

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южный федеральный университет»

На правах рукописи

Терещенко

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)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Солдатов Александр Владимирович

Ростов-на-Дону

2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕКСТЕ АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ.....	4
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ	16
1.1 Катализаторы на основе НЧ Pd и обоснование выбора каталитических реакций	16
1.2 Обоснование выбора материалов и методов синтеза	17
1.3 Обоснование выбора методов диагностики	23
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	31
2.1 Синтез исследуемых материалов.....	31
2.1.1 Синтез НЧ Pd на модифицированной подложке CeO ₂ -ТЕРА	32
2.1.2 Синтез с мониторингом роста НЧ Pd на немодифицированной подложке CeO ₂	34
2.1.3 Синтез с мониторингом роста НЧ Pd на модифицированных МОКП топологии UiO-66	35
2.2 Описание примененных методов диагностики, условий проведения экспериментов и экспериментальных установок	39
2.2.1 Методы диагностики с использованием рентгеновского излучения	40
2.2.2 Методы электронной микроскопии.....	40
2.2.3 ИК-спектральные методы диагностики.....	41
2.2.4 Исследования каталитической активности.....	43
2.2.5 DFT-расчеты.....	43
3 РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ.....	44
3.1 НЧ Pd на amino-модифицированной подложке как эффективный катализатор низкотемпературного окисления СО.....	44
3.1.1 Исследования элементного состава.....	44
3.1.2 Анализ размера и структуры НЧ	46
3.1.3 Характеризация активных центров Pd с помощью ИК-спектроскопии адсорбированных молекул	52
3.1.4 Оценка каталитической активности в реакции окисления СО.....	59

3.2 Процесс роста НЧ Pd с использованием <i>in situ</i> ИК-спектроскопии с добавлением зондирующих молекул	65
3.2.1 Мониторинг роста НЧ	65
3.2.2 Исследования состава и структуры	78
Обнаружение мелкодисперсных наночастиц (НЧ) в синтезированных образцах, подтвержденное с помощью ИК-спектроскопии и подтвержденное отсутствием различных НЧ Pd в рентгенофазовом анализе (рисунок 3.17) и анализе ПЭМВР (рисунок 3.18), свидетельствует о соответствии результатов.	80
3.2.3 Исследования каталитической активности.....	80
3.3 Рациональная функционализация UiO-66 НЧ Pd: синтез и <i>in situ</i> мониторинг процесса роста с помощью ИК-Фурье спектроскопии.....	84
3.3.1 Оценка структуры образцов и распределения частиц по размерам, анализ элементного состава	84
3.3.2 Гидролиз прекурсора Pd и его взаимодействие с аминогруппами МОКП	92
3.3.3 Мониторинг роста НЧ Pd	103
3.3.4 Исследования каталитической активности.....	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
Основные публикации автора по теме исследования.....	121
Публикации автора близкие к теме исследования, не вошедшие в текст диссертации.....	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	124

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕКСТЕ АББРЕВИАТУР И СОКРАЩЕНИЙ

МОКП – (*англ.* Metal-organic framework, MOF) металл-органический координационный полимер

НЧ – наночастица

ВА – (*англ.* benzoic acid) бензойная кислота

ВА-NH₂ – (*англ.* 4-aminobenzoic acid) 4-аминобензойная кислота

BDC – (*англ.* 1,4=benzenedicarboxylic acid) 1,4-бензолдикарбоновая (терефталевая) кислота

ТЕРА– (*англ.* tetraethylenepentamine) тетраэтиленпентамин

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РФА – рентгено-флуоресцентный анализ (элементный анализ)

СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

МСТ – (*англ.* mercuric cadmium telluride) теллурид ртути кадмия (Hg_{1-x}Cd_xTe)

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Металл-органический координационные полимеры (МОКП) – класс кристаллических соединений, образованных из ионов металлов либо их кластеров, связанных и координированных с помощью органических лигандов в одно-, двух- или трехмерные структуры. [1]

Пример наиболее распространенных лигандов (связующих органических элементов, в химии МОКП часто упоминаемых как «линкеры»): 1,4-бензолдикарбоновая (терефталевая) кислота, бензол-1,2,4-трикарбоновая кислота (тримезиновая) кислота, 1,3,5-трис(4-карбоксифенил)бензол, производные имидазола (например, 2-метилимидазол, 2-этилимидазол), 4,4'-бипиридин, 1,3,5-бензолтристетразолат, 2-аминобензол-1,4-дикарбоксилат, 2,5-диаминотерефталевая кислота.

Модулятор – модулирующие агенты (обычно монокарбоновые кислоты), которые добавляют при синтезе МОКП в реакционную смесь. При координационной модуляции модулирующий агент конкурирует с органическими линкерами за связывание с металлическим центром. Примером распространенного модулятора является бензойная кислота.

In situ – это термин, применяемый в естественных науках для описания способа проведения измерений прямо на месте, в ходе протекания процесса. Например, это может быть измерение спектров поглощения образца одновременно с химической реакцией, в которой участвует исследуемый образец.

Ex situ – это термин, применяемый в естественных науках для описания способа проведения измерений, которые отделяются от системы или условий, в которых происходит исследуемое явление. Примером *ex situ* измерений является, например, получение изображений методом просвечивающей электронной микроскопии для предварительно синтезированных образцов.

Подложка – термин, используемый в материаловедении для обозначения материала-носителя, на поверхность которого наносят иные наноразмерные структуры, например НЧ металлов.

Зондирующие молекулы (молекулы-зонды, молекулы-пробы) – в ИК-спектроскопии адсорбированных молекул обозначает молекулы газов, адсорбируемые на активных центрах исследуемых материалов, по полосам поглощений на ИК-спектрах, которых можно исследовать природу и локальное строение участка, где осуществилась адсорбция. В качестве зондирующих молекул могут использоваться следующие газы: H_2 , N_2 , CO , NO , C_2H_4 , NH_3 , триметиламин, пары пиридина, 2 4 6-триметилпиридина и т.д.

[2]

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Наночастицы (НЧ) благородных металлов (в частности, палладия) широко известны как эффективные катализаторы многих реакций окисления и восстановления. [3-7] При этом их каталитические свойства, наряду с широким спектром различных микро- и макросвойств [8], во многом зависят от выбора материала подложки. В частности, подложка может значительно повлиять на их активность, повлиять на устойчивость к агломерации и время жизни, обеспечить селективность, или даже предоставить функциональные группы для tandemных реакций.

Особый интерес представляют активные подложки, которые сами принимают участие в каталитическом процессе. За счет их использования можно значительно повышаться активность катализатора в определенных химических реакция. К примеру, подложки оксида церия (IV), а также иных оксидов (оксид титана (IV), оксид железа (III), оксиды кобальта и никеля и т.д.) могут выступать в качестве дополнительного источника кислорода за счет отдачи атомов кислорода из своей решетки, тем самым облегчая и улучшая протекание реакций окисления. [9, 10]

Другим перспективным классом материалов, который может выступать в качестве подложек для НЧ, является класс метал-органических координационных полимеров (МОКП). МОКП – это пористые соединения, состоящие из неорганических кластеров металлов или ионов металлов, соединенных органическими линкерами. [11] Недавно было показано, что МОКП можно эффективно использовать в качестве материала подложки для НЧ благородных металлов. [12-14] Большая пористость и площадь поверхности, возможность изменения топологии путем замены линкеров, однородная структура и легкость функционализации делают МОКП привлекательными материалами для рационального дизайна катализаторов, превосходящих традиционные нанокатализаторы, например, такие как НЧ

металлов диспергированные на углеродных подложках или оксиде алюминия. [12, 13, 15-19]

В то же время, помимо материала подложки [20], каталитическая активность и селективность нанокатализаторов на основе НЧ благородных металлов существенно зависят от их размера [21-23] и формы. [24, 25] При этом знание о промежуточных продуктах в процессе зародышеобразования и роста имеет большое значение для получения желаемого размера и морфологии поверхности НЧ.

Однако традиционные методы часто сталкиваются с трудностями, когда требуется проведение анализа в условиях *in situ*, т.е. непосредственно в процессе роста НЧ. Проведение анализа рентгеновскими методами, такими как спектроскопия рентгеновского поглощения и малоугловое рассеяние рентгеновских лучей требует использования синхротронных источников излучения. Если же ограничиться лабораторными методами, то чаще всего с целью изучения роста НЧ применяется электронная просвечивающая микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР). Несмотря на некоторые преимущества, эти методы имеют ряд недостатков и ограничений. Во-первых, как электронное, так и рентгеновское излучение являются мощными восстанавливающими факторами, способными значительно повлиять на процесс роста НЧ. [26, 27] Более того, некоторые нанокластеры малого размера трудно различить с помощью ПЭМВР, особенно в случае элементов подложки с большим зарядовым числом (к примеру, металлы ряда лантаноидов). В случае малоуглового рассеяния лучей при изучении НЧ на подложках также значительную сложность может представлять вклад наноразмерной подложки в картину рассеяния, тем самым существенно затрудняя анализ. Таким образом, существует необходимость для разработки новых подходов к диагностике металлических нанокатализаторов на подложках в условиях *in situ*, особенно методов, доступных в лаборатории.

ИК-спектроскопия адсорбированных молекул представляет собой непрямой метод изучения гетерогенных катализаторов, основанный на

взаимодействии зондирующих молекул с поверхностью катализаторов, при котором наблюдается сдвиг частоты колебаний адсорбированных молекул по сравнению с молекулами в газовой фазе, что позволяет получать информацию о доступных активных центрах. [28, 29] Как правило, этот метод используется в условиях *ex situ* как метод отпечатков пальцев [2, 30-32], но может применяться для качественного сравнения размера НЧ. [33, 34]

В данном диссертационном исследовании предложен способ диагностики НЧ благородных металлов с помощью зондирующих молекул СО и *in situ* ИК-спектроскопии непосредственно в процессе их роста. Эта возможность была достигнута за счет добавления малого количества СО непосредственно в восстанавливающую смесь на этапе восстановления частиц из молекул соли-прекурсора, и одновременного измерений ИК-спектров в геометрии диффузного отражения.

Таким образом, данное диссертационное исследование посвящено **актуальной теме** и направлено на получение и диагностику новых эффективных катализаторов на основе НЧ Pd, а также развитие методов диагностики нанокластеров в условиях *in situ*. Эффективность катализаторов проверялась в модельной реакции окисления СО, а также в случае НЧ Pd внедренных в поры МОКП в реакции разложения муравьиной кислоты. Для мониторинга роста НЧ Pd применялась *впервые* предложенная методика ИК-спектроскопии зондирующих молекул СО на этапе восстановления прекурсора и роста НЧ, при которой добавление СО малой концентрации в восстанавливающую смесь позволило получить информацию об эволюции поверхности НЧ и кинетике процесса восстановления.

Объектом исследования является адсорбция молекул угарного газа с поверхностью НЧ благородных металлов. Предметом исследования выступает связь размера и морфологии поверхности НЧ благородных металлов и ИК-спектров, измеренных при взаимодействии зондирующих молекул с их поверхностью. В качестве исследуемых образцов выступали НЧ Pd и Au, выращенные методом влажной пропитки на модифицированных

подложках из диоксида церия (Pd/CeO_2), а также НЧ Pd на подложках функционализированных МОКП семейства UiO-66 ($\text{Pd}@ \text{UiO}-66$). В первом случае НЧ диоксида церия предварительно обрабатывали органическим раствором вторичных и первичных аминогрупп – тетраэтиленпентамина (TEPA). Во втором случае ряд линкеров из 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (BDC) был предварительно замещен модуляторами из аминобензойной кислоты ($\text{BA}-\text{NH}_2$).

Цель данного диссертационного исследования заключалась в разработке и развитии методики для изучения кинетики восстановления и роста формируемых НЧ Pd.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез высокодисперсных НЧ Pd на модифицированных подложках CeO_2 и МОКП UiO-66.
2. Разработка лабораторной методики ИК-спектроскопии адсорбированных молекул и ее применение *in situ* для диагностики катализаторов в процессе их роста.
3. Аттестация и *ex situ* характеристика образцов методами ПЭМВР, рентгеновской порошковой дифракции, РФА, спектроскопии рентгеновского поглощения, ИК-спектроскопии и др.
4. Оценка каталитической активности образцов в модельной реакции окисления CO, а также в случае Pd/UiO-66 в реакции дегидрирования муравьиной кислоты.
5. Изучение механизма и кинетики восстановления прекурсора Pd с помощью данных *ex situ* спектроскопии рентгеновского поглощения и *in situ* ИК-спектроскопии.
6. Верификация данных ИК-спектральных исследований с помощью DFT-расчетов колебательных частот.

Научная новизна. При выполнении диссертационного исследования *впервые*:

- Предложен и применен метод синтеза высокодисперсных низкотемпературных катализаторов окисления СО на основе НЧ Pd на подложке диоксида церия, базирующийся на модификации поверхности CeO_2 раствором тетраэтиленпентамина (ТЕРА).
- Разработана и применена новая методика внедрения НЧ в дефектные поры МОКП топологии UiO-66.
- Разработана и применена лабораторная методика *in situ* ИК-спектральной диагностики формирования НЧ благородных металлов с помощью адсорбции зондирующих молекул СО.
- На основе данных ИК-спектроскопии изучена кинетика роста НЧ палладия на подложке CeO_2 и в порах МОКП UiO-66.
- Установлена локальная координация прекурсора Pd после пропитки им подложки из amino-модифицированного МОКП топологии UiO-66.

В результате, сформулированы следующие положения, выносимые на защиту:

1. Модификация поверхности подложки 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 СО уже при 50 °С.
2. Добавление в восстанавливающую смесь газов примеси СО позволяет оценить кинетику роста наночастиц Pd с помощью ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированных молекул, установить в режиме *in situ*, что на подложке CeO_2 средний размер наночастиц Pd возрастает при уменьшении температуры, при которой осуществляется восстановление, а максимальный размер наночастиц достигается после 25 мин при 300 °С, 40 мин при 150 °С и 60 мин при 30 °С.
3. Модификация МОКП UiO-66 молекулами 1,4-аминобензойной кислоты (ВА-NH₂) 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.

Практическая значимость полученных результатов заключается в разработке новой 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 лабораторном уровне. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего развития методов диагностики с целью получения не только качественной, но и количественной информации размере частиц, а также применяться для изучения изменения морфологии частиц в процессе роста. Помимо этого, в данной работе сообщается о двух новых методиках синтеза НЧ Pd, заключающихся в функционализации подложки аминокислотными соединениями что позволяет синтезировать высокодисперсные и гомогенно распределенные по материалу подложки НЧ Pd. Описанный подход может в дальнейшем быть использован для рациональной разработки новых высокоактивных катализаторов, в частности, путем контролируемого создания дефектов в порах МОКП и последующего выращивания НЧ преимущественно в дефектных порах.

Надёжность и достоверность результатов и заключений, приведенных в данном диссертационном исследовании, подтверждена рядом публикаций в изданиях первого и второго квартиля индексируемых Scopus и Web of Science. Противоречия сформулированных в работе результатов и положений с современными концепциями естественно-научных дисциплин отсутствуют. Ключевые эксперименты проведены с использованием современного оборудования и лицензионного программного обеспечения. Обработка,

анализ и интерпретация полученных результатов осуществлены с применением современных методов обработки данных.

Апробация результатов исследования проведена при участии и представлении докладов на ряде международных и всероссийских школ и конференций:

- 1) Международная конференция «Modern trends of Metal-organic frameworks (MOFs) From Synthesis to Applications» (г. Каир, Египет, 2022) (в качестве приглашенного докладчика);
- 2) Международная школа «International Workshop on Synchrotron and Neutron Radiation IWSN 2021» (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация, 2022);
- 3) Международная школа-конференция «The 7 International Scientific School-Conference for Young Scientists Catalysis from science to industry» (г. Томск, Российская Федерация, 2022);
- 4) Международная конференция «25th Congress of the International Union of Crystallography IUCr» (г. Прага, Чехия, 2021);
- 5) Международная конференция «XAFS 2021 International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure (г. Сидней, Австралия, 2021)
- 6) Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (г. Кострома, Российская Федерация, 2021)
- 7) Международная школа-конференция «VI International scientific school-conference for young scientists Catalysis from science to industry» (г. Томск, Российская Федерация, 2020)
- 8) Международная конференция «Emerging synchrotron techniques for characterization of energy materials and devices» (г. Гренобль, Франция, 2019)

- 9) Международная школа «7th International Workshop on Synchrotron and Neutron Radiation IWSN 2021» (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация, 2018).

Публикации. Автор опубликовал 12 работ по тематике исследования, включая 4 научные статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также 8 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских конференций и школ.

Исследования методами микроскопии, приведенные в данной работе выполнены в ЦКП «Электронная микроскопия высокого разрешения» и ЦКП "Наноразмерная структура вещества" Южного Федерального Университета (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация), а также «Системы микроскопии и анализа» (СМА, г. Москва, Российская Федерация). Рентгеноспектральные измерения проводились в НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва, Российская Федерация).

Исследования каталитической активности проводились в Институте органической химии им. Зелинского, Лаборатория разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14 (г. Москва, Российская Федерация).

Результаты, представленные в разделе 3.1, получены при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда «Рентгеноспектральная диагностика работы нанокатализаторов в режиме operando для применений в промышленности» (№17-72-10245).

Исследования, приведенные в разделе 3.2, выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90048.

Результаты, приведенные в разделе 3.3, были получены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № FENW-2023-0019, благодаря чему были синтезированы исследуемые материалы и осуществлены ПЭМВР и измерения спектров

рентгеновского поглощения, а также осуществлены апробации работ на международных и всероссийских конференциях.

1 ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ТЕМАТИКЕ ДИССЕРТАЦИИ

1.1 Катализаторы на основе НЧ Pd и обоснование выбора каталитических реакций

НЧ благородных металлов на подложках являются хорошо известными катализаторами различных реакций восстановления [4, 5, 35, 36] и окисления [37-40], в частности, окисления СО. К благородным металлам относят золото (Au), серебро (Ag), платину (Pt) и 5 металлов платиновой группы — рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir).

Каталитическая активность НЧ в значительной мере зависит от размера и формы НЧ [22], материала подложки [20], функционализации [41] и состава самого катализатора [42] – в последние десятилетия предпринимаются многочисленные попытки улучшить их каталитические свойства, например, легированием переходными металлами [7] или использованием биметаллических соединений [43].

В качестве основного объекта исследований в данной работе были выбраны НЧ Pd из-за их особой важности в ряде важнейших реакций, например реакций гидрирования [44, 45] и сочетания [46, 47], а также особой значимости в реакциях Мизороки–Хека [48, 49] и реакции Судзуки [50, 51]. Для этих и других применений является актуальной задача разработки новых катализаторов на основе НЧ Pd на подложках с продвинутыми каталитическими характеристиками, а также оптимизацией размера и формы НЧ, для чего необходимо совершенствовать методы диагностики их поверхности и размера.

В качестве основной реакции, на которой проверялась каталитическая активность разработанных и синтезированных катализаторов, служила реакция окисления СО:



В последние несколько десятилетий эта простейшая модельная реакция была предметом обширного изучения, благодаря чему механизмы реакции стали хорошо известны. [52] Она часто используется для первичной проверки катализаторов на основе благородных металлов. Помимо этого, все более актуальной становится поиск эффективного решения для снижения содержания угарного газа (а также оксидов азота (NO_x) и углеводородов) в выхлопных газах низкотемпературных дизельных двигателей, выделяемых в период холодного пуска двигателя. [53-55] Исходя из этого, реакция окисления угарного газа была выбрана основной тестовой реакцией для оценки активности НЧ Pd в данном исследовании. В дополнение к этому одним из ключевых методов диагностики полученных материалов в данной работе включало использование зондирующих молекул CO, что способствовало этому выбору.

При исследовании образцов Pd, внедренных в поры модифицированного МОКП топологии UiO-66 ($\text{Pd}@ \text{UiO-BA-NH}_2$) тесты каталитической активности были также проведены в реакции дегидрирования муравьиной кислоты:



Эта реакция имеет высокую значимость для водородной энергетики, поскольку водород, запасенный таким образом в виде муравьиной кислоты не только удобно транспортировать и хранить [56, 57], но и эффективно в силу высокого объемного содержания водорода в ней (53 г- H_2 /л) при атмосферном давлении. [58]

1.2 Обоснование выбора материалов и методов синтеза

Одним из основополагающих факторов для достижения высокой каталитической активности является получение высокой дисперсности НЧ и их равномерное распределение по поверхности материала подложки [59]. В частности, с целью получения катализаторов для низкотемпературного

окисления угарного газа, ранее был предпринят ряд попыток [39, 40, 60-65]. Одним из предложенных способов является использование в качестве подложки для НЧ модифицированных матричных поверхностей.

В работе [66] описан метод осаждения НЧ Pd на подложку SiO₂, поверхность которой была модифицирована путем добавления в процессе синтеза 3-триэтоксисилилпропиламина. Восстановление солей-прекурсоров проводили с помощью тетрагидридобората натрия (NaBH₄). С помощью данного подхода были получены НЧ Pd размером 1,5–2 нм, в то время как для немодифицированной поверхности средний размер частиц был заметно больше (4–5 нм). Авторы связали наблюдаемое изменение размера НЧ разным взаимодействием Pd с модифицированной и не модифицированной поверхностью подложки.

В исследовании [67] использовался мезопористый углерод FDU-15 в качестве матрицы-носителя, модификация поверхности которого проводилась двумя разными способами: аммонолизом (нагрев углеродной подложки в токе газообразного аммиака) и путем обработки меламином при нагреве. Восстановление солей-прекурсоров проводили с помощью тетрагидридобората натрия. В результате итоговый размер НЧ Pd составлял 1–3 и 3–4 нм, соответственно.

В работе [68] описан метод, при котором НЧ Pd, поверхность которых была модифицирована гидроксиполиамидамином или поли(N-винилпирролидоном), вводили в реакцию образования силикагеля. Далее с помощью тетрагидридобората натрия осуществлялось восстановление солей-прекурсоров, в результате чего были получены НЧ Pd со средним размером в диапазоне от 1 до 4 нм.

Авторы [69] применяли метод сильной электростатической адсорбции для получения биметаллических НЧ различного состава (Pd-Co, Pd-Cu, Pd-Pt и др.) сверхмалого размера на модифицированной поверхности силикагеля описано применение. Данный метод основан на сильной адсорбции ионов прекурсоров металлов на противоположно заряженных поверхностях,

которую можно регулировать путем изменения рН относительно точки нулевого заряда поверхности, что позволило получить авторам биметаллические НЧ размером 1–1,5 нм. Для этого силикагель пропитывали аммиачными комплексами солей-прекурсоров и подвергали полученные материалы термической обработке в атмосфере водорода при 400 °С.

В данном диссертационном исследовании объектами исследования являются НЧ Pd, нанесенные на подложки диоксида церия (IV), а также НЧ МОКП топологии UiO-66.

Диоксид церия (IV) был выбран из-за его высокой емкости хранения кислорода и способности обеспечивать кислород для облегчения протекания реакций окисления. [9] Емкость хранения кислорода (*англ.* Oxygen Storage Capacity) — это крайне важная характеристика материалов, которые могут обратимо запасть и выделять кислород. Она представляет собой количество выделяемого кислорода в расчете на единицу массы материала и напрямую связана с каталитической активностью катализатора. [70]

Применительно к диоксиду церия (IV), в литературе описан ряд методов модификации поверхности. Их можно разделить на постсинтетические и *in situ* модификации. Пример модификаций первого типа изложен в [19] и [20]. В работе [71] диоксид церия (IV) подвергали постсинтетической обработке раствором азотной кислоты с целью получения поверхности, содержащей нитратные группы. В исследовании [72] приведен метод аммонолиза пленки CeO_2 , проводимый в токе газообразного аммиака при различных температурах, в результате чего поверхностные атомы кислорода НЧ были замещены атомами азота. Ко второму типу относится метод, приведенный в исследовании [73], где на стадии образования диоксида церия вводили молекулы-модификаторы (гидрат бромид цетилпиридиния, бромид гексадецилтриметиламмония и др.). В этом случае выбор катионных модификаторов был обусловлен анионной функцией промежуточного соединения гидроксида церия.

В настоящем диссертационном исследовании предварительно полученные НЧ диоксида церия (IV) обрабатывали органическим раствором тетраэтиленпентамина (ТЕРА), выступающим в качестве источника первичных и вторичных аминогрупп. Целью данной обработки было получение поверхности CeO_2 -ТЕРА с выраженными электрон-донорными свойствами, что будет способствовать лучшей сорбции катионов солей благородных металлов. Хлорид тетрааминопалладия(II) был выбран в качестве прекурсора из-за высокой растворимости в воде аминовых комплексных солей благородных металлов, их неподверженности гидролизу и высокого сродства ТЕРА к аминогруппам. Изменение поверхности способствует адсорбции ионов благородных металлов, причем большое количество центров зародышеобразования уменьшает размер образующихся НЧ Pd и обеспечивает их равномерное распределение по подложке.

Выбор МОКП в качестве материала подложки обусловлен тем обстоятельством, что промышленные каталитические реакции требуют высокой стабильности и пористости материалов подложек. Одним из наиболее перспективных классов современных материалов для этой роли являются МОКП – кристаллические нанопористые материалы, в которых металлические кластеры соединены органическими молекулами-линкерами, формируя трехмерную структуру с открытыми порами. Помимо высокой пористости и площади поверхности, МОКП обладают также высокой химической и термической стабильностью, что делает их перспективным материалом для использования в качестве подложек для НЧ благородных металлов. МОКП являются перспективными «умными» материалами из-за возможности варьирования пористости, селективности и иных свойств путем замены и модификации линкеров и металлических центров, их активно применяют областях, от хранения и сепарации газов до катализа и ионного обмена [74-76].

