УДК 546.56: 546.57:546.26-162:546.98

Исследование модельных Pd-Cu/ВОПГи Pd-Ag/ВОПГ катализаторов в реакциях окисления CO и метанола в субмиллибарном диапазоне давлений

М.А. Панафидин[1], А.В. Бухтияров[1]*, А.Ю. Клюшин[2], И.П. Просвирин[1], И.А. Четырин[1], В.И. Бухтияров[1]

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

2- Институт Фритца-Габера общества Макса-Планка, Фарадейвег 4-6, Берлин, Германия, 14195

* E-mail: avb@catalysis.ru

Поступила в редакцию

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

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

ВВЕДЕНИЕ

Биметаллические наночастицы привлекают широкое внимание исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа [1-6]. Это обусловлено тем, что биметаллические катализаторы во многих случаях проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими образцами. Среди таких систем следует выделить Pd-Au катализаторы, которые проявляют высокую каталитическую активность в целом ряде промышленно важных химических реакций, таких как синтез перекиси водорода [7], окислительное ацетоксилирование этилена [8] и др. Тем не менее, и другие

биметаллические катализаторы, использующие в качестве активного компонента медь, серебро или палладий (Ag-Pd, Cu-Pd и Ag-Cu), показали свою перспективность для таких каталитических реакций, как селективное окисление спирта [9], эпоксидирование олефинов [10] или селективное гидрирование ацетилена в этилен [11, 12].

Введение в состав катализатора второго металлического компонента, наравне с размерным эффектом, возникающим при варьировании размера нанесённых частиц металла в интервале 1–50 нм, и эффектами, связанными с взаимодействиями активный компонент–носитель, является одним из основных и наиболее эффективных методов управления каталитическими характеристиками нанесённых металлических катализаторов.

Несмотря на большое число публикаций, посвященных изучению синергических эффектов, возникающих при использовании биметаллических катализаторов, характер взаимного влияния компонентов, входящих в состав различных каталитических систем может существенно отличаться и, как следствие, с трудом поддаётся обобщению. Тем не менее, большинство исследователей сходятся во мнении, что именно изучение состава поверхности образца является ключом к пониманию роли второго металла, тем более, что соотношение компонентов биметаллической системы на поверхности сплава может существенно отличаться от объемного состава [1-11]. Однако, в случае реальных катализаторов, в которых активный компонент нанесен на носитель с развитой поверхностью в виде порошка, гранул и т.д., их исследование физико-химическими методами в значительной степени затруднено из-за низкого содержания активного компонента (зачастую < 0,5 масс.%), сложного состава и морфологии поверхности частиц носителя. Одним из путей повышения информативности и достоверности данных о структуре и химическом составе поверхности активных металлов, полученных физическими методами исследования, в зависимости от режимов обработки, является использование модельных систем, в которых активный компонент нанесён на планарные носители [13-17]. Изучение таких модельных катализаторов с помощью поверхностно-чувствительных методов исследования в режиме *in situ* (РФЭС, ИК и т.д.) позволяет получить принципиально новую информацию, как о структуре поверхности, так и о химическом состоянии активного компонента на поверхности в зависимости от условий проведения реакции [12-14, 16, 18]. Однако необходимо учитывать тот факт, что удельная поверхность модельных систем на несколько порядков меньше, чем у реальных катализаторов. Это означает, что и каталитическая активность модельных систем также будет существенно меньше, поэтому необходимо предварительно проверять возможность изучения таких катализаторов в условиях аналогичных, например, экспериментам с

использованием *in situ* РФЭС (давление реакционной среды, температура, и т.д.). Проведение такого рода экспериментов невозможно без разработки методики синтеза модельных катализаторов с заданными характеристиками (размер частиц, соотношение металлов), при этом, и это не менее важно, эти системы должны быть стабильными в условиях проведения реакции. Ранее, нами было показано, что Pd-Ag наночастицы, нанесенные на планарный носитель – высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ), формируют сплав при прогреве образца до ~450˚С и являются термически стабильными вплоть до 500˚С в условиях сверхвысокого вакуума [19].

В данной работе были изучены условия формирования сплава в Pd-Cu/ВОПГ образцах и их стабильность в условиях сверхвысокого вакуума. Используя разработанные методики, были приготовлены две серии биметаллических модельных катализаторов – Pd-Cu/ВОПГ и Pd-Ag/ВОПГ, реакционная способность которых была исследована в селективном окислении метанола и окислении монооксида углерода в условиях, типичных для проведения *in situ* РФЭС экспериментов. Выбор данных реакций был обусловлен тем, что их можно рассматривать в качестве модельных при исследовании природы активных центров катализаторов для большого класса окислительных реакций, как парциального (например, окисление высших спиртов в соответствующие альдегиды), так и полного окисления. Кроме того реакция окисления CO широко используется в качестве модельной для сравнения активности разнообразных каталитических систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве носителя для модельных биметаллических катализаторов использовался высокоориентированный пиролитический графит (StructureProbeInc., SPI-2, США), поверхность которого была предварительно очищена путем удаления верхних слоев с помощью скотча. Методика приготовления модельных биметаллических Pd–Cu/ВОПГ и Pd–Ag/ВОПГ катализаторов [17, 19] состояла из следующих основных стадий (а–д):

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

б) травление поверхности ВОПГ низкоэнергетическими ионами аргона в течение ~ 4 секунд в вакуумной камере спектрометра SPECS (Германия) с использованием ионной пушки IQE 11/35 (SPECS, Германия, $P_{Ar} = 5 \times 10^{-6}$ мбар, ускоряющее напряжение– 0.5 кВ),

для создания дефектов, выступающих в качестве центров стабилизации наносимых частиц металла;

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

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

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

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Охарактеризование Pd-Me/ВОПГ катализаторов на всех стадиях приготовления проводилось на фотоэлектронном спектрометре компании SPECS, который состоит из трех вакуумных камер: камеры загрузки, камеры подготовки образцов и аналитической камеры, оборудованных манипуляторами для передачи образцов. Камера подготовки предназначена для различных обработок образцов и снабжена 4-х позиционным манипулятором с возможностью нагрева образца, в том числе и электронным ударом, ионной пушкой для травления поверхности IQE-11/35 (SPECS, Германия) и системой нанесения металлов EFM3 (Omicron, Германия). Базовое давление в камере подготовки составляло 5×10^{-9} мбар. Камера анализатора предназначена для измерения фотоэлектронных спектров и оснащена полусферическим анализатором PHOIBOS-150-MCD-9, рентгеновским монохроматором FOCUS-500 и источником рентгеновского излучения XR-50M с двойным Al/Ag анодом. Для регистрации спектров применяли характеристическое монохроматизированное излучение $AlK_{\alpha1,2}$ ($h\nu$= 1486.74 эВ, 200 Вт). Базовое давление в камере анализатора составляло 5×10^{-10} мбар. Энергетическая шкала спектрометра была предварительно откалибрована по положению фотоэлектронных линий остовных уровней золота, серебра и меди: $Au4f_{7/2}$ – 84.0 эВ, $Ag3d_{5/2}$ – 368.3 эВ и

