studied: the oxidized surface phase of PdO and the clusters of metallic palladium with average particle size of 1.7, 1.9 and 2.2 nm, for Sibunit, Busofit and Carbopon, respectively. Differences in the values of the Pd^{2+}/Pd^0 surface ratio for the systems under investigation can be related to the different quantity and type of functional groups on the surface of carbon materials, as well as to their different specific surface area.

Keywords: EXAFS/XANES spectroscopy, XPS, TEM, Pd/carbon, nanophase Pd^0–PdO

For citation. Khaminets S. G., Matveichuk S. V., Tychinskaya L. Yu. Influence of carbon support action on the deposited palladium electronic and structural characteristics. *Vestsi Natsyyanal'naiakademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2025, vol. 61, no. 1, pp. 46–55 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-46-55

Введение. Широкое применение активированных углеродных материалов в качестве носителя для катализаторов связано с двумя важными характеристиками: большой удельной поверхностью и химической инертностью, особенно в среде сильных кислот и оснований.

Углеродные носители обладают высокой механической прочностью, электрической и термической проводимостью. Они считаются экономичными и экологичными, так как для возврата благородного металла может быть использовано обычное сжигание материала, в результате которого образуется минимальное количество твердых отходов в виде золы [1, 2].

В качестве носителей катализаторов для процессов гетерогенного катализа известны разновидности гранулированных пористых углеродных материалов, выпускаемые под общим названием «сибунит» [3, 4]. Уникальные свойства сибунита способствовали разработке широкого

© Хаминец С. Г., Матвейчук С. В., Тычинская Л. Ю., 2025

спектра высокоселективных катализаторов гидрирования органических соединений типа «палладий на угле» [5, 6].

В последние годы опубликован ряд работ, в которых рассматривается использование волокнистых углеродных материалов в качестве носителей для приготовления эффективных нанесенных катализаторов окислительно-восстановительных реакций гидрирования-дегидрирования [7–9], низкотемпературного окисления CO [10–12].

Углеродные волокнистые материалы имеют ряд преимуществ перед традиционными неорганическими и углеродными гранулированными носителями. Для волокнистых материалов вследствие малого диаметра волокон (5–10 мкм, что примерно на два порядка меньше диаметра гранулы) характерна более высокая скорость процессов массопереноса и, как следствие, высокая скорость адсорбции-десорбции и химической реакции вплоть до установления термодинамического равновесия.

Оценка влияния углеродного носителя на электронное состояние металла и его структурные характеристики является сложной задачей прежде всего из-за разнообразия свойств (текстурные характеристики, элементный состав) активированного углерода, определяемых природой исходного материала и условиями синтеза. Кроме того, активированный углерод имеет различные кислотно-основные кислородсодержащие группы на поверхности, которые определяют многие из его химических свойств [13]. Традиционные методы малопригодны для применения в этих системах: ИК-спектроскопия адсорбированного CO ограничивается высокой спектральной поглощающей способностью углерода, в то время как температурно-программируемая десорбция H_2 и CO маскируется реакциями разложения углерода и газификации.

Для определения электронного состояния металла в образцах Me/C целесообразно использовать рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. В частности, электронные свойства палладия могут быть оценены энергией связи $3d_{5/2}$ уровня палладия, которая имеет тенденцию смещаться к более высоким значениям, когда металлический кластер электрондефицитный [14]. Методами XAFS (XANES/EXAFS) могут быть получены данные о параметрах локальной атомной структуры, межатомных расстояниях и координационных числах, определено состояние металла в активном компоненте. Так, с применением метода EXAFS показано, что взаимодействие металл–носитель для наночастиц палладия на поверхности углерода заключается в образовании связей Pd-C в месте контакта небольших (1,5 нм) частиц палладия с носителем. Отмечается, что такое взаимодействие способствует стабилизации наночастиц металла на поверхности углеродных волокон в высокодисперсном состоянии [15].

Целью данной работы являлось исследование влияния природы углеродных носителей – мезопористого гранулированного углеродного композита сибунит и активированных углеродных волокнистых материалов бусофит и карбопон – на структурные свойства и электронное состояние нанесенного металла в системах Pd/C. При характеристике природы углеродного носителя были рассмотрены текстурные параметры, элементный состав и кислотно-основные свойства. Для определения электронного состояния и локального окружения палладия использовались методы XAFS и РФЭС.

Экспериментальная часть. В качестве носителей использовали активированную углеродную ткань бусофит, активированный нетканый материал карбопон, а также углеродный композит сибунит (табл. 1, 2).

Таблица 1. **Текстурные характеристики углеродных носителей**

Table 1. **Textural characteristics of carbon supports**

Углеродный носитель	Удельная поверхность (БЭТ), м²/г			Объем микропор, см³/г	$d_{БЭТ}$, Å	Объем пор без микропор, см³/г	Предельный объем сорбционного пространства по парам бензола, см³/г
	$S_{БЭТ}$, общая	$S_{БЭТ}$, микропоры	$S_{БЭТ}$, без микропор				
Бусофит	1 202	989	213	0,494	15	0,156	0,650
Карбопон	853	651	202	0,324	15	0,196	0,520
Сибунит	325	0	325	–	67	0,542	–