В данном исследовании в качестве материала подложки НЧ Pd использовались МОКП семейства UiO. Кристаллическая структура МОКП

UiO-66 представляет собой металлические узлы, состоящие из комплекса оксида циркония, соединенного мостиковыми лигандами терефталевой кислоты - 1,4-бензолдикарбоновую кислоту (сокращенно BDC).[77] Данные МОКП характеризуется сильными ковалентными связями Zr-O и высококоординированными кластерами Zr, что обеспечивает исключительную стабильность материала, при этом МОКП семейства UiO обладают высокой пористостью и площадью поверхности. [78-80]

Для каталитических применений не менее важно также добиться равномерного распределения НЧ благородных металлов внутри пор МОКП, для чего применялись различные стратегии функционализации.[81, 82] Сильные восстановители, такие как NaBH_4 , часто приводят к образованию НЧ Pd на поверхности кристаллов UiO-66. [83] Восстановление в потоке водорода способствует образованию НЧ Pd размером около 2-3 нм внутри матрицы UiO-66, хотя более крупные частицы все еще наблюдались на поверхности. [84] Заполнение полостей МОКП повышало селективность гидрирования фурфурола до тетрагидрофурфурилового спирта. Для UiO-67 аналогичный эффект наблюдался при окислении коричневым спиртом. [85] Конверсия достигала лишь 5% после пропитки МОКП солью-прекурсором Pd, но увеличивалась до 83%, когда соли-прекурсоры Pd объединялись с лигандами и равномерно инкапсулировались в МОКП UiO-67.

Обладающие зарядом функциональные группы линкеров притягивают ионы палладия и могут способствовать каталитическим реакциям. В работе [86] сравнили производные UiO-66 с различными функциональными группами в качестве материала подложки для НЧ Pd. Показано, что гидроксильные группы в линкерах повышают каталитическую активность в гидрировании бензойной кислоты. Эффект был приписан взаимодействиям с переносом заряда между Pd и молекулами линкера. Также была отмечена роль свободных аминогрупп в каркасах UiO-66-NH₂ в формировании однородных и хорошо диспергированных НЧ Pd. [83, 87-89] Авторы [90] вводили ионы палладия методом двойного растворителя в состав UiO-66-

NH_2 , состоящий из линкеров $\text{NH}_2\text{-BDC}$. МОКП диспергировали в гидрофобном растворителе и добавляли несколько капель гидрофильного раствора с прекурсором Pd. Затем осуществили фотовосстановление Pd^{2+} этиленгликолем и получили сверхмалые НЧ Pd. В исследовании [83] получили НЧ Pd размером 1,5–2 нм на подложке UiO-66- NH_2 методом влажной пропитки и последующего восстановления водородом. Катализатор проявил высокую активность в реакции гидродеоксигенирования ванилина. Используя аналогичную методику, UiO-66- NH_2 был функционализирован НЧ Pd для получения катализатора одnoreакторной tandemной реакции окисления-ацетализации. [88] В работе [91] сообщается о высокой эффективности использования $\text{Pd@NH}_2\text{-UiO-66}$ в качестве катализатора реакции гидрирования нитробензола до анилина в воде с использованием муравьиной кислоты в качестве источника водорода (конверсия нитробензола 98% и селективность по анилину 99%). Превосходная каталитическая активность $\text{Pd@NH}_2\text{-UiO-66}$ объясняется совместным действием малоразмерного Pd и его стабилизацией, обеспечиваемой подложкой $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$. Подводя итог вышеизложенным исследованиям, каркас UiO-66, функционализированный аминогруппами, обеспечивает стабильную поддержку катализатора.

Дефекты в структуре МОКП открывают новые возможности для рациональной функционализации и могут быть использованы для постсинтетических модификаций с помощью так называемого подхода «инженерии дефектов». [92-96] Высокая связанность кластеров циркония в каркасе приводит к исключительной устойчивости к большой концентрации дефектов в структуре, таких как отсутствующие связующие элементы. [97, 98]

В данном исследовании подход инженерии дефектов был объединен с преимуществами amino-функционализированных лигандов. Для локализации НЧ Pd исключительно внутри частиц МОКП проводилась целевая функционализация дефектных пор аминогруппами в два этапа. На первом

этапе осуществлялось внедрение дефектов в структуру МОКП UiO-66 с использованием в качестве модулятора ВА. Из-за их более низкого сродства к металлу модуляторы могли быть заменены другими линкерами после синтеза.[96, 99] Поэтому далее была проведена постсинтетическая замена ВА на ВА-NH₂. Таким образом, аминогруппы преимущественно локализовались в дефектных порах, привлекая ионы солей-прекурсоров Pd, и обеспечивали локализацию НЧ Pd после восстановления преимущественно в дефектных порах. При таком подходе регулярная структура каналов МОКП остается незаблокированной для диффузии реагентов.

1.3 Обоснование выбора методов диагностики

Для понимания механизмов формирования НЧ необходимо осуществлять мониторинг процессов восстановления прекурсора, зародышеобразования и роста НЧ. Обычно такие процессы исследуют либо с помощью ПЭМВР [100-102], либо с помощью синхротронной *in situ* спектроскопии рентгеновского поглощения [103-106], либо методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [107-111].

Однако все вышеперечисленные методы обладают теми или иными недостатками и ограничениями. Например, порошковая рентгеновская дифракция, также часто применяемая для изучения кристаллической структуры нанокатализаторов не чувствительна к малым НЧ [34], и на нее могут влиять перекрывающиеся пики от подложки, как, например, в случае для НЧ палладия на оксиде алюминия. [112] ПЭМВР позволяет делать снимки *ex situ* после каждых нескольких циклов восстановления [113], а также позволяет непосредственно наблюдать за образованием НЧ с атомарным разрешением [114] в специально разработанных жидких ячейках окружающей среды. [100, 115, 116] Однако исследуемые образцы могут быть повреждены или дополнительно восстановлены самим электронным лучом [117-120], а для материалов подложек с высоким зарядовым числом, к примеру диоксида церия, плохой Z-контраст является существенным

препятствием, зачастую не позволяя отличать более лёгкие частицы от подложки. [A1]

Парная функция распределения с временным разрешением применялась для мониторинга эволюции НЧ Pt на основе диоксида титана (IV). [121] Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (англ., X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) чувствительна к степени окисления металла в окислительно-восстановительных условиях [122, 123], и недавние исследования демонстрируют потенциальную применимость XPS. при атмосферном давлении для отслеживания поверхности материалов во время катализа. [124] Форма линии, энергия связи и относительная интенсивность пиков меняются в зависимости от роста нанокластеров Pd и Au. [125] Однако многие промышленно важные каталитические условия до сих пор недоступны, несмотря на большие достижения в области проведения экспериментов XPS при давлении близком к атмосферному. [126]

Методы поглощения и рассеяния рентгеновских лучей подходят для неразрушающего изучения роста НЧ. Метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей использует жесткое рентгеновское излучение с глубоким проникновением и позволяет получать данные с высоким разрешением по времени. [107-109] Его можно успешно комбинировать с методом спектроскопии рентгеновского поглощения. [127-129] Последняя является прямым исследованием как зарядового состояния, так и локальной атомной структуры вокруг атомов металла. [130] К сожалению, несмотря на высокое доступное временное разрешение и чувствительность, методы, наиболее требовательные к фотонам, и поэтому требуют интенсивного синхротронного излучения. Следует также учитывать возможный ущерб образца из-за радиационного поражения. [131]

Таким образом, несмотря на обилие методик, все еще есть простор для разработки подходов к диагностике *in situ* металлических нанокатализаторов на подложке, особенно доступных в лаборатории и не требующих использования установок мега-класса. В связи с этим, в данной работе

подчеркивается потенциал ИК-спектроскопии с использованием адсорбции зондирующих молекул для мониторинга кинетики роста НЧ.

ИК-спектроскопия адсорбированных молекул является распространенным непрямым методом изучения гетерогенных катализаторов [28], основанном на изменении частот колебаний зондирующих молекул после адсорбции, происходящим из-за их взаимодействия с одним или несколькими сорбирующими атомами. [2] С помощью данной методики возможно осуществлять диагностику доступности каталитически активных центров для молекул реагентов и отличать центры с разным зарядовым состоянием и координацией. К примеру, в работе [132] показано, что с помощью взаимодействия зондирующих молекул N_2 , CO и NO с катионами меди Cu(I) и Cu(II) в каркасе меднозамещенных цеолитов Cu-ZSM-5 и Cu-SSZ-13 можно отличить их друг от друга, а также различить координацию данных центров. ИК-спектроскопия может применяться совместно с рентгеновской спектроскопией поглощения в области протяжённой тонкой структуры в качестве комплементарной методики для изучения влияния явлений спекания и повторного диспергирования в каталитической газовой смеси. [133]

Применительно к исследованию *d*-металлов, одним из наиболее распространенных зондирующих газов (также используется термин молекулы-пробы) является угарный газ. Молекулы CO обладают высоким значением дипольного момента и являются ИК-активными в газовой фазе со средним межатомным расстоянием 1.1286 Å и частотой вибрационных колебаний C-O $\nu(C-O)_{\text{газ.}} = 2143 \text{ см}^{-1}$. [134]

Процесс образования химической связи между металлическими центрами и молекулой CO описан в модели карбонилов Блайхолдера. [135] Взаимодействие CO с катионами металлов может включать разные вклады в зависимости от природы позиций катионов металлов. Во-первых, электрическое поле, создаваемое положительным зарядом (как, например, катион щелочного металла), вызывает поляризацию молекулы CO, которая

зависит от локального электрического поля участка, где происходит адсорбция, и определяется в основном постностью заряда катиона, модулированного соседними анионами. При этом сила взаимодействия С-О увеличивается, а длина связи С-О уменьшается. Спектроскопическим свидетельством поляризации молекулы СО является увеличение частоты валентного колебания связи адсорбированных молекул $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}}$ (голубой сдвиг) относительно $\nu(\text{C-O})_{\text{газ.}}$: $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}} > \nu(\text{C-O})_{\text{газ.}}$ [136-138]

Помимо этого, в присутствии акцептора электронной пары, такого как катион металла с вакантной орбиталью соответствующей энергии (кислотный центр Льюиса), не поделённая электронная пара углеродного конца молекулы СО переходит к катиону металла, что приводит к σ -координации ($\text{M}^{n+} \leftarrow \text{CO}$). В этом случае взаимодействие СО с катионами металлов также сдвигает частоту валентного колебания $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}}$ в сторону более высокого значения частоты, чем у газа: $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}} > \nu(\text{C-O})_{\text{газ.}}$. Принято считать, что чем сильнее синее смещение, тем сильнее взаимодействие, пропорциональное силе кислотного центра Льюиса. [134, 139, 140]

Наконец, для катионов переходных металлов с частично заполненными d -орбиталями может иметь место и обратный π -перенос ($\text{M}^{n+} \rightarrow \text{CO}$) с d -орбиталями металла обратно на орбитали молекулы СО. По мере увеличения электронной плотности антисвязывающих орбиталей молекулы СО силовая константа связи С-О уменьшается, а длина связи С-О увеличивается, что приводит к красному сдвигу: $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}} < \nu(\text{C-O})_{\text{газ.}}$ [141-143]

Таким образом, нет прямой корреляции между прочностью связи СО с катионами d -металлов и частотами валентных колебаний $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}}$ — в зависимости от соотношения компонент σ ($\text{M}^{n+} \leftarrow \text{CO}$) и π ($\text{M}^{n+} \rightarrow \text{CO}$) реальная частота колебаний адсорбированных молекул $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}}$ находится в спектральном положении, которое представляет собой компромисс синего и красного сдвига относительно $\nu(\text{C-O})_{\text{газ.}}$.

Например, для карбониллов Pt химическая связь Pt-CO описана с помощью взаимодействия связывающих 5σ и разрыхляющих $2\pi^*$ -орбиталей CO с d -орбиталями Pt. При взаимодействии 5σ -Pt (σ -перенос) молекулы CO выступают в качестве донора электронной плотности, при этом сила взаимодействия C-O увеличивается, расстояния C-O уменьшаются, наблюдается рост частоты вибрационных колебаний $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}}$ по сравнению с $\nu(\text{C-O})_{\text{газ}}$ (голубой сдвиг). Одновременно с этим имеет место перенос электронной плотности с $5d$ -орбитали Pt на $2\pi^*$ -орбитали CO (обратный π -перенос), приводит к ослаблению взаимодействия углерод-кислород и уменьшению $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}}$ (красный сдвиг). [144] Вторым эффектом в случае карбониллов платины выражен сильнее (в реальности $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}} < \nu(\text{C-O})_{\text{адс.}}$) — имеет место т.н. случай классических карбониллов — он свойственен для таких металлов как Pd и Pt, а также Ni, Co, Fe и Mn и т.д. В противном случае — если обратный π -перенос выражен не столь заметно и преобладает голубой сдвиг — наблюдается случай неклассических карбониллов (например, карбонилы Ag и Cu). [134]

При этом известна высокая чувствительность частоты $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}}$ к локальному окружению участка, где происходит адсорбция, что является особым преимуществом методики ИК-спектроскопии адсорбированных молекул CO при исследовании морфологии поверхности НЧ d -металлов и позволяет отличать молекулы CO, адсорбированные на регулярных поверхностях частиц или на краях и вершинах частиц. Было показано, что изолированные или выступающие одиночные атомы (например, в угловых или краевых положениях или на «открытых» гранях кристалла) являются менее эффективными донорами электронов, чем центры с более высокой координацией на регулярных гранях. [33] Эффект более сильного обратного π -переноса при высокой координации центра адсорбции проявляется в более сильном красном смещении $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}}$ мостиковых карбониллов (где CO образует связь с двумя или более атомами Pd) по сравнению $\nu(\text{C-O})_{\text{адс.}}$

линейных карбониллов (где молекулы CO связаны с одиночными атомами Pd). [145]

Как правило, ИК-спектроскопия адсорбированных молекул используется в качестве *ex situ* диагностики наличия образцов и подтверждения как метод отпечатков пальцев [2, 30-32], но может применяться для определения размера НЧ.

Качественный анализ размера НЧ может быть осуществлен благодаря сильной корреляцией размера НЧ и положения полос поглощения адсорбированных зондирующих молекул. К примеру, в работе [146] проведено исследование катализаторов на основе НЧ Pt с различным средним размером НЧ (от 1 до 20 нм), нанесенных на подложки оксида кремния (IV), γ -оксида алюминия и K-L цеолита. Исследование проводилось с помощью зондирующих молекул угарного газа, с использованием ИК-спектроскопии в геометрии DRIFT в процессе адсорбции. Авторами показано, что значения частот $\nu(\text{C-O})_{\text{адс}}$ полос поглощения CO, адсорбированных на протяженные поверхности, края и вершины НЧ, линейно коррелируют с числом ближайших соседей различных участков поверхности (n в C_n), но не зависят от материала подложки. Используя связь C_n с размером частиц и их типа кристаллографической решетки (гранцентрированная, объемно-центрированная или гексагональная плотноупакованная) [147], данный метод может быть применен для оценки дисперсности. Схожие результаты были продемонстрированы в работе [148] при исследовании НЧ Pt на подложке K-L цеолитов.

Иной способ оценки дисперсности НЧ основан на сравнении площадей под полосами на ИК-спектрах, связанных с формируемыми на поверхности НЧ линейными и мостиковыми карбонилами. Данный подход зарекомендовал себя при изучении палладиевых катализаторов, поскольку даже при комнатной температуре молекулы CO способны образовывать как мостиковые, так и линейные карбонилы, проявляющиеся в виде интенсивных полос поглощения в области от 2200 до 1700 см^{-1} . [149, 150] Одной из первых

работ, где была отмечена корреляция размера НЧ и особенностей ИК-спектров адсорбированных молекул является исследование [151], где объектами исследования выступали НЧ Pd и Ir на подложках аэросила и Al_2O_3 , а в качестве зондирующих молекул выбраны молекулы CO и N_2 .

Практическая реализация данного подход была продемонстрирована в работе [33] при изучении НЧ Pd/SiO₂ с помощью ИК-спектроскопии в геометрии на пропускание, где установили, что доля мостиковых карбониллов увеличивается, а линейных – уменьшается с увеличением размера НЧ Pd.

В работе [34] были изучены НЧ Pd различной дисперсности на подложке оксида титана (IV). Средний размер НЧ варьировался от 1–2 нм до 3–5 нм. По ИК-спектрам адсорбированных молекул CO, авторы определили отношение площадей под пиками линейных (A) и мостиковых (B) карбониллов, и установили однозначную корреляцию с дисперсностью: чем меньше средний размер НЧ, тем выше отношение площадей A/B. Также им удалось зафиксировать рост отношения A/B при нагреве образцов до 300 °C в атмосфере азота, связанном с ростом частиц и изменением морфологии поверхности: имела место реконструкция поверхности НЧ за счет уменьшения количества и доли дефектных участков, т.е. увеличение координационных чисел части атомов.

Авторы [152] при изучении катализаторов Pd/SiO₂ и PdAu/SiO₂ с помощью вышеописанного подхода подтвердили, что средний размер НЧ полученный с помощью методики ионного обмена ниже, чем с помощью метода влажной пропитки при выбранных ими условиях синтеза.

Тем не менее имеется лишь ограниченное количество исследований, описывающих применение адсорбции молекул непосредственно при синтезе НЧ как средства диагностики в процессе роста НЧ. Единичными примерами могут служить только работы, где ИК-спектроскопия в геометрии отражения с временным разрешением [153] была применена для отслеживания формирования НЧ Pd и Au в ионной жидкости и их термическое поведение. Тот же подход был использован для изучения образования биметаллических

НЧ в процессе атомно-слоевого осаждения, когда зондирующие молекулы СО подвергались импульсному воздействию после каждого цикла осаждения. [154]

В настоящем диссертационном исследовании показано, как ИК-спектроскопию в геометрии диффузного отражения можно применять для мониторинга роста НЧ Pd на модифицированных и не модифицированных подложках CeO_2 и МОКП семейства UiO. Сообщается, как добавление небольшого количества СО в восстанавливающую смесь позволяет получить информацию о кинетике восстановления ионов солей-прекурсоров Pd и эволюции НЧ в процессе роста.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Синтез исследуемых материалов

Синтез веществ, описанных в данном разделе, проводился в химической лаборатории МИИ ИМ ЮФУ. Все синтезируемые в ходе данной работы образцы, образцы сравнения и используемые материалы подложек и солей-прекурсоров приведены в таблице 2.1. В качестве коммерческого образца сравнения использовались коммерческие катализаторы Pd/C (Chimet SpA), 5 мас.% Pd со средним размером частиц 2,7 нм, катализатор Pd/Al₂O₃ (Chimet SpA), 5 мас.% Pd со средним размером частиц 2,5 нм. [155]

Таблица 2.1. Перечень синтезированных образцов НЧ Pd и коммерческих образцов сравнения, использованных в данной работе

Образец	Подложка	Прекурсор	Т, °С	Смесь восстановителя
Pd/CeO ₂ -ТЕРА	CeO ₂ -ТЕРА	[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂	350	H ₂ , Ar (2,5 и 47,5 мл/мин)
Au/CeO ₂ -ТЕРА	CeO ₂ -ТЕРА	Na[AuCl ₄]·2H ₂ O	350	H ₂ , Ar (2,5 и 47,5 мл/мин)
Pd/C	Углерод	Коммерческие НЧ Pd, 2.7 нм		
Pd/CeO ₂ -30	CeO ₂	PdCl ₂	30	H ₂ , CO, Ar
Pd/CeO ₂ -150			150	(2,5, 1 и 46,5
Pd/CeO ₂ -300			300	мл/мин)
Pd/ Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Коммерческие НЧ Pd, 2.5 нм		
Pd@UiO-BA	UiO-BA	K ₂ PdCl ₄	200	H ₂ , CO, Ar (2,5, 0,25 и 47,5
Pd@UiO-BA-NH ₂	UiO-BA-NH ₂		200	мл/мин)
Pd@UiO-BA (H ₂)	UiO-BA		200	H ₂ , Ar
Pd@UiO-BA-NH ₂ (H ₂)	UiO-BA-NH ₂		200	(2,5 и 47,5 мл/мин)

2.1.1 Синтез НЧ Pd на модифицированной подложке CeO₂-ТЕРА

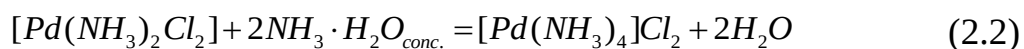
Используемые реактивы: гексагидрат нитрата церия (III) (Ce(NO₃)₃·6H₂O, Alfa Aesar 99,5%); хлорид палладия (II) (PdCl₂, Alfa Aesar 99,999%); пентагидрохлорид тетраэтиленпентамина (ТЕРАPHC, Aldrich 98%); гидроксид аммония (NH₄OH, Alfa Aesar, 28-30% NH₃); карбонат натрия безводный (Na₂CO₃, Alfa Aesar 99,5%); хлорид натрия (NaCl, Alfa Aesar 99%); нитрат серебра (AgNO₃, Alfa Aesar 99,9995%); метанол (CH₃OH, J.T.Baker Ultra Pure); бидистиллированная вода.

Синтез НЧ диоксида церия (IV) проводили методом осаждения, описанным в работе [156]. Методика модификации его поверхности описана в работе [A4]. Сперва был получен раствор ТЕРАPHC, содержащий 10% ТЕРАPHC, путем растворения 1,11 г ТЕРАPHC в 10 мл дистиллированной воды. Затем, концентрированный раствор аммиака добавляли к раствору до достижения pH = 7-8. На следующем шаге была приготовлена суспензия диоксида церия (IV) в полученном растворе ТЕРА, используя 1 г диоксида церия (IV). Затем полученную суспензию перемешивали в течение 2 часов, промывали 4 раза с использованием центрифугирования со скоростью 15000 об/мин и, наконец, высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение суток. В дальнейшем будем ссылаться на полученный в результате данной процедуры материал как на CeO₂-ТЕРА.

Хлорид тетрааминопалладия (II) ([Pd(NH₃)₂]Cl₂) синтезировали из хлорида палладия (II) [A4], растворяя его в насыщенном растворе хлорида натрия и добавляя 5% раствор аммиака до достижения pH = 10–11. в насыщенном водном растворе хлорида натрия. Как результат, были получены желтые кристаллы хлорида диаминпалладия (II):



Полученное вещество, после промывки дистиллированной водой для удаления хлорид-ионов и высушивания при 60 °С в воздушной атмосфере, растворяли в небольшом количестве концентрированного раствора аммиака, получая бесцветный раствор:



Раствор выпаривали при комнатной температуре, в результате чего образовались бесцветные кристаллы хлорида тетрааминопалладия (II) ($[Pd(NH_3)_4]Cl_2$), используемого в качестве прекурсора Pd.

Далее осуществлялась пропитка материала подложки CeO₂-ТЕРА раствором хлорида тетрааминопалладия (II). Процедура пропитки описана в работе [A4]. 12,4 мг прекурсора растворяли в 12,5 мл дистиллированной воды. Раствор нагревали до 60 °С при перемешивании, после чего добавляли 129 мг CeO₂-ТЕРА. Полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин, затем добавляли 0,2 М раствор карбоната натрия до pH=8. Смесь перемешивали в течение 1 ч, центрифугировали 3 раза и промывали дистиллированной водой. Промытый материал сушили в течение ночи при 60 °С.

Затем проводилось восстановление НЧ Pd. Материал помещали в трубчатую печь в фарфоровых тиглях и нагревали до 350 °С в потоке аргона (50 мл/мин), после чего подавали вместо него смесь водорода и аргона (2.5 и 47.5 мл/мин, соответственно). При этих условиях материал выдерживали в течение 1 ч, затем систему охлаждали до комнатной температуры в потоке аргона. Теоретическое содержание Pd равнялось 4 мас.%. На полученный материал в дальнейшем будем ссылаться как на Pd/CeO₂-ТЕРА.

В качестве образца сравнения в данной работе использовались НЧ Au на модифицированной подложке CeO₂-ТЕРА (Au/CeO₂-ТЕРА). При синтезе использовался аналогичный подход, что был описан ранее для Pd/CeO₂-

ТЕРА, за исключением того, что при синтезе использовали дигидрат тетрахлораурата (III) натрия ($\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar 99,99%) в качестве прекурсора без замены хлора аминогруппами. Все использованные количества реагентов приведены в таблице 2.2 (как для Pd/CeO₂-ТЕРА, так и для Au/CeO₂-ТЕРА).

Таблица 2.2 Реагенты, использованные для синтеза Pd/CeO₂-ТЕРА и Au/CeO₂-ТЕРА

Образец	Соль-прекурсор	m(Ме в прек.), мг / n(Ме в прек.), ммоль	m(CeO ₂), мг
Pd/CeO ₂ -ТЕРА	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	12.4 / 0.0505	129
Au/CeO ₂ -ТЕРА	$\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12.6 / 0.0317	150

2.1.2 Синтез с мониторингом роста НЧ Pd на немодифицированной подложке CeO₂

Используемые реактивы: гексагидрат нитрата церия (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar 99,5%); хлорид палладия (II) (PdCl_2 , Alfa Aesar 99,999%); бидистиллированная вода.

НЧ диоксида церия (IV) синтезировали методом, описанным в разделе 2.1.1. Затем 17,9 мг (0.101 ммоль) прекурсора Pd в форме PdCl_2 растворяли в 25 мл дистиллированной воды, нагревали при непрерывном перемешивании до 60 °C и добавляли 300 мг синтезированного CeO₂. Смесь перемешивали в течение 1 часа, центрифугировали 3 раза, промывали дистиллированной водой и сушили в течение ночи при 60 °C.

Полученный порошок был разделен на 3 части и помещен в низкотемпературную ячейку Praying Mantis (Harrick Scientific Products Inc, г. Нью-Йорк, США), установленную в спектрометре Bruker Vertex 70 (Bruker, г. Биллерика, МА, США) и соединенную с внешней газовой линией, оснащенной регуляторами массового расхода Bronkhorst EL-FLOW (Bronkhorst High-Tech B.V., г. Руурло, Нидерланды). Каждый из трех образцов

нагревали в токе Ar (46,5 мл/мин) до 30, 150 или 300 °С соответственно, со скоростью нагрева 5 °/мин и последующим пребыванием в потоке аргона при максимальной для конкретного образца температуре в течение 30 мин для десорбции гостевых молекул, в частности, воды.