$Cu2p_{3/2}$ – 932.7 эВ. Образцы закреплялись с помощью танталовых зажимов на стандартном держателе SPECS, изготовленном из нержавеющей стали. Для определения химического (зарядового) состояния элементов на поверхности образцов были измерены спектры регионов Ar2p, C1s,Pd3d, Ag3d, Cu2p, Cu3p, O1s и Ag MNN. Для калибровки спектров в качестве внутреннего стандарта использовали линию C1s ($E_{св}$ = 284.5 эВ) от графитоподобного углерода в составе носителя.

Процесс формирования сплавных Pd–Cu частиц на поверхности ВОПГ, а также определение границ их термической стабильности в приготовленных модельных биметаллических катализаторах Pd–Cu/ВОПГ, аналогично работам [17, 19], изучали методом РФЭС с использованием синхротронного излучения (РФЭС-СИ) на фотоэлектронном спектрометре станции RGBL (SPECS, Германия) [21] центра синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия). Спектрометр оснащен полусферическим анализатором PHOIBOS-150-2D-CCD и камерой подготовки, в которой имеется возможность нагрева образца в диапазоне температур 50–1200°C электронным ударом. Температура образца в ходе экспериментов контролировалась пирометром. Сначала производилось измерение спектров исходной поверхности, затем образцы прогревали в вакууме при 200–500°C в течение 40 минут с интервалом 50°C с последующей регистрацией фотоэлектронных спектров после каждого прогрева. Для калибровки значений энергии связи фотоэлектронных пиков Cu3p и Pd3d использовали спектры C1s ($E_{св}$ = 284.5 эВ), измеренные при той же энергии первичного излучения *hv*, при которой измеряли регионы Cu3p и Pd3d.

Возможность регулирования энергии синхротронного излучения в широких пределах (0–1200 эВ) позволяет менять кинетическую энергию выбиваемых электронов, что приводит к варьированию глубины их выхода из твердого тела, таким образом, появляется возможность анализа изменений химического состава по глубине образца [22,23]. Для получения количественной информации о распределении элементов по глубине спектральные регионы Pd3d, Cu3p и C1s регистрировали для фотоэлектронов с одинаковыми кинетическими энергиями – 300, 450 и 600 эВ. Атомные соотношения элементов определяли из интегральных интенсивностей соответствующих пиков с учетом значений сечений фотоионизации, приведенных в работе [24]. Анализ значений энергий связи измеренных спектров, определение интегральных интенсивностей пиков, а также их разложение на индивидуальные компоненты выполняли с помощью программы XPSPeak 4.1 [25].

Сканирующая туннельная микроскопия

СТМ-исследование Pd-Me/ВОПГ образцов проводили на высоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе RHK 7000 VT (RHK Technology, США). Калибровка сканера микроскопа осуществлялась по калибровочному образцу – ВОПГ, записанному с атомарным разрешением. В качестве игл использовалась проволока из Pt/Ir сплава, диаметром 0.15 мм. Получение СТМ изображений осуществляли в режиме постоянного туннельного тока (диапазон туннельного тока 0.2 – 1 нА, напряжении (V) от -2000 до +2000 мВ). Для построения гистограмм распределения частиц по размерам, записывали несколько десятков сканов в различных областях поверхности каждого образца.Обработка и анализ полученных СТМ-изображений проводили с применением пакета управляющих программ XPMPro 2.0. Гистограммы распределения частиц по размерам были построены в результате обработки не менее 300 частиц для каждого образца. Средний размер частиц определяли по формуле:

$$< d > = \sum_i (d_i \times N_i) \Big/ \sum_i N_i,$$

где N_i – число частиц с размером d_i.

Масс-спектрометрия

Тестирование реакционной способности приготовленных модельных биметаллических катализаторов в реакциях окисления CO и метанола проводилось на станции EMIL немецкой лаборатории *in situ* исследований энергетических материалов Берлинского центра синхротронных исследований общества Гельмгольца (BESSY II)[26]. Эксперименты проводились в аналитической камере, в которой возможен нагрев образца инфракрасным лазером в широком диапазоне температур (25 – 800ºC) и контролировался с помощью хромель-алюмелевой термопары. Для изучения реакционной способности биметаллических катализаторов в окислении CO смесь CO и O_2 с мольным соотношением 2:1 напускалась в аналитическую камеру до 0.25 мбар, 1 % гелия подавался в качестве внутреннего стандарта для калибровки чувствительности масс-спектрометра QME-220 производства фирмы Pfeiffer (Германия). Затем проводилось тестирование реакционной способности в окислении метанола этих же катализаторов без выноса их на атмосферу. Для этого использовались мольные соотношения CH_3OH и O_2 равные 1:2, 1:1, 3:1 и 6:1 с общим давлением смеси 0.25 мбар. Сигналы масса/заряд (m/z) равные 2–H_2, 4 – He, 16 – O, 17 – OH, 18 – H_2O, 28 – CO, 29 – CHO-фрагмент, 30– формальдегид, 31 – CH_3O-фрагмент, 32 – метанол, кислород, 44 – CO_2, 45 – HCO_2-фрагмент и 46 – муравьиная кислота измерялись в ходе всего эксперимента. Эксперименты проводились в диапазоне

температур от 50 до 250°C с интервалом 50°C. Измерение масс-спектров при каждой температуре проводилось в течение 1 часа с последующим нагревом/охлаждением со скоростью 5°C/мин.

