

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов



*На правах рукописи*

**ТЕРЕЩЕНКО АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**МОНИТОРИНГ РОСТА И АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА  
ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ  
СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ**

**2.6.6.** Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки)

*Автореферат*

*диссертации на соискание ученой степени*

**кандидата** физико-математических наук

Ростов-на-Дону

2023

Работа выполнена в Международном исследовательском институте интеллектуальных материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет».

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
**Солдатов Александр Владимирович**  
(Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», научный руководитель направления)

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Митченко Сергей Анатольевич**  
(Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, отдел исследования электрофильных реакций, заведующий отделом)

доктор химических наук, кандидат физико-математических наук  
**Каичев Василий Васильевич**  
(Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», отдел исследования катализаторов, заведующий отделом)

Защита диссертации состоится 12 декабря 2023 в 15:00 на заседании диссертационного совета **ЮФУ801.01.04** по физико-математическим наукам (*специальность 2.6.6*) при Южном федеральном университете в здании Центра Научоемкого Приборостроения ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке ЮФУ имени Ю.А. Жданова по адресу: г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 21Ж и на сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1319331>.

Автореферат разослан

«\_\_\_» \_\_\_ 2023 года

Отзывы на автореферат (в нем укажите дату, а также **полностью** свои фамилию, имя, отчество, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экз. учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.04 при ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Сладкова, д. 178/24, МИИ ИМ ЮФУ, а также в формате *.pdf* - на *e-mail*: [lguda@sfedu.ru](mailto:lguda@sfedu.ru).

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
ЮФУ801.01.04. , к.ф.-м.н.

Гуда Любовь Владимировна

### Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Наночастицы (НЧ) благородных металлов являются эффективными катализаторами множества химических реакций, в частности активно применяются в различных реакциях окисления, гидрирования, сочетания (например, в реакциях Мизороки–Хека и Судзуки) и множестве других. На разных стадиях синтеза и проведения реакций катализа встаёт вопрос о доступности каталитически активных центров на поверхности НЧ. Количественная информация о состоянии поверхности и размере НЧ катализатора в процессе зародышеобразования и, роста в режиме *in situ* имеет большое значение для производства катализаторов с заранее заданными распределением по размерам и морфологией поверхности, и, как следствие, требуемыми каталитическими свойствами. С другой стороны мониторинг состояния поверхности в условиях каталитических процессов (operando режим) позволяет вовремя обнаружить начало процессов деградации, а также установить фундаментальные закономерности «структура - свойства» для многокомпонентных гетерогенных катализаторов.

Известные в настоящее время методики диагностики нанокатализаторов, позволяющие исследовать НЧ в процессе их роста, имеют ряд ограничений и недостатков. В частности, рентгеноспектральные методы диагностики, такие как спектроскопия рентгеновского поглощения EXAFS, малоугловое рентгеновское рассеяние SAXS, требуют использования установок мега-класса, такие как источники синхротронного излучения сложно реализуемы в лабораторных условиях для небольших объёмов образца. С другой стороны методы электронной микроскопии позволяют с высокой точностью исследовать дисперсию НЧ металлов в том числе и на подложках с большим атомным номером. Однако эта методика, как и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, резко теряет свою разрешающую способность при повышении остаточного давления в рабочей камере и поэтому не может применяться при атмосферном и повышенном давлениях.

В настоящей работе показаны новые возможности метода ИК-спектроскопии, традиционно применяемых *exsitu* для диагностики НЧ металлов. Добавление небольшого количества молекул проб в реакционную смесь позволило получить информацию об эволюции поверхности НЧ и кинетике процесса восстановления. Таким образом данное исследование является **актуальным** и направлено на развитие новых методов лабораторной диагностики катализаторов на основе НЧ благородных металлов в режиме *in situ* *operando*.

**Объектами исследования**, на примере которых продемонстрированы возможности данной методики, являются НЧ Pd, выращенные методом пропитки на подложках из НЧ диоксида церия (Pd/CeO<sub>2</sub>) и функционализированных металл-органических координационных полимеров (МОКП) семейства UiO-66 (Pd@UiO-66).

**Цель диссертационной работы** заключалась в разработке лабораторной методики диагностики поверхности НЧ металлов в ходе их роста в режиме *in situ*.

Чтобы достигнуть обозначенную цель, были решены следующие **задачи**:

1. Синтез высокодисперсных НЧ Pd на модифицированных подложках CeO<sub>2</sub> и МОКП UiO-66.
2. Создание лабораторного стенда и оптимизация методики ИК-спектроскопии адсорбированных молекул в проточном режиме
3. Применение методики ИК-спектроскопии молекул проб в режиме *in situ* для диагностики НЧ палладия в процессе их роста.
4. Аттестация и *ex situ* характеристика образцов методами ПЭМ, рентгеновской порошковой дифракции, РФА, XAS, ИК-спектроскопии и др.
5. Оценка каталитической активности образцов в реакции окисления CO и дегидрирования муравьиной кислоты.

**Научная новизна.** При выполнении исследования *впервые*:

- Предложен новый метод синтеза высокодисперсных низкотемпературных катализаторов окисления СО на основе НЧ Pd на подложке диоксида церия, базирующийся на модификации поверхности  $\text{CeO}_2$  раствором тетраэтиленпентамина (ТЕРА).
- Разработана новая методика внедрения НЧ палладия в дефектные поры МОКП топологии UiO-66.
- Лабораторная методика ИК-Фурье спектроскопии молекул проб СО применена в режиме *in situ* для диагностики формирования НЧ благородных металлов.
- На основе данных ИК-спектроскопии изучена кинетика роста НЧ палладия на подложке  $\text{CeO}_2$  и в порах МОКП UiO-66.
- Установлена локальная координация прекурсора Pd после пропитки подложки из amino-модифицированного МОКП топологии UiO-66.

**Практическая значимость** полученных результатов заключается в разработке новой лабораторной методики диагностики НЧ благородных металлов на пористых подложках с помощью ИК-спектроскопии адсорбированных молекул в геометрии диффузного отражения. Данная методика не требует использования установок мега-класса, в частности, синхротронных источников рентгеновского излучения и доступна на большинстве используемых в настоящее время лабораторных ИК-Фурье спектрометрах. Используя разработанную методику осуществлён мониторинг реакций восстановления НЧ Pd на подложках функционализированных аминосодержащими соединениями. В результате успешно синтезированы новые высокодисперсные НЧ Pd. Получено гомогенное распределенные по объёму трёхмерной подложки на основе дефектной структуры МОКП UiO-66.

Дальнейшее развитие лабораторного метода *in situ* диагностики нанокатализаторов на основе благородных металлов с помощью ИК-спектроскопии адсорбированных молекул обеспечит дополнительный способ

диагностики и альтернативу дорогостоящим методам на основе синхротронного излучения, которые применяются для изучения роста металлических НЧ.