Таблица 2. **Элементный состав и обменная емкость углеродных носителей**

Table 2. **Elemental composition and exchange capacity of carbon supports**

Углеродный носитель	Обменная емкость, ммоль/г				Элементный состав, мас.%					
	Основные группы	Кислотные группы			C	H	S	N	$O_{расч}$	Мольное соотношение H/C
		Карбоксильные	Лактонные	Фенольные						
Бусофит	0,31	0,00	0,08	0,20	95,4	1,1	0,2	0,3	3,0	0,138
Карбопон	0,36	0,00	0,08	0,10	90,7	1,3	0,0	0,3	7,7	0,172
Сибунит	0,00	0,00	0,00	0,16	99,3	0,3	0,1	0,0	0,3	0,036

Сибунит был приготовлен путем пиролитического уплотнения гранулированного нанодисперсного глобулярного углерода с последующей парогазовой активацией [4]. Волокнистые углеродные материалы получены на ОАО «СветлогорскХимволокно» (Беларусь) посредством карбонизации вискозных волокон при 650–700 °C с последующей активацией паром при 750 °C. Сибунит (фракция 0,4–0,8 мм) и волокнистые углеродные материалы (диаметр волокон 5–10 мкм) предварительно отмывали дистиллированной водой и сушили 3 ч при 120 °C.

Для приготовления образцов Pd/C использовали водный раствор палладийхлористоводородной кислоты (H_2PdCl_4, C_{Pd} – 3,9 мг/мл), который был получен путем растворения твердого $PdCl_2$ в 0,5 М HCl. Композиты 1 % Pd/бусофит и 1 % Pd/карбопон были приготовлены методом ионного (анионного) обмена. Нанесение платиноидного прекурсора ионным обменом осуществлялось следующим образом: 4 г углеродного волокнистого материала, измельченного в виде кусочков диаметром примерно 0,5 см (для карбопона) или отрезков нитей длиной 5–7 см (для бусофита), загружали в 200 мл 0,1 н водного раствора HCl и выдерживали в течение 2 ч. Точный объем раствора H_2PdCl_4 в расчете на 1 мас.% Pd в образце, равный 10,3 мл, вводили в 100 мл 0,1 н водного раствора HCl. После тщательного перемешивания раствор переносили в бюретку и начинали медленно добавлять его к интенсивно перемешиваемой суспензии углеродного волокнистого материала со скоростью ~ 3 мл/мин. После завершения титрования оставляли суспензию на ночь. Затем отделяли маточный раствор от углеродного волокнистого материала фильтрованием на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса. Маточный раствор собирали для анализа. Углеродный волокнистый материал промывали 2 л дистиллированной воды до отсутствия следов Cl^- по $AgNO_3$. Далее отбирали аликвоту (300 мл) из промывных вод, упаривали до 30–40 мл, доводили до 50 мл и анализировали на содержание Pd^{2+}.

Углеродный волокнистый материал с нанесенным палладием сушили при 40 °C в шкафу с принудительной вентиляцией воздуха в течение 4 ч. Далее образцы помещали в кварцевый проточный реактор, продували током гелия в течение 15–20 мин при комнатной температуре, повышали температуру до 200 °C и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Затем охлаждали композитные материалы в токе гелия до 50 °C. Далее подключали водород, поднимали температуру до 300 °C и выдерживали образец 2 ч в токе H_2. Образцы отдували в токе гелия в течение 20–30 мин при 300 °C и охлаждали в инертной среде до комнатной температуры, после чего переносили в герметичные стеклянные емкости и хранили без доступа воздуха.

Образцы 1 % Pd/сибунит были синтезированы пропиткой носителя водными растворами H_2PdCl_4, поскольку ввести анионным обменом платиноид из H_2PdCl_4 не представляется возможным из-за отсутствия основных (анионообменных, определяемых по количеству адсорбированного 0,05 н HCl) центров (см. табл. 2). Навеску сибунита массой 4 г помещали в выпарительную чашку, смачивали дистиллированной водой и при интенсивном перемешивании углеродного носителя начинали добавлять по каплям точный объем раствора H_2PdCl_4, равный 10,3 мл, в расчете на 1 мас.% Pd в образце. После завершения титрования чашку с носителем выдерживали еще 1 ч при комнатной температуре, затем отбирали аликвоту объемом 0,1 мл для последующего анализа на остаточное содержание H_2PdCl_4 в пропиточном растворе. Далее избыточный раствор над сибунитом упаривали на кипящей водяной бане, сушили при 40 °C в шкафу с принудительной вентиляцией воздуха в течение 4 ч и активировали по описанной выше методике (для образцов на основе карбопона и бусофита).

Пористую структуру и определение удельной поверхности углеродных материалов исследовали методом низкотемпературной адсорбции N_2 на универсальном анализаторе NOVA 2200 (Quantachrome, США). Элементный состав углеродных носителей определяли на CHNS анализаторе Vario MICRO cube (ElementarGmbH, Германия). Перед анализом образцы сушили при 105 °C в течение 1 ч.

Для определения обменной емкости углеродных носителей использовалось титрование по Боэму [16, 17], при котором определяется количество кислот и оснований, затраченных на нейтрализацию соответствующих групп носителя. В качестве реагентов использовались водные растворы 0,05 M HCl, 0,05 M NaOH, 0,05 M $NaHCO_3$ и 0,05 M Na_2CO_3. Количество основных групп определяли по количеству HCl, адсорбированного носителем.