Известно, что для метанола характерны масс-спектрометрические сигналы с m/z= 32, 31, 30, 29 и 28. Для того чтобы определить вклад в эти сигналы от метанола они (m/z=32, 31. 30, 29 28) были измерены при том же парциальном давлении метанола и суммарном давлении в камере, при которых проводились эксперименты, только в отсутствие кислорода (кислород был заменен в реакционной смеси гелием). Интенсивность сигнала m/z= 31 принималась за 100%, так как только метанол дает вклад в его интенсивность, остальные сигналы были нормированы на данный сигнал. Соответственно, из всех сигналов, измеренных в ходе реакции окисления метанола, вычиталась доля, принадлежащая метанолу. Образование формальдегида и монооксида углерода контролировалось по сигналам с m/z = 30 и m/z = 28, соответственно, с учетом вклада метанола в их интенсивность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование сплавных биметаллических Pd-Cuчастиц и изучение их термической стабильности в условиях сверхвысокого вакуума

В рамках данной работы процесс формирования частиц биметаллического Pd-Cu сплава и их термическая стабильность были изучены на Pd-Cu/ВОПГ образцах с различным порядком нанесения металлов. Биметаллические образцы, в которых монометаллической “матрицей” являлся Pd/ВОПГ (прямой порядок нанесения металлов), обозначали как **CuPd-*i*** ***(i=1,2)***, а образцы, где “матрицей” служил Cu/ВОПГ (обратный порядок напыления металлов) – **PdCu-*i***. Важным преимуществом всех приготовленных образцов независимо от порядка нанесения металлов является устойчивость поверхности ВОПГ к воздействию атмосферы, что делает возможным исследование синтезированных модельных катализаторов методами фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии после их переноса через воздух.

На всех стадиях приготовления образцы Pd-Cu/ВОПГ были охарактеризованы методом РФЭС – данные представлены в Таблице 1. Видно, что в случае приготовления образца PdCu-1 прогрев свежеприготовленной монометаллической матрицы Cu/ВОПГ (стадия приготовления (а)-(в)) до 300ºC в условиях сверхвысокого вакуума (стадия (г)) приводит к значительному падению атомного соотношения Cu/C (более чем в 2 раза), что указывает на спекание меди, нанесённой на дефектную поверхность ВОПГ. После

напыления палладия на монометаллическую матрицу (стадия (д)) происходит дальнейшее уменьшение атомного соотношения Cu/C с 0.08 до 0.005, что позволяет сделать предположение о преимущественном размещении атомов палладия на поверхности частиц меди, а не на поверхности графита. Прогрев Pd-Cu/ВОПГ образца до 450°C увеличивает атомное соотношение Cu/C, и уменьшает соотношение Pd/Cu. Такое поведение, которое наблюдалось нами в более ранних работах для образцов Pd-Au/ВОПГ [17] и Pd-Ag/ВОПГ [19], указывает на перераспределение атомов Pd и Cu в биметаллических частицах и происходящее при этом образование сплава Pd-Cu.

Таблица 1. Атомные соотношения элементов (РФЭС) для Pd-Cu/ВОПГ образцов на всех стадиях приготовления

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

Образование сплава доказывается деконволюцией на индивидуальные компоненты фотоэлектронных спектров Pd3d, измеренных для этого же образца PdCu-1 в ходе его нагрева при различных температурах и представленных на рисунке 1а. Запись спектров была осуществлена для кинетической энергии фотоэлектронов 300 эВ, что обеспечивало максимальную поверхностную чувствительность.

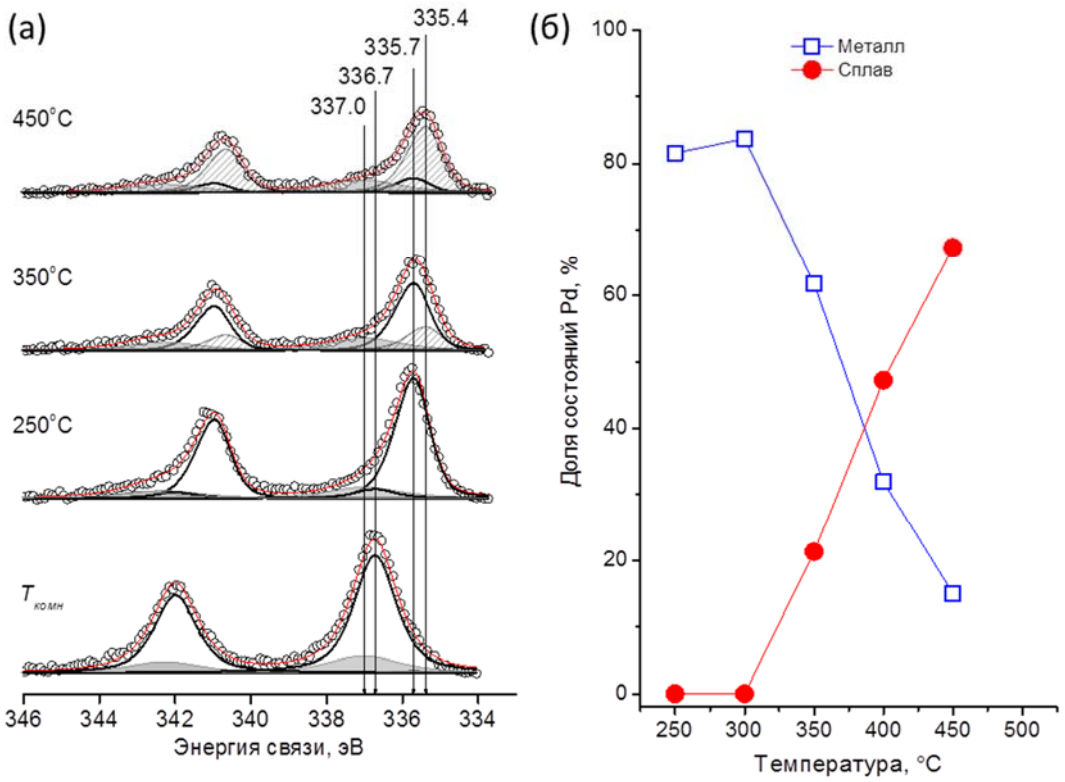

Рис. 1. РФЭ-спектры Pd3d, измеренные при комнатной температуре, 250ºC, 350ºC и 450ºC для кинетической энергии 300 эВ (а) и доля состояний палладия (сплав и металл) в зависимости от температуры прогрева (б) для Pd-Cu-1 образца.