После этого, смесь водорода, угарного газа и аргона (2,5, 1 и 46,5 мл/мин, соответственно) была пропущена через образец в течение 1 ч для восстановления PdCl_2 и выращивания НЧ Pd. После этого подачу водорода прекращали и образцы медленно охлаждали до 30 °С в смеси угарного газа (1 мл/мин) и аргона (46,5 мл/мин). Полученные образцы были промаркированы как Pd/CeO₂-30, Pd/CeO₂-150 и Pd/CeO₂-300, соответственно.

2.1.3 Синтез с мониторингом роста НЧ Pd на модифицированных МОКП топологии UiO-66

Используемые реактивы: безводный хлорид циркония (ZrCl_4 , Across Organics, 98%), бензойная кислота (БА, Вектон, 99%), 4-аминобензойная кислота (БА-NH₂, Вектон, 99%), 1,4-бензолдикарбоновая кислота (Alfa Aesar, >98 %), тетрахлопалладат калия (II) (K_2PdCl_4 , Sigma Aldrich, 98 %), диметилформамид (Carl Roth GmbH + Co. KG, ≥99,5 %), изопропанол (Sigma Aldrich, 99,5 %), бидистиллированная вода.

МОКП UiO-66 с дефектами в виде отсутствующих линкеров синтезировали сольвотермальным методом путем добавления десяти эквивалентов бензойной кислоты по методике, описанной в работах [79, 96]. Для этого 0,2512 г безводного тетрахлорида циркония растворяли в 25 мл диметилформамида при перемешивании. Затем добавляли 58,3 мкл деионизированной воды. После этого добавляли 1,3151 г бензойной кислоты в качестве модулятора, а после полного растворения – 0,1789 г %), 1,4-бензолдикарбоновой кислоты в качестве линкера. Прозрачный раствор в закрытом сосуде помещали в печь, предварительно нагретую до 120 °С, на 24 часа. После охлаждения до комнатной температуры осадок собирали центрифугированием при 13000 об/мин в течение 15 мин и промывали

диметилформамидом при комнатной температуре и перемешивании в течение 24 часов. Затем осадок снова собирали с помощью центрифугирования. После этого осадок промывали диметилформамидом центрифугированием и аналогичным способом промывали изопропанолом. Осадок сушили в сушильном шкафу при 60°C в течение 24 часов. Полученный образец получил название UiO-BA.

Далее, для постсинтетического обмена 2 г UiO-BA и 16,54 г BA-NH₂ добавляли к 200 мл диметилформамида и оставляли перемешиваться в течение 16 часов при комнатной температуре. Полученный осадок 2 промывали раза диметилформамидом и 2 раза промывали изопропанолом с помощью центрифугирования. Осадок сушили в сушильном шкафу при 60 °C в течение 24 часов. Такой постсинтетически замененный образец был промаркирована как UiO-BA-NH₂.

На следующем этапе образцы UiO-BA и UiO-BA-NH₂ были пропитаны K₂PdCl₄. В каждом случае 0,7 г МОКП добавляли к 35 мл деионизированной воды при перемешивании. Затем добавляли 0,756 г K₂PdCl₄ и оставляли при комнатной температуре при перемешивании на 2 часа. Полученный осадок промывали деионизированной водой и центрифугировали 6 раз. Образцы после пропитки будем называть Pd²⁺/UiO-BA и Pd²⁺/UiO-BA-NH₂, соответственно.

На финальном этапе образцы помещали в реакционную камеру ячейку Praying Mantis (подобно процессу описанному в разделе 2.1.2), нагревали со скоростью 5 °C/мин до 200 °C и активировали в течение 1 ч в потоке аргона (50 мл/мин) — см. диапазон А-Б-В на рисунке 2.1.

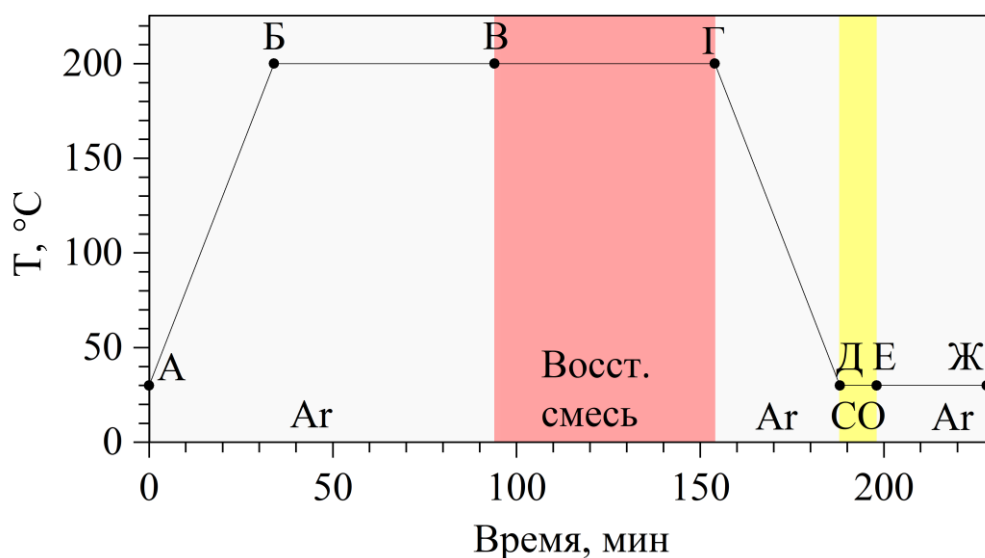


Рисунок 2.1 Схема синтеза образцов Pd@UiO-BA и Pd@UiO-BA-NH₂.

Затем образцы восстанавливали (В-Г) в смеси H₂/CO/Ar (2,5, 0,25 и 47,5 мл/мин соответственно) и затем охлаждали в токе Ar (Г-Д). Восстановленные образцы были обозначены как Pd@UiO-BA и Pd@UiO-BA-NH₂. Небольшое количество CO было добавлено к восстановительной смеси с целью диагностики *in situ*. Также были подготовлены образцы, восстановленные (на этапе В-Г рисунка 2.1) без использования CO – в смеси H₂/Ar (2,5, и 47,5 мл/мин соответственно) – в дальнейшем будем ссылаться на них как Pd@UiO-BA (H₂) и Pd@UiO-BA-NH₂ (H₂). Информация о финальных образцах, синтез которых описан в данном разделе, внесена в таблицу 2.1, а их описание вместе с промежуточными образцами приведено отдельно в таблице 2.3, а также на рисунке 2.2 где показаны модели синтезированных структур.

Таблица 2.3. Образцы полученные в ходе синтеза НЧ Pd на модифицированных МОКП топологии UiO-66.

Обозначение	Описание
Материал подложки	
UiO-BA	МОКП топологии UiO-66 с дефектными порами, содержащими бензоаты в линкерах
UiO-BA-NH ₂	МОКП топологии UiO-66 с дефектными порами, содержащими аминбензоаты в линкерах
Образцы после пропитки	
Pd ²⁺ @UiO-BA	UiO-BA пропитанный прекурсором Pd ²⁺
Pd ²⁺ @UiO-BA-NH ₂	UiO-BA-NH ₂ пропитанный прекурсором Pd ²⁺
Образцы после восстановления в H ₂ /CO/Ar	
Pd@UiO-BA	Pd ²⁺ @UiO-BA восстановленный в смеси H ₂ /CO/Ar
Pd@UiO-BA-NH ₂	Pd ²⁺ @UiO-BA-NH ₂ восстановленный в смеси H ₂ /CO/Ar
Образцы сравнения после восстановления H ₂ /Ar	
Pd@UiO-BA (H ₂)	Pd ²⁺ @UiO-BA восстановленный в смеси H ₂ /Ar
Pd@UiO-BA-NH ₂ (H ₂)	Pd ²⁺ @UiO-BA-NH ₂ восстановленный в смеси H ₂ /Ar

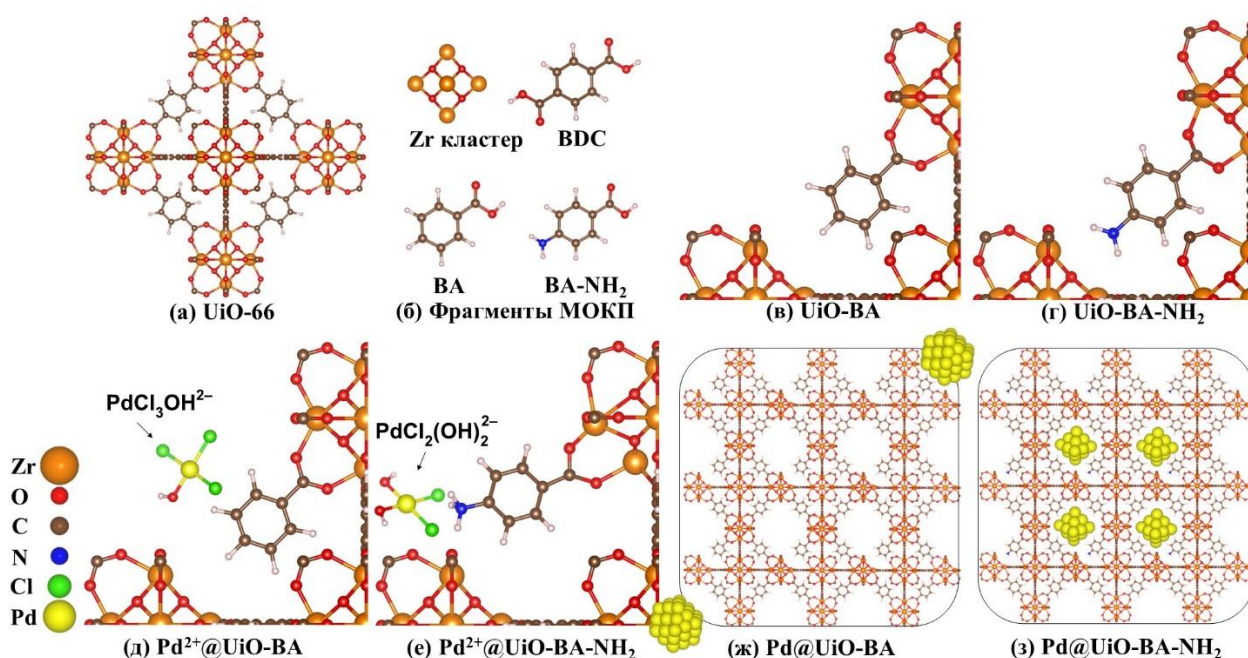


Рисунок 2.2 Структурные модели МОКП UiO-66 на разных стадиях функционализации: (а) фрагмент кристаллической решетки UiO-66, (б) строительные фрагменты МОКП - металлические структурные единицы и органические линкеры, (в) вид дефектной поры с линкером 1,4 бензолдикарбоновой кислоты (BDC), замещенным при синтезе модулятором ВА, (г) – дефектная пора с бензойной кислотой (ВА), постсинтетически замещенной 4-аминобензойной кислотой (ВА-NH₂), (д, е) гидролизированный прекурсор Pd, взаимодействующий с дефектными линкерами, (ж, з) фрагмент кристаллической решетки UiO-66 после восстановления НЧ Pd.

2.2 Описание примененных методов диагностики, условий проведения экспериментов и экспериментальных установок

Для диагностики материалов, описанных в данной работе, применялся ряд общих спектральных и не спектральных методов характеристики. Ниже следует описание оборудования, заданных параметров и условий проведения экспериментов, общих для образцов, описанных в табл. 2.1. Более конкретные и специфичные для каждого образца детали эксперимента приведены в разделах 3.1-3.3.

2.2.1 Методы диагностики с использованием рентгеновского излучения

Рентгенофлуоресцентный элементный анализ (РФА) всех образцов проводили на спектрометре Bruker M4 Tornado (Bruker, Биллерика, МА, США), оснащённом детектором XFlash 430 в диапазоне от 0 до 26 кэВ. Для этого с помощью лабораторного прессы подготавливали таблетку диаметром 13 мм и массой 500 мг из борной кислоты (H_3BO_3), в которой делалось углубление, в которое насыпали 2-3 мг образца и запрессовывали повторно. Сигнал флуоресценции регистрировали в вакууме для 10 различных точек со временем регистрации 10 с и затем усредняли полученные данные с помощью встроенного программного обеспечения Bruker.

Рентгеновские дифрактограммы порошков измеряли с использованием дифрактометра D2 PHASER компании Bruker (г. Биллерика, МА, США) в геометрии Брэгга-Брентано. Данные регистрировались на длине волны $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) в диапазоне углов 2θ от 5 до 90° с шагом 0,02°, время экспозиции составляло 0,1 секунды в каждой точке. Анализ и аппроксимация полученных данных функциями Лоренца проводили с использованием кода Jana2006 [157].

Данные спектроскопии рентгеновского поглощения на К-крае Pd были получены на линии СТМ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт». [158] В качестве источника излучения использовался кольцо-накопитель с током 80-100 мА и энергией электронного пучка 2,5 ГэВ. Вычитание фона, нормализация, калибровка по энергии и аппроксимация спектров рентгеновского поглощения были выполнены в программном пакете Demeter. [159] Геометрия и детали проведения эксперимента отличались для приведенных в данной работе образцов друг от друга, подробное описание приведено в разделах 3.1-3.3

2.2.2 Методы электронной микроскопии

Для проведения характеристики материалов использовался метод ПЭМВР и микроскоп FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP (FEI Company, г. Хиллсборо, OR, США), для которого ускоряющее напряжение составляло 80–200 кВ. Оценка распределения размеров НЧ Pd проводилась на основе 500 НЧ для каждого образца, обнаруженных на изображениях ПЭМВР с использованием программного комплекса ImageJ.

Для получения изображений использовалась сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) с применением детектора HAADF Fischione, который обладал пространственным разрешением 0,2 нм. [160]

Энергодисперсионное рентгеновское картирование выполняли с использованием спектрометра EDAX Ametek и определяли пространственное распределение Pd в образце, а также атомов подложки.

2.2.3 ИК-спектральные методы диагностики

Ex situ измерение ИК-спектров в геометрии нарушенного полного внутреннего отражения проводилось для всех образцов с использованием спектрометра Bruker Vertex 70 (Bruker, Биллерика, МА, США), экипированного приставкой Bruker Platinum ATR Platinum с алмазным кристаллом. Спектры регистрировали в диапазоне от 4000 до 500 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} и 64 сканированиями с использованием ртутно-кадмиевого теллуридного детектора (МСТ), охлаждаемого жидким азотом. Фоновый спектр сравнения был измерен с пустым кристаллом приставки на воздухе.

Измерение ИК-спектров в контролируемой атмосфере (в том числе и при адсорбции зондирующих молекул CO) проводилось также на спектрометре Bruker Vertex 70 в геометрии диффузного отражения с использованием низкотемпературной ячейки Praying Mantis (Harrick Scientific Products Inc, г. Нью-Йорк, США) и ртутно-кадмиевого теллуридного детектора. Измерения проводились в диапазоне от 5000 до 300 см^{-1} с

разрешением 1 см^{-1} и 64 сканированиями и автоматически преобразовывались в единицы поглощения с помощью функции Кубелки–Мунка. Фоновый спектр сравнения был измерен для порошка KBr, помещенного в реакционную камеру, оборудованную куполом с окнами из KBr. Для смешивания и управляемой подачи газов в ячейку, где был размещен образец в виде порошка, использовалась система подачи газов, оснащенная расходомерами Bronkhorst EL-FLOW (Bronkhorst High-Tech B.V., г. Руурло, Нидерланды), Внешний вид установки показан на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 Установка, на которой проводились эксперименты по измерению ИК-спектров в контролируемой атмосфере, в том числе и с использованием зондирующих молекул CO.

Данная экспериментальная установка позволяла регулировать температуру образца (в диапазоне от -180 до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) и расход газа (в диапазоне от 0.2 до 50 мл/мин), а также включала вакуумный насос, позволяющий вакуумировать объем реакционной камеры (с порошкообразным образцом внутри) до давления 5×10^{-3} мбар.

2.2.4 Исследования каталитической активности

Активность всех полученных в ходе данной работы катализаторов проверялась с помощью модельной реакции окисления CO (1.1) Для НЧ Pd на подложке из модифицированного МОКП топологии UiO-66 (образец Pd@UiO-BA-NH₂) были также тесты в реакции дегидрирования муравьиной кислоты (1.2). Условия проведения тестов каталитической активности и мониторинг продуктов каталитической реакции значительно отличались для каждого типа образцов, более детальное описание тестов приведено в разделах 3.1-3.3.

2.2.5 DFT-расчеты

Расчеты в рамках теории функционала плотности были выполнены в программном пакете Vienna ab initio (VASP 5.2). [161, 162] Для представления области ядра атома в сочетании с функционалом корреляционной энергии Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) был выбран метод усиленной волны проектора.[163] Энергия отсечки для базиса плоских волн была ограничена 600 эВ. Расчеты проводились для кубического ящика 23 Å с кластером Pd₅₅ в центре (диаметром 1,1 нм). Одиночная молекула CO была помещена в разные места этого нанокластера, образуя тем самым 7 различных структур. Учитывалась только гамма-точка. Для оптимизации геометрии использовался алгоритм сопряженного градиента. ИК-частоты были получены при параметре IBRION=7 во входном файле с использованием скрипта, разработанного Дэвидом Карханеком.[83]

3 РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

3.1 НЧ Pd на аминок-модифицированной подложке как эффективный катализатор низкотемпературного окисления СО.

В этой части работы представлено исследование НЧ Pd на аминок-модифицированной подложке диоксида церия (IV) (образец Pd/CeO₂-ТЕРА), синтезированных с использованием метода влажной пропитки и дальнейшего восстановления в потоке H₂/Ar. [A1, A4]

В качестве образца сравнения в данной части работы выступал коммерческий катализатор в виде НЧ Pd на углеродной подложке (Pd/C) с содержанием Pd 5% масс. (Chimet SpA) [155].

3.1.1 Исследования элементного состава

Элементный анализ методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии подтвердил содержание палладия в синтезированном образце Pd/CeO₂-ТЕРА 3 мас.%, что немного меньше теоретического значения (4 мас.%).

С помощью СПЭМ с энергодисперсионным рентгеновским картированием для НЧ Pd на модифицированной подложке диоксида церия (II) изучали элементное распределение Pd, Ce и O. УМикроизображения демонстрируют однородное распределение Pd по всей поверхности НЧ подложки для Pd/CeO₂-ТЕРА (рисунок 3.1).

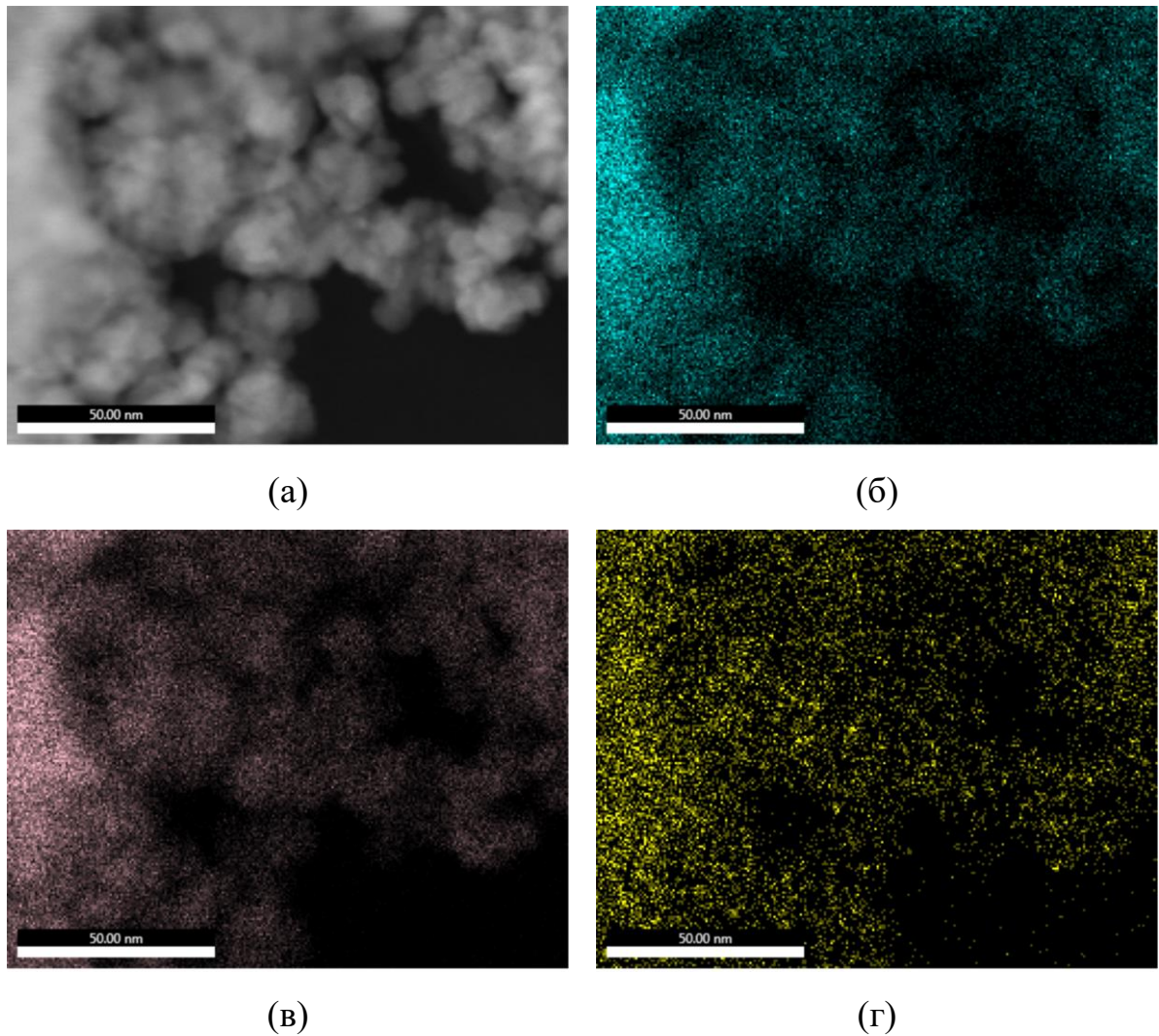


Рисунок 3.1 (а) Микроизображение Pd/CeO₂-ТЕРА, полученное методом СПЭМ; карты распределения элементов: (б) кислорода (голубой), (в) церия (бежевый) и (г) палладия (желтый).

Аналогичное исследование для образца сравнения Au/CeO₂-ТЕРА показало неравномерное распределение Au по подложке и наличие значительно более крупных НЧ благородного металла чем в случае Pd/CeO₂-ТЕРА (рисунок 3.2)

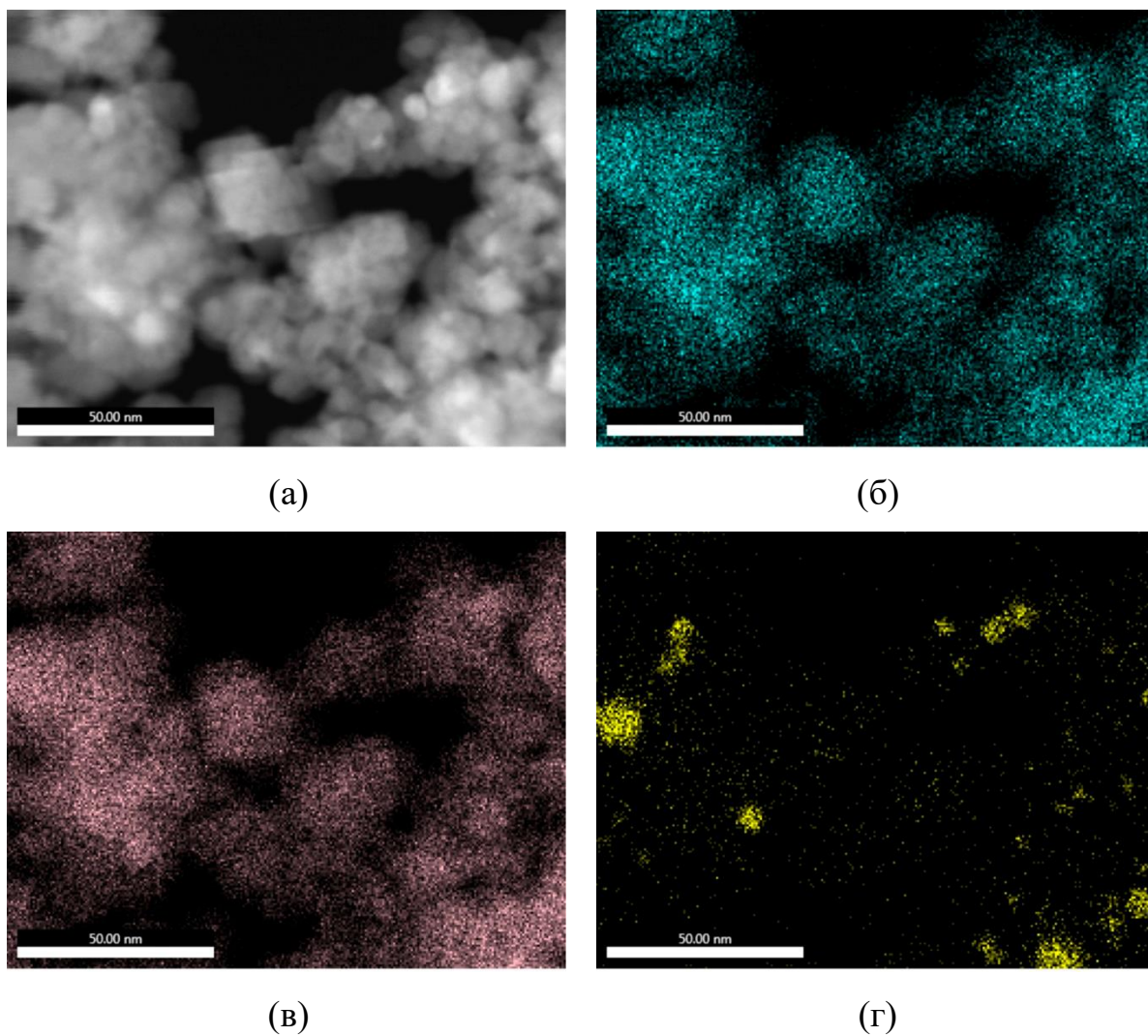
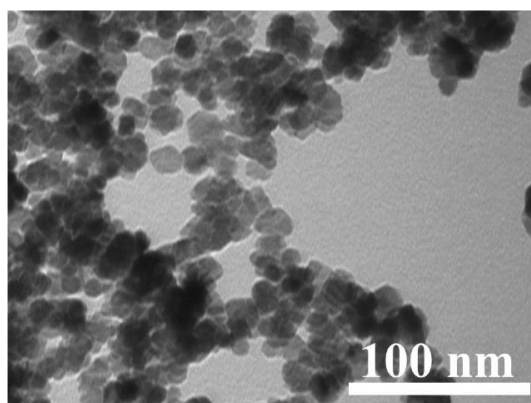


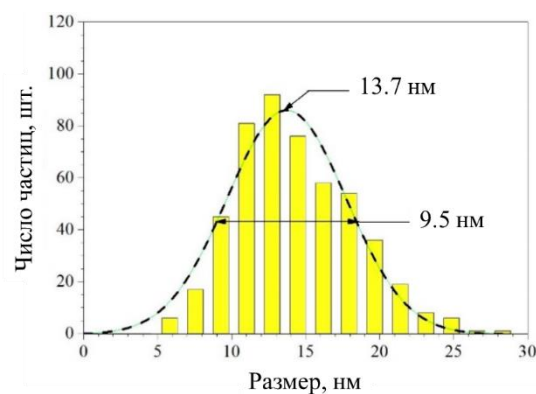
Рисунок 3.2 (а) микроизображение Au/CeO₂-ТЕРА, полученное с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии; карты распределения элементов: (б) кислорода (голубой), (в) церия (бежевый) и (г) золота (желтый).