При расчете количества кислотных групп исходили из того [17], что при обработке углеродных материалов раствором гидроксида натрия раскрываются лактонные циклы (с образованием гидроксильных и карбоксильных групп), а также нейтрализуются карбоксильные и фенольные гидроксильные группы. При обработке раствором карбоната натрия нейтрализуются карбоксильные и лактонные группы, при обработке раствором гидрокарбоната натрия – карбоксильные группы; содержание фенольных гидроксигрупп рассчитывали по разнице между общим содержанием функциональных групп, полученным из результатов обработки навески пробы раствором гидроксида натрия, и суммарным содержанием карбоксильных и лактонных групп. Для того чтобы избежать влияния возможного растворения атмосферного CO_2 на результаты анализа, все растворы готовили непосредственно перед титрованием.

Содержание Pd (II) в свежеприготовленном растворе, растворах после ионного обмена, пропитки и в промывных водах определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) Vista Pro (Varian).

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнены с использованием микроскопа JEM-2010 фирмы JEOL (Япония). Ускоряющее напряжение составляло 200 кэВ, разрешение – 0,14 нм.

Спектры XANES (Pd K-край) и EXAFS для всех образцов снимали на EXAFS-спектрометре по методике «на пропускание» при энергии электронов 2 ГэВ и среднем токе в накопителе во время измерения 80 mA. В качестве монохроматора использовали разрезной моноблочный кристалл-монохроматор Si (111). Для регистрации рентгеновского излучения применяли ионизационные камеры и флюоресцентный детектор (сцинтиллятор + ФЭУ). Образец готовили в виде таблеток так, чтобы скачок поглощения на краю составлял ~ 0,5 отн. ед. [18, 19].

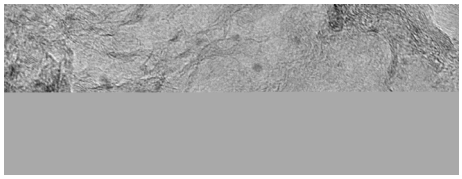
Спектры РФЭС были записаны на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS (Германия), оборудованном полусферическим анализатором энергий PHOIBOS-150, с использованием немонохроматизированного излучения MgK_α (hn = 1253,6 эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи ($E_{св}$) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней Au4$f_{7/2}$ (84,0 эВ) и Cu2$p_{3/2}$ (932,67 эВ). Образец наносили на двусторонний проводящий скотч. Для калибровки использовали линию Cls (284,5 эВ) от углерода, присутствующего в образцах в качестве носителя. Кроме обзорных фотоэлектронных спектров дополнительно были записаны узкие спектральные регионы Cls, Pd3d и Cl2p. Обзорные спектры записывали при энергии пропускания анализатора – 50 эВ, отдельные спектральные районы – 10 эВ. Поверхностное соотношение концентраций атомов рассчитывали из интегральных интенсивностей пиков, учитывая соответствующие атомные чувствительности [20].

Результаты и их обсуждение. Физико-химические характеристики выбранных углеродных носителей представлены в табл. 1 и 2. Бусофит и карбопон – углеволокнистые материалы с высокой удельной поверхностью и преобладанием микропор (~ 15 Å); сибунит – гранулированный мезопористый носитель со средним размером пор 67 Å. Сибунит содержит небольшое количество водорода (мольное соотношение H/C составляет 0,036) и состоит из нанодисперсного углерода и низкотемпературного пироуглерода [4]. Волокнистые углеродные материалы относятся к так называемым гидрогенизованным углеродам, которые содержат большие количества водорода и аморфного углерода (мольное соотношение H/C для бусофита и карбопона 0,138 и 0,172 соответственно). Карбопон и бусофит – это полиамфолитные макромолекулы, в которых больше

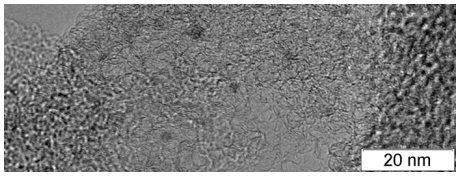
основных центров, в то время как сибунит содержит только кислотные центры. Согласно титрованию по Боэму (см. табл. 2) кислотные центры бусофита и карбопона представляют собой лактонные (сложные эфиры) и слабокислотные – фенольные группы, а также осно́вные – пироновые циклы и участки с повышенной π-электронной плотностью, способные протонироваться под действием сильных кислот (т. е. присоединять протон) [21].

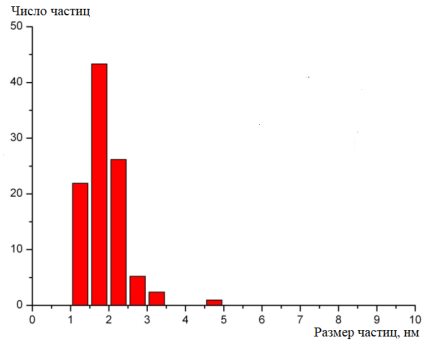
Для сибунита методом Боэма определены только фенольные группы. В этой модификации сибунита, по данным элементного анализа, содержание C составляет 99,3 мас.%, а содержание O весьма незначительное, в отличие от бусофита и карбопона, и составляет 0,3 мас.%, что соответствует 0,19 ммоль/г, т. е. почти совпадает с количеством фенольных групп, определенных титрованием по Боэму. Сибунит также не поглощал HCl при его титровании 0,05 HCl, что свидетельствует об отсутствии основных центров.