Видно, что в спектрах Pd3d в зависимости от температуры прогрева образца присутствуют четыре состояния палладия с различными энергиями связи, которые были отнесены ранее [17,19] к моно- или биметаллическим кластерам, локализованным на дефектах поверхности планарного носителя (337.0 эВ), окисленному палладию в состоянии Pd^{2+} (336.7 эВ), металлическому палладию Pd^{0} (335.7 эВ) и палладию в составе Pd–Cu сплавных биметаллических частиц (335.4 эВ). Видно, что исходно практически весь палладий находится в окисленном состоянии, а после прогрева при 250°C происходит полное восстановление палладия до металла. При прогреве до более высоких температур наблюдается появление компоненты, отнесённой к Pd-Cu сплаву, которая становится превалирующей после прогрева при 450˚C. Количественные данные по вкладу различных состояний палладия в спектр Pd3d при температурах 250 – 450ºC (рис. 1б) доказывают, что при высоких температурах практически весь палладий переходит в сплав.

Для CuPd-1 образца, при приготовлении которого использовалась другая последовательность нанесения металлов, прогрев монометаллической матрицы Pd/ВОПГ до 300ºC в условиях сверхвысокого вакуума (стадии приготовления (в) и (г)) не приводит к изменению атомного соотношения Pd/C. Это говорит о том, что спекания металлических частиц в этих образцах до T = 300ºC не происходит. По-видимому, Pd частицы,

нанесённые на дефектную поверхность ВОПГ, обладают большей термической стабильностью по сравнению с медными, по крайней мере, до 300ºС. Аналогично образцу PdCu-1 после напыления второго металла – меди, атомное соотношение Pd/C снижается, т.е. медь в основном «садится» на палладиевые частицы, а не на поверхность графита. Прогрев до 450˚С приводит к увеличению значения атомного соотношения Pd/Cu. Снова можно говорить о перераспределении металлов по объему частицы, а именно о сегрегации палладия из объема к поверхности, и соответственно, к более равномерному распределению металлов в объёме биметаллических частиц. Таким образом, было показано, что сплавные биметаллические Pd-Cu частицы формируются в результате прогрева в условиях высокого вакуума при температуре ~ 450ºС, независимо от исходной структуры Pd-Cu частиц, как и в случае формирования Pd-Au [17] и Pd-Ag [19] сплавных биметаллических частиц.

Дополнительная информация об изменении морфологии приготовленных биметаллических Pd-Cu катализаторов может быть получена из данных рисунка 2, на котором приведены СТМ-изображения и распределения биметаллических частиц по размерам (РЧР), измеренные до и после прогрева образцов при 450ºС в сверхвысоковакуумных условиях. Средний размер частиц образца PdCu-1 после прогрева до 450ºС изменился незначительно (с 5,5 до 5,8 нм), в основном за счет увеличения доли очень крупных частиц (рис. 2д). В случае образца CuPd-1 увеличение среднего размера частиц с 4,6 до 5,5 нм происходит за счет общего сдвига РЧР в сторону больших размеров (рис. 2е). Стоит также отметить, что в случае образца CuPd-1 (рис. 2, в,г,е), когда в качестве первого металла напылялся палладий, распределение частиц по размерам получается более узким по сравнению с образцом PdCu-1(рис. 2, а,б,д), в котором сначала напылялась медь. Такое различие может быть связано с тем, что палладий проявляет более высокую термическую стабильность по сравнению с медью. В результате на стадии (г), после прогрева монометаллической «матрицы» Pd/ВОПГ в вакууме до 300°С, формируются Pd частицы с узким распределением по размерам, тогда как в случае Cu/ВОПГ происходит спекание меди, приводящее к более широкому распределению.

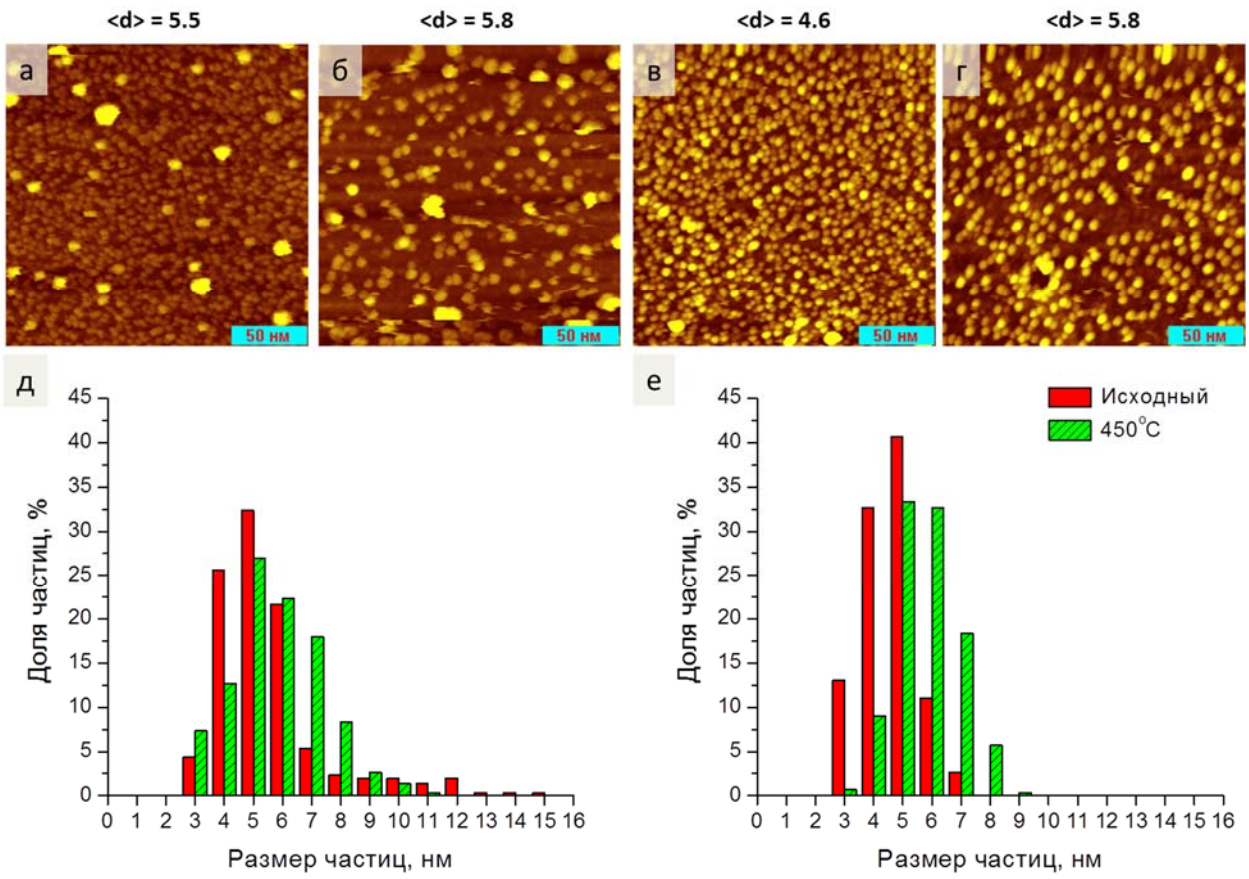

Рис.2. СТМ-изображения (200×200 нм) и средний размер для PdCu-1: (а) – исходный, (б) – после прогрева при 450˚С, и для CuPd-1: (в) – исходный, (г) – после прогрева при 450˚С; гистограммы распределения частиц по размерам в биметаллических образцах: (д) – PdCu-1, (е) – CuPd-1. Параметры сканирования: (а)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