**Степень достоверности** результатов и заключений, приведенных в данном диссертационном исследовании, подтверждена рядом публикаций в изданиях первого и второго квартиля индексируемых Scopus и Web of Science. Эксперименты проведены с использованием современного оборудования. Для обработки, анализа и интерпретации результатов использовалось лицензионное программное обеспечение и надёжные методы обработки данных. Противоречия сформулированных результатов и положений с современными концепциями естественно-научных дисциплин и направлений отсутствуют.

**Апробация** результатов исследования проведена при участии и представлении докладов на ряде международных и всероссийских школ и конференций: Международная конференция «Modern trends of Metal-organic frameworks (MOFs) From Synthesis to Applications» (Каир, Египет, 2022) (в качестве приглашенного докладчика); Международная школа «International Workshop on Synchrotron and Neutron Radiation IWSN 2021» (Ростов-на-Дону, Россия, 2022); Международная школа-конференция «The 7 International Scientific School-Conference for Young Scientists Catalysis from science to industry» (Томск, Россия, 2022); Международная конференция «25th Congress of the International Union of Crystallography IUCr» (Прага, Чехия, 2021); Международная конференция «XAFS 2021 International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure» (Австралия, Сидней, 2021); Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Кострома, Россия, 2021); Международная школа-конференция «VI International scientific school-conference for young scientists Catalysis from science to industry» (Томск, Россия, 2020); Международная конференция «Emerging synchrotron techniques for characterization of energy materials and devices» (Гренобль, Франция,

2019)Международная школа «7<sup>th</sup> International Workshop on Synchrotron and Neutron Radiation IWSN 2021» (Ростов-на-Дону, Россия, 2018);

**Публикации.**Автор опубликовал 12 работ по тематике своего исследования, включая 4 научные статьи, индексируемые в базах данных Web of Science и Scopus, и 8 тезисов докладов, представленных на международных конференциях и школах, проводившихся как в России, так и за рубежом.

**Объем и структура работы.** Структура диссертации включает в себя введение, три основные главы исследования, заключение, а также список литературы, содержащий 228 источников, и публикации автора, обозначенные литерой "А". Текст диссертации изложен на 149 страницах, включая 42 рисунка и 10 таблиц.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Модификация поверхности подложки  $\text{CeO}_2$  с помощью тетраэтиленпентамина (ТЕРА) позволяет вырастить на ней высокодисперсные наночастицы Pd со средним размером менее 2 нм и высокой каталитической активностью в реакции окисления CO уже при 50 °C.

2. Добавление в восстанавливающую смесь газов примеси CO позволяет оценить кинетику роста наночастиц Pd с помощью ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированных молекул, установить в режиме *in situ*, что на подложке  $\text{CeO}_2$  средний размер наночастиц Pd возрастает при уменьшении температуры, при которой осуществляется восстановление, а максимальный размер наночастиц достигается после 25 мин при 300 °C, 40 мин при 150 °C и 60 мин при 30 °C.

3. Модификация МОКП UiO-66 молекулами 1,4-аминобензойной кислоты (ВА-NH<sub>2</sub>) позволяет осуществить локальную функционализацию пор МОКП наночастицами Pd, при этом в процессе их восстановления с помощью спектрального мониторинга происходит три процесса: выделение газообразного HCl, реактивация аминогрупп и рост протяженных поверхностей Pd.

## Основное содержание работы

**Во введении** приводится обоснование целей и задач исследования, акцентируется актуальность данной работы, формулируется научная оригинальность и значимость проекта.

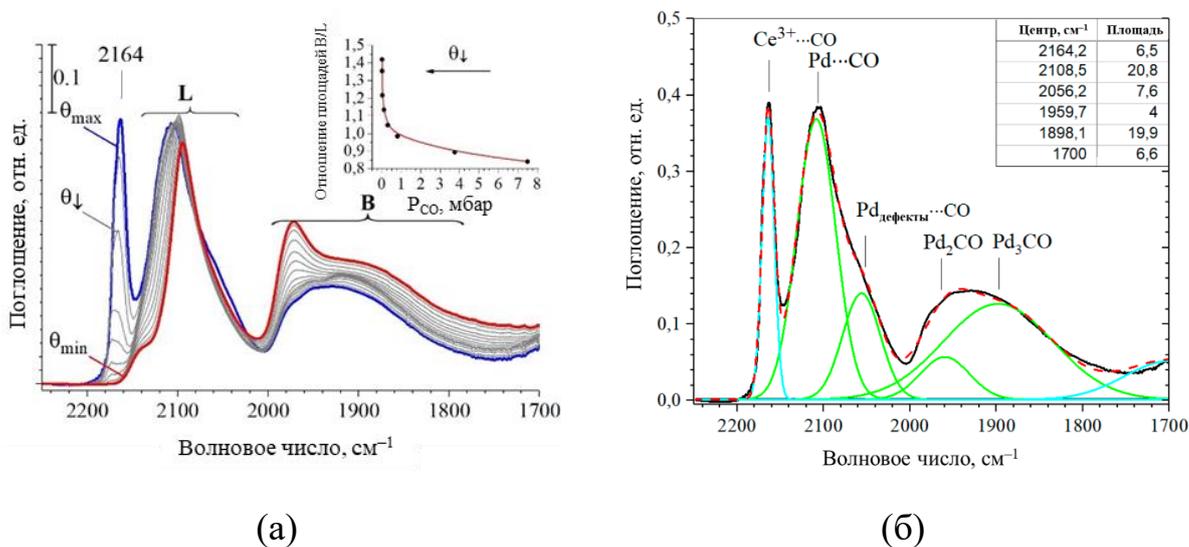
**Первая глава** представляет обзор современного состояния исследований по тематике диссертации. В частности, приводится обоснование выбора исследуемых материалов, методов их синтеза и их диагностики. Описаны теоретические основы методики ИК-спектроскопии адсорбированных молекул и приведены примеры ее использования.

**Вторая глава** содержит детальное описание материалов, исследуемых в данной работе. Приведены методы синтеза НЧ Pd, нанесенных методом влажной пропитки на немодифицированные НЧ CeO<sub>2</sub>, а также на аминоксидомодифицированные НЧ CeO<sub>2</sub>/ТЕРА и МОКП топологии UiO-66 и восстановленные в потоке H<sub>2</sub>/Ar и H<sub>2</sub>/Ar/CO. Описаны методики исследования полученных образцов и условия проведения экспериментов.

**В третьей главе** приведены основные результаты научно-исследовательской работы, которые также были опубликованы в работах [A1-A4], приводится их обсуждение и сформулированы положения. Данная глава состоит из 3 разделов.

**В разделе 3.1** представлено исследование НЧ Pd, размещенных на подложке из модифицированных с использованием тетраэтиленпентамина (ТЕРА) НЧ CeO<sub>2</sub> (Pd/CeO<sub>2</sub>-ТЕРА) [A1, A4]. В данной работе применялась ИК-спектроскопия диффузного отражения во время адсорбции/десорбции зондирующих молекул угарного газа (CO) для изучения размера и структуры поверхности НЧ Pd (см. рисунок 1). Данный подход актуален, поскольку существуют трудности определения размеров и морфологию НЧ Pd, находящихся на подложке CeO<sub>2</sub> с высоким зарядовым числом, с использованием

стандартных лабораторных методов, таких как просвечивающая электронная микроскопия или рентгеновская порошковая дифракция.