Анализ методом АЭС-ИСП показал, что остаточное содержание палладия в фильтрате и промывных водах после ионного обмена на карбопоне и бусофите было 0,8 и 0,4 % соответственно, т. е. степень обмена $PdCl_4^{2-}$ составила 99,2 и 99,6 %. Таким образом, содержание Pd в образцах на

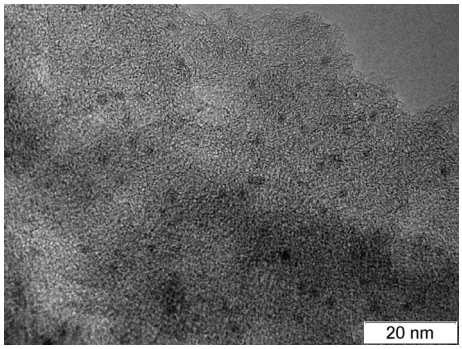


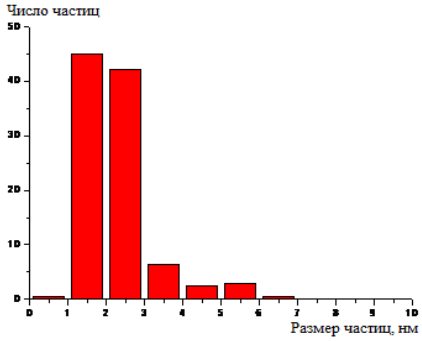
a





b





c

Рис. 1. ПЭМ-снимки и гистограмма распределения частиц палладия по размерам на образцах:
a – 1 % Pd/сибунит; *b* – 1 % Pd/бусофит; *c* – 1 % Pd/карбопон

Fig. 1. TEM images and histogram of palladium particle size distribution on the samples:
a – 1 % Pd/sibunit; *b* – 1 % Pd/busofit; *c* – 1 % Pd/Carbopon

основе карбопона и бусофита, исходя из степени обмена, соответствует заданному и составляет ~ 1 мас.%. Степень осаждения палладия на сибуните составила 92,6 %. Поскольку при получении образцов методом пропитки стадии удаления маточного раствора и отмывки носителя отсутствуют, а избыточный раствор упаривается до сухого состояния, то содержание палладия в образце на основе сибунита также соответствует заданному, т. е. 1 мас.%.

Согласно данным ПЭМ (рис. 1) для всех трех синтезированных образцов наблюдается монодисперсное распределение частиц палладия по размерам в близких наноразмерных интервалах. При этом средние размеры частиц палладия для композитов на основе сибунита, бусофита и карбопона составляют 1,7, 1,9 и 2,2 нм. Дисперсность палладия, рассчитанная из среднего размера частиц Pd и их сферической формы, составляет 65,7, 58,5 и 50,8 % соответственно для образцов Pd/сибунит, Pd/бусофит и Pd/карбопон.

Близкий размер частиц палладия, нанесенного на углеродные волокнистые носители и мезопористый носитель сибунит, вероятнее всего, обусловлен одинаковыми условиями сушки (40 °C, принудительная вентиляция воздуха в течение 4 ч) и активации (прокаливание в токе гелия при 200 °C в течение 1 ч и восстановление в токе водорода при 300 °C в течение 2 ч) синтезированных образцов.

Кроме того, судя по ПЭМ-изображениям и гистограммам, наночастицы палладия не мигрируют в микропоры карбопона и бусофита с диаметром пор, равным 1,5 нм, а локализуются на поверхности вне микропор. Такое распределение палладия можно объяснить достаточно высокой поверхностью вне микропор (202,0 и 213,8 м^2/г) для карбопона и бусофита (см. табл. 1). Рассчитанный размер пор, составляющих эти довольно существенные поверхности, дает величины 39 Å (или 3,9 нм) и 29 Å (или 2,9 нм) соответственно для карбопона и бусофита и является границей распределения основного количества нанесенного палладия для образцов Pd/карбопон и Pd/бусофит.

Спектры XANES (Pd K-край, переход 1*s*–4*p*, отмечен символом *) для всех исследованных образцов и реперных соединений (образцы сравнения – Pd фольга и массивный порошок оксида палладия) представлены на рис. 2. Функции радиального распределения (РРА), описывающие локальное окружение палладия в исследованных Pd/C-образцах и реперных соединениях, приведены на рис. 3.

Спектры XANES (см. рис. 2) для исследованных образцов однотипны. Подробный анализ, учитывающий положение края, особенности (переход 1*s*–4*p* отмечен*) и форму спектров, обнаруживает присутствие как металлического Pd, так и электрон-дефицитных форм (возможно, в различных пропорциях).