3.1.2 Анализ размера и структуры НЧ

Средний размер НЧ CeO₂-ТЕРА определенный по данным ПЭМВР составил $13,7 \pm 1,6$ нм (рисунок 3.3).



(a)



(б)

Рисунок 3.3 (а) микроизображение $\text{CeO}_2\text{-TEPA}$; (б) распределение НЧ по размерам.

Присутствие кристаллической фазы диоксида церия было подтверждено интенсивными пиками на дифрактограммах для исходного материала подложки $\text{CeO}_2\text{-TEPA}$ и $\text{Pd/CeO}_2\text{-TEPA}$, а также для образца сравнения $\text{Au/CeO}_2\text{-TEPA}$ (рисунок 3.4). В случае материала подложки $\text{CeO}_2\text{-TEPA}$ все дифракционные пики можно отнести к гранецентрированной кубической структуре флюорита с пространственной группой $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (JCPDS 34-0394) со средним размером частиц, оцененным методом Дебая–Шеррера[164], $10,8 \pm 2,3$ нм.

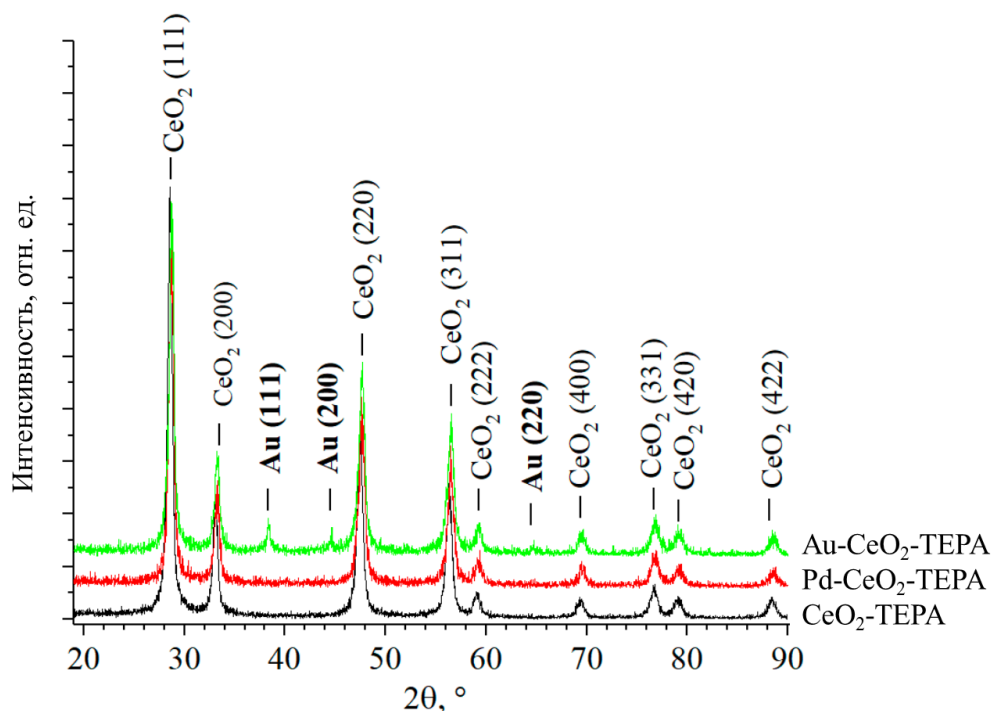
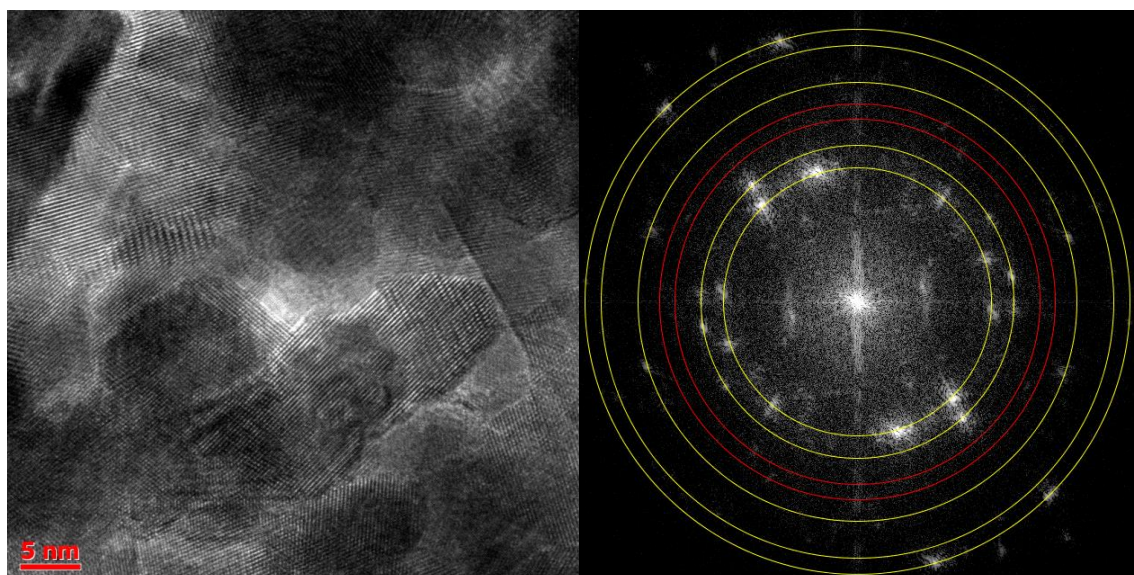


Рисунок 3.4 Дифрактограммы образцов CeO_2 -ТЕРА (черный), Pd/CeO_2 -ТЕРА (красный) и Au/CeO_2 -ТЕРА (зеленый). $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0.15406$ нм.

В случае образца сравнения Au/CeO_2 -ТЕРА, были обнаружены пики связанные с присутствием фазы Au. Для образца Pd/CeO_2 -ТЕРА не было обнаружено наличие фазы Pd и PdO на дифрактограммах даже после продолжительной регистрации сигнала в узкой области 2θ от 35° до 45° , где ожидался наиболее интенсивный пик Pd(111). Полученные данные согласуются с гипотезой, согласно которой в случае Pd/CeO_2 -ТЕРА благодаря наличию аминогрупп в соли-прекурсоре должны были получиться значительно более мелкие НЧ, чем в случае Au/CeO_2 -ТЕРА, где прекурсор не содержал аминогруппы. Подобный эффект согласуется с литературными данными, где подобное явления наблюдалось для высокодисперсных НЧ Pd [112, 165, 166].

Микроизображения ПЭМВР Pd/CeO_2 -ТЕРА показаны на рисунке 3.5а.



(a)

(б)

Рисунок 3.5 (а) ПЭМВР -микроизображение Pd/CeO₂-ТЕРА; (б) Фурье-образ изображения с окружностями, относящимися к дифракции на CeO₂ (желтый), Pd и PdO (красный).

Изображения ПЭМВР позволили различить нанокристаллическую структуру CeO₂, однако они не позволяли прямо отличить НЧ Pd от подложки из оксида церия (IV) из-за низкого Z-контраста ($Z(\text{Pd}) = 46$ и $Z(\text{Ce}) = 58$) [167] и малого размера НЧ Pd. Используя код ImageJ [160], было применено преобразование Фурье для всех изображений. Далее на полученных Фурье-преобразованных изображениях через пятна, соответствующие дифракционным рефлексам электронного пучка, проводились окружности, диаметр которых соответствовал межплоскостным расстояниям кристаллической структуры исследуемых материалов.

Пример преобразованного изображения с отображенными межплоскостными расстояниями для кристаллического Pd и PdO представлен на рисунке 3.5б. Аналогичный анализ был проведен и для образца сравнения Au/CeO₂-ТЕРА (рисунок 3.6), где также были зафиксирован сигнал от Au (значительно более сильный чем в случае Pd в образце Pd/CeO₂-ТЕРА)

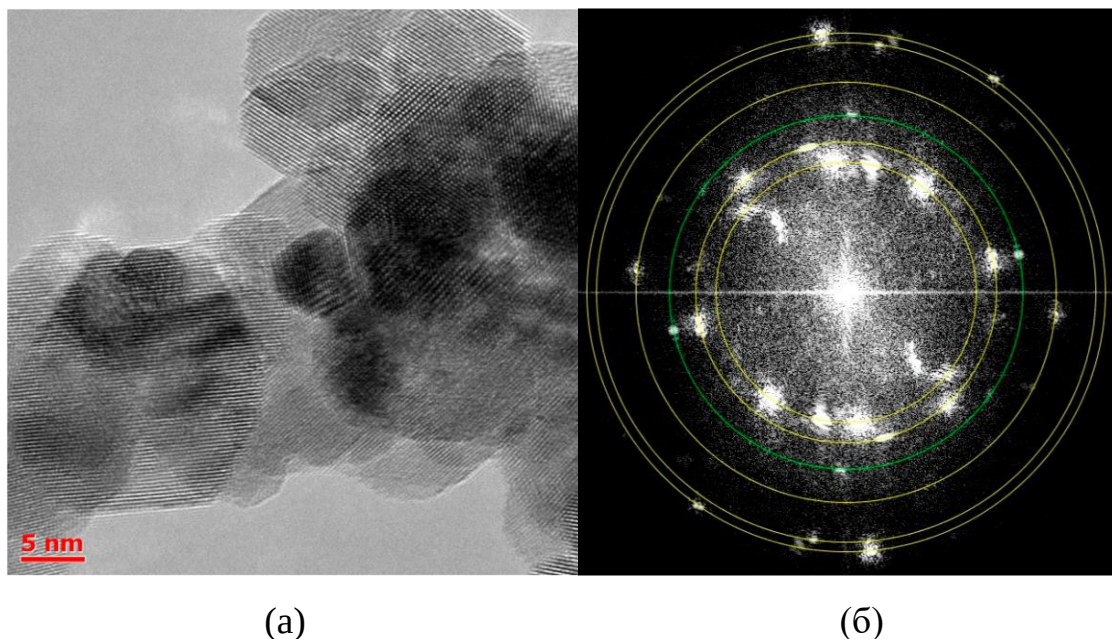


Рисунок 3.6 (а) Микроизображение ПЭМВР Au/CeO₂-ТЕРА; (б) Фурье-образ изображения с окружностями, проведенными через пятна относящимися к дифракции на CeO₂ (желтый) и Au (зеленый).

Таким образом, применение таких традиционных методов диагностики НЧ как XRPD и ПЭМВР в случае образца Pd/CeO₂-ТЕРА не позволяет получить информацию о размере и структуре высокодисперсных НЧ Pd, максимум (в случае ПЭМВР) позволяет подтвердить их наличие в образце.

В это же время метод спектроскопии рентгеновского поглощения позволяет провести качественное сравнение образцов, содержащих НЧ разного размера. В качестве образца сравнения использовали коммерческий катализатор Pd/C (Chimet SpA) с содержанием Pd 5 мас. % от и средним размером НЧ Pd равным 2,7 нм.

Для образца Pd/CeO₂-ТЕРА и образца сравнения Pd/C 40 мг катализатора в виде порошка помещали в кювету толщиной 3 мм с рентгенопрозрачными окнами из каптона. Измерения спектров рентгеновского поглощения проводились при атмосферных условиях в режиме флуоресценции. Использовался монохроматор Si(111) и твердотельный детектор. В качестве

образца сравнения использовали также спектры Pd фольги, измеренные в режиме пропускания.

Полученные таким образом спектры рентгеновского поглощения в околопороговой области К-края Pd приведены на рисунке 3.7.

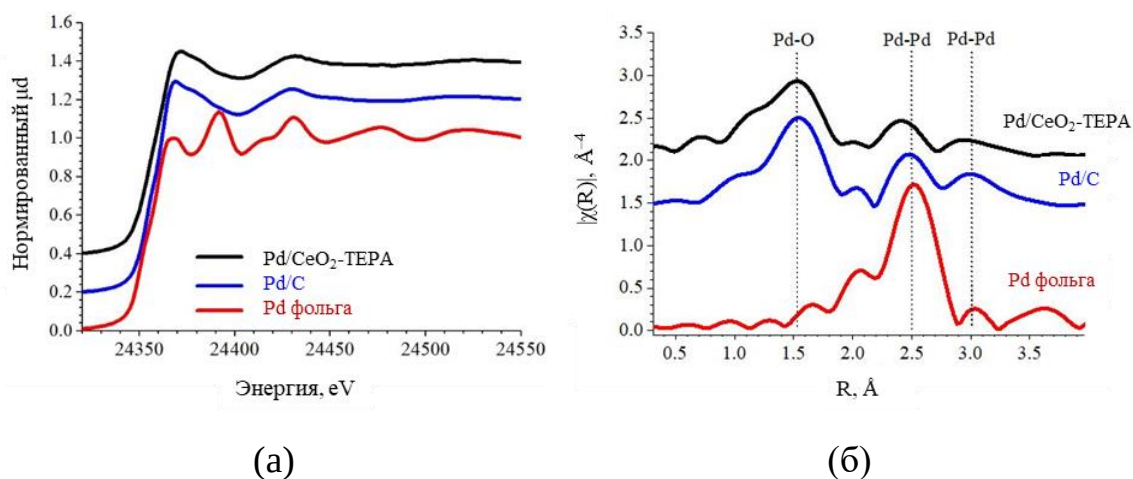


Рисунок 3.7 (а) Спектры рентгеновского поглощения вблизи К-края Pd; (б) Фурье-преобразование, выполненное для $k^2 \cdot \chi(k)$. Вклады координационных оболочек Pd-O и Pd-Pd показаны пунктирными линиями.

Как следует из формы спектров рентгеновского поглощения в околопороговой области К-края Pd, на воздухе оба катализатора были окислены, что заметно из их сравнения с металлической Pd фольгой. Результаты анализа ПЭМВР показали наличие слабых дифракционных пятен фазы PdO, что подтверждает гипотезу о наличии связей Pd-O в образце Pd/CeO₂-TEPA. Сравнительный анализ амплитуды спектров рентгеновского поглощения указывает, что амплитуда пиков Pd-Pd в образце Pd/CeO₂-TEPA была меньше, чем в случае с образцом Pd и значительно ниже, чем у фольги. Это говорит о том, что средний размер частиц Pd/CeO₂-TEPA меньше, чем в случае с образцом Pd/C. Для дополнительного подтверждения этой гипотезы было выполнено Фурье-преобразование данных $k^2 \cdot \chi(k)$, которое показало интенсивный пик при 1,5 $\text{\AA}$, соответствующий связям Pd-O.

Максимумы, наблюдаемые при 2,5 и 3,0 Å, соответствуют связям Pd-Pd. Эти связи присутствуют как в неокисленном ядре НЧ Pd, так и на окисленной поверхности катализатора. Интенсивность связей Pd-Pd в Фурье-трансформанте уменьшилась для Pd/CeO₂-ТЕРА по сравнению с образцом сравнения Pd/C. Это может быть объяснено меньшим вторым координационным числом. Кроме того, максимумы Pd-Pd в Pd/CeO₂-ТЕРА сместились в сторону уменьшения межатомных расстояний. Оба наблюдения указывают на то, что размер синтезированного образца частиц Pd меньше, чем у коммерческого образца, средний размер которого составляет 2,7 нм. Теоретическое моделирование также подтверждает, что уменьшение размера НЧ Pd приводит к уменьшению расстояний между атомами Pd-Pd из-за поверхностной релаксации, а также к уменьшению координационного числа из-за большего вклада поверхности с ненасыщенными связями Pd-Pd. [168]

3.1.3 Характеризация активных центров Pd с помощью ИК-спектроскопии адсорбированных молекул

Процесс сравнения размера НЧ Pd с помощью спектров рентгеновского поглощения, как было показано в разделе 3.1.2, является сложной задачей, требующей наличия аттестованных образцов сравнения и проведения эксперимента с использованием синхротронных источников рентгеновского излучения.

В данном исследовании нами была применена адсорбция молекул СО в качестве зондирующих молекул и ИК-спектроскопия диффузного отражения с преобразованием Фурье для устранения недостатка информации о доступных участках адсорбции на частицах Pd и их размерах в случае Pd/CeO₂-ТЕРА. В качестве эталона также использовалась адсорбция на чистом материале подложки CeO₂-ТЕРА. Измерения ИК-спектров адсорбированных молекул СО в случае исследований образца НЧ Pd на амино-модифицированной подложке диоксида церия (IV) (образец Pd/CeO₂-

ТЕРА), осуществлялось только для предварительно восстановленных частиц в условиях *ex situ*.

На начальном этапе исследования образец подвергался нагреванию с увеличением температуры на 5 градусов в минуту до достижения 200 °С в условиях постоянного вакуума с целью удаления гостевых молекул (например, воды и остатков растворителя), далее через образец пропускали смесь водорода и аргона (5 и 45 мл/мин, соответственно) в течение 30 мин для восстановления палладия и устранения возможных остатков хлора. Затем проводили охлаждение образца до при -140 °С при непрерывном вакуумировании в течение 3 ч. Далее измерили последний спектр до адсорбции СО при низкой температуре и далее его использовали его как спектр сравнения. На следующем шаге проводили адсорбцию монооксида углерода проводили при -140 °С для избежания возможной карбонизации поверхности [169]. Для этого в течение 10 мин через образец пропускали поток СО (5 мл/мин). После этого удалили газовую фазу и физадсорбированные молекулы СО, вакуумируя образец с плавным снижением давления. На заключительной стадии образец нагревали до комнатной температуры с шагом 5 градусов/мин. ИК-спектры регистрировали в течение всего процесса адсорбции/десорбции.

Данная процедура позволила восстановить НЧ Pd и частично подложку диоксида церия (IV). Для восстановленного CeO₂-ТЕРА при максимальном покрытии СО (4 мбар для CeO₂-ТЕРА и 7,5 мбар для Pd/Ce CeO₂-ТЕРА), на спектрах наблюдалось три пика в области карбониллов (рисунок 3.8а), расположенные на 2172, 2159 и 2104 см⁻¹. Они полностью исчезали при вакуумировании образца после уменьшения давления до 5×10⁻³ мбар при -140 °С.

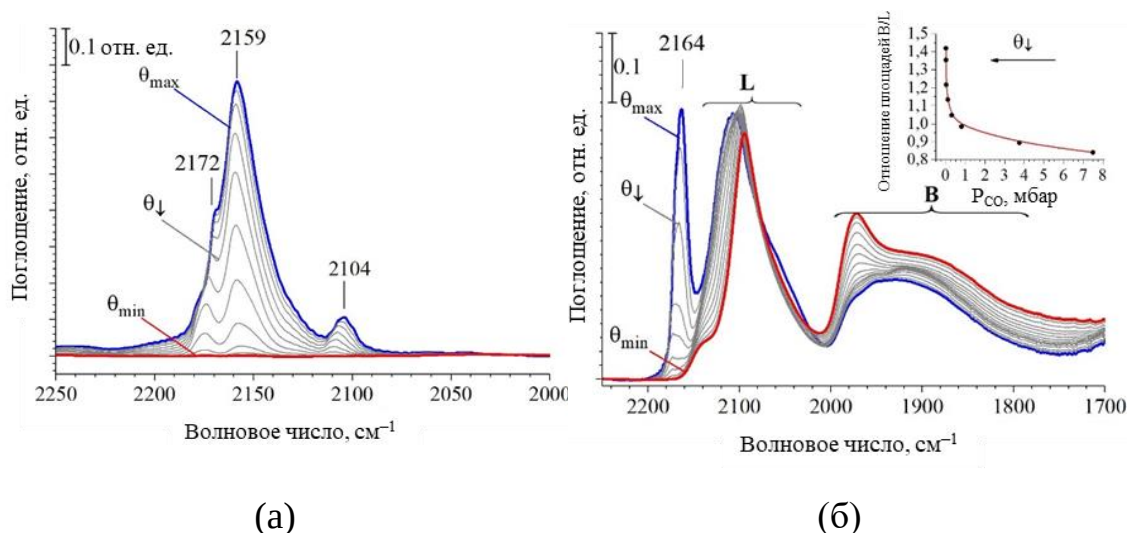


Рисунок 3.8 ИК-спектры CeO₂-ТЕРА (а) и Pd/CeO₂-ТЕРА (б) при десорбции СО при -140 °С. Синяя линия на графике представляет спектр, измеренный при максимальном покрытии СО, серые линии - серии спектров, полученные при уменьшении покрытия СО. Красная линия - спектр после непрерывной десорбции СО. На вставке показана зависимость отношения площадей под пиками, соответствующими линейным и мостиковым карбонилам (L и В, соответственно), от давления СО.

Пик на 2172 см^{-1} был отнесен к случаю линейно адсорбированных молекул СО на координационно ненасыщенных ионах Ce^{4+} , что хорошо согласуется с литературными данными, где этот пик наблюдался на 2169 [170], 2170 [171] и 2165 см^{-1} [172]. Пик вблизи 2159 см^{-1} был отнесен к линейной адсорбции СО на ионах Ce^{3+} для восстановленного оксида церия (III) на 2161 [171], 2162 [173] и 2156 см^{-1} [174]. Стоит отметить, что ряд авторов относил этот пик к случаю адсорбции СО на ионах Ce^{4+} с иной координационной ненасыщенностью, нежели в случае полосы на 2172 см^{-1} : сообщается о пиках на 2150 [172], 2156 [175] и 2151 см^{-1} [169]. Последний пик в районе 2104 см^{-1} при десорбции СО испытывал сдвиг в область низких частот и полностью исчез во время десорбции СО при исследовании образца

CeO₂-ТЕРА, следовательно, он не будет давать вклада в результирующий спектр и в случае Pd/CeO₂-ТЕРА после десорбции.

Для образца Pd/CeO₂-ТЕРА была видна только одна отчетливая полоса поглощения, связанная с адсорбцией на подложке из диоксида церия (рисунок 3.8б), расположенная около 2164 см⁻¹ при максимальном давлении СО и полностью исчезала при последующем вакуумировании. Эта полоса поглощения была отнесена к адсорбции СО на ионах Ce³⁺, что хорошо согласуется с тем фактом, что Pd способствует восстановлению церия водородом [176]. Эта полоса также имела плечо с высокочастотной стороны, что можно объяснить присутствием координационно ненасыщенных ионов Ce⁴⁺ в небольших количествах по сравнению с CeO₂-ТЕРА.

Адсорбция СО на поверхности нанокристаллического Pd имела сложный характер. На рисунке 3.8б показано, что спектр содержит две группы полос. Первая группа соответствует молекулам СО, которые линейно связаны с атомами Pd (обозначены как "L"), а вторая группа представляет мостиковые карбонилы (обозначены как "B").

Первая группа состояла из двух пиков. Максимум наиболее интенсивной полосы поглощения наблюдался на 2108 см⁻¹, при вакуумировании испытывал сдвиг в красную область вплоть до 2096 см⁻¹. Этот пик имел низкоинтенсивное плечо в области более низких частот. Согласно результатам разложения ИК-спектра на компоненты с помощью функций Гаусса (рисунок 3.9), максимум тяжести этой компоненты приходится на 2056 см⁻¹.