**Рисунок 1**(а) Серия ИК-спектров, измеренных при десорбции CO с образца Pd/CeO<sub>2</sub>-TEPA при -140 °C; (б) ИК-спектр, измеренный при максимальном покрытии CO (давление 7.5 мбар).

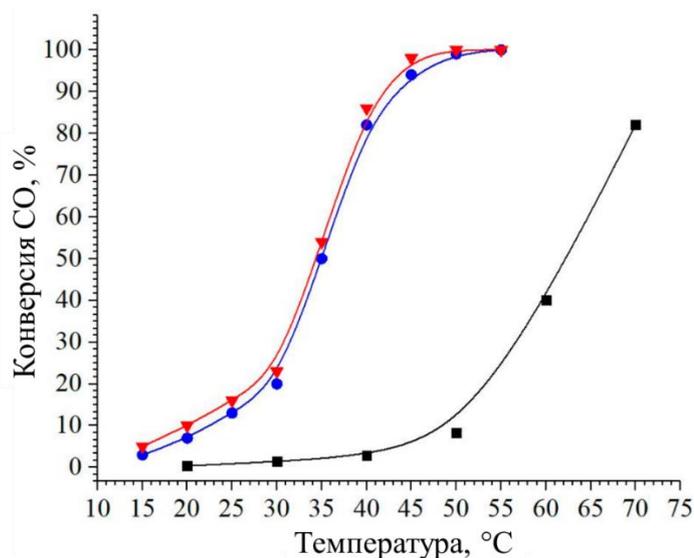
На ИК-спектрах адсорбированных при -140 °C молекул CO на образце Pd/CeO<sub>2</sub>-TEPA (рисунок 1) наблюдалось 3 группы пиков:

- в интервале 2200-2150 см<sup>-1</sup> — полоса поглощения с максимумом около 2164 см<sup>-1</sup>, связанная с адсорбцией CO на ионах Ce<sup>3+</sup> подложки.
- в интервале 2150-2000 см<sup>-1</sup> — линейные карбонилы Pd (обозначены «L»).
- в интервале от 2000 до 1700 см<sup>-1</sup> — мостиковые карбонилы Pd («B»).

На основе спектров Pd/CeO<sub>2</sub>-TEPA, подвергнутых разложению на компоненты с помощью функций Гаусса (рисунок 1б), проводилась оценка размера частиц в соответствии с методикой, описанной в работе [1]. Для этого было рассчитано отношение суммарных площадей под участками «B» и «L» при различных покрытиях адсорбированного угарного газа (давление CO от 7,5 до 5x10<sup>-3</sup> мбар) при фиксированной температуре -140 °C. В соответствии с графиками зависимостей (см. вставку на рисунке 1а), это отношение увеличивалось по мере снижения давления CO и, следовательно, покрытия

поверхности НЧ Pd молекулами СО. Это наблюдение согласуется с данными, представленными в литературе [2]. Количество молекул, адсорбированных на мостиковых участках («В»), пропорционально наличию и площади протяженных граней, то есть доступной для создания мостиковых карбониллов площади поверхности, что соответствует более высоким отношениям В/Л для более крупных НЧ Pd. При уменьшении размера НЧ растет доля центров адсорбции на вершинах и углах (где формируются линейные карбониллы), а вклад протяженных граней (и мостиковых карбониллов, соответственно) – падает. Поэтому по отношению В/Л можно оценить размер частиц. В работе [3] для НЧ Pd, нанесенных на подложку TiO<sub>2</sub>, определяли подобное отношение для НЧ Pd размером менее чем 2.1 нм. Полученные в данной работе соотношения В/Л еще меньше, что свидетельствует о высокой дисперсности НЧ Pd для исследуемого образца. Согласно данным хемосорбции СО размер НЧ Pd был оценен как 2,1 нм, площадь поверхности 238,9 м<sup>2</sup>/(гPd) и дисперсность 53,6% в соответствии со стехиометрическим коэффициентом 1 и содержанием Pd 3,0 мас.%, что подтверждает вывод о высокой дисперсности по данным ИК-спектроскопии.

Установлена высокая активность образца Pd/CeO<sub>2</sub>-ТЕРА в реакции окисления СО: конверсия достигала 100% уже при ~50 °С (рисунок 2), сохраняясь при рециклировании.

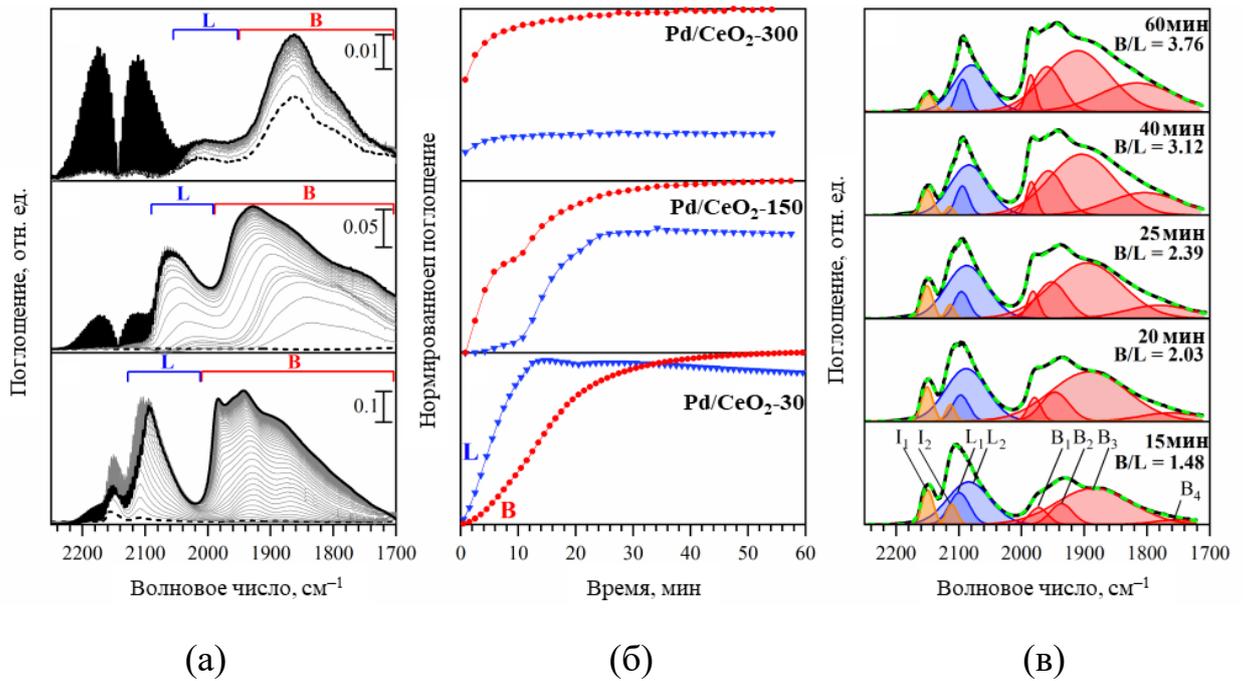


**Рисунок 2** Конверсия СО в зависимости от температуры реакции для Pd/CeO<sub>2</sub>-ТЕРА (синяя и красная линии для первого и третьего циклов). Для сравнения показана конверсия образца Au/CeO<sub>2</sub>-ТЕРА (черная линия), приготовленного тем же методом. Для каталитических тестов использовалась смесь 16,9% O<sub>2</sub>, 62,4% N<sub>2</sub> и 20,7% СО.