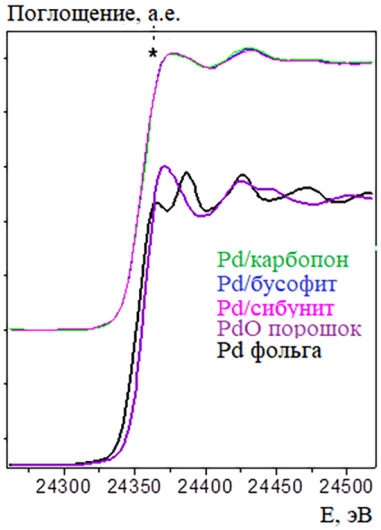


Рис. 2. XANES спектры Pd-содержащих образцов

Fig. 2. XANES spectra of Pd-containing samples

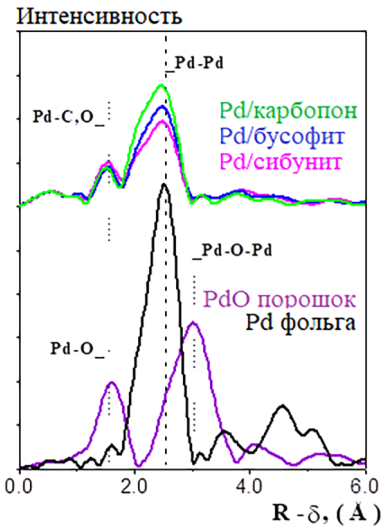


Рис. 3. Функция РРА, описывающая локальное окружение Pd в образцах

Fig. 3. PPA function describing the local environment of Pd in the samples

Из анализа РРА исследованных Pd/C-образцов (см. рис. 3) установлено наличие двух типов расстояний, одно из которых соответствует расстоянию между атомами в металле (первая координационная сфера Pd металлической структуры ГЦК) и второе (плечо слева на кривой РРА), отнесенное к расстоянию Pd-L (L=C, O) от атомов палладия до атомов углерода носителя и/или поверхностных атомов кислорода. Следует отметить, что для всех исследованных Pd/C-образцов все соответствующие значения координационных чисел (N) для первой координационной сферы металлического палладия, определенные из EXAFS данных, имеют очень небольшие значения (2,1, 2,6 и 3,1 для образцов Pd/сибунит, Pd/бусофит и Pd/карбопон соответственно) в сравнении с 12 для реперной Pd фольги (табл. 3). Кроме того, все полученные расстояния (2,70–2,72 Å) меньше, чем таковые для образца сравнения (2,78 Å). Данные факты доказывают присутствие дисперсных металлических наночастиц, имеющих значительные структурные искажения из-за взаимодействия с носителем, наноразмерных эффектов и, возможно, частичного окисления поверхности адсорбированным кислородом.

Таблица 3. **Структурные данные локального окружения в исследуемых образцах**

Table 3. **Structural data of the local environment in the studied samples**

Образцы	R, Å Pd-Pd	N Pd-Pd	R, Å Pd-C, O	N Pd-C, O
1 % Pd/сибунит	2,70	2,1	2,03	~ 1,0
1 % Pd/бусофит	2,72	2,6	2,03	~ 0,9
1 % Pd/карбопон	2,72	3,1	2,02	~ 0,9
Фольга Pd	2,78	12,0	–	–
Порошок PdO	–	–	2,05	4,0

Для уточнения электронного состояния активного компонента образцы Pd/C были изучены методом РФЭС. Данные РФЭС образцов косвенно подтверждают выводы, полученные по результатам EXAFS-исследований.

На рис. 4 представлены Pd3*d* РФЭ-спектры для образцов Pd/бусофит, Pd/карбопон, Pd/сибунит, Pd фольги и PdO. Пик Pd3$d_{5/2}$ при 335,2 эВ относится к металлическому Pd, т. е., Pd(0) [22–25]. Пик с энергией связи 336,8 ± 0,2 эВ характерен для палладия (II) [22, 24–27]. Это, вероятнее всего, высокодисперсный поверхностный оксид палладия PdO [28, 29]. В более ранней работе [30] мы показали, что наночастицы высокодисперсного палладия, нанесенные на углеродный гранулированный носитель, могут при хранении на воздухе при комнатной температуре окисляться. При этом в образце методом РФЭС мы наблюдали два состояния палладия: Pd^0 и Pd^{2+}. Результаты РФЭС, полученные в настоящей статье, согласуются с данными, приведенными в работе [30].

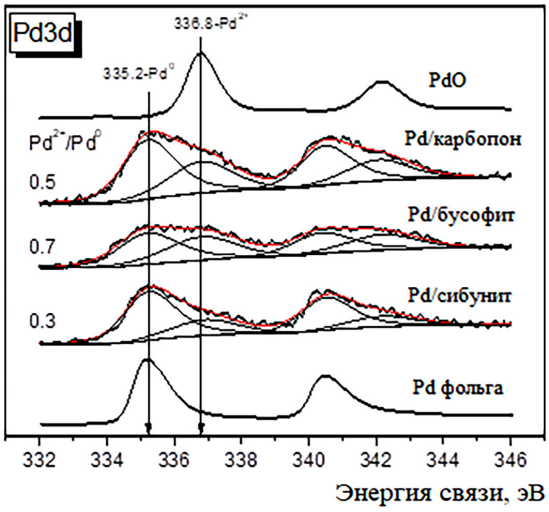


Рис. 4. Pd3*d* РФЭ-спектры для образцов Pd/бусофит, Pd/карбопон, Pd фольга и PdO

Fig. 4. Pd3*d* XPS spectra for Pd/Busofit, Pd/Carbopon, Pd foil and PdO samples

Из рис. 4 также видно, что отношения Pd^{2+}/Pd^0 для образцов 1 % Pd/карбопон и 1 % Pd/бусофит составляют ~ 0,5 и 0,7 соответственно. Для образца 1 % Pd/сибунит отношение Pd^{2+}/Pd^0 ниже и составляет 0,3. Из ранее опубликованных работ [31, 32] известно о содействии перераспределению электронной плотности функциональными группами на поверхности углеродного носителя, что приводит к появлению частичного положительного заряда на кластерах осажденного благородного металла. Можно предположить, что различия в наблюдаемых значениях Pd^{2+}/Pd^0 обусловлены более высокой концентрацией функциональных групп

на углеволокнистых носителях (см. табл. 2), а также более высокими значениями их удельной поверхности по сравнению с сибунитом (см. табл. 1).