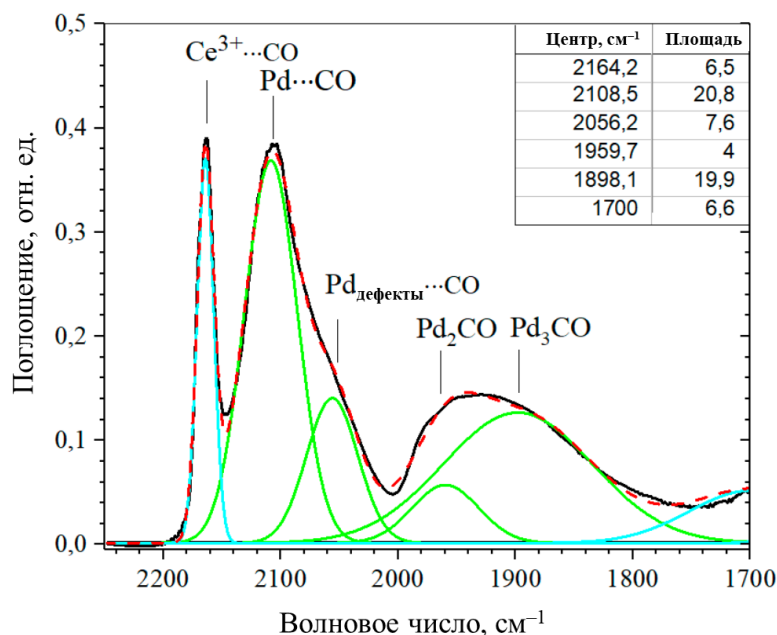


Рисунок 3.9 Разложение спектров на компоненты при адсорбции CO на Pd/CeO₂-TEPA, измеренных при максимальном давлении $P_{CO} = 7.5$ мбар

Наиболее интенсивный и самый высокочастотный пик группы «L» может быть отнесен к случаю линейной адсорбции CO на хорошо диспергированном, но не кристаллическом Pd [177, 178] (рисунки 3.8б и 3.9). Его низкочастотное плечо относится к случаю линейной адсорбции CO дефектах НЧ Pd, т.е. на низкокоординированных атомах Pd (ребра, вершины, ступеньки, террасы НЧ и т. д.). При этом снижение интенсивности для низкочастотного плеча происходит значительно медленнее, чем для высокочастотной интенсивной компоненты, что согласуется с более сильной связью CO с дефектами Pd [179].

Адсорбция CO на ионных центрах Pd²⁺ и Pd⁺ не наблюдалась: полосы поглощения около 2170 и 2120 см⁻¹, соответственно [30, 31], отсутствовали, что свидетельствует о практически полном восстановлении прекурсора. Однако при уменьшении покрытия НЧ Pd молекулами CO мы наблюдали малоинтенсивный пик в районе 2140 см⁻¹, который при высоком давлении CO был скрыт более интенсивным пиком. Предположительно, данный пик относится к связи между молекулой CO и отдельными атомами Pd на

поверхности. Эти атомы Pd координируют атомы кислорода, что подтверждается результатами моделирования методом DFT, которые указывают на частоту колебания $\nu(\text{C-O})$ равную 2137 см^{-1} для моделей PdO_2 на поверхности $\text{CeO}_2(111)$. [32]

Вторая группа пиков («В» на рисунке 3.8б) состоит из двух широких полосы поглощения с центром вблизи 1960 см^{-1} и более широкой от 1950 до 1850 см^{-1} , соответственно. Они связаны с колебаниями т.н. двухкратных и трехкратных мостиковых карбониллов (*англ.* «2- and 3-fold carbonyls»).

При понижении давления СО в процессе вакуумирования интенсивность этих пиков увеличивается, что особенно заметно для высокочастотного пика в группе "В", который указывает на адсорбцию СО на двух атомах Pd. Это изменение было объяснено тем, что молекулы СО переходят из менее энергетически выгодных положений (линейные карбонилы) в более выгодные положения (мостиковая координация). [150]

На основе спектров Pd/CeO₂-ТЕРА, подвергнутых разложению на компоненты с помощью функций Гаусса (рисунок 3.9), оценка размера частиц может быть выполнена в соответствии с методикой, описанной в работе [33]. Для этого было рассчитано отношение суммарных площадей под участками «В» и «L» при различных покрытиях монооксида углерода (давление варьировалось от $7,5$ до 5×10^{-3} мбар) при $-140 \text{ }^\circ\text{C}$. Согласно полученным зависимостям (вставка на рисунке 3.8б), это отношение увеличивалось по мере уменьшения давления СО и, следовательно, покрытия НЧ Pd молекулами СО, что хорошо согласуется с данными из литературы [150]. Количество молекул, адсорбированных на мостиковых участках («В»), пропорционально наличию протяженных граней и доступной для создания мостиковых карбониллов площади поверхности. При уменьшении размера НЧ растет доля центров адсорбции на вершинах и углах, а вклад протяженных граней – падает. Таким образом, соотношение В/Л пропорционально размеру НЧ Pd.

В работе [34] для НЧ Pd, нанесенных на подложку TiO_2 , определяли подобное отношение для НЧ Pd размером менее чем 2 нм. Полученные в данной работе соотношения В/Л еще меньше, что свидетельствует о высокой дисперсности НЧ Pd для исследуемого образца. Проверка отношения В/Л после каталитических испытаний оставалось прежним с точностью 2,8% (спектры не показаны для краткости). При этом наблюдалось незначительное изменение относительной интенсивности пиков, связанных с формированием мостиковых карбониллов на 2 и 3 атомах Pd. Последнее указывает на перестройку поверхности НЧ, тогда как средний размер, определенный по соотношению В/Л, практически не изменился.

Для образца Pd/CeO₂-TEPA, дисперсность и величину удельной поверхности НЧ Pd также определяли по хемосорбции СО с помощью автоматической адсорбционной системы ASAP 2020 (Micromeritics, Норкросс, GA, США). Перед измерением образец вакуумировали 30 мин при 110 °С, затем нагревали в токе водорода 10 мин при 150 °С и 30 мин при 200 °С; после этого образец вакуумировали 10 мин при 200 °С и 100 мин при 35 °С. Хемосорбцию СО проводили при 35 °С в диапазоне давлений 0,8–118,0 кПа.

Согласно данным хемосорбции СО размер НЧ Pd был оценен как 2,1 нм, площадь поверхности 238,9 м²/(г_{Pd}) и дисперсность НЧ Pd составила 53,6%. Данный результат подтверждает вывод о высокой дисперсности образца.

Таким образом, ИК-спектроскопия адсорбированных молекул СО показала свою работоспособность в случае исследования высокодисперсных НЧ Pd. Стоит отметить, что подобно описанной в разделе 3.1.2 методике спектроскопии рентгеновского поглощения, в идеале этот метод требует измерения образцов сравнения с известными размерами НЧ при тех же условиях (давление/потоки СО, температура). Тогда по отношению В/Л можно проводить количественный анализ и определять размер частиц с высокой точностью. Однако в данной части работы мы ограничились лишь

подтверждением высокой дисперсности НЧ в случае образца Pd/CeO₂-ТЕРА с помощью данной методики, а также констатации того, что данная методика имеет высокий потенциал при исследовании НЧ Pd на подложках.

3.1.4 Оценка каталитической активности в реакции окисления СО

Тесты каталитической активности были проведены в Институте органической химии им. Зелинского, Лаборатория разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14) [А4].

В экспериментах использовали проточный микрореактор, который состоял из стеклянного капилляра с диаметром 0,8 мм. Внутри микрореактора помещалось 10 мг образца. Смесь газов, состоящая из 16,9% кислорода, 62,4% азота и 20,7% оксида углерода (с мольным соотношением O₂/CO равным 0,82), подавалась в микрореактор с давлением 1 атм и потоком 20 мл/мин. Объемная скорость подачи составляла 120000 ч⁻¹. Температура в микрореакторе контролировалась с помощью термостата Термодат-17 и термопары, которые были установлены на внешней стенке микрореактора (рисунок 3.10).

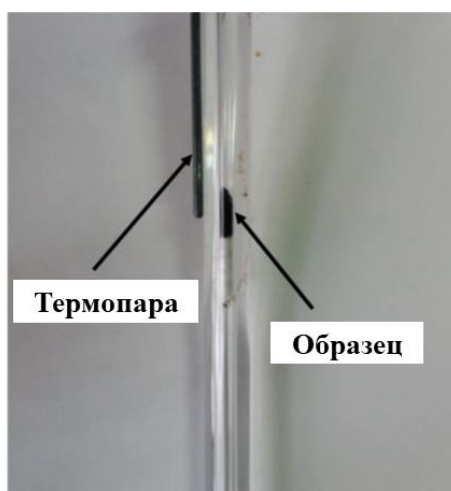


Рисунок 3.10 Микрореактор с образцом

Катализатор был активирован при нагреве до 300 °С в потоке смеси, затем охлажден до комнатной температуры. Далее, катализатор был нагрет со

скоростью 10 °C/мин и газообразные продукты были проанализированы при различных фиксированных температурах. Этот процесс повторялся три раза для оценки стабильности образца.

Состав исходного газа и газовой смеси на выходе из ловушки был анализируем на хроматографе модели 3700, производства НПО «Гранат». Для анализа использовались две колонки, заполненные молекулярными ситами NaX (O₂, N₂, CO) и HayeSep-Q (воздух, CO и CO₂). Газовая проба заполняла две петли фиксированного объема и с помощью шестиходовых клапанов подавалась на анализ в режиме реального времени. Теплопроводящий детектор использовался при температуре колонки 60 °C. В качестве газа-носителя использовался гелий.

Катализатор Pd/CeO₂-TEPA показал высокую активность уже при низкой температуре. Конверсия CO составила около 10% даже при комнатной температуре и достигала 100% при примерно 50 °C (см. рисунок 3.11). В сравнении с этим, эталонный образец Au/CeO₂-TEPA достигал конверсии 82% только при 70 °C.

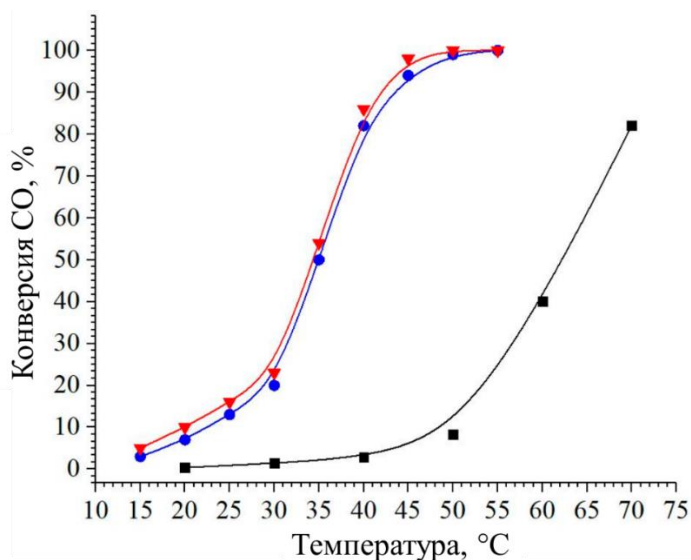


Рисунок 3.11 Зависимость конверсия СО от температуры реакции для двух типов образцов: Pd/CeO₂-ТЕРА (синяя и красная линии, соответствующие первому и третьему циклам соответственно) и образца сравнения Au/CeO₂-ТЕРА (черная линия).

Возможная причина такой высокой каталитической активности синтезированного материала заключается в сильном взаимодействии между Pd и поверхностью материала подложки, а также в его способности накапливать кислород благодаря образованию окислительно-восстановительной пары $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Эта пара способна создавать нестехиометрические оксидные соединения, что позволяет эффективно высвобождать каталитически активные атомы кислорода в материале. [180, 181] Как отмечено в предыдущих разделах, НЧ Pd имеют высокую дисперсность. Маленький размер кластеров Pd максимизирует площадь контакта между металлическими частицами и оксидом переходного металла, что минимизирует поверхность "голых" НЧ Pd и их периферийные эффекты на границе интерфейса. [182, 183] Уменьшение размера нанокластеров Pd также увеличивает отношение активных центров на их поверхности к неактивным атомам внутри НЧ.

При сравнении полученных результатов с литературными данными установлено, что температура, при которой для Pd/CeO₂-ТЕРА достигалась практически полная конверсия, была значительно ниже ряда схожих катализаторов(таблица 3.1).

Таблица 3.1 Сравнение каталитической активности образцов, описанных в литературе и в данном исследовании.

Катализатор	Макс. Конверсия CO, %	T, °C	Источник
5 масс.% Pd/CeO ₂	100	108	[62]
5 масс.% Pd/ZrO ₂	98	150	
5 масс.% Pd/SiO ₂	92	240	
5 масс.% Pd/CeO ₂	100	151	[60]
10 масс.% Pd/CeO ₂	100	173	
5 масс.% Pd/ZnO	98	200	
10 масс.% Pd/ZnO	99	194	
5 масс.% Pd/CuO	98	186	
10 масс.% Pd/CuO	97	192	
0.7% масс.% Pd-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (PCA-R)	100	180	[64]
2 масс.% Pd/CeO ₂	100	125	[65]
2 масс.% Pd/CeO ₂ (T)		143	
2 масс.% Pd/CeO ₂ (HT)		75	
2 масс.% Pd/CeO ₂ (H ₂ O)		105	
0.74 масс.% Pd/CeO ₂ (450 °C)	100	190	[39]
0.74 масс.% Pd/CeO ₂ (600 °C)		190	
0.74 масс.% Pd/CeO ₂ (800 °C)		190	
3.8 масс.% Pd/CeO ₂ (450 °C)		145	
3. масс.% Pd/CeO ₂ (600 °C)		90	

3.8 масс.% Pd/CeO ₂ (800 °C)		175	
7.7 масс.% Pd/CeO ₂ (450 °C)		115	
7.7 масс.% Pd/CeO ₂ (600 °C)		70	
7.7 масс.% Pd/CeO ₂ (800 °C)		170	
1 масс.% Pd/CeO ₂ -rod	100	150	[40]
1 масс.% Pd/CeO ₂ -cube		200	
5 масс.% Pd/SiO ₂	60	300	
1 масс.% Pd/CeO ₂		204	
1 масс.% Pd/TiO ₂		120	
1 масс.% Pd/CeO ₂ -TiO ₂	100	97	[61]
1 масс.% Pd/CeO ₂ (LTR)		97	
1 масс.% Pd/TiO ₂ (LTR)		70	
1 масс.% Pd/CeO ₂ -TiO ₂ (LTR)		54	
3 масс.% Pd/CeO₂-TEPA	100	50	Эта работа

Материалы, описанные в [60, 62-64], допускали полное окисление монооксида углерода только при температурах выше 100 °C. Однако упоминаются и материалы с низкотемпературной каталитической активностью: например, в [39, 61, 65] приведены данные для НЧ Pd, нанесенных на диоксид церия (IV), близкие к полученным в данном исследовании. Различие в температурах, необходимых для полной конверсии, может быть вызвано не только различиями в экспериментальных условиях, но также расположением низкочастотных металлов на разных поверхностях диоксида церия, таких как CeO₂(100) или CeO₂(111). В работе [40] продемонстрировали влияние расположения НЧ металлов на гранях подложки: более высокая конверсия СО при низких температурах наблюдалась при размещении НЧ металлов на поверхности CeO₂(111) подложки, чем в случае поверхности CeO₂(100).

Согласно работе [40], каталитический центр Pd на поверхности $\text{CeO}_2(111)$ более активен благодаря бимолекулярному механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Результаты приведенных там расчетов в рамках теории функционала плотности свидетельствуют о том, что процесс окисления CO на поверхности $\text{CeO}_2(100)$ происходит по механизму Марса-ван Кревелена из-за более слабой связи Ce-O по сравнению с поверхностью $\text{CeO}_2(111)$. Однако, каталитический цикл на Pd/ $\text{CeO}_2(100)$ имеет более высокий барьер свободной энергии по сравнению с Pd/ $\text{CeO}_2(111)$, что соответствует наблюдаемой разнице в активности. Высокая активность Pd/ CeO_2 -ТЕРА в реакции окисления CO, помимо высокой дисперсии Pd, может быть объяснена большим количеством низкочастотных Pd, расположенных на поверхности $\text{CeO}_2(111)$, и это указывает на каталитический механизм Ленгмюра-Хиншельвуда.

В результате проведенных исследований было сформулировано **первое положение**, выносимое на защиту:

«Модификация поверхности подложки 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».

3.2 Процесс роста НЧ Pd с использованием *in situ* ИК-спектроскопии с добавлением зондирующих молекул

В этой части работы описано исследование, в котором ИК-спектроскопия в геометрии диффузного отражения была применена непосредственно для мониторинга роста НЧ Pd на подложке CeO_2 при различной температуре: 30, 150, 300 °C [A2]. Существенным отличием от метода исследования, описанного в разделе 3.1, является *in situ* измерение ИК-спектров непосредственно в процессе восстановления НЧ, а не только для уже выросших НЧ Pd.

3.2.1 Мониторинг роста НЧ

Образцы Pd/CeO₂-30, Pd/CeO₂-150 и Pd/CeO₂-300 были восстановлены из соли-прекурсора PdCl₂, которой был пропитана подложка из НЧ CeO₂ согласно методике, описанной в разделе 2.1.2. В отличие от предыдущего раздела 3.1, в данной части работы использовалась немодифицированную подложку CeO₂.

Другим ключевым отличием было восстановление НЧ Pd с добавлением CO (1 мл/мин) в восстанавливающую смесь H₂ (2,5 мл/мин) и Ar (46,5 мл/мин), а также измерением ИК-спектров образцов в течение всего этого процесса. Фоновый спектр сравнения регистрировали в конце стадии с продувкой образца потоком Ar при 30 °C (для Pd/CeO₂-30), 150 °C (для Pd/CeO₂-150), или 300 °C (для Pd/CeO₂-300), непосредственно перед тем, как начать процедуру восстановления в смеси H₂ (2,5 мл/мин), CO (1 мл/мин) и Ar (46,5 мл/мин) при соответствующей температуре. После этого подачу H₂ прекращали и образцы медленно охлаждали до 30 °C в смеси CO (1 мл/мин) и Ar (46,5 мл/мин). Финальные спектры, измеренные при 30 °C для всех образцов, использовались для сравнения образцов друг с другом после вычитания вклада газообразного CO (спектра, измеренного в ячейке с порошком KBr, заполненной CO).

В данном исследовании также проводилось измерение спектров диффузного отражения при адсорбции зондирующих молекул СО на коммерческом катализаторе Pd/Al₂O₃ при различных температурах, что было необходимо для получения спектров эталонного материала с известным размером частиц. Перед подачей восстанавливающей смеси с молекулами СО образец Pd/Al₂O₃ нагревали до 150 °С в токе Ar (50 мл/мин), затем на образец подавали смесь H₂ (2,5 мл/мин), СО (1 мл/мин) и Ar (46,5 мл/мин) и выдерживали его при данной температуре в течение 1 часа. Затем образец Pd/Al₂O₃ нагревали до 300 °С в смеси Ar/СО (46,5 и 1 мл/мин соответственно) и выдерживали 1 час при 300 °С. Спектры, записанные после стадий при 150 и 300 °С, были подвергнуты разложению на компоненты с помощью функций Гаусса и сопоставлены со спектрами Pd/CeO₂-150 и Pd/CeO₂-300, измеренными в тех же условиях. После этого образец Pd/Al₂O₃ охлаждали до 30 °С в смеси Ar/СО, и финальный спектр также использовался для сравнения со спектрами, измеренными при 30 °С для остальных образцов.

На рисунке 3.12а показаны серии ИК-спектров полученные в процессе восстановления образцов Pd/CeO₂-30, Pd/CeO₂-150 и Pd/CeO₂-300 при трех различных температурах (30, 150 и 300 °С, соответственно).

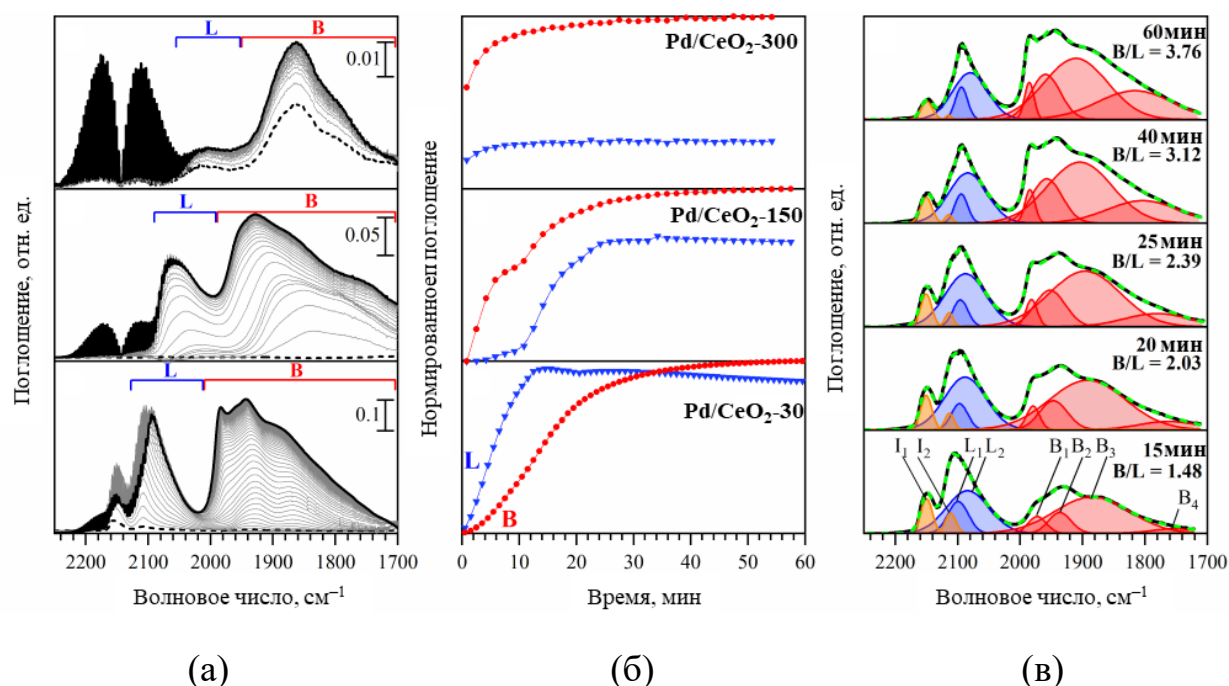


Рисунок 3.12 (а) ИК-спектры при синтезе Pd/CeO₂-300 (верхняя часть), Pd/CeO₂-150 (центральная часть) и Pd/CeO₂-30 (нижняя часть). Черным пунктиром показан спектр в начале, серым показаны линии в процессе, а черной сплошной – после подачи смеси H₂/CO/Ar; (б) Изменения амплитуд пиков линейных (L) и мостиковых (B) карбонил в процессе восстановления при 300, 150 и 30 °C; (в) Разложение на компоненты с помощью функций Гаусса некоторых промежуточных спектров для образца Pd/CeO₂-30.

На всех спектрах, приведенных на рисунке 3.12а наблюдались динамические изменения в области карбонил, возникающие непосредственно при добавлении зондовых молекул CO в восстановительную атмосферу. Были выявлены две полосы поглощения в исследуемой области ИК-спектров, отнесенные к линейным (более высокие частоты, обозначены «L») и мостиковым карбонилам (более низкие частоты, отмечены «B») [2, 30].

Непрерывный рост пиков, связанных с мостиковыми карбонилами (B), наблюдался до конца стадии восстановления. Большее количество мостиковых карбонил связано с большим размером НЧ Pd, поскольку протяженные поверхности увеличивают количество мест, где CO может быть

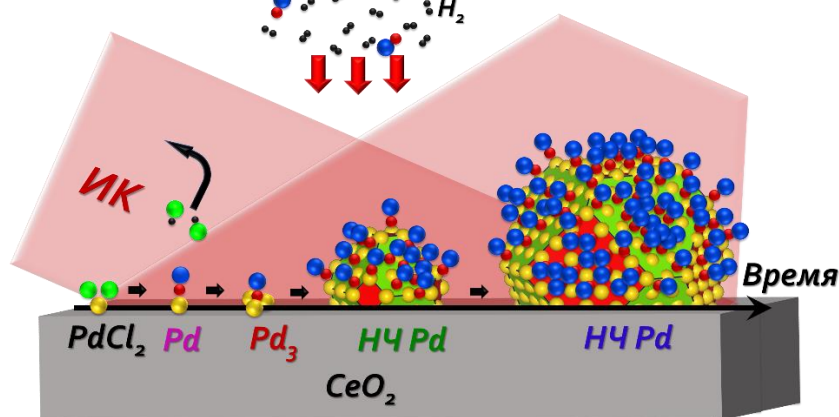
связан с двумя или более атомами. [33, 184] Энергия адсорбции линейных карбониллов ниже, чем мостиковых. Следовательно, количество формируемых линейных карбониллов, и, следовательно, относительная интенсивность соответствующих пиков (L) по сравнению с пиками мостиковых карбониллов (B) значительно снижается при повышенных температурах, как видно из рисунка 3.12а. При этом обе полосы, L и B, смещаются в сторону меньших волновых чисел при повышении температуры. Это связано с уменьшением покрытия CO на поверхности НЧ Pd, и, следовательно, ослаблением латерально-латерального взаимодействия молекул CO друг с другом. [150, 185, 186]

Эволюция интенсивности линейных (L) и мостиковых (B) полос поглощения с течением времени показана на рисунке 3.12б. Одновременно происходят два процесса: адсорбция молекул CO на атомах Pd и рост НЧ Pd. В случае выращивания образца Pd/CeO₂-300, при 300 °C интенсивность B и L быстро увеличивается в течение первых 5 минут восстановления, а затем число линейных карбониллов достигает насыщения (рисунок 3.12б, верхняя часть). Уже первый спектр, измеренный после напуска восстанавливающей смеси на невосстановленный образец, демонстрировал наличие пиков 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 НЧ Pd при 300 °C составило менее 2 минут. Это также подтверждается рентгеновскими синхротронными экспериментами [104, 105], где образование НЧ Pd из PdCl₂bpydc в UiO-67 наблюдалось в первые минуты восстановления в потоке H₂/He при 300 °C.