Высокую каталитическую активность полученного материала можно объяснить рядом факторов. Во-первых, это сильное взаимодействие Pd с поверхностью подложки материала, а также высокая способность подложки удерживать кислород. Окислительно-восстановительная пара Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup> способна создавать нестехиометрические оксидные соединения, что позволяет эффективно высвобождать каталитически активные атомы кислорода.[4]

Кроме того, нанесение НЧ Pd малого размера максимизирует площадь контакта между металлическими частицами и поверхностью оксида переходного металла в подложке, минимизируя при этом область "голых" НЧ Pd.[5, 6]. Это уменьшение размера НЧ Pd также приводит к увеличению отношения активных центров на их поверхности к неактивным атомам, находящимся внутри НЧ Pd. Другим объяснением высокой конверсии может служить размещение большого количества НЧ Pd на поверхности (111) CeO<sub>2</sub>, имеющий место каталитический механизм Ленгмюра-Хиншельвуда.[7]

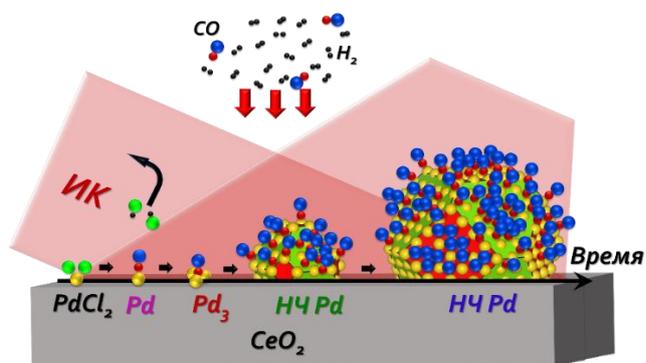
В разделе 3.2 приведено описание исследования, в котором метод ИК-спектроскопии в режиме диффузного отражения использовался для мониторинга процесса роста НЧ Pd на поверхности подложки из церия оксида ( $\text{CeO}_2$ ) при различных температурах: 30, 150 и 300 °С. Данные образцы обозначались как Pd/CeO<sub>2</sub>-30, Pd/CeO<sub>2</sub>-150 и Pd/CeO<sub>2</sub>-300 соответственно. [A2] На рисунке 3а показаны серии ИК-спектров, полученные в процессе восстановления образцов в смеси H<sub>2</sub> (2,5 мл/мин) и Ar (46,5 мл/мин) с добавлением зондирующих молекул CO (1 мл/мин). Эволюция линейных (L) и мостиковых (B) полос поглощения с течением времени показана на рисунке 3б. Одновременно происходят два процесса: адсорбция молекул CO на атомах Pd и рост НЧ Pd. В случае роста образца Pd/CeO<sub>2</sub>-300, при 300 °С интенсивность B и L быстро увеличивается в течение первых 5 мин восстановления, а затем число линейных карбониллов достигает насыщения (рисунок 3б, верхняя часть). Уже первый спектр после начала восстановления демонстрировал наличие мостиковых карбониллов. Таким образом, время формирования мостиковых карбониллов (адсорбции CO на 2 или 3 соседних атомах Pd), а, следовательно, и образование первых доступных для адсорбции нанокластеров Pd при 300 °С составило менее 2 мин.



**Рисунок 3** (а) ИК-Фурье спектры зарегистрированные *in situ* при синтезе Pd/CeO<sub>2</sub>-300 (верх), Pd/CeO<sub>2</sub>-150 (центр) и Pd/CeO<sub>2</sub>-30 (низ). Черным пунктиром показан спектр в начале, серым показаны линии в процессе, а черной сплошной – после подачи смеси H<sub>2</sub>/CO/Ar; (б) Изменения амплитуд пиковлинейных и мостиковых карбонилы (показаны синим и красным, соответственно) в ходе восстановления при 300 °С, 150 °С и 30 °С;

При 150 °С (рисунок 3б, центральная часть) линейные карбонилы проявляются с задержкой в 10 мин по сравнению с мостиковыми. Интенсивность В быстро нарастает в течение первых 5 мин, но затем этот рост замедляется. Первоначальный быстрый рост В в отсутствие L можно отнести к тримерам Pd на поверхности диоксида церия, как схематично показано на рисунке 4. Эта гипотеза подтверждается расчетами DFT CO, адсорбированного на небольших нанокластерах Pd<sub>n</sub> (n = 1-9) выполненный в работе [8], где частота CO, адсорбированного на тримере Pd, составила 1839 см<sup>-1</sup>. Через 15 мин интенсивность В и L увеличивается синхронно, что указывает на рост НЧ. Через 30 мин восстановления интенсивность L практически неизменна – слабое монотонное уменьшение можно объяснить уменьшением количества свободных одиночных атомов Pd и дефектов (углов, ребер) при росте/агломерации НЧ.

При восстановлении в потоке водорода в первую очередь удаляются атомы Cl соли-прекурсора  $\text{PdCl}_2$ . Это открывает возможность для молекул CO адсорбироваться на изолированных одиночных центрах Pd, что схематично показано на начальном этапе на рисунке 4. Этот эффект наиболее заметен при  $30\text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 3б, нижняя часть), где интенсивность пиков группы L увеличивается в начале восстановления заметно быстрее, чем В, и достигает своего максимума в течение 15 мин. Скорость образования мостиковых карбониллов в два раза медленнее, так как при более низких температурах свободные атомы металла медленно мигрируют по поверхности и образуют НЧ. Амплитуда В достигает своего максимума лишь в течение следующих 60 мин.



**Рисунок 4** Схематическое изображение стадий роста НЧ Pd из соли-прекурсора  $\text{PdCl}_2$  в процессе восстановления. Цветные сферы обозначают атомы Pd (желтые), Cl (зеленые), O (красные), C (синие) и H (черные).