Заключение. В ходе работы изучены структурные характеристики и электронное состояние активного компонента образцов 1 % Pd/бусофит, 1 % Pd/карбопон, приготовленных методом ионного обмена, и 1 % Pd/сибунит, синтезированного методом пропитки, с использованием в качестве прекурсора палладийхлористоводородной кислоты.

Методом XAFS (XANES/EXAFS) получены данные о параметрах локальной атомной структуры, межатомных расстояниях и координационных числах, определено состояние металла в активном компоненте. Установлено, что независимо от носителя во всех исследованных образцах Pd/C присутствуют две наноразмерные фазы: окисленная разупорядоченная (вследствие меньшего координационного числа по сравнению с объемным оксидом) поверхностная фаза PdO и высокодисперсная металлическая Pd^0 нанофаза со средним размером частиц 1,7, 1,9 и 2,2 нм соответственно для сибунита, бусофита и карбопона. Полученные методом EXAFS координационные числа для первой сферы металлического палладия коррелируют со средним размером частиц из данных ПЭМ.

Данные РФЭС исследованных образцов косвенно подтверждают выводы, полученные методом EXAFS, и свидетельствуют о присутствии в активированных образцах двух состояний палладия: металлического Pd (0) и окисленного Pd (II), вероятнее всего, высокодисперсного поверхностного оксида палладия PdO. Различия в значениях поверхностных отношений Pd^{2+}/Pd^0 для исследуемых систем связаны с различиями в количестве и типе функциональных групп на поверхности углеродных материалов, а также с их разной удельной поверхностью.

Список использованных источников

1. Toebes, M. L. Synthesis of supported palladium catalysts / M. L. Toebes, J. A. Dillen, K. P. van de Jong // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Vol. 173, no. 1–2. – P. 75–98. https://doi.org/10.1016/s1381-1169(01)00146-7

2. Influence of textural properties of activated carbons on Pd/carbon catalysts synthesis for cinnamaldehyde hydrogenation / A. Cabiac, T. Cacciaguerra, P. Trens [et al.] // Applied Catalysis A. – 2008. – Vol. 340. – P. 229–235. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.018

3. Yermakov, Yu. I. New carbon material as support for catalysts / Yu. I. Yermakov, V. F. Surovikin, G. V. Plaksin // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1987. – Vol. 33, № 2. – P. 435–440. https://doi.org/10.1007/bf02128102

4. Суровикин, В. Ф. Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов / В. Ф. Суровикин, Ю. В. Суровикин, М. С. Цеханович // Российский химический журнал. – 2007. – Т. LI, № 4. – С. 111–118.

5. Семиколенов, В. А. Конструирование высокодисперсных палладиевых катализаторов на углеродных носителях / В. А. Семиколенов // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70, № 5. – С. 785–796.

6. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов / А. С. Лисицын, В. Н. Пармон, В. К. Дуплякин, В. А. Лихолобов // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 4. – С. 140–150.

7. Matatov-Meytal, U. The relation between surface composition of Pd-Cu/ACC catalysts prepared by selective deposition and their denitrification behavior / U. Matatov-Meytal, M. Sheintuch // Catalysis Communications. – 2009. – Vol. 10, № 8. – P. 1137–1141. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.10.038

8. Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol / E. Joannet, C. Horny, L. Kiwi-Minsker, A. Renken // Chemical Engineering Science. – 2002. – Vol. 57, № 16. – P. 3453–3460. https://doi.org/10.1016/s0009-2509(02)00215-4

9. Active carbons as catalysts for liquid phase reactions / M. Besson, P. Gallezot, A. Perrard, C. Pinel // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 102–103. – P. 160–165. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.037

10. Structured Au/Fe_2O_3/C catalysts for low-temperature CO oxidation / D. A. Bulushev, L. Kiwi, I. Yuranov [et al.] // Journal of Catalysis. – 2002. – Vol. 210, № 1. – P. 149–159. https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3632

11. Bulushev, D. A. Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation / D. A. Bulushev [et al.] // Journal of Catalysis. – 2004. – Vol. 224, № 1. – P. 8–17. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.014

12. Эффективные платиносодержащие катализаторы для низкотемпературного окисления CO / С. Г. Хаминец, Л. Л. Потапова, В. З. Радкевич [и др.] // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 4. – С. 641–646. https://doi.org/10.1134/s0036024410040072 2010

13. Modification of the surface chemistry of activated carbons / J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. Orfao // Carbon. – 1999. – Vol. 37. – P. 1379–1389. https://doi.org/10.1016/s0008-6223(98)00333-9

14. Effect of Pd/C dispersion on its catalytic properties in acetylene and vinylacetylene hydrogenation / A. Yu. Ryndin, M. V. Stenin, A. I. Boronin [et al.] // Applied Catalysis. – 1989. – Vol. 54, № 1. – P. 277–288. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82370-2

15. Coordination of palladium on carbon fibrils as determined by XAFS spectroscopy / B. L. Mojet, M. S. Hoogenraad, A. J. van Dillen [et al.] // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1997. – Vol. 93, № 24. – P. 4271–4280. https://doi.org/10.1039/a704989g

16. Boehm, H. P. Chemical Identification of Surface Groups / H. P. Boehm // Advances in Catalysis. – 1966. – Vol. 16. – P. 179–274. https://doi.org/10.1016/s0360-0564(08)60354-5

17. Boehm, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons / H. P. Boehm // Carbon. – 1994. – Vol. 32. – P. 759–769. https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0

18. Кочубей, Д. И. Катализ. Вопросы теории и практики / Д. И. Кочубей. – Новосибирск: Наука, 1992. – 145 с.