Интересная динамика наблюдается в случае восстановления образца Pd/CeO₂-150 (рисунок 3.12б, центральная часть). При 150 °C пики линейные карбониллов появляются на спектрах с задержкой на 10 минут по сравнению с мостиковыми. Интенсивность B быстро нарастает в течение первых 5 минут, но затем этот рост замедляется. Первоначальный быстрый рост B в

отсутствие L можно отнести к тримерам Pd на поверхности оксида церия, как схематично показано на рисунке 3.13. Эта гипотеза подтверждается расчетами DFT CO, адсорбированного на небольших нанокластерах Pd_n (n = 1-9) выполненный в работе [187], где частота CO, адсорбированного на тримере Pd, составила 1839 см⁻¹. Через 15 минут интенсивность В и L увеличивается синхронно, что указывает на рост НЧ. Через 30 минут восстановления интенсивность L практически неизменна – слабое монотонное уменьшение можно объяснить уменьшением количества свободных одиночных атомов Pd и дефектов (углов, ребер) при росте/агломерации НЧ. Также в случае данного образца заметно значительное изменение формы спектра в регионе мостиковых карбониллов в течение первых 15 мин восстановления, что может быть связано с перестройкой поверхности НЧ Pd.

При восстановлении в потоке водорода в первую очередь удаляются атомы Cl соли-прекурсора PdCl₂. Это открывает возможность для молекул CO адсорбироваться на изолированных одиночных центрах Pd, что схематично показано на начальном этапе на рисунке 3.13. Этот эффект наиболее заметен при 30 °C (рисунок 3.12б, нижняя часть), где интенсивность пиков группы L увеличивается в начале восстановления заметно быстрее, чем В, и достигает своего максимума в течение 15 минут. 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 полосы В достигает своего максимума лишь в течение следующих 60 минут.



Более подробный анализ спектров во время выращивания образца Pd/CeO₂-30 при 30 ° С основан на разложении промежуточных спектров на компоненты с помощью функций Гаусса (рисунок 3.12в). Результаты данного анализа занесены в таблицу 3.2. Небольшой пик при 2150 см⁻¹ был отнесен к формированию линейных карбониллов на ионах Pd²⁺ (I₁). Также был обнаружен около 2113 см⁻¹, отнесенный к молекулам СО, линейно связанным с ионами Pd⁺ (I₂). Эта интерпретация находится в согласии с литературными данными, в частности, в работе [184] эти полосы были обнаружены при 2140–2150 и 2104–2112 см⁻¹ для Pd, нанесенного на диоксид церия. Положение этих пиков не меняется при восстановлении, тогда как их интенсивность значительно уменьшается. Интенсивность I₁ и I₂ вначале заметно увеличивалась и достигала насыщения через 15 мин восстановления (рисунок 3.12в, 15 мин), но затем их интенсивность снижалась (рисунок 3.12в, 20–60 мин). Такое поведение объясняется удалением лигандов Cl и дальнейшим восстановлением Pd до металлического состояния.

При разложении спектров на компоненты с помощью функций Гаусса в области линейных карбониллов ($2100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$) было выделено два компонента (L_1 и L_2) с максимумами на пригл. 2100 и 2090 см^{-1} в начале восстановления. Пик L_1 можно отнести к колебаниям молекул CO, линейно адсорбированных на одиночных атомах Pd и хорошо диспергированных, но не кристаллическим частицам Pd, а L_2 — к колебаниям молекул CO, линейно адсорбированных на дефектах (углы кластеров, ребра, ступени, изломы поверхности) кластеров Pd. [34]

В области мостиковых карбониллов ($2000\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) наблюдается суперпозиция нескольких пиков. Мостиковые карбонилы на гранях или ребрах Pd(100) (ступеньки, углы, террасы) и гранях Pd(111) дают полосы пригл. 1970 (B_1) и 1930 см^{-1} (B_2), сдвинутые к 1985 и 1959 см^{-1} в конце восстановления. [30, 178] Колебания молекул CO, связанные с 3 атомами Pd (3-кратные карбонилы) на гранях Pd(111) соответствуют широкой полосе вблизи 1900 см^{-1} (B_3). Наконец, поглощение при 1750 см^{-1} (B_4) может быть объяснено колебаниями молекул CO, адсорбированных на границах раздела металл/подложка, или 4-кратных карбониллов на гранях Pd(111). [188]

Таблица 3.2 Результаты разложения спектров, измеренных при 30 °С, на компоненты с помощью функций Гаусса: положение максимумов пиков и нормированных площадей под ними

Образец	Время в восстан овитель ной смеси, мин	ν, см ⁻¹ /Площадь, %								Отноше ние площад ей В/L
		СО адс. на ионах		Линейные карбонилы (L)		Мостиковые карбонилы (В)				
		Pd ²⁺	Pd ⁺	на одинач ных атомах Pd и некрист алличес ких НЧ Pd.	на дефекта х (края, вершин ы)	2-кр. на Pd(100) или дефекта х	2-кр. на Pd(111)	3-кр. на Pd(111)	4-кр или на границе НЧ Pd/подл ожка	
Pd/CeO ₂ - 30	15	2149,9	2111,5	2099,4	2084,1	1972,6	1936,4	1884,9	1753,8	1,48
		6	3,2	9,7	27	4,6	7	40,2	2,4	
	20	2150,4	2113,5	2097,1	2088,2	1979,3	1946,7	1892,1	1763,5	2,03
		4,6	1,7	5,1	25,8	3,6	9,6	44,7	4,8	
	25	2150,6	2114	2095,8	2087,5	1981,8	1952,2	1896,1	1781	2,39
		4	1,2	4,4	23,6	3,3	12,2	42,7	8,6	
	40	2150,3	2114,6	2094,5	2083,8	1984,3	1957,3	1904,3	1803,8	3,12
		3	0,6	3,9	19,5	3,4	13,9	40,4	15,4	
	60	2149,7	2114,6	2094,1	2080,1	1985,3	1959,3	1910,6	1816,2	3,76
		2,1	0,2	4	16,5	3,6	13,4	39,3	20,8	
Pd CeO ₂ - 150	60	2139,2	—	2086,8	2059,3	—	1948,4	1907,4	1784,2	3,2
		0,4		6,6	17,1		6,4	47,1	22,4	
Pd CeO ₂ - 300	60	2129,9	—	2076	2051,4	—	1952,8	1909,2	1798,8	2,33
		1,8		6,6	22,9		3,7	60,0	5,0	
Pd/Al ₂ O ₃	60	2138,3	—	2087,9	2066,4	1980,4	1953,7	1922,9	1797,7	5,5
		0,3		2,5	8,1	3,3	4,4	26,2	24,4	

Частотный диапазон (ν) пиков на ИК-спектрах адсорбированных на образце Pd/CeO₂-30 молекул СО (после 60 мин восстановления) приведен

в таблице 3.3 и сравнен с рассчитанными (ω) частотами при моделировании адсорбции одиночной молекулы CO на определенные участки на поверхности кластера Pd₅₅ (рисунок 3.14). Экспериментальные и теоретические данные находятся в хорошем согласии.

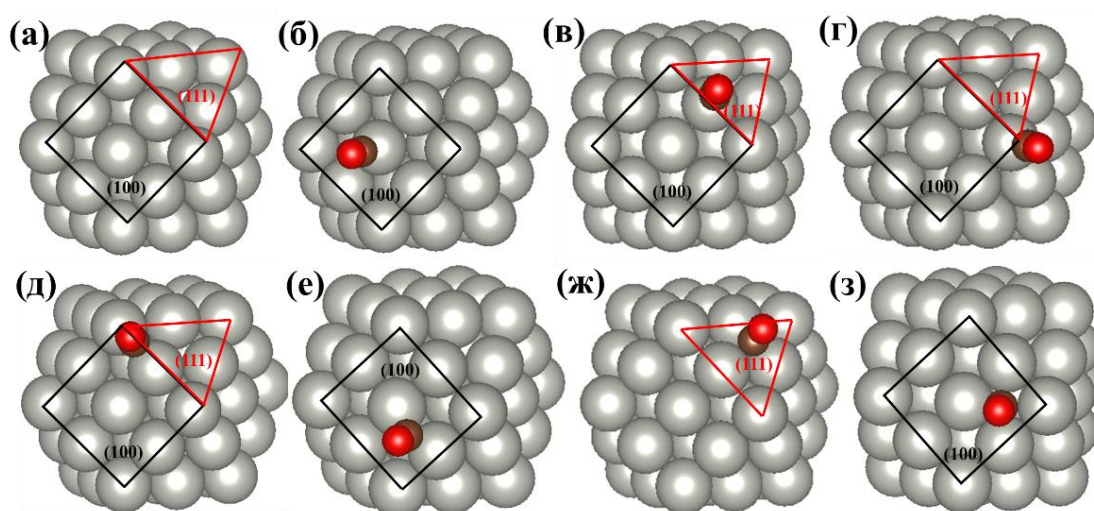


Рисунок 3.14 Оптимизированная структура кластера (А) Pd₅₅. Молекулы CO адсорбированные линейно на грани (В) Pd(100), (С) краю частицы и (D) углу (линейные карбонилы); CO адсорбированные на 2-х атомах Pd на краю частицы (Е) и (F) грани Pd(100); (G) на 3-ех атомах Pd на грани Pd(111) и (H) на 4-ех атомах Pd на грани Pd(111) (мостиковые карбонилы).

Таблица 3.3 Сравнение частот колебаний, полученных экспериментально при выращивании Pd/CeO₂-30 (после 60 минут восстановления) и рассчитанных теоретически.

Эксперимент						
Пик	L ₁	L ₂	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
ν, см ⁻¹	2083-	2047-	1975-	1931-	1851-	1745-1887
	2106	2113	1994	1987	1971	
Моделирование						
Участок						
адсорбции	лин. на	лин. на	2-кр. на	—	3-кр. на	4-кр. на
	Pd(100)	краю, вершине	краю и Pd(100)		Pd(111)	Pd(100)

ω , см^{-1}	2001	1996, 1977	1852, 1841	—	1756	1658
$\omega_{\text{масшт.}}$, см^{-1}	2115	2110, 2090	1958, 1946	—	1856	1753

На рисунке 3.15 представлены результаты разложения спектров на компоненты с использованием функций Гаусса. Эти спектры были измерены *ex situ* после адсорбции СО при 30 °С на образцы Pd/CeO₂-30, Pd/CeO₂-150 и Pd/CeO₂-300, а также на коммерческом образце сравнения Pd/Al₂O₃ (Chimet SpA). Эти результаты были также внесены в таблицу 3.2.

Отчетливый пик при 2140–2150 см^{-1} , связанный с адсорбцией СО на ионах Pd⁺ указывает на то, что прекурсор Pd не полностью восстановился при 30 °С, тогда как количество ионов Pd²⁺, оставшихся после реакции восстановления, было значительно меньше при повышенных температурах. Еще одно важное наблюдение было сделано для эталонного образца Pd/Al₂O₃, где после восстановления был обнаружен ярко выраженный пик около 1980 см^{-1} . Для образцов Pd/CeO₂-150 и Pd/CeO₂-300 этот пик не обнаружен. При это, он присутствовал в случае Pd/CeO₂-30 даже на ранних стадиях роста. Это может быть связано с двухкратными мостиковыми карбонилами на гранях Pd(100). Предполагается, что образцы Pd/CeO₂-30 и Pd/Al₂O₃ имеют как Pd(111), так и Pd(100) грани, в отличие от Pd/CeO₂-150 и Pd/CeO₂-300 с преобладанием граней Pd(111). Это согласуется с тем фактом, что последние два образца содержат более мелкие НЧ Pd, поскольку они были синтезированы при более высоких температурах. Поверхностные энергии для кристаллографических граней возрастают в ряду Pd(111)<Pd(100)<Pd(110)[189]. Следовательно, грани Pd(111) формируются первыми для минимизации поверхностной энергии, а Pd(100) наблюдается только для больших НЧ.

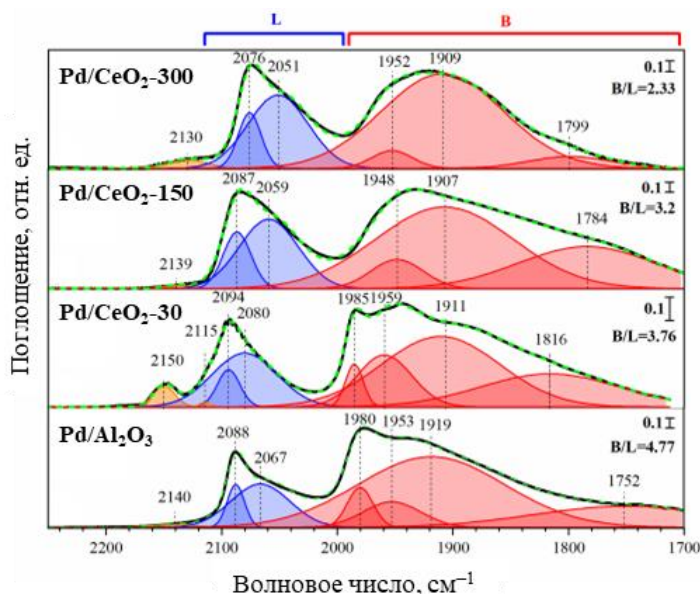


Рисунок 3.15 Результаты разложения ИК-спектров на компоненты, измеренных *ex situ* при адсорбции СО при 30 °С на предварительно выращенные образцы.

Отношение интегральных интенсивностей для мостиковых и линейных карбониллов можно использовать для оценки размера частиц во время восстановления.[33, 184] Отношения площадей В/Л, полученные из спектров адсорбированного СО, собранных при 30 °С для всех образцов, собраны в Таблице 3.2 (крайне правый столбец). Изучая изменения отношения В/Л в процессе восстановления, было отмечено, что НЧ Pd достигали своего устойчивого размера только после 25 минут восстановления при 300 °С (образец Pd/CeO₂-300), 40 минут восстановления при 150 °С (образец Pd/CeO₂-150) и примерно 60 минут при 30 °С (образец Pd/CeO₂-30).

Сравнивая отношения площадей под пиками на рисунке 3.15, можно оценить размер исследованных НЧ как Pd/CeO₂-300 < Pd/CeO₂-150 < Pd/CeO₂-30 < Pd/Al₂O₃. При этом согласно таблице 3.2, средний размер всех синтезированных в данном исследовании образцов НЧ Pd на подложке из диоксида церия был меньше, чем на Pd/Al₂O₃, т.е. не превышал 2,1 нм.

Стоит отметить, что отношения В/Л также можно оценивать при более высоких температурах, но их не следует сравнивать со значениями при

комнатной температуре в силу высокой зависимости покрытия СО от температуры и отличия энергия связей СО при адсорбции СО на разных центрах адсорбции: как упоминалось ранее, линейные карбонилы имеют меньшую энергию связи, чем мостиковые, а трехкратные мостиковые связаны сильнее, чем двухкратные. На рисунке 3.16 и в таблице 3.4 обобщены результаты анализа соотношения площадей В/Л, при 150 °С и 300 °С.

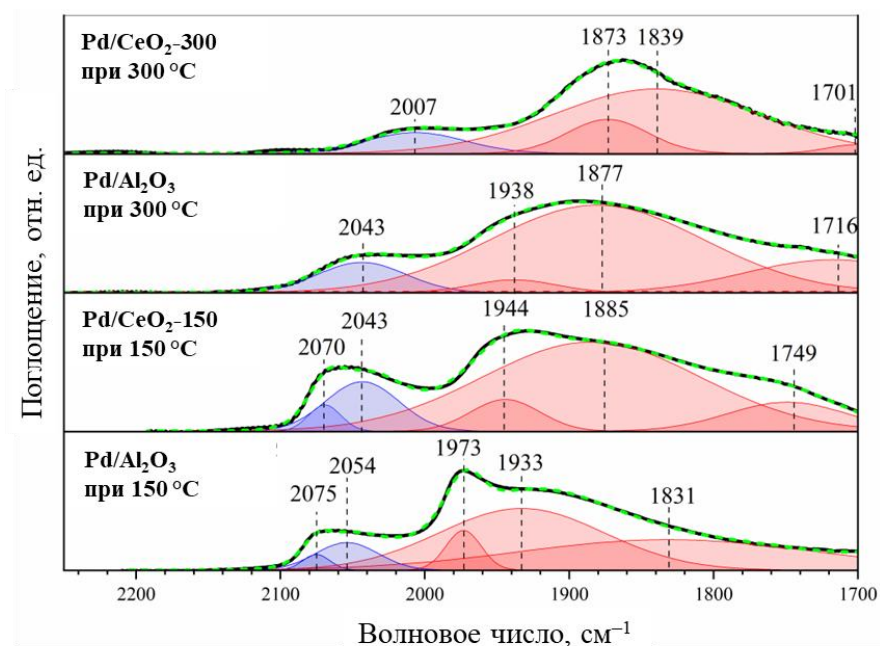


Рисунок 3.16 Результаты разложения ИК-спектров на компоненты, измеренных *ex situ* при адсорбции СО при повышенных температурах на предварительно выращенные образцы.

Таблица 3.4 Результаты разложения спектров на компоненты, измеренных при повышенной температуре °С: положение максимумов пиков и нормированных площадей под ними

Темпе- ратура, °С	Образец	ν, см ⁻¹ /Площадь, %						Отношен- ие площадей В/Л
		Линейные карбонилы (L)		Мостиковые карбонилы (В)				
		на одиночных атомах Pd и некристаллич- еских НЧ Pd.	на дефектах (края, вершины)	2-кр. на Pd(100) или дефектах	2-кр. на Pd(111)	3-кр. на Pd(111)	4-кр или на границе НЧ Pd/подл- ожка	
300	Pd/CeO ₂ - 300	—	2006,6	—	1873,4	1839,4	1700,7	8,1
			11		14,7	71,5	2,8	
	Pd/Al ₂ O ₃	—	2043,8	1938,3	1880,8	—	1717,7	9,5
			9,5	3,8	66,3		20,4	
150	Pd/CeO ₂ - 150	2069,4	2043,4	1944,3	1884,6	—	1748,9	5,6
		2,9	12,3	7,5	66		11,3	
	Pd/Al ₂ O ₃	2075,2	2054	1973,3	1933	1831,6	—	9,6
		1,9	7,6	6,2	44,7	39,7		

Анализ спектров после разложения их на компоненты показал, что отношения площадей В/Л для образцов Pd/CeO₂-150 при 150 °С и Pd/CeO₂-300 при 300 °С были меньше, чем наблюдаемые для Pd/Al₂O₃ при тех же температурах. Это подтверждает результат, полученный в ходе адсорбции при 30 °С, согласно которому размер НЧ в случае образцов Pd/CeO₂-150 и Pd/CeO₂-300 был меньше размера эталонного коммерческого образца. Кроме того, подтверждена возможность проведения такой сравнительной оценки размеров частиц при повышенных температурах.

Наконец, стоит отметить некоторые ограничения предложенного метода. Одно из них связано с побочными химическими реакциями, которые могут происходить после того, как СО добавляли к реакционной смеси. В

смеси CO/H₂ кроме хемосорбции CO на Pd может также протекать и реакция гидрирования CO. Нанокатализаторы Pd на подложке могут избирательно катализировать образование метанола, метана и других углеводородов. [190] Мы можем уменьшить влияние таких реакций на рост НЧ, уменьшив количество зондирующих молекул CO. Другое ограничение возникает из-за необходимости достижения равновесных условий. Когда газовая атмосфера внутри измерительной ячейки с порошком заменяется с инертной на реакционную, требуется время для достижения равновесного покрытия поверхности. Помимо этого, при разных температурах одни и те же НЧ дают различные ИК-спектры адсорбированных молекул CO из-за разной энергии адсорбции на мостиковых и линейных центрах. [2, 150, 186]

3.2.2 Исследования состава и структуры

Элементный рентген-флуоресцентный анализ синтезированных образцов показал, что реальные загрузки Pd близки к теоретическим значениям (4 мас. %): $4,1 \pm 0,5$ мас. % для Pd/CeO₂-150 и $3,9 \pm 0,5$ мас. % Pd/CeO₂-300, и несколько меньше для Pd/CeO₂-30: $2,6 \pm 0,5\%$ масс.

Полученные рентгеновские порошковые дифрактограммы не позволили различить пики, соответствующие как металлическому Pd (JCPDS 46-1043), так и оксиду палладия (JCPDS 41-1107) для всех трех образцов (рисунок 3.17). В частности, отсутствовал наиболее интенсивный пик, связанный с дифракцией на плоскостях Pd(111). Наблюдался только сильный сигнал подложки из диоксида церия (структура флюорита CeO₂ JCPDS 34-0394). Этот факт может быть объяснен чрезвычайно малым размером синтезированных НЧ, что вызвало уширение пиков, и это наблюдение хорошо согласуется с результатами, полученными разными авторами, которые сообщали о трудностях подобного анализа малых НЧ Pd [112, 165]. Средний размер НЧ диоксида церия определили по методу Вильямсона-Холла[191] и оценили в 22–24 нм.

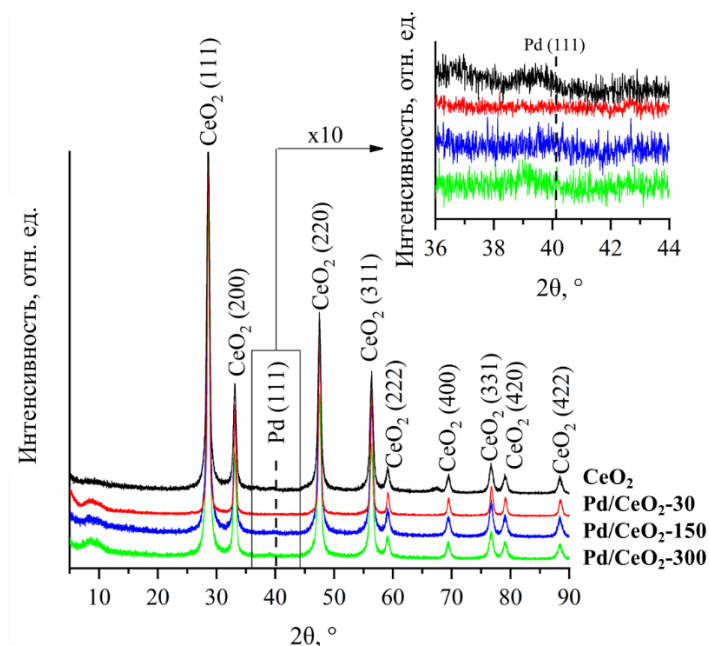


Рисунок 3.17 Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов и материала подложки. $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0,15406$ нм. Пики, связанные с дифракцией на кристаллическом Pd, не видны (на вставке показана увеличенная область, где должен располагаться наиболее интенсивный дифракционный пик Pd(111)).

Анализ ПЭМВР показали нанокристаллическую структуру CeO_2 ; однако полученные изображения не позволяли прямо отличить НЧ Pd от материала подложки из-за низкого Z-контраста (микроизображение образца Pd/ CeO_2 -300 приведено на рисунке 3.18а, изображения остальных образцов не показаны для краткости). Фурье-преобразованное изображение (рисунок 3.18б) позволило выявить слабые пятна, связанные с дифракцией на плоскостях Pd(111) (красная окружность с $d = 0,22(8)$ нм) и на PdO(110) и (121) (слабые пятна на оранжевых окружностях, $d = 0,21(1)$ нм и $d = 0,13(1)$ нм). Все остальные рефлексы произошли от CeO_2 (через них проведены зеленые окружности). Этот анализ подтверждает наличие кристаллических НЧ Pd в исследуемых образцах.

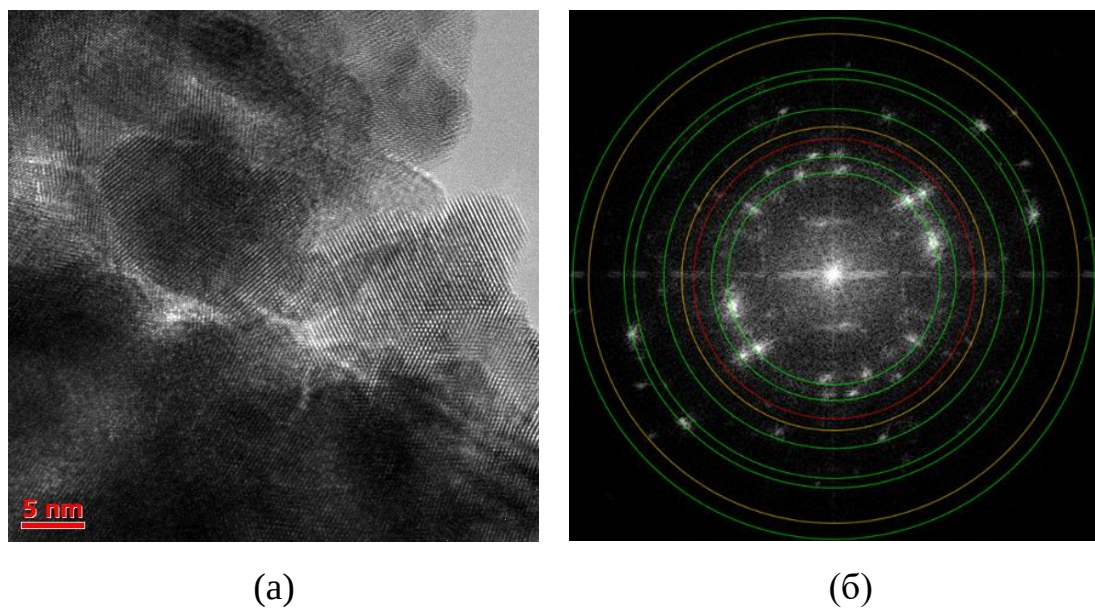


Рисунок 3.18 (а) Микроизображение ПЭМВР Pd/CeO₂-300; (б) Фурье-образ изображения с окружностями, проведенными через пятна относящимися к дифракции на CeO₂ (зеленый), Pd (красный), PdO (оранжевый).

Обнаружение мелкодисперсных наночастиц (НЧ) в синтезированных образцах, подтвержденное с помощью ИК-спектроскопии и подтвержденное отсутствием различных НЧ Pd в рентгенофазовом анализе (рисунок 3.17) и анализе ПЭМВР (рисунок 3.18), свидетельствует о соответствии результатов.

3.2.3 Исследования каталитической активности

Испытания каталитической активности в реакции окисления СО проводились в самодельной каталитическом реакторе (рисунок 3.19). 30 мг порошкообразного образца помещали в реактор между двумя кусочками ваты.