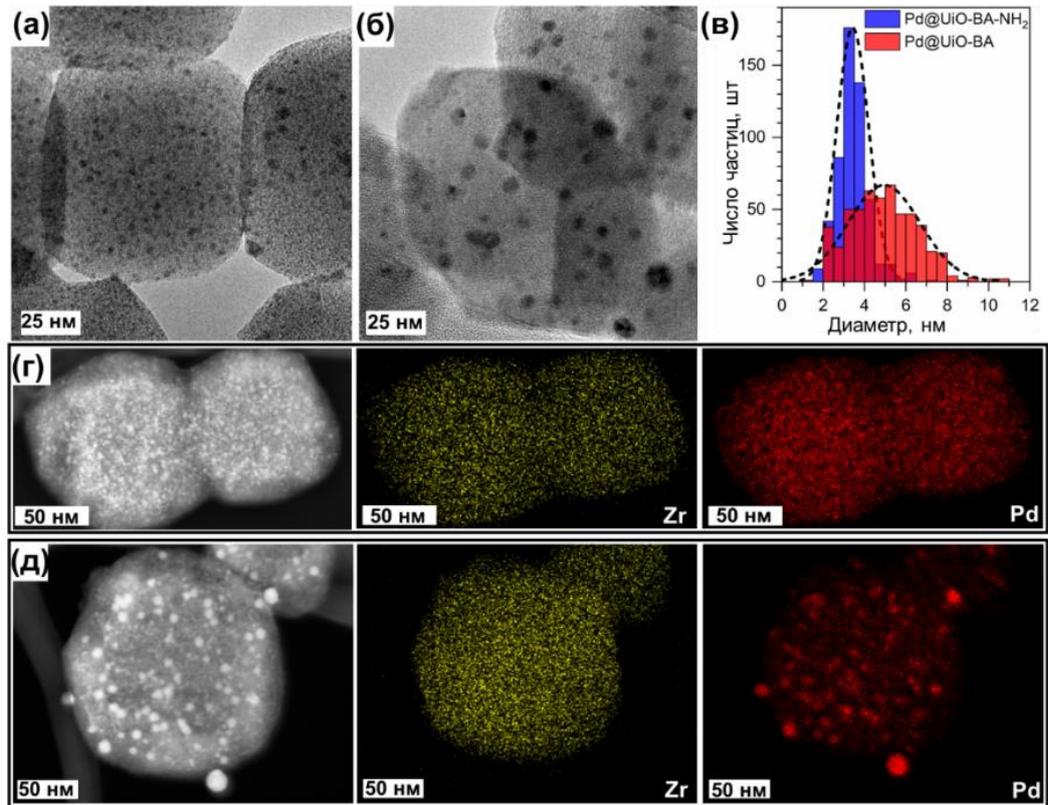
В ходе наблюдений за изменением отношения В/L, было обнаружено, что НЧ Pd достигали своего стабильного размера только после 25 мин восстановления при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (образец  $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-}300$ ), 40 мин восстановления при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (образец  $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-}150$ ) и около 60 мин при  $30\text{ }^\circ\text{C}$  (образец  $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-}30$ ). Сравнивая отношения площадей под пиками, было установлено, что размер исследованных НЧ возрастал в ряду  $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-}300 < \text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-}150 < \text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-}30 < \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (коммерческий образец сравнения со средним размером НЧ 2,1 нм).

**В разделе 3.3** продемонстрирован новый метод функционализации МОКП топологии UiO-66 с помощью НЧ Pd и описано исследование процесса роста НЧ Pd, внедренных в дефектные поры модифицированного МОКП. [A3]

Как правило, функционализация металлоорганических каркасов НЧ благородных металлов представляет собой сложную задачу, поскольку обычная пропитка и последующее восстановление в потоке водорода зачастую приводит к образованию агломератов на поверхности МОКП. Функциональные группы линкеров в свою очередь взаимодействуют с прекурсорами металлов и способствуют гомогенному распределению НЧ в порах МОКП. Однако, наличие функциональных линкеров во всех порах МОК приводит к неконтролируемой локализации НЧ, что может блокировать каналы и тем самым препятствовать переносу масс.

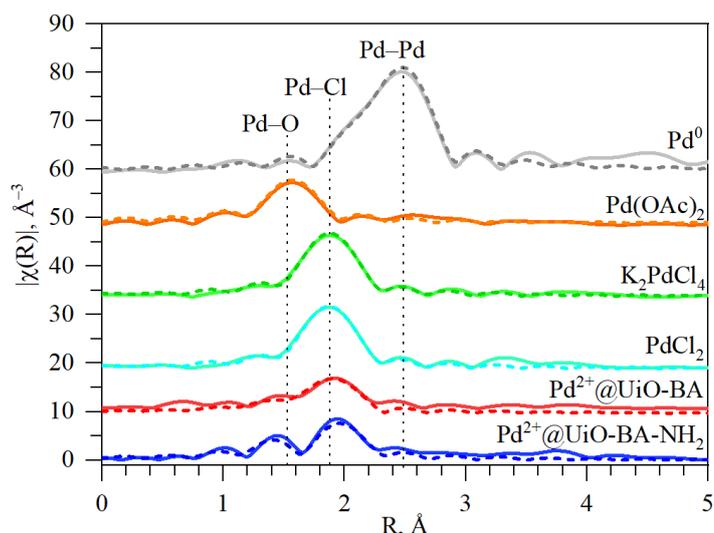
Чтобы преодолеть эту проблему, мы создали центры зародышеобразования только в дефектных порах UiO-66 МОКП путем постсинтетического обмена. Во-первых, дефекты в виде пропущенных линкеров были введены в МОКП UiO-66, используя в качестве модулятора бензойную кислоту (ВА). Во-вторых, модулятор на втором этапе заменили на аминокислоту (ВА-NH<sub>2</sub>). В результате аминокислоты декорировали в основном дефектные поры и притягивали прекурсор Pd после пропитки. Далее осуществлялось восстановление НЧ при 200 °С в потоках H<sub>2</sub>/CO/Ar (2.5, 0.25 и 47.5 мл/мин, соответственно)

Изображения ПЭМ с высоким разрешением продемонстрировали наличие хорошо диспергированных НЧ Pd на НЧМОКП (рисунок 5а-б). Средний размер НЧ Pd составил 3,3±0,7 нм в случае аминокислотного модифицированного образца (Pd@UiO-ВА-NH<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>)) и 4,5±2,3 нм в немодифицированного образца (Pd@UiO-ВА (H<sub>2</sub>)) с гораздо более широким распределением частиц по размерам в последнем случае (рисунок 5в) и неравномерным распределением Pd (ср. рисунок 5г-д).



**Рисунок 5** ПЭМ-изображения (а) Pd@UiO-BA-NH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) и (б) Pd@UiO-BA (H<sub>2</sub>), (в) распределение частиц по размерам. Изображения сканирующей ПЭМ с элементным картированием (г) для образцов с присутствием аминогрупп в дефектных порах Pd@UiO-BA-NH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) и (д) без аминогрупп Pd@UiO-BA (H<sub>2</sub>).

Используя методы спектроскопии рентгеновского поглощения была изучена координация Pd для образцов после пропитки, а также механизм взаимодействия прекурсора K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> и модифицированного МОКП UiO-66. Ранее, при пропитке МОКП UiO-66 K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, растворенным в воде, Лин и др. рассмотрели только Cl-координированные модели Pd для прекурсора в порах МОКП.[9] В то же время в данном исследовании на Фурье-преобразованных EXAFS-спектрах был обнаружен заметный сигнал от атомов кислорода в первой координационной сфере Pd (рисунок 6). Группы [OH]<sup>-</sup> могут замещать хлор при гидролизе.[10] Исходное состояние прекурсора после пропитки можно описать формулой PdCl<sub>4-x</sub>(OH)<sub>x</sub><sup>2-</sup>, где x ~ 1 для Pd<sup>2+</sup>@UiO-BA и x ~ 2 для Pd<sup>2+</sup>@UiO-BA-NH<sub>2</sub>.