Исследование реакционной способности модельных Pd-Ag/ВОПГ и Pd-Cu/ВОПГ катализаторов в реакциях окисления CO и метанола

Для исследования реакционной способности и термической стабильности под воздействием реакционной среды в окислении CO и метанола была приготовлена серия сплавных Pd-Ag/ВОПГ и Pd-Cu/ВОПГ катализаторов с различными атомными соотношениями Pd/Ag, Pd/Cu и близким средним размером частиц (табл. 2, Рис. 6).

Таблица 2. Средний размер частиц и соотношение элементов (из данных РФЭС) в биметаллических Pd-Me/ВОПГ катализаторах.

Образец	Pd/Me	Pd/C	Me/C	<d>, нм

PdCu-1	0.4	0.006	0.014	5.8
PdAg-1	1.1	0.006	0.006	6.8
PdAg-2	5.4	0.005	0.001	7.2

Образец	Pd/Me	Pd/C	Me/C	<d>, нм
CuPd-1	2.3	0.006	0.002	5.9
CuPd-2	1.1	0.008	0.007	5.8
AgPd-1	3.6	0.015	0.004	5.5

Реакция окисления CO

На рис.3 представлены сигналы от CO_2 (m/z = 44), нормированные на сигнал m/z = 32 от кислорода, в зависимости от времени и температуры в реакции окисления CO. В случае модельных биметаллических катализаторов, где на поверхность носителя первыми напылялись медь или серебро, сигналов от CO_2 (m/z=44) не наблюдалось вплоть до 150ºC, что говорит об отсутствии каталитической активности в этих условиях (Рис. 3а). При дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение их интенсивности с максимумом при 250ºC, понижение температуры приводит к падению интенсивности практически до исходного значения при 150ºC.

Стоит отметить, что эти катализаторы проявляют более высокую реакционную способность в окислении CO, по сравнению с образцами, для приготовления которых использовалась другая последовательность нанесения металлов – сначала палладий, а затем медь или серебро (Рис. 3б). По-видимому, несмотря на то, что образование биметаллического сплава при прогреве образцов до 450ºC происходит в обоих случаях, в образцах с финальным нанесением палладия наблюдается обогащение поверхности получившихся биметаллических частиц палладием, который и является активным в реакции окисления CO. Для подтверждения этого предположения необходимо проводить дополнительные исследования методом *in situ* РФЭС на базе синхротронного излучения для получения информации о распределении металлов по глубине частиц («depth profiling») в ходе протекания реакции [18].

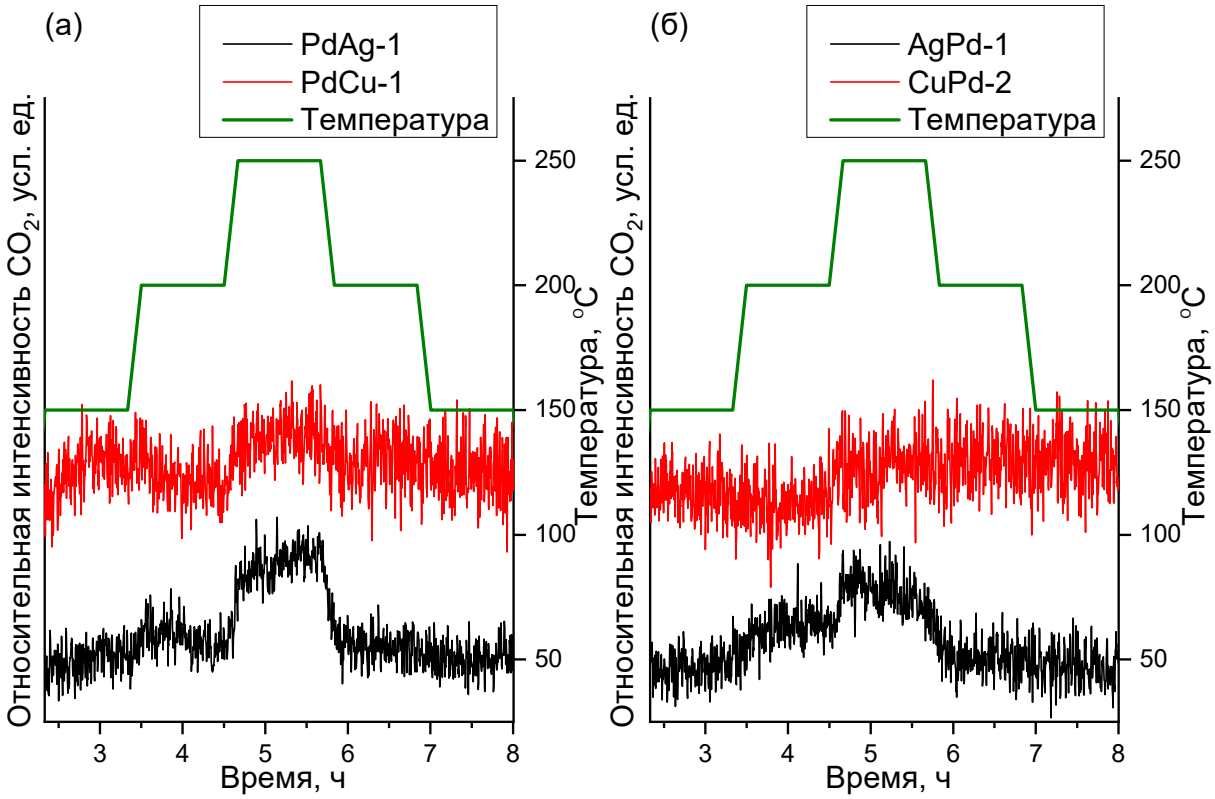

Рис.3. Изменение масс-спектрометрического сигнала CO_2 (m/z = 44) в реакции окисления CO для PdAg(Cu)/ВОПГ(а) и Ag(Cu)Pd/ВОПГ (б) катализаторов в зависимости от температуры.