19. Klementev, K. V. Extraction of the fine structure from X-ray absorption spectra / K. V. Klementev // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2001. – Vol. 34. – P. 209–217. https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/2/309

20. Scofield, J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV / J. H. Scofield // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1976. – Vol. 8, iss. 2. – P. 129–137. https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1

21. Rodriguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis / F. Rodriguez-Reinoso // Carbon. – 1998. – Vol. 36, № 3. – P. 159–175. https://doi.org/10.1016/s0008-6223(97)00173-5

22. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / J. Moudler, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben. – Minnesota, Perkin-Elmer Corp.: Eden Priarie, 1992. – 260 p.

23. Militello, M. C. Elemental Palladium by XPS / M. C. Militello, S. Simko // Surface Science Spectra. – 1997. – Vol. 3. – P. 387–394. https://doi.org/10.1116/1.1247783

24. Brun, M. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO / M. Brun, A. Berthet, J. C. Bertolini // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1999. – Vol. 104. – P. 55–60. https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00312-0

25. Peuckert, M. XPS study on surface and bulk palladium oxide, its thermal stability, and a comparison with other noble metal oxides / M. Peuckert // Journal of Physical Chemistry. – 1985. – Vol. 89, № 12. – P. 2481–2486. https://doi.org/10.1021/j100258a012

26. Militello, M. C. Palladium Oxide (PdO) by XPS / M. C. Militello, S. Simko // Surface Science Spectra. – 1997. – Vol. 3, № 4. – P. 395–401. https://doi.org/10.1116/1.1247784

27. The electronic structure of PdO found by photoemission (UPS and XPS) and inverse photoemission (BIS) / Th. Pillo, R. Zimmermann, P. Steiner, S. Hufner // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. 3987–3999. https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/19/018

28. Two-Dimensional Oxide on Pd (111) / E. Lundgren, G. Kresse, C. Klein [et al.] // Physical Review Letters. – 2002. – Vol. 88, iss. 24. – P. 246–258. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.246103

29. The Pd(100)-(5 × 5)R27-O surface oxide revisited / M. Todorova, E. Lundgren, V. Blum [et al.] // Surface Science. – 2003. – Vol. 541, iss. 1–3. – P. 101–112. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00873-2

30. The influence of surface functionalisation of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation / V. Z. Radkevich, T. L. Senko, K. Wilson [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol. 335, № 2. – P. 241–251. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.029

31. Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl_4 to $CHCl_3$ on Pd/Carbon Catalysts: Nature and Role of Pd Active Species / L. M. Gomez-Sainero, X. L. Seoane, J. L. G. Fierro, A. Arcoya // Journal of Catalysis. – 2002. – Vol. 209. – P. 279–288. https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3655

32. Effect of thermal and oxidative treatments of activated carbon on its surface structure and suitability as a support for barium-promoted ruthenium in ammonia synthesis catalysts / X. Zheng, S. Zhang, J. Xu, K. Wei // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 2597–2603. https://doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00167-7

Reference

1. Toebes M. L., Dillen J. A., van de Jong K. P. Synthesis of supported palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, vol. 173, no. 1–2, pp. 75–98. https://doi.org/10.1016/s1381-1169(01)00146-7

2. Cabiac A., Cacciaguerra T., Trens P., Durand R., Delhay G., Medevielle A., Plee D., Coq B. Influence of textural properties of activated carbons on Pd/carbon catalysts synthesis for cinnamaldehyde hydrogenation. *Applied Catalysis A*, 2008, vol. 340, pp. 229–235. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.018

3. Yermakov Yu. I., Surovikin V. F., Plaksin G. V. New carbon material as support for catalysts, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1987, vol. 33, no. 2, pp. 435–440. https://doi.org/10.1007/bf02128102

4. Surovikin V. F., Surovikin Yu. V., Zehanovitch M. C. New fields in the technology for manufacturing carbon-carbon materials. Application of carbon-carbon materials. *Russian Journal of General Chemistry,* 2007, vol. 77, no. 12, 2301–2310 (in Russian). https://doi.org/10.1134/s1070363207120353

5. Semikolenov V. A. Designing finely dispersed palladium catalysts on carbon supports. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1997, vol. 70, no. 5, pp. 748–758 (in Russian).

6. Lisicyn A. S., Parmon V. N. Duplyskin V. K., Liholobov V. A. Modern problems and prospects for the development of research in the field of supported palladium catalysts. *Russian Chemical Journal*, 2006, vol. 50, no. 4, pp. 140–150 (in Russian).

7. Matatov-Meytal U., Sheintuch M. The relation between surface composition of Pd-Cu/ACC catalysts prepared by selective deposition and their denitrification behavior. *Catalysis Communications*, 2009, vol. 10, no. 8, pp. 1137–1141. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.10.038

8. Joannet E., Horny C., Kiwi-Minsker L., Renken A. Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol. *Chemical Engineering Science*, 2002, vol. 57, no. 16, pp. 3453–3460. https://doi.org/10.1016/s0009-2509(02)00215-4

9. Besson M., Gallezot P., Perrard A., Pinel C. Active carbons as catalysts for liquid phase reactions. *Catalysis Today*, 2005, vol. 102–103, pp. 160–165. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.037

10. Bulushev D. A., Kiwi L., Yuranov I., Suvorova E. I., Buffat Ph., Renken A. Structured Au/Fe_2O_3/C catalysts for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 2002, vol. 210, no. 1, pp. 149–159. https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3632