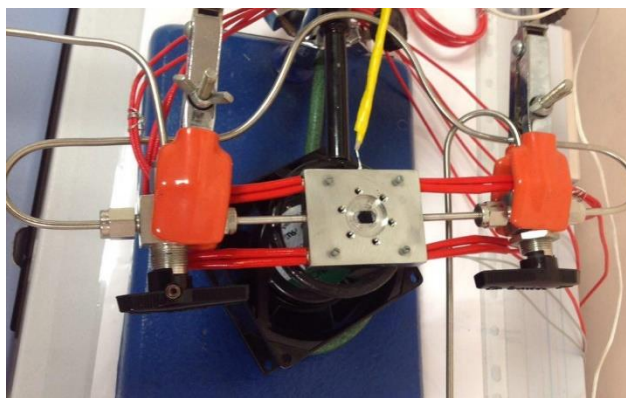


Рисунок 3.18 Каталитический реактор с катализатором.

Для эталонных образцов $\text{Pd/CeO}_2\text{-150}$, $\text{Pd/CeO}_2\text{-300}$ и $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ проводили восстановительную предобработку в смеси H_2 (2,5 мл/мин) и Ar (47,5 мл/мин) при 120 °С в течение 1 ч. Для $\text{Pd/CeO}_2\text{-30}$ окислительную предобработку проводили в потоке O_2 (10 мл/мин) и Ar (40 мл/мин) при 200 °С в течение 1 ч. После этого образец охлаждали до 30 °С в токе Ar (47,5 мл/мин). Затем реакционную смесь CO (1 мл/мин), O_2 (4,5 мл/мин) и Ar (47,5 мл/мин) пропускали через каталитическую камеру с образцом. Материал нагревали до 215 °С в условиях избытка кислорода (мольное отношение O_2/CO составляло 4,5).

Выход газа из ячейки был соединен с газовой ячейкой (High Temperature Cell, Harrick Scientific Products Inc, Нью-Йорк, США), размещенной в спектрометре Vertex 70. ИК-спектрометр использовался для измерения спектров газовых продуктов после прохождения реакционной смесью образца в геометрии пропускания. Перед прохождением реакционной смеси через образец ее через обходной путь направляли в газовую ячейку для регистрации спектра при нулевой конверсии CO в CO_2 для дальнейшей нормализации. ИК-спектры газов, выходящих из каталитической ячейки, регистрировали при фиксированных температурах и стационарных условиях. Площади под пиками, относящимися к пикам CO (2143 см^{-1}), пересчитывали на процент конвертированного CO и далее на количество конвертированного CO в расчете на время и массу Pd .

По результатам испытаний каталитической активности все образцы были менее активны, чем эталонный образец $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, и не достигали 100% конверсии при температуре ниже 215 °С (рисунок 3.19).

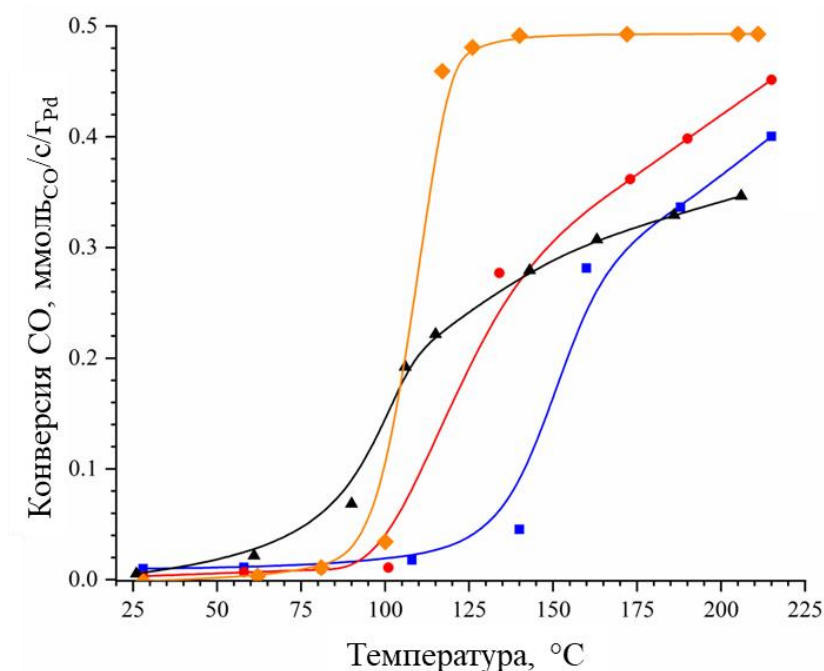


Рисунок 3.19 Конверсия CO в пересчете на ммоль/с/г Pd в зависимости от температуры реакции окисления в смеси 1,9 % CO , 8,5 % O_2 и 89,6 % Ar при общем расходе 50 мл/мин для $\text{Pd}/\text{CeO}_2-300$ (синий), $\text{Pd}/\text{CeO}_2-150$ (красный), $\text{Pd}-30$ (черный) и эталонного образца $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (оранжевый). Молярное отношение $\text{O}_2/\text{CO} = 4,5$.

После пересчета загрузки Pd было обнаружено, что $\text{Pd}/\text{CeO}_2-300$ менее активен, чем $\text{Pd}/\text{CeO}_2-150$. $\text{Pd}/\text{CeO}_2-30$ проявлял более высокую активность при низкой температуре (ниже ~130 °С), тогда как при более высокой температуре активность приближалась к активности образцов $\text{Pd}/\text{CeO}_2-150$ и $\text{Pd}/\text{CeO}_2-300$. Более высокая активность при низкой температуре, вероятно, обусловлена предварительной обработкой в окислительной атмосфере в случае $\text{Pd}/\text{CeO}_2-30$ в отличие от восстановления, проведенного для всех остальных образцов.

В результате было сформулировано **второе положение**, выносимое на защиту:

«Добавление в восстанавливающую смесь газов примеси СО позволяет оценить кинетику роста наночастиц Pd с помощью ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированных молекул, установить в режиме *in situ*, что на подложке CeO₂ средний размер наночастиц Pd возрастает при уменьшении температуры, при которой осуществляется восстановление, а максимальный размер наночастиц достигается после 25 мин при 300 °С, 40 мин при 150 °С и 60 мин при 30 °С».

3.3 Рациональная функционализация UiO-66 НЧ Pd: синтез и *in situ* мониторинг процесса роста с помощью ИК-Фурье спектроскопии

В данной части работы описано исследование процесса роста НЧ Pd, внедренных в дефектные поры модифицированного МОКП топологии UiO-66. [A3]

Как правило, функционализация металлоорганических каркасов НЧ благородных металлов представляет собой сложную задачу, поскольку обычная пропитка металлами материала пористой подложки зачастую приводит к образованию агломератов на поверхности МОКП. Функциональные группы линкеров взаимодействуют с прекурсорами металлов и способствуют гомогенному распределению НЧ в порах МОКП, но их неконтролируемая локализация 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, мы ввели дефекты в UiO-66, используя в качестве модулятора бензойную кислоту (ВА). Во-вторых, модулятор заменили на аминобензойную кислоту (ВА-NH₂). В результате аминогруппы декорировали в основном дефектные поры и притягивали прекурсор Pd после пропитки.

Ключевой методикой диагностики материалов в процессе роста НЧ Pd, как и в случае исследования, описанного в разделе 3.2 данной работы, выступала *in situ* ИК-спектроскопия адсорбированных молекул СО. Показано применение данной методики для оценки кинетики роста НЧ Pd.

3.3.1 Оценка структуры образцов и распределения частиц по размерам, анализ элементного состава

Для контроля кристаллической структуры синтезированных образцов был применен метод рентгеновской порошковой дифракции (рисунок 3.20).

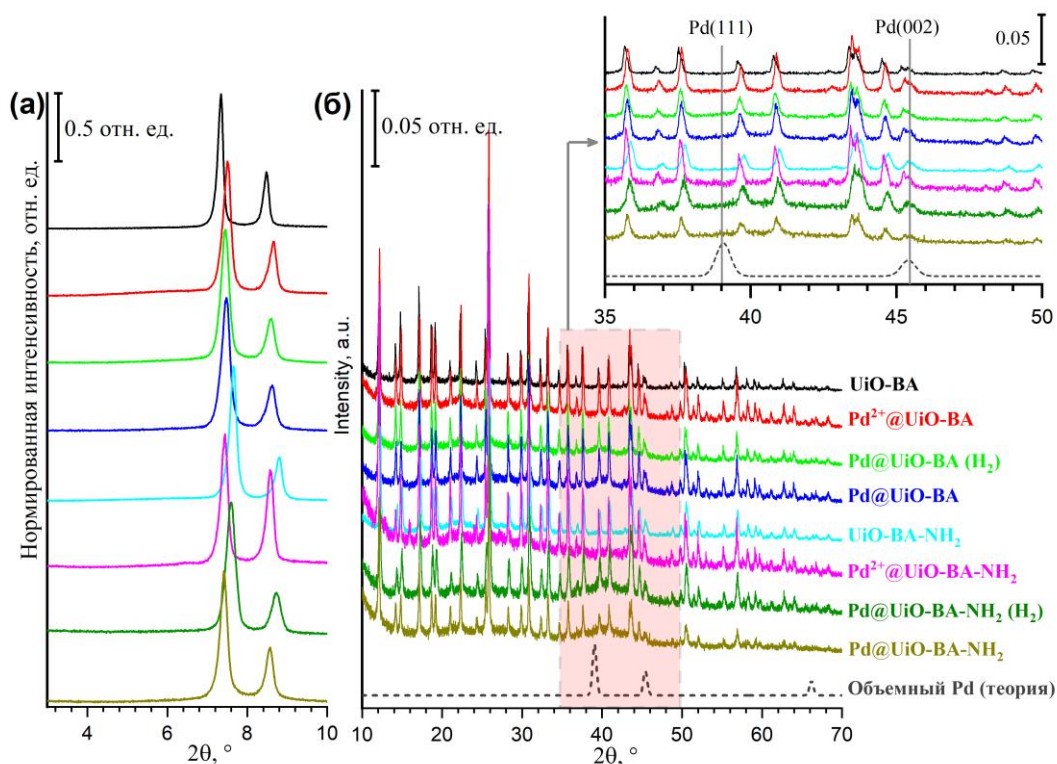


Рисунок 3.20 Экспериментальные дифрактограммы синтезированных образцов и смоделированная картина объемного гранецентрированного кубического Pd. На вставке показана увеличенная область, где ожидалось пиков Pd.

Полученные дифрактограммы подтверждают стабильность каркаса МОКП UiO-66 на всех этапах процедуры синтеза. Их сравнивали с моделью объемного Pd, смоделированной с помощью файла Crystallographic Information File (.cif) [192] из Открытой базы данных Crystallography [193] и программного обеспечения Diamond. [194] Отсутствие каких-либо пиков, связанных с Pd, для восстановленных образцов объясняется малым размером образующихся НЧ. Небольшие вариации положения пиков можно объяснить дыханием решетки МОК из-за влияния влажности при измерениях или изменениями количества молекул растворителя, оставшихся в каркасе. [195, 196]

Изображения ПЭМВР продемонстрировали наличие хорошо диспергированных металлических НЧ в наноструктурированном МОКП UiO-66 (рисунок 3.21а-б). Средний размер НЧ Pd составил $3,3 \pm 0,7$ нм в случае аминок-модифицированного образца (Pd@UiO-BA-NH_2 (H_2)) и $4,5 \pm 2,3$ нм в немодифицированного образца (Pd@UiO-BA (H_2)) с гораздо более широким распределением частиц по размерам в последнем случае (рисунок 3.21в).

Для образцов НЧ Pd на модифицированных МОКП топологии UiO-66 с помощью СПЭМ с энергодисперсионным картированием изучали элементное распределение Pd, Zr и N. Изображения СПЭМ с элементным картированием (рисунок 3.21г-д) выявили присутствие НЧ Pd, а также атомов азота (см. рисунок 3.22), однородно распределенных в объеме структуры МОКП в случае аминок-модифицированного образца. При этом необменный образец Pd@UiO-BA (H_2) содержал более крупные НЧ Pd, расположенные на поверхности МОКП. Средний размер видимых НЧ Pd был больше диаметра пор МОКП [78, 79] для обоих образцов: на поверхности Pd@UiO-BA (H_2) решетка каркаса UiO не ограничивает их рост, к тому же частицы размером 2-4 нм могли занимать несколько ячеек вокруг дефектной поры внутри Pd@UiO-BA-NH_2 (H_2).

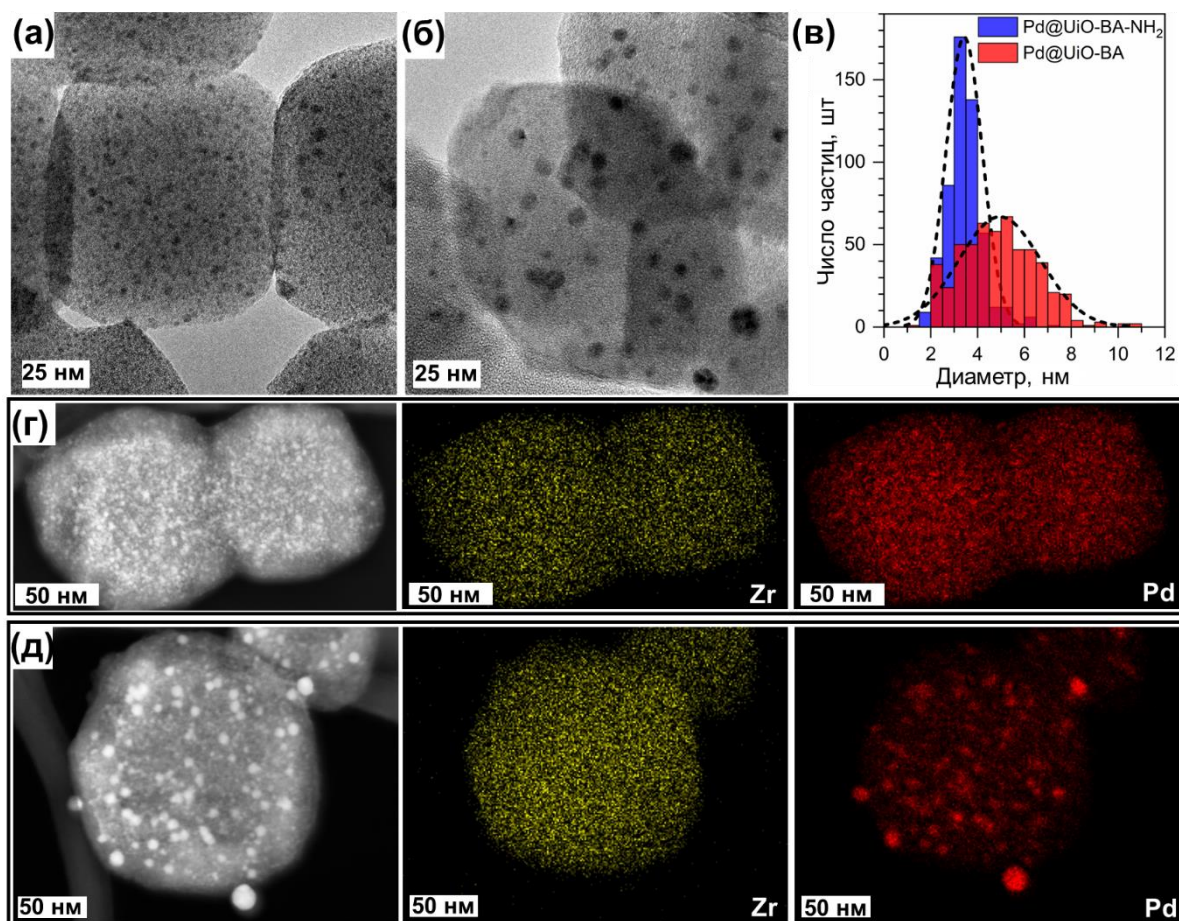


Рисунок 3.21 ПЭМВР-изображения (а) Pd@UiO-BA-NH₂ (H₂) и (б) Pd@UiO-BA (H₂), (в) их распределение по размерам частиц. Изображения СПЭМ с элементным картирование (г) Pd@UiO-BA-NH₂ (H₂) и (д) Pd@UiO-BA (H₂).

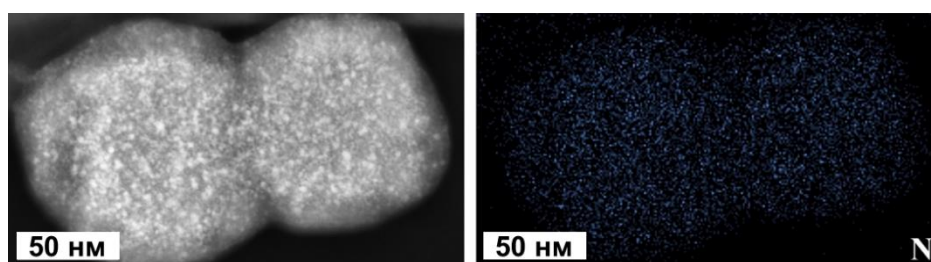


Рисунок 3.22 СПЭМ изображения образца Pd@UiO-BA-NH₂ (H₂) (слева) и распределение азота в образце, полученное с помощью энергодисперсионного рентгеновского картирования (справа).

Комбинированный анализ РФА и ПЭМВР предоставил дополнительную информацию об ультрамалых НЧ Pd, которые трудно

отличить от матрицы UiO из-за более низкого контраста рассеяния. Рентгенофлуоресцентный анализ показал более высокое содержание Pd в нефункционализированном амино-группами МОКП (14 против 9 мас. %) из-за сильного взаимодействия аминогрупп с введенным прекурсором Pd. [91]

В случае образцов НЧ Pd на модифицированных МОКП топологии UiO-66 дополнительно проводили оценку массового содержания Pd по изображениям ПЭМВР: из-за плохого Z-контраста Pd и Zr и отсутствия разрешения НЧ Pd малого размера не могли быть различимы на изображениях ПЭМВР, и потому распределение НЧ Pd по размерам может существенно отличаться от реального. Чтобы оценить, какое количество палладия остается невидимым на изображениях ПЭМВР, приблизительно был оценен объем НЧ Pd (предполагая, что НЧ Pd являются сферами) и объем НЧ UiO-66 (предполагая, что частицы MOF являются сферами или кубами). Затем содержание Pd определяли по уравнению (3.1):

$$\omega_{\text{ПЭМВР}}(Pd) = \frac{m(Pd)}{m(Pd) + m(UiO)} = \frac{\rho(Pd) \cdot V(Pd)}{\rho(Pd) \cdot V(Pd) + \rho(UiO) \cdot V(UiO)} \quad (3.1)$$

где $\omega_{\text{ПЭМВР}}(Pd)$ — содержание Pd, наблюдаемое на изображениях ПЭМВР, m — масса, ρ — плотность, а V — объем. $\rho(Pd)=11,9 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и $\rho(UiO)=1,237 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Погрешность была определена по отклонению формы НЧ МОКП UiO-66 от идеальной сферической или кубической формы (рисунок 3.23). Полученные таким образом по данным ПЭМВР и РФА массовые доли Pd различаются более чем в два раза (см. Таблицу 3.5). Это обусловлено тем, что сигнал рентгеновской флуоресценции регистрируется от всех атомов Pd в образце, а металлические частицы размером менее 1,5 нм практически неотличимы на ПЭМВР от подложки UiO, содержащей помимо легких элементов (N, O, C, H) еще и цирконий (рисунок 3.21a, рисунок 3.23a). Наблюдаемые различия свидетельствуют о том, что Pd@UiO-BA-NH₂

содержит более 70% сверхмалых НЧ, рассеянных внутри UiO, наряду с более крупными частицами в дефектных порах.

Таблица 3.5 Содержание палладия, определенное с помощью анализа РФА и по изображениям ПЭМВР

Образец	Восстанавливающая смесь	Содержание палладия, мас. %	
		По РФА	По ПЭМВР
$\text{Pd}^{2+}@ \text{UiO-BA}$	—	9.3 ± 0.3	—
$\text{Pd}@ \text{UiO-BA} (\text{H}_2)$	H_2	10.4 ± 0.9	4.2 ± 2.5
$\text{Pd}@ \text{UiO-BA}$	H_2/CO	11.6 ± 2.1	—
$\text{Pd}^{2+}@ \text{UiO-BA-NH}_2$	—	13.7 ± 0.4	—
$\text{Pd}@ \text{UiO-BA-NH}_2 (\text{H}_2)$	H_2	13.6 ± 0.4	3.7 ± 1.7
$\text{Pd}@ \text{UiO-BA-NH}_2$	H_2/CO	14.0 ± 0.3	—

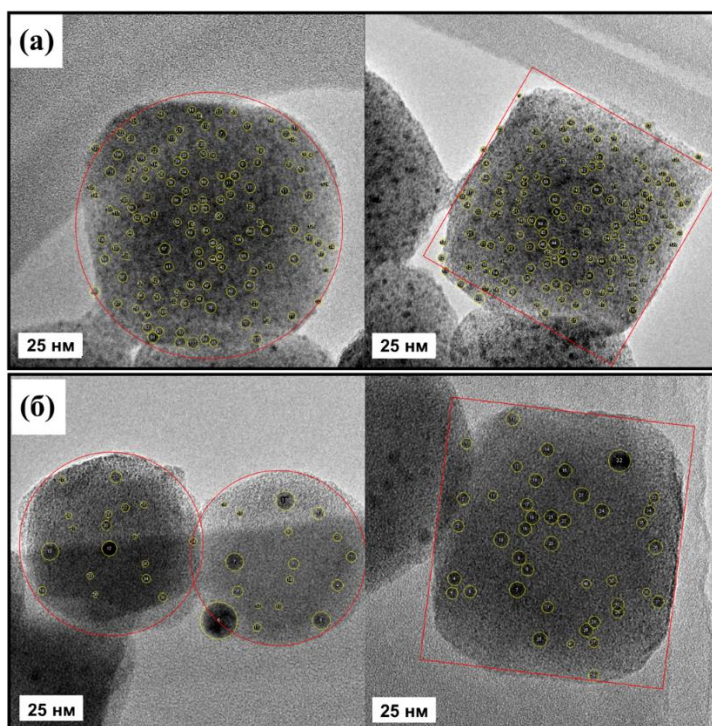


Рисунок 3.23 ПЭМВР изображения (а) $\text{Pd}@ \text{UiO-BA-NH}_2 (\text{H}_2)$ и (б) $\text{Pd}@ \text{UiO-BA} (\text{H}_2)$ с отмеченными НЧ Pd (желтый) и частицы UiO (красный), использовавшиеся для определения наблюдаемого содержания Pd.

Чтобы установить, влияет ли добавление малого количества СО (0,25 мл/мин) в восстанавливающую смесь (H_2/Ar , 2,5 и 47,5 мл/мин, соответственно), что использовалось при синтезе образцов Pd@UiO-BA-NH_2 и Pd@UiO-BA (в отличие от образцов $\text{Pd@UiO-BA-NH}_2 (\text{H}_2)$ и $\text{Pd@UiO-BA} (\text{H}_2)$), было проведено сравнение распределений частиц по размерам, оцененное по ПЭМВР изображениям (рисунок 3.24).

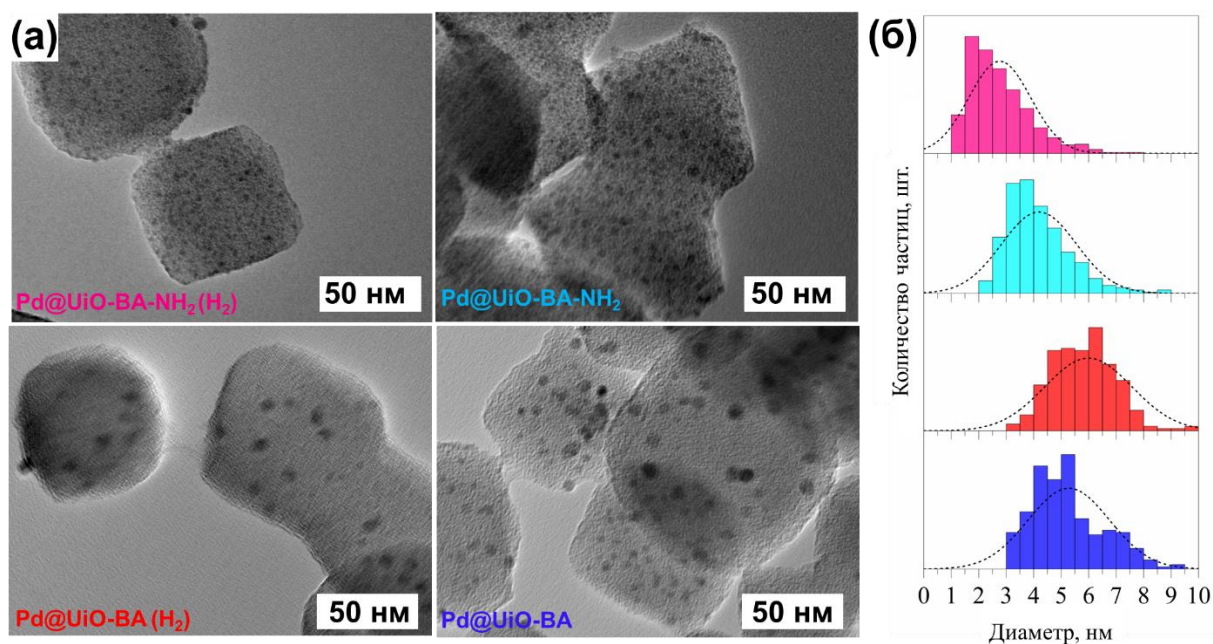


Рисунок 3.24 ПЭМВР изображения образцов, восстановленных в смесях H_2/Ar и $\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$; (б) соответствующие распределения НЧ по размерам. Цвет шрифта на части (а) соответствует цвету столбцов части (б).

Из-за низкого контраста и инструментальных ограничений самые маленькие НЧ Pd не могли быть различимы, что приводило к асимметричному распределению и отсечке частиц размером менее 1–2 нм. Добавление зондирующих молекул СО к восстанавливающей смеси несколько увеличивало средний размер НЧ Pd в случае аминоксидированных образцов (примерно с 3 нм до 4 нм), но уменьшало в случае немодифицированных (примерно с 6 до 5 нм).