Реакция окисления метанола

На рис.4 представлены зависимости относительной интенсивности продуктов реакции от времени и температуры, полученные для PdAg-1 образца при разных соотношениях реагентов в газовой смеси. Основными сигналами продуктов были m/z = 30 – формальдегид, 29 – CHO-фрагмент и 28 – CO. Сигнал от CO_2 с m/z =44 был низкоинтенсивным, что свидетельствует о том, что в данных экспериментальных условиях реакция преимущественно протекает по маршруту парциального окисления. Стоит отметить, что увеличения интенсивности сигналов с m/z = 45 и 46 не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии (или очень малой концентрации) муравьиной кислоты в продуктах реакции, что позволяет исключить маршрут ее образования.

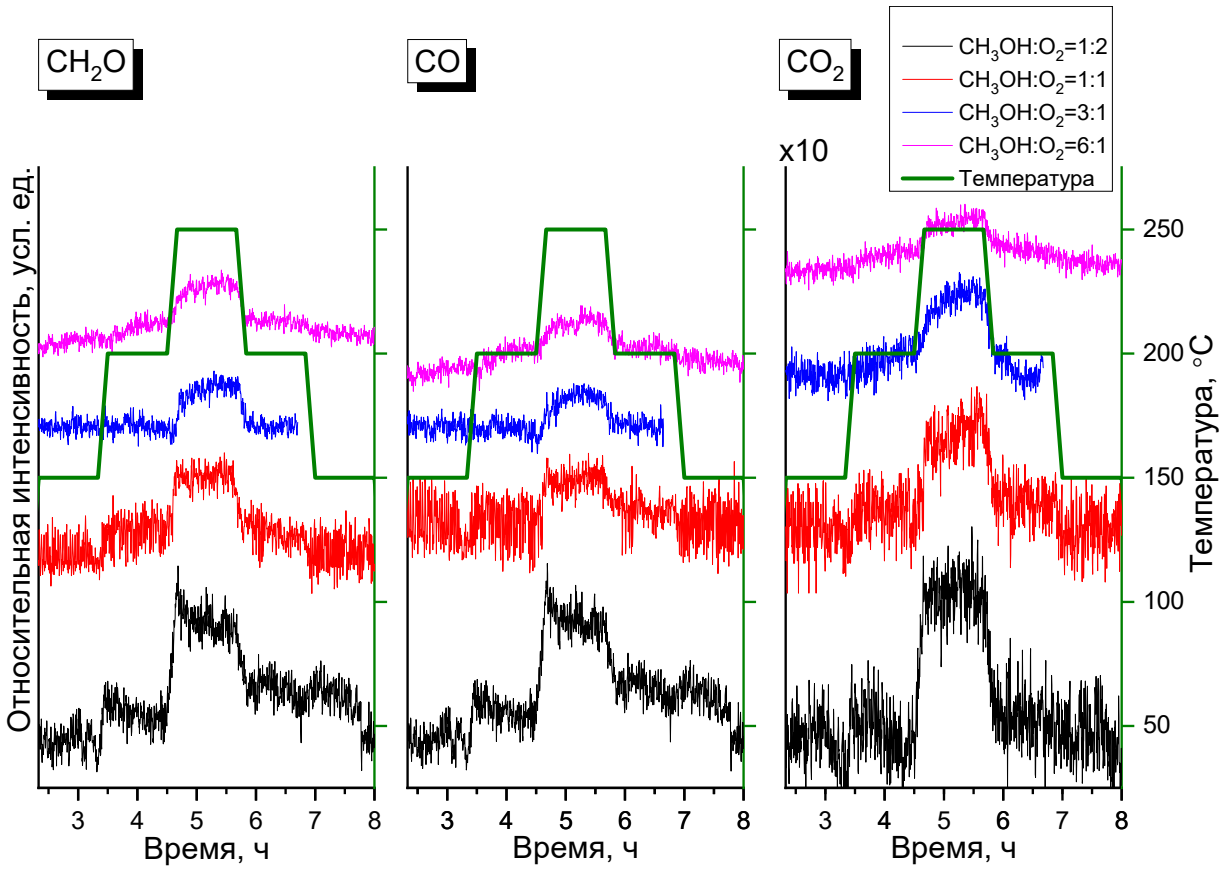

Рис. 4. Изменение интенсивности сигналов продуктов реакции окисления метанола от времени и температуры для PdAg-1 катализатора.

Рост интенсивностей сигналов, относящихся к CH_2O, CO и CO_2 наблюдался при температурах 150ºC и выше, т.е. при меньших температурах модельные биметаллические катализаторы каталитическую активность в реакции окисления метанола не проявляют. Следует также отметить, что активность катализаторов уменьшается с увеличением соотношения $CH_3OH:O_2$ в реакционной смеси.

Использование катализаторов с различным соотношением Pd/Me на поверхности биметаллических частиц (Табл.2) позволило обнаружить, что активность Pd-Ag/ВОПГ и Pd-Cu/ВОПГ биметаллических модельных катализаторов зависит от исходного соотношения металлов на поверхности планарного носителя (рис. 5).