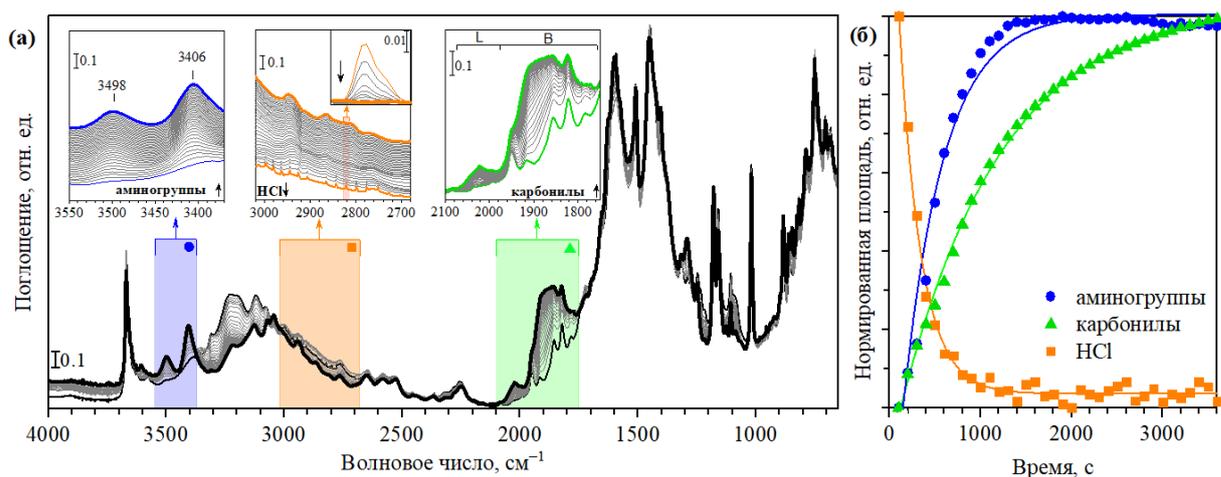


**Рисунок 6** Фурье-преобразованные EXAFS-спектры эталонных и исследуемых образцов (сплошные линии) с соответствующими аппроксимациями (штриховые линии).

Таким образом, гидролиз в  $\text{Pd}^{2+}@UiO-BA$  предположительно протекает в одну стадию (1) из-за кислотных свойств  $UiO-BA$ , препятствующих гидролизу после достижения  $[\text{PdCl}_3\text{OH}]^{2-}$ .  $\text{Pd}^{2+}@UiO-BA-NH_2$  проходит вторую стадию (2), поскольку аминогруппы снижают кислотность раствора:



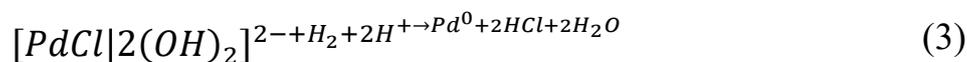
Данные ИК-спектроскопии, полученные в ходе процесса восстановления также позволяют уточнить суть протекающих процессов взаимодействия соли-прекурсора и аминогрупп в каркасе модифицированного МОКП. Перед пропиткой для  $UiO-BA-NH_2$  наблюдалось два пика, расположенных около 3400 и 3480  $\text{cm}^{-1}$ . Эти пики исчезали после пропитки ( $\text{Pd}^{2+}@UiO-BA-NH_2$ ), но при восстановлении до  $\text{Pd}@UiO-BA-NH_2$  вновь проявлялись (рисунок 7).



**Рисунок 7** (а) ИК-спектры измеренные *insitu* при восстановлении  $\text{Pd}^{2+}@UiO\text{-}BA\text{-}NH_2$  до  $\text{Pd}@UiO\text{-}BA\text{-}NH_2$  в потоке  $H_2/CO/Ar$  при температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . На вставках – пики, связанные с колебаниями  $NH_2$ -групп, карбонильных групп и  $HCl$ . (б) Изменение площадей под соответствующими пиками в процессе восстановления образца.

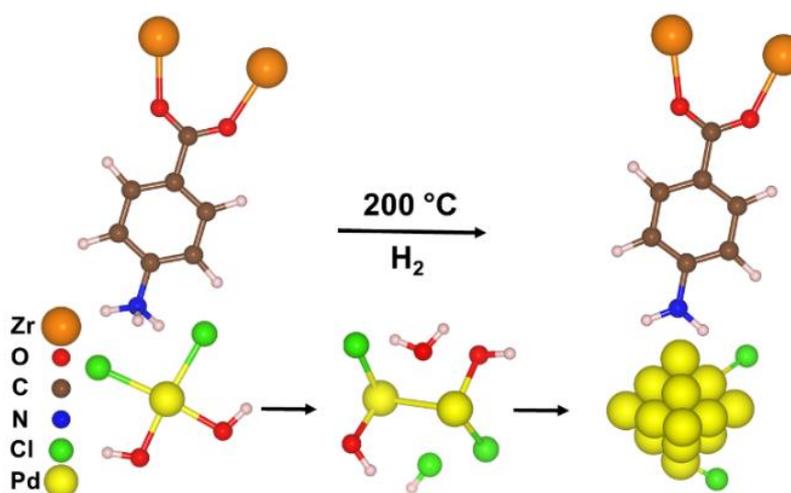
Полосы поглощения на  $3400$  и  $3480\text{ cm}^{-1}$  можно отнести к асимметричным и симметричным валентным колебаниям аминогрупп соответственно. [11] Полученные данные подтверждают сильное взаимодействие анионов  $Pd$  с аминогруппами. Аминогруппы протонируются в кислой среде, что приводит к сильному электростатическому взаимодействию положительно заряженного  $NH_3^+$  с отрицательными анионами  $PdCl_2(OH)_2^{2-}$ . Восстановление анионов  $PdCl_2(OH)_2^{2-}$  до металлического  $Pd$  уменьшает это взаимодействие, и в ИК-спектре снова появляются пики, приписываемые аминогруппам.