11. Bulushev D. A., Yuranov I., Suvorova E. I., Buffat Ph. A., Kiwi-Minsker L. Highly dispersed gold on activated carbon fibers for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*, 2004, vol. 224, no. 1, pp. 8–17. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.014

12. Khaminets S. G., Potapova L. L., Radkevich V. Z., Kochubey D. I., Egiazarov Yu. G. Effective platinum catalysts for low-temperature oxidation of CO. *Russian Journal of Physical Chemistry A,* vol. 84, no. 4, pp. 561–565 (in Russian). https://doi.org/10.1134/s0036024410040072

13. Figueiredo J. L., Pereira M. F. R., Freitas M. M. A., Orfao J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 1379–1389. https://doi.org/10.1016/s0008-6223(98)00333-9

14. Ryndin A. Yu., Stenin M. V., Boronin A. I., Bukhtiyarov V. I., Zaikovskii V. I. Effect of Pd/C dispersion on its catalytic properties in acetylene and vinylacetylene hydrogenation. *Applied Catalysis*, 1989, vol. 54, no. 1, pp. 277–288. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82370-2

15. Mojet B. L., Hoogenraad M. S., van Dillen A. J., Geus J. W., Koningsberger D. C. Coordination of palladium on carbon fibrils as determined by XAFS spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1997, vol. 93, no. 24, pp. 4271–4280. https://doi.org/10.1039/a704989g

16. Boehm H. P. Chemical identification of surface groups. *Advances in Catalysis*, 1966, vol. 16, pp. 179–274. https://doi.org/10.1016/s0360-0564(08)60354-5

17. Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 1994, vol. 32, pp. 759–769. https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0

18. Kochubey D. I. *Catalysis. Questions of theory and practice*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1992. 145 p. (in Russian).

19. Klementev K. V. Extraction of the fine structure from X-ray absorption spectra. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, vol. 34, pp. 209–217. https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/2/309

20. Scofield J. H. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1976, vol. 8, iss. 2, pp. 129–137. https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1

21. Rodriguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, 1998, vol. 36, no. 3, pp. 159–175. https://doi.org/ 10.1016/s0008-6223(97)00173-5

22. Moudler J., Stickle W., Sobol P., Bomben K. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy.* Minnesota, Perkin-Elmer Corp.: Eden Priarie, 1992. 260 p.

23. Militello M. C., Simko S. Elemental palladium by XPS. *Surface Science Spectra*, 1997, vol. 3, pp. 387–394. https://doi.org/10.1116/1.1247783

24. Brun M., Berthet A., Bertolini J.C., XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1999, vol. 104, pp. 55–60. https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00312-0

25. Peuckert M. XPS study on surface and bulk palladium oxide, its thermal stability, and a comparison with other noble metal oxides. *Journal of Physical Chemistry*, 1985, vol. 89, no. 12, pp. 2481–2486. https://doi.org/10.1021/j100258a012

26. Militello M. C., Simko S., Palladium Oxide (PdO) by XPS. *Surface Science Spectra*, 1997, vol. 3, iss. 4, pp. 395–401. https://doi.org/10.1116/1.1247784

27. Pillo Th., Zimmermann R., Steiner P., Hufner S., The electronic structure of PdO found by photoemission (UPS and XPS) and inverse photoemission (BIS). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, vol. 9, pp. 3987–3999. https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/19/018

28. Lundgren E., Kresse G., Klein C., Borg M., Andersen J. N., De Santis M., Gauthier Y., Konvicka C., Schmid M., Varga P., Two-Dimensional Oxide on Pd (111). *Physical Review Letters*, 2002, vol. 88, iss. 24, pp. 246–258. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.246103

29. Todorova M., Lundgren E., Blum V., Mikkelsen A., Gray S., Gustafson J., Borg M., Rogal J., Reuter K., Andersen J. N., Scheffler M. The Pd (100)–(5 × 5) R27-O surface oxide revisited. *Surface Science*, 2003, vol. 541, iss. 1–3, pp. 101–112. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00873-2

30. Radkevich V. Z., Senko T. L., Wilson K., Grishenko L. M., Zaderko A. N., Diyuk V. Y., The influence of surface functionalisation of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 335, no. 2, pp. 241–251. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.029

31. Gomez-Sainero L.M., Seoane X.L., Fierro J.L.G., Arcoya A., Liquid-phase hydrodechlorination of CCl_4 to $CHCl_3$ on Pd/Carbon catalysts: nature and role of pd active species. *Journal of Catalysis*, 2002, vol. 209, pp. 279–288. https://doi.org/ 10.1006/JCAT.2002.3655

32. Zheng X., Zhang S., Xu J., Wei K. Effect of thermal and oxidative treatments of activated carbon on its surface structure and suitability as a support for barium-promoted ruthenium in ammonia synthesis catalysts. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 2597–2603. https://doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00167-7

Информация об авторах

Хаминец Сергей Георгиевич – кандидат химических наук, научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: holyfreezer@gmail.com

Матвейчук Сергей Васильевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: msv@ifoch.bas-net.by

Тычинская Людмила Юльевна – кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Khaminets Siarhei G. – Ph. D. (Chemistry), Researcher. Institute of physical organic chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Belarus). E-mail: holyfreezer@gmail.com.

Matveichuk Siarhei V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of physical organic chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Belarus). E-mail: msv@ifoch.bas-net.by

Tychinskaya Lyudmila Yu. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of physical organic chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by