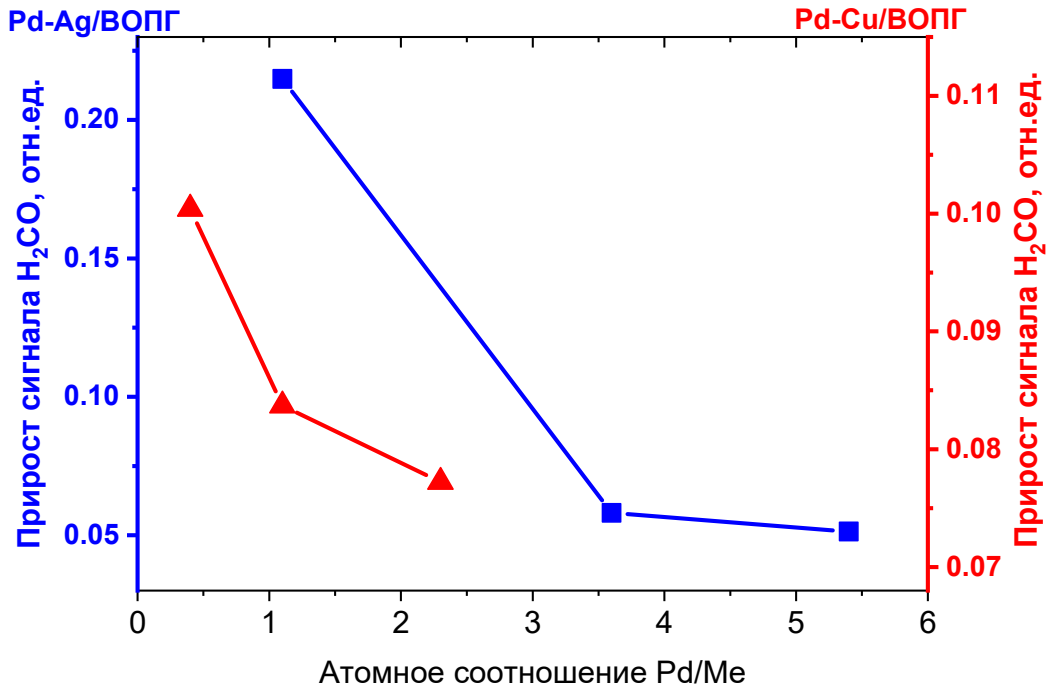

Рис. 5. Зависимость сигнала формальдегида от соотношения металлов на поверхности в реакционной смеси $CH_3OH:O_2$ = 1:2 при нагреве образцов от $T_{комн}$ до 250°C.

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

После изучения реакционной способности было проведено охарактеризование всех модельных нанесённых Pd-Ag/ВОПГ и Pd-Cu/ВОПГ катализаторов методами РФЭС и СТМ (табл.3 и рис.6). Из представленных в Табл. 3 данных видно, что в случае палладий-серебряных образцов соотношение атомных концентраций Ag/Pd практически не изменяется, в то время как для всех палладий-медных образцов наблюдается увеличение соотношения Cu/Pd, что можно объяснить перераспределением атомов палладия и меди в биметаллических наночастицах под воздействием реакционной среды.

Таблица 3. Соотношение элементов (из данных РФЭС) и средний размер частиц в биметаллических Pd-Me/ВОПГ катализаторах, измеренные до и после тестирования в реакциях окисления CO и метанола.

Показатель	Условия	PdAg-1	PdAg-2	AgPd-1
Ag/Pd	до реакции	0,91	0,2	0,28
	после реакции	0,91	0,19	0,26
<d>, нм	до реакции	6.8	7,2	5,5
	после реакции	7,8	7,7	6,6

Показатель	Условия	PdCu-1	CuPd-1	CuPd-2
Cu/Pd	до реакции	2,5	0,43	0,91
	после реакции	3,33	0,91	1,43
<d>, нм	до реакции	5,8	5,9	5,8
	после реакции	5,8	5,5	5,6

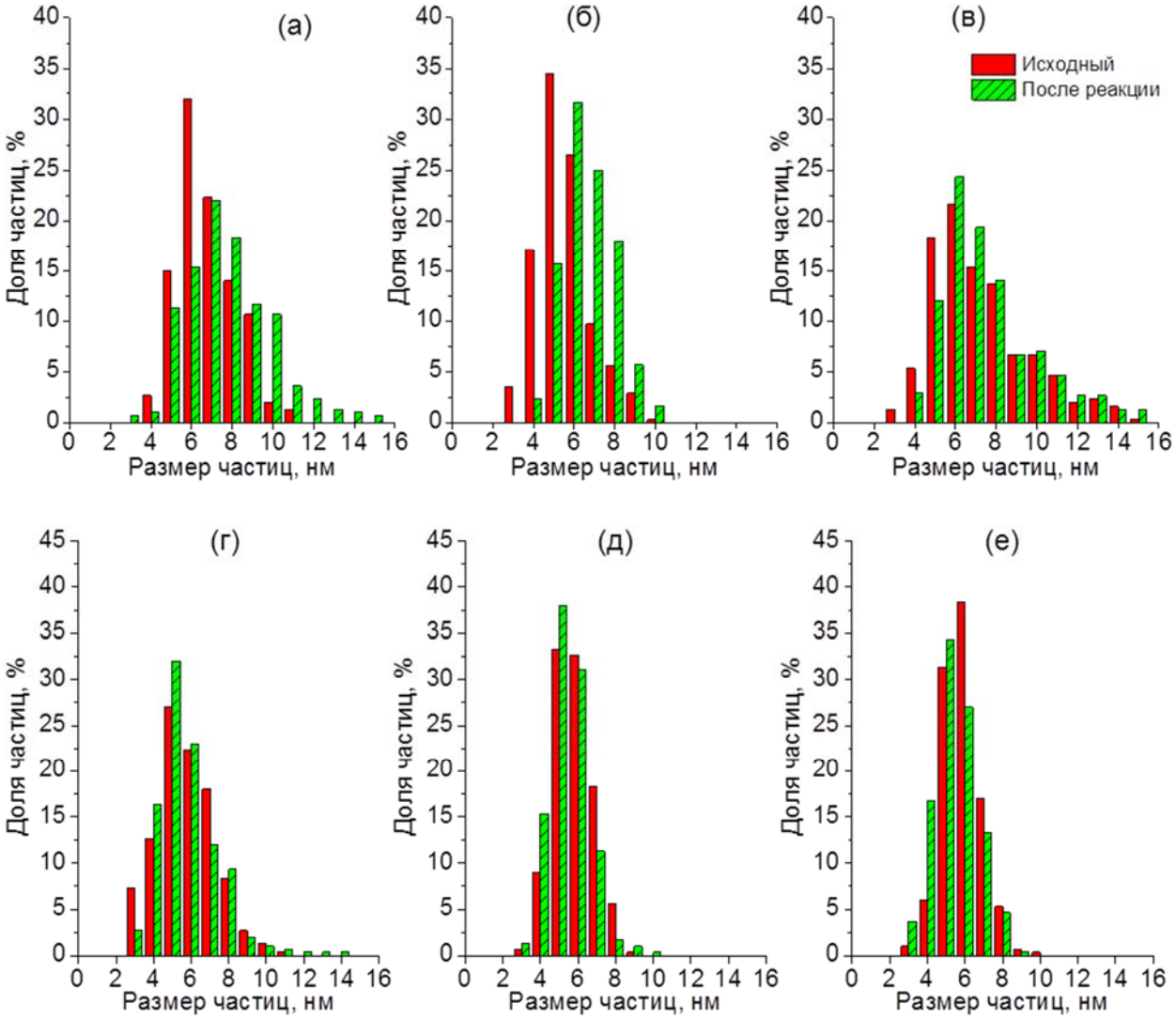

Рис.6. Гистограммы распределения частиц по размерам и их средний размер для исходных образцов и после реакций окисления CO и метанола (а) – PdAg-1; (б) – AgPd-1; (в) – PdAg-2; (г) – PdCu-1; (д) – CuPd-1; (е) – CuPd-2.