Также была обнаружена серия хорошо выраженных острых пиков в диапазоне от  $3100$  до  $2700\text{ cm}^{-1}$ , появляющихся в самом начале процесса восстановления (вставка на рисунке 7). Эти пики были отнесены к колебаниям газообразного хлороводорода, образующейся в реакции (3):



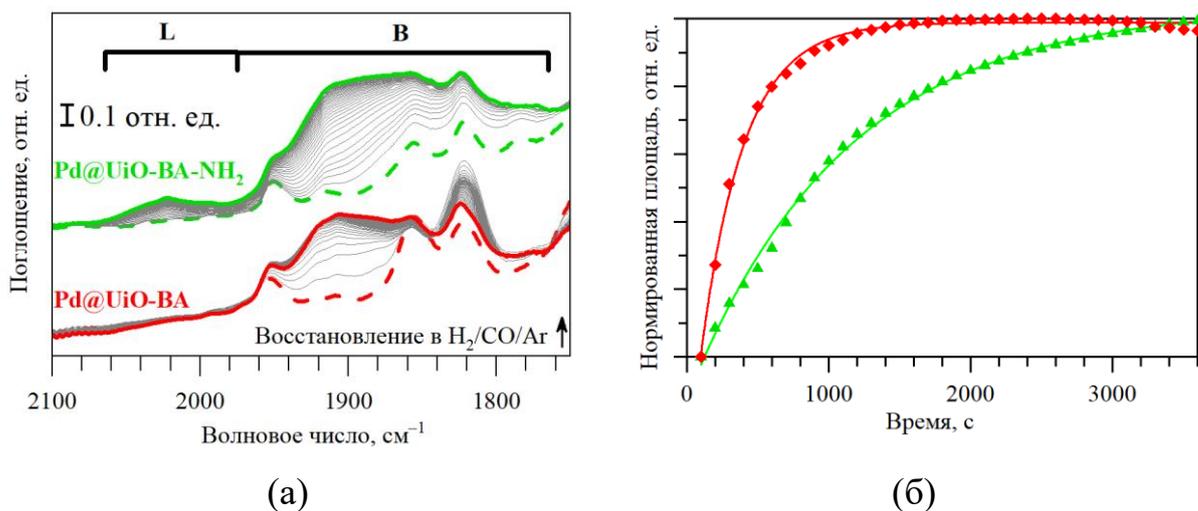
Большое количество  $HCl$  выделяется уже в ходе измерения первого спектра. Этот газ появляется при частичном удалении атомов хлора из

$\text{PdCl}_2(\text{OH})_2^{2-}$ . Далее сигнал уменьшался в течение первых 15 мин восстановления. Падение концентрации  $\text{HCl}$  происходит одновременно с появлением сигнала от аминогрупп. Сравнивая кинетику этих процессов, можно заключить, что через 1000 с отщепляются практически все Pd-содержащие ионы прекурсора, связанные с аминогруппами. Следуя ранее предложенным моделям [12, 13], предполагается, что нуклеация Pd происходит через небольшие кластеры частично распавшихся ионов прекурсора (рисунок 8).



**Рисунок 8** Схематическое изображение процесса восстановления МОКП, пропитанного гидролизированным прекурсором Pd.

Путем добавления малой фракции CO в восстанавливающую смесь ( $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) была получена информация об эволюции поверхности НЧ Pd и кинетике восстановления  $\text{Pd}^{2+}$  (рисунки 7, 9).



**Рисунок 9** (а) ИК-спектры зарегистрированные *in situ* при росте НЧ Pd при 200 °С в потоке H<sub>2</sub>/CO/Ar. Начальный и конечный спектры выделены пунктирной и сплошной жирной линиями, соответственно; промежуточные спектры показаны тонкими серыми линиями. (б) Изменение площадей под пиками мостиковых карбониллов в процессе восстановления.

Наблюдаемую временную эволюцию полос поглощения на ИК-спектрах аппроксимировали экспоненциальной функцией (уравнение 4, таблица 1).

$$y = y_0 + A \cdot e^{-(t-t_0)/\tau} \quad (4)$$

где  $y_0$  — смещение,  $A$  — значение насыщения,  $t$  — время,  $t_0$  — начальная точка и  $\tau$  — постоянная времени.

Для образца Pd@UiO-BA-NH<sub>2</sub> можно выделить три последовательных этапа кинетики с разными постоянными времени. Сигнал от газообразного HCl появлялся сразу после подачи восстановительной атмосферы и затухал с константой затухания  $\tau=242$  с. Синхронно группы NH<sub>2</sub> вновь стали ИК-активными. Последние изначально были заблокированы прекурсором Pd. На основании этого можно выделить три стадии реакции (рисунок 8): 1) частичное удаление лигандов Cl и OH из прекурсора Pd при взаимодействии с H<sub>2</sub>; 2) отрыв нанокластеров Pd от аминогрупп и миграция; 3) ограниченный диффузией рост НЧ Pd.

**Таблица 1** Кинетическая константа экспоненциального спада амплитуд ИК-полос для NH<sub>2</sub>-групп, газообразного HCl и карбониллов

Образец	Постоянная времени $\tau$ , с			
	Рост NH <sub>2</sub>	Рост HCl	Спад HCl	Рост карбониллов
Pd@UiO-BA	—	<30	162 ± 7	302 ± 7
Pd@UiO-BA-NH <sub>2</sub>	444 ± 26	<30	242 ± 8	1111 ± 25

Сравнение скорости формирования карбониллов для Pd@UiO-BA-NH<sub>2</sub> и Pd@UiO-BA показало, что интенсивность мостиковых карбониллов достигает насыщения примерно через ок. 1500 с для Pd@UiO-BA, что в ~3 раза быстрее, чем для Pd@UiO-BA-NH<sub>2</sub> (рисунок 9). Миграция ионов Pd по каналам в amino-модифицированном образце значительно медленнее из-за больших диффузионных барьеров по сравнению с преимущественно поверхностной миграцией в образце Pd@UiO-BA. Площадь, связанная с мостиковыми карбонилами, немного уменьшилась в конце восстановления Pd@UiO-BA, в то время как этот эффект не наблюдался для Pd@UiO-BA-NH<sub>2</sub>, где каркас МОКП ограничивал размер НЧ Pd. И, напротив, размер НЧ на поверхности UiO в случае Pd@UiO-BA не ограничен, а остальдовское созревание может уменьшить дисперсность и общую площадь поверхности, а значит, и доступные места для CO, адсорбированного на 2- или 3 атомах Pd.

В **заключении** представлены основные результаты и выводы, полученные в ходе исследования.

1. Синтезированы НЧ Pd на подложках CeO<sub>2</sub> и МОКП топологии UiO-66.
2. Высокодисперсные НЧ Pd, выращенные на модифицированной с помощью ТЕРА подложке CeO<sub>2</sub>, являются активными низкотемпературными катализаторами окисления CO, со 100% конверсией CO при 50 °C. Подтверждена их термическая стабильность при циклировании.