Сравнение гистограмм распределения частиц по размерам, рассчитанные как для исходных образцов, так и после реакций окисления CO и метанола показывает, что в случае палладий-серебряных биметаллических частиц происходит увеличение среднего размера, в случае первичного напыления серебра за счет формирования крупных частиц с размерами > 10 нм, а в случае образца с первичным напылением палладия – за счет общего сдвига РЧР на 1 нм в сторону больших размеров.

В случае палладий-медных катализаторов средний размер биметаллических частиц практически не меняется, что позволяет говорить о стабильности приготовленных образцов в условиях проведения окислительных реакций вплоть до 250°C. Этот результат позволяет заключить, что обнаруженное увеличение атомного соотношения Cu/Pd после реакционных экспериментов происходит за счет сегрегации меди на поверхность биметаллических частиц, по-видимому, вследствие большего сродства к кислороду у меди, чем у палладия.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФЭС с использованием синхротронного излучения установлено, что независимо от исходной структуры Pd-Cu частиц (порядка напыления металла), нанесенных на высокоориентированный пиролитический графит, при их прогреве до температуры ~ 450ºC в условиях высокого вакуума происходит формирование Pd-Cu сплава. Исследование методом масс-спектрометрии показало, что модельные биметаллические Pd-Ag/ВОПГ и Pd-Cu/ВОПГ катализаторы проявляют каталитическую активность как в реакции окисления CO, так и метанола. Приготовленные Pd-Ag/ВОПГ и Pd-Cu/ВОПГ катализаторы являются термически стабильным в используемых экспериментальных условиях и могут быть использованы для последующих *in situ*

экспериментов, целью которых должно стать изучение химического состояния металлов в условиях протекания каталитической реакции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 17-03-01378), проекту базового бюджетного финансирования ИК СО РАН (АААА-А19-119020890025-3) за финансовую поддержку, а также персоналу Российско-немецкой лаборатории RGBL и немецкой лаборатории *in situ* исследований энергетических материалов EMIL центра синхротронных исследований BESSY II (Берлин, Германия) за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang A., Liu X.Y., Mou C.Y., Zhang T.* // J. Catal. 2013. V. 308. P. 258.
2. *Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G.* // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. P. 147.
3. *Tao F., Grass M.E., Zhang Y., Butcher D.R., Renzas J.R., Liu Z., Chung J.Y., Mun B.S., Salmeron M., Somorjai G.A.* // Science. 2008. V. 322. P. 932.
4. *Tao F., Zhang S., Nguyen L., Zhang X.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 7980.
5. *Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M.* // Russ. Chem. Rev. 2014. V. 83. P. 718.
6. *Gao F., Goodman D.W.* // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 8009.
7. *Pritchard J.C., He Q., Ntainjua E.N., Piccinini M., Edwards J.K., Herzing A.A., Carley A.F., Moulijn J.A., Kiely C.J., Hutchings G.J.* // Green Chem. 2010. V. 12. P. 915.
8. *Chen M.S., Kumar D., Yi C.-W., Goodman D.W.* // Science. 2005. V. 310. P. 291.
9. *Fiorenza R., Crisafulli C., Condorelli G.G., Lupo F., Scire S.* // Catal. Lett. 2015. V. 145. P. 1691.
10. *Jankowiak J.T., Barteau M.A. //* J. Catal. 2005. V. 236. P. 379.
11. *Zhang Y., Diao W., Williams C.T., Monnier J.R.* // Appl. Catal. A: General. 2014. V. 469 P. 419.
12. *McCue A.J., Anderson J.A.* // Front. Chem. Sci. Eng. 2015. V. 9. P. 142.
13. *Бухтияров А.В., Нартова А.В., Квон Р.И., Бухтияров В.И.* // Известия Академии наук. Серия химическая 2011. № 10. С. 1943. *(Bukhtiyarov A.V., Kvon R.I., Nartova A.V., Bukhtiyarov V.I.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 1977. Для англ. версии).
14. *Демидов Д.В., Просвирин И.П., Сорокин А.М., Роша Т., Кноп-Герике А., Бухтияров В.И.* // Кинетика и Катализ 2011. Т. 52 С. 877. *(Demidov D.V., Prosvirin I.P., Sorokin A.M.,*

Rocha T., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2011. V. 52. P. 855. Для англ. версии).

15. *Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Бухтияров А.В., Бухтияров В.И.* // Кинетика и катализ 2015. Т. 56. С. 785. *(Kalinkin A.V., Smirnov M.Yu., Bukhtiyarov A.V., Bukhtiyarov V.I.*// Kinet. Catal. 2015. V. 56. P. 796. Для англ. версии).
16. *Бухтияров А.В., Нартова А.В., Квон Р.И. //* Кинетика и Катализ 2011. Т. 52, С. 772. *(Bukhtiyarov A.V., Nartova A.V., Kvon R.I.* // Kinet. Catal. 2011. V. 52. P. 756. Для англ. версии).
17. *Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I.* // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 367. P. 214.
18. *Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Klyushin A.Yu., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I.* // Faraday Discuss. 2018, V. 208, P. 255.
19. *Панафидин М.А., Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Четырин И.А., Бухтияров В.И.* // Кинетика и Катализ. 2018. Т. 59. С. 739. *(Panafidin, M.A., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I.*// Kinet. Catal., 2018, V. 59, P. 776. Для англ. версии.)
20. *Бухтияров А.В., Стахеев А.Ю., Мытарева А.И., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2780.
21. http://www.bessy.de/rglab/index.html
22. *Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R.* // Surf. Interf. Anal.1993. V. 21. P. 165.
23. *Briggs D., Seah M.P. (Eds.)* Practical Surface Analysis,Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. John Wiley&Sons. Inc., Chichester, 1983.
24. *Yeh J.-J., Lindau I.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1985. V. 32. P. 1.
25. http://xpspeak.software.informer.com/4.1/.
26. https://www.helmholtz-berlin.de/projects/emil/index_en.html.