3. Добавление 0.25мл/мин CO к смеси восстановителя (2.5 мл/мин H<sub>2</sub> и 47.5 мл/мин Ar) на этапе восстановления НЧ Pd на подложке МОКП топологии UiO-66 при 200 °С позволяет наблюдать формирование карбониллов на поверхности НЧPd и не влияет на итоговое распределение по размерам НЧ.
4. При выращивании НЧ Pd в модифицированных МОКП топологии UiO-66 замена линкеров VDC модуляторами ВА-NH<sub>2</sub> увеличивает дисперсность НЧ Pd и сужает их распределение по размерам по сравнению с заменой линкеров модуляторами ВА, обеспечивая средний размер 3.3±0.7 нм против 4.5±2.3 нм. При использовании аминогрупп локализация НЧ металла наблюдается преимущественно в объёме МОКП, а не на поверхности.
5. При восстановлении НЧ Pd на подложке CeO<sub>2</sub> максимальный размер достигается после 25 мин при 300 °С, 40 мин при 150 °С, и 60 мин при 30 °С, причем средний размер НЧ возрастает при уменьшении температуры, при которой осуществляется восстановление.
6. Подтверждено сильное взаимодействие прекурсора PdCl<sub>4-x</sub>(OH)<sub>x</sub><sup>2-</sup> с группами NH<sub>2</sub>модуляторов. Полосы ИК поглощения на 3400 и 3500 см<sup>-1</sup>, приписываемые валентным колебаниям аминогрупп, блокировались после пропитки Pd-содержащими анионами и проявлялись вновь при восстановлении в течение ок. 1200 с;
7. Зафиксировано выделение газообразного HCl в начале процесса восстановления и его полное удаление через ок. 1000 с;
8. Установлено, что молекулярный прекурсор на основе K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> гидролизуется в МОКП топологии UiO-66 до PdCl<sub>4-x</sub>(OH)<sub>x</sub><sup>2-</sup>, где x для аминок-модифицированного образца UiO-ВА-NH<sub>2</sub> близок к 2, а для немодифицированного образца UiO-ВА x=1.
9. По ИК-спектрам мостиковых и линейных карбониллов оценена кинетика роста НЧ Pd на подложке МОКП топологии UiO-66, которая была в 3 раза медленнее для аминок-модифицированного образца Pd@UiO-ВА-NH<sub>2</sub> по сравнению с немодифицированным образцом Pd@UiO-ВА.

10. Предложенный лабораторный метод ИК-спектроскопии адсорбированных молекул при изучении роста НЧ благородных металлов (напр., Pd) может выступать в качестве комплементарной методики для синхротронных методов, таких как рентгеновская спектроскопия поглощения.

### **Основные публикации автора по теме исследования**

A1. Ultra-small Pd nanoparticles on ceria as an advanced catalyst for CO oxidation / **Tereshchenko A. A.**, Polyakov V. A., Guda A. A., Lastovina T. A., Pimonova Y. A., Bulgakov A. N., Tarasov A. L., Kustov L. M., Butova V. V., Trigub A. L., Soldatov A.V. // *Catalysts*. – 2019. – Т. 9, № 4. – С. 385. – DOI 10.3390/catal9040385

A2. Pd nanoparticle growth monitored by DRIFT spectroscopy of adsorbed CO / **Tereshchenko A. A.**, Guda A. A., Polyakov V. A., Rusalev Y. V., Butova V. V., Soldatov A. V. // *Analyst*. – 2020. – Т. 145, № 23. – С. 7534-7540. – DOI 10.1039/d0an01303j

A3. Rational Functionalization of UiO-66 with Pd Nanoparticles: Synthesis and In Situ Fourier-Transform Infrared Monitoring / **Tereshchenko A. A.**, Butova V. V., Guda A. A., Burachevskaya O. A., Bugaev A. L., Bulgakov A. N., Skorynina A. A., Rusalev Y. V., Pankov I. V., Volochaev V. A., Al-Omouh M., Ozhogin I. V., Borodkin G. S., Soldatov A. V. // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – Т. 61, № 9. – С. 3875-3885. – DOI 10.1021/acs.inorgchem.1c03340

A4. Synthesis and Description of Small Gold and Palladium Nanoparticles on CeO<sub>2</sub> Substrate: FT- IR Spectroscopy Data / **Tereshchenko A. A.**, Polyakov V. A., Guda A. A., Bulgakov A. N., Tarasov A. L., Kustov L. M., Butova V. V., Trigub A. L., Soldatov A. V. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2020. – Т. 14, № 3. – С. 447-458 – DOI 10.1134/s1027451020030180.

### Список цитируемой литературы

1. **Sheu, L. L.** Effects of palladium particle size and palladium silicide formation on Fourier transform infrared spectra and carbon monoxide adsorbed on palladium/silicon dioxide catalysts / L. L. Sheu, Z. Karpinski, W. M. Sachtler // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – Т. 93, № 12. – С. 4890-4894.
2. **Groppo, E.** Role of the Support in Determining the Vibrational Properties of Carbonyls Formed on Pd Supported on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and MgO / E. Groppo, S. Bertarione, F. Rotunno [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Т. 111, № 19. – С. 7021-7028.
3. Photodeposited Pd nanoparticles with disordered structure for phenylacetylene semihydrogenation / Q. Fan, S. He, L. Hao [и др.] // *Scientific reports*. – 2017. – Т. 7, № 1. – С. 1-15.
4. **Fu, Q.** Nanostructured Au-CeO<sub>2</sub> Catalysts for Low-Temperature Water-Gas Shift / Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos // *Catalysis Letters*. – 2001. – Т. 77, № 1. – С. 87-95.
5. Facile synthesis of core-shell Au@CeO<sub>2</sub> nanocomposites with remarkably enhanced catalytic activity for CO oxidation / J. Qi, J. Chen, G. Li [и др.] // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – Т. 5, № 10. – С. 8937.
6. Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts / M. Cargnello, V. V. Doan-Nguyen, T. R. Gordon [и др.] // *Science*. – 2013. – Т. 341, № 6147. – С. 771-3.
7. CO oxidation by Pd supported on CeO<sub>2</sub>(100) and CeO<sub>2</sub>(111) facets / G. Spezzati, A. D. Benavidez, A. T. DeLaRiva [и др.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – Т. 243. – С. 36-46.
8. **Zanti, G.** DFT study of small palladium clusters Pd<sub>n</sub> and their interaction with a CO ligand (n= 1–9) / G. Zanti, D. Peeters // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – Т. 2009, № 26. – С. 3904-3911.
9. Effective adsorption of Pd (ii), Pt (iv) and Au (iii) by Zr (iv)-based metal-organic frameworks from strongly acidic solutions / S. Lin, D. H. K. Reddy, J. K. Bediako [и др.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Т. 5, № 26. – С. 13557-13564.
10. Reliable palladium nanoparticle syntheses in aqueous solution: the importance of understanding precursor chemistry and growth mechanism / F. Kettemann, M. Wuthschick, G. Caputo [и др.] // *Crystengcomm*. – 2015. – Т. 17, № 8. – С. 1865-1870.
11. Experimental and theoretical IR, Raman, NMR spectra of 2-, 3- and 4-aminobenzoic acids / M. Samsonowicz, T. Hrynaskiewicz, R. Świsłocka [и др.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2005. – Т. 744. – С. 345-352.
12. Insights into initial kinetic nucleation of gold nanocrystals / T. Yao, Z. Sun, Y. Li [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Т. 132, № 22. – С. 7696-7701.
13. An in situ XAFS study—the formation mechanism of gold nanoparticles from X-ray-irradiated ionic liquid / J. Ma, Y. Zou, Z. Jiang [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Т. 15, № 28. – С. 11904-11908.