Исследования удельной площади поверхности и пористости образцов Pd@UiO-BA и Pd@UiO-BA-NH₂ проводили методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) изотермам адсорбции азота, измеренным при 77 К с использованием вышеупомянутого анализатора ASAP 2020. Перед адсорбцией N₂ образцы дегазировали при 95 °С в течение 19 часов.

Полученные изотермы адсорбции и рассчитанные из них по методу BET удельные площади поверхности подтвердили пористость синтезированных образцов (рисунок 3.25).

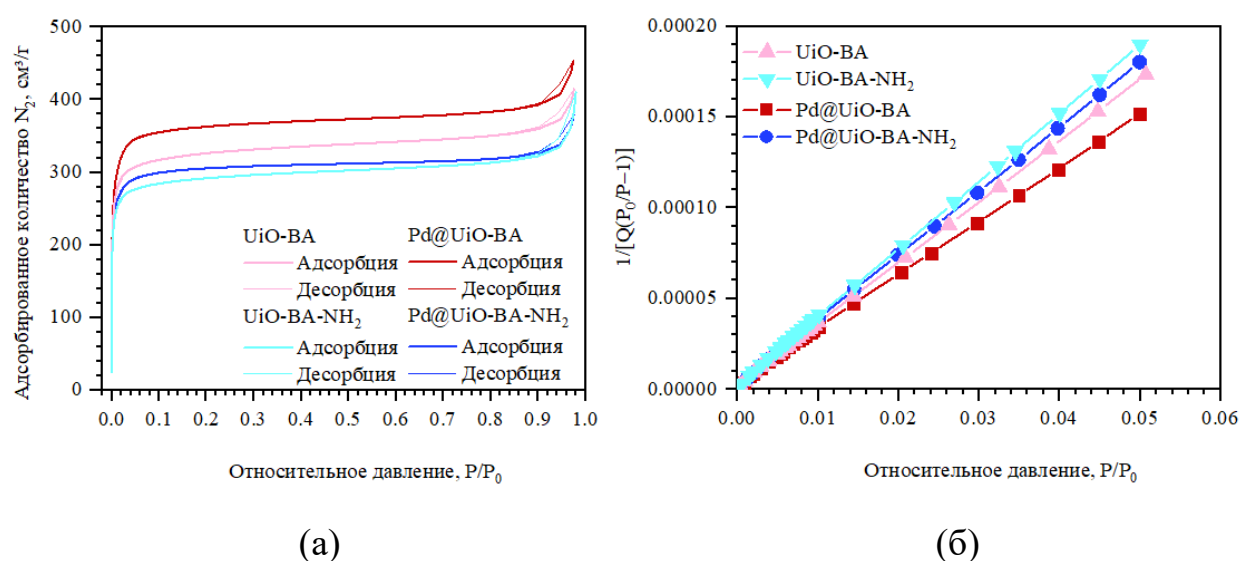


Рисунок 3.25 (а) Изотермы сорбции N₂ и (б) графики площади поверхности определенных методом BET

Удельная поверхность Pd@UiO-BA составила $1458,1 \pm 7,1$ м²/г, тогда как для Pd@UiO-BA-NH₂ она составила $1216,0 \pm 5,0$ м²/г, что можно объяснить, большим содержанием Pd в последнем случае (13,4 против 10,6 мас. %), а также тем обстоятельством, что НЧ Pd в случае аминомодифицированного образца занимают многие внутренние дефектные поры, в отличие от не модифицированного образца, где существенная доля Pd сконцентрирована на поверхности в виде агломератов. Эти наблюдения согласуются с данными электронной микроскопии.

3.3.2 Гидролиз прекурсора Pd и его взаимодействие с аминогруппами МОКП

Чтобы рассмотреть различные этапы формирования НЧ Pd и изучить детально координацию Pd на разных этапах синтеза, мы провели ИК- и рентгеноспектральную диагностику образцов.

ИК-спектры, измеренные в геометрии нарушенного полного внутреннего отражения, в случае модифицированных в данной работе МОКП топологии UiO-66 были близки к описанным в литературе для UiO-BA (рисунок 3.26).[197] На ряде спектров был обнаружен пик при 1657 см^{-1} , отнесенный к колебательным модам остатков ДМФА, использованного при синтезе в качестве растворителя. [198-200] Этот пик уменьшался после восстановления. Пики, приписываемые структуре МОКП, после пропитки и восстановления не изменились.

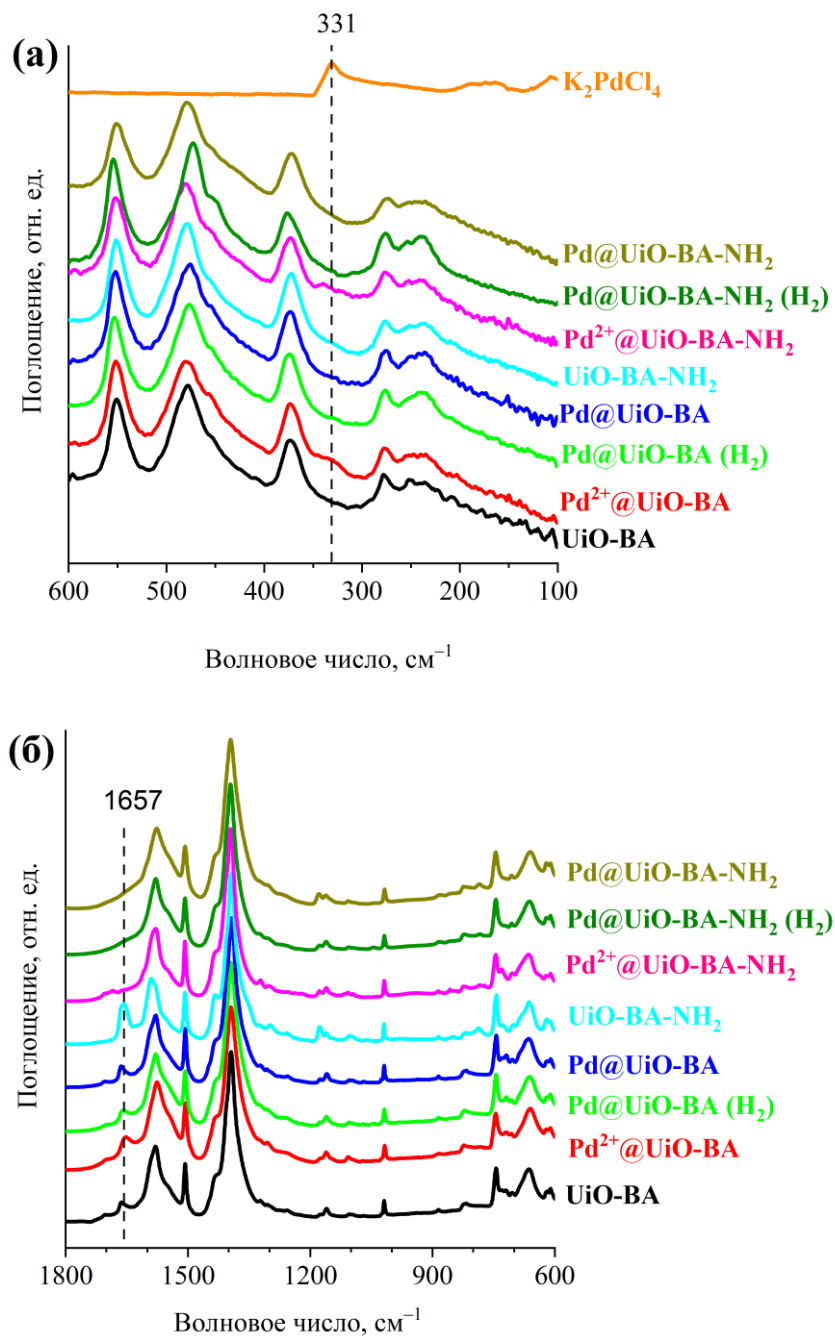


Рисунок 3.26 ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения исследуемых образцов, полученные с помощью детектора (а) DTGS и (б) MCT

В случае образцов НЧ Pd на подложках из модифицированных МОКП топологии UiO-66 с целью определения наличия связей Pd-Cl дополнительное измерение было проведено в диапазоне от 600 до 100 cm^{-1} с использованием детектора на основе дейтерированного триглицинсульфата

(DTGS). В случае эталонного образца K_2PdCl_4 был обнаружен острый пик при 331 см^{-1} . Этот пик можно наблюдать и на спектрах образцов после пропитки, но еще не восстановленных, то есть для $Pd^{2+}@UiO-BA$ и $Pd^{2+}@UiO-BA-NH_2$ (рисунок 3.26a). Он исчез после восстановления для всех образцов, независимо от состава восстановительной смеси. Этот пик был отнесен к колебаниям Pd-Cl в прекурсор. В это же время пики, связанные со структурой МОКП UiO-66, оставались неизменными.

Рентгеноспектральные исследования образцов в виде таблеток проводили в режиме пропускания с монохроматором Si(111) и диапазоне энергий от 24,0 до 25,4 кэВ. Для каждого образца выполняли четыре сканирования, а затем усредняли полученные спектры. Спектры кристаллических эталонов K_2PdCl_4 , $PdCl_2$, тримера ацетата палладия (II) ($Pd(OAc)_2$) и фольги Pd^0 измеряли в том же диапазоне энергий.

Фурье-анализ данных спектров рентгеновского поглощения в области протяжённой тонкой структуры был выполнен в программном обеспечении Artemis с использованием вкладов Pd-O, Pd-Cl и Pd-Pd. Аппроксимация проводилась в R-пространстве в области $1,0\text{--}3,0\text{ \AA}$ для k^2 -взвешенных данных в области Δk от $4,0$ до $12,0\text{ \AA}^{-1}$.

Для определения локального атомного окружения Pd и анализа экспериментальных спектров рентгеновского поглощения в околопороговой области К-края Pd проводилась аппроксимация с использованием программного кода PyFitIt. [201] Атомные модели для расчета спектров рентгеновского поглощения в околопороговой области К-края Pd были первоначально оптимизированы в программном коде ADF[202, 203] с использованием обменно-корреляционного функционала BLYP GGA (XC) и базисного набора TZP. Теоретические спектры рентгеновского поглощения в околопороговой области К-края Pd рассчитывались в рамках полнопотенциального метода конечных разностей, реализованного в ускоренной версии программы FDMNES.[204]. Радиус расчетной сферы был

выбран равным 5,4 Å. Диапазоны энергий были ограничены 24,30 – 24,48 кэВ для К-края Pd.

Ранее, при пропитке МОКП UiO-66 солью K_2PdCl_4 , растворенной в воде, Лин и др. рассмотрели только Cl-координированные модели Pd для прекурсора в порах МОКП.[205] В то же время на Фурье-преобразованных спектрах рентгеновского поглощения нами был обнаружен заметный сигнал, связанный с присутствием в первой координационной сфере Pd атомов кислорода (рисунок 3.27). Группы $[OH]^-$ могут замещать хлор при гидролизе.[206] Исходное состояние прекурсора после пропитки можно описать формулой $PdCl_{4-x}(OH)_x^{2-}$, где $x \sim 1$ для $Pd^{2+}@UiO-BA$ и $x \sim 2$ для $Pd^{2+}@UiO-BA-NH_2$ (см. таблицу 3.6). Этот вывод находится в хорошем соответствии с результатами приведенными в работе [207], где изучали взаимодействие ионов Pt(II) с МОКП UiO-66- NH_2 , и где координационные числа Pt-Cl были оценены как 2 по данным рентгеновской спектроскопии поглощения в области протяжённой тонкой структуры, причем координационные числа Pd-O/N также были близки к 2.

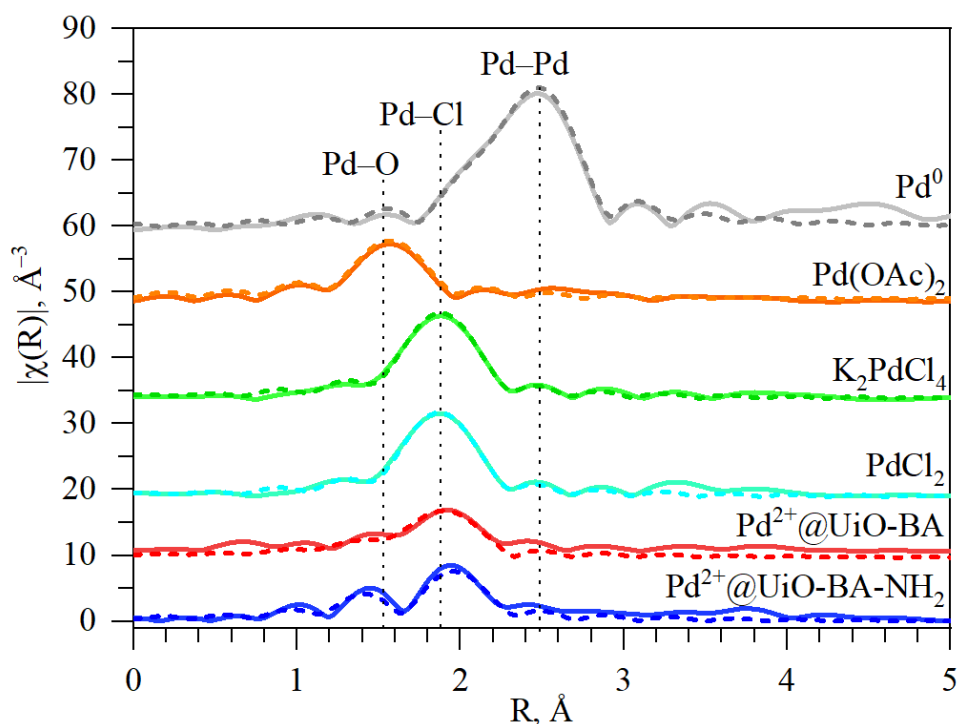


Рисунок 3.27 Фурье-преобразованные рентгеновские спектры поглощения в области протяжённой тонкой структуры эталонных и исследуемых образцов (сплошные линии) с соответствующими аппроксимациями (штриховые линии). Пунктирные линии показывают вклады координационной оболочки. См. таблицу 3.6 для получения подробной информации о результатах аппроксимации.

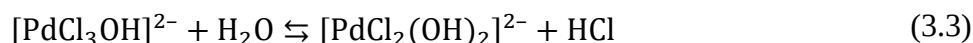
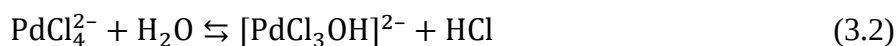
Таблица 3.6 Структурные параметры*, полученные в результате анализа данных рентгеновской спектроскопии поглощения в области протяжённой тонкой структуры

Образец	$N_{\text{Pd-O}}$	$N_{\text{Pd-Cl}}$	$N_{\text{Pd-Pd}}$	$R_{\text{Pd-O}}$ (Å)	$R_{\text{Pd-Cl}}$ (Å)	$R_{\text{Pd-Pd}}$ (Å)	σ^2 (10^{-3} Å ²)
Pd^0	–	–	12.0	–	–	2.73 ± 0.01	4.9 ± 0.5
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ тример	4.0	–	–	2.00 ± 0.01	–	–	1.5 ± 1.4
K_2PdCl_4	–	4.0	–	–	2.32 ± 0.02	–	3.2 ± 0.6
PdCl_2	–	4.0	–	–	2.31 ± 0.01	–	3.3 ± 0.6
$\text{Pd}^{2+}@\text{UiO}$ -BA	1.0 ± 0.5	3.0 ± 0.5	–	2.00 ± 0.01	2.33 ± 0.03	–	5.4 ± 1.4
$\text{Pd}^{2+}@\text{UiO}$ -BA-NH ₂	1.8 ± 0.2	2.2 ± 0.2	–	1.97 ± 0.03	2.34 ± 0.04	–	2.4 ± 0.9

*среднее координационное число ($N_{\text{Pd-X}}$), расстояние ($R_{\text{Pd-X}}$), фактор Дебая-Уоллера (σ^2). Факторы S_0^2 были фиксированы для всех аппроксимаций и равнялись 0.65 для Pd-Pd сферы, 0.85 для Pd-O сферы, и 0.96 для Pd-Cl сферы и были получены путем аппроксимации рентгеновских спектров

поглощения фольги Pd с $N = 12$, K_2PdCl_4 с $N = 4$ и $Pd(OAc)_2$ с $N = 4$, соответственно.

Мы предполагаем, что гидролиз в $Pd^{2+}@UiO-BA$ протекает в одну стадию (3.2) из-за кислотных свойств UiO-BA, препятствующих гидролизу после достижения $[PdCl_3OH]^{2-}$. $Pd^{2+}@UiO-BA-NH_2$ проходит вторую стадию (3.3), поскольку аминогруппы снижают кислотность раствора:



Оценка pH и дзета-потенциала образцов UiO-BA и UiO-BA-NH₂ проводилась с помощью Stabino Particle Metrics (Meerbusch, Германия). 10 мг образца суспендировали в 10 мл деионизированной воды (Milli-Q, 18,2 МОм·см при 25 °С, система очистки воды Simplicity®, Merck KGaA, Дармштадт, Германия), обработанной ультразвуком в течение 20 мин в ультразвуковой ванне. и непрерывно перемешивали. Статистику собирали в течение 2 мин с интервалом 5 с между измерениями.

Измерения кислотности (pH=3,69 в случае UiO-BA-NH₂ по сравнению с pH=3,59 для UiO-BA) подтверждают снижение кислотности среды и возможный двухстадийный механизм гидролиза в случае аминоксидированного образца,

Для подтверждения данной модели и изучения атомов, координирующих Pd в гидролизованном прекурсор, был проведен дополнительный анализ спектров рентгеновского поглощения в околопороговой области, полученных для пропитанных соль-прекурсором Pd, но еще не восстановленных образцов ($Pd^{2+}@UiO-BA$ и $Pd^{2+}@UiO-BA-NH_2$). Для этого были рассчитаны теоретические спектры рентгеновского поглощения в околопороговой области К-края Pd для плоских молекул 4-координированного атома Pd:

- 2 атомами Cl и 2 OH-группами;

- 3 атомами Cl и 1 OH-группой;
- 2 атомами Cl и 2 молекулами H₂O;
- 2 атомами Cl и 2 NH₃-группами.

Согласно результатам *ab initio* теоретического моделирования экспериментальную разницу между спектрами рентгеновского поглощения в околопороговой области К-края Pd для образцов Pd²⁺@UiO-BA-NH₂ и Pd²⁺@UiO-BA (рисунок 3.28а) лучше всего описывает модель с 2 атомами Cl и 2 OH-группами (синяя линия) и 3 атомами Cl и 1 OH-группой (красная линия) (рисунок 3.28б), причем модель [PdCl₂OH₂]²⁻ соответствует образцу Pd²⁺@UiO-BA-NH₂, а [PdCl₃OH]²⁻ – Pd²⁺@UiO-BA.

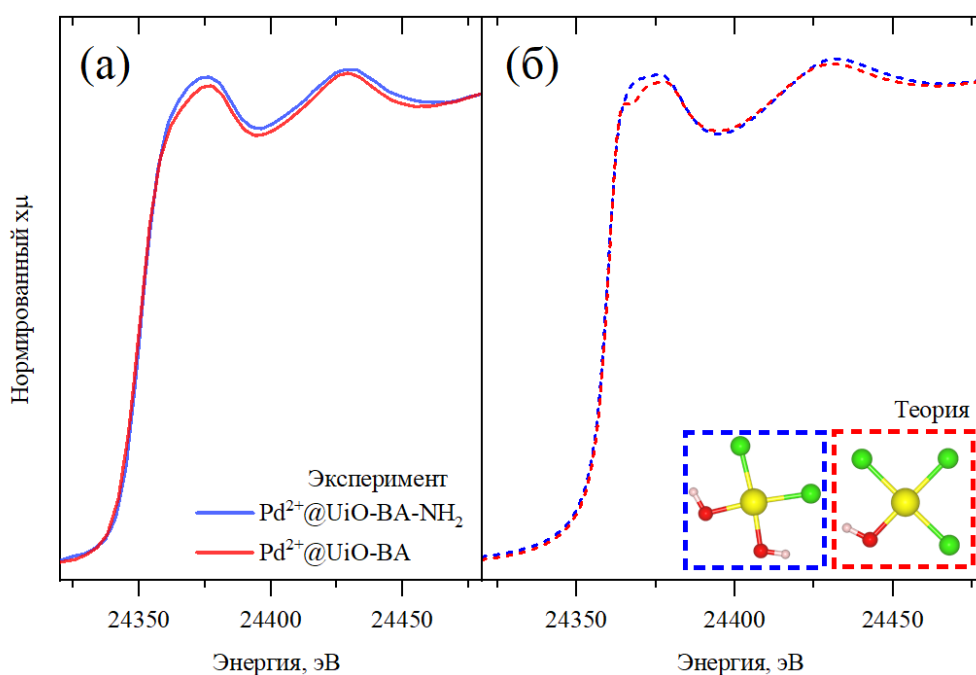


Рисунок 3.28 (а) Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения в околопороговой области К-края Pd пропитанных образцов (сплошные линии) и (б) соответствующие теоретические спектры, рассчитанные для моделей [PdCl₂OH₂]²⁻ и [PdCl₃OH]²⁻ (штриховые линии).

Кроме того, возможность наличия лигандов NH₃ и H₂O вместо OH была исключена на основании (i) худшего совпадения теоретических и экспериментальных спектров рентгеновского поглощения в околопороговой

области К-края Pd и (ii) значительно больших расстояний Pd–X (X = O, N), предсказанных расчетами DFT (для краткости не показано) по сравнению с полученными для лиганда OH и подтвержденными Фурье-анализом данных рентгеновской спектроскопии поглощения в области протяжённой тонкой структуры.

Как упоминалось ранее, взаимодействие прекурсора металла с аминогруппами и рост НЧ контролировалось с помощью ИК-спектроскопии адсорбированных молекул. ИК-спектры регистрировали в режиме диффузного отражения в течение всей процедуры восстановления (участок В-Г на рисунке 2.1). Эти данные также позволяют уточнить суть протекающих процессов взаимодействия соли-прекурсора и аминогрупп в каркасе модифицированного МОКП. На рисунке 3.29 показаны изменения в ИК-спектрах амино-модифицированного образца при восстановлении в смеси H_2/Ar .

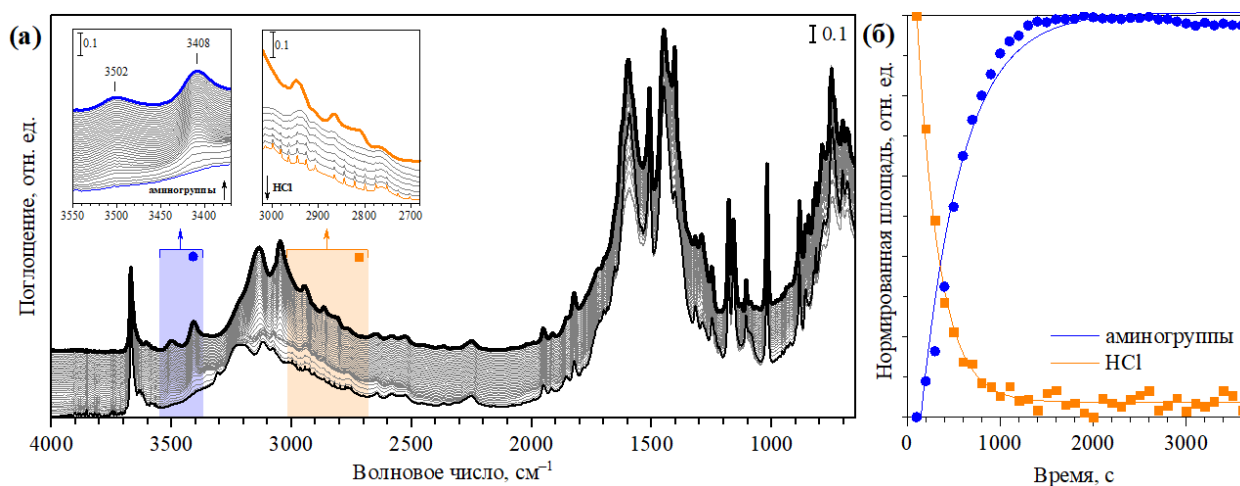


Рисунок 3.29 (а) ИК-спектры при восстановлении $Pd^{2+}@UiO-BA-NH_2$ до $Pd@UiO-BA-NH_2$ (H_2) в H_2/Ar . Исходный и конечный спектры, полученные при восстановлении, представлены тонкими и жирными сплошными линиями соответственно, промежуточные спектры — тонкими серыми линиями. Пики, относящиеся к колебаниям NH_2 -групп и HCl , показаны на вставках со смещением там, где это необходимо. (б) Изменение площадей под пиками при восстановлении (цвет кривых соответствует цвету

исходного и конечного спектров на вставках к части (а)). Экспериментальные данные аппроксимированы экспоненциальной функцией (сплошная линия).

Перед пропиткой два пика, расположенные около 3400 и 3480 см^{-1} наблюдались для UiO-BA-NH₂. Эти пики исчезали после пропитки (образец Pd²⁺@UiO-BA-NH₂), но при восстановлении до Pd@UiO-BA-NH₂ (H₂) вновь появлялись с небольшим синим сдвигом до 3407 и 3500 см^{-1} (рисунок 3.29, сплошные жирные синие линии соответственно). Данные полосы могут быть интерпретированы как валентные асимметричные и симметричные колебания аминогрупп. [208, 209] Они наблюдались другими авторами для UiO-66-BDC-NH₂ при 3390 и 3515 см^{-1} [197, 210], или 3368 и 3489 см^{-1} . [211] Пик низкой интенсивности около 1630 см^{-1} был отнесен к ножничным колебаниям аминогрупп [197, 205, 209, 211] (см. рисунок 3.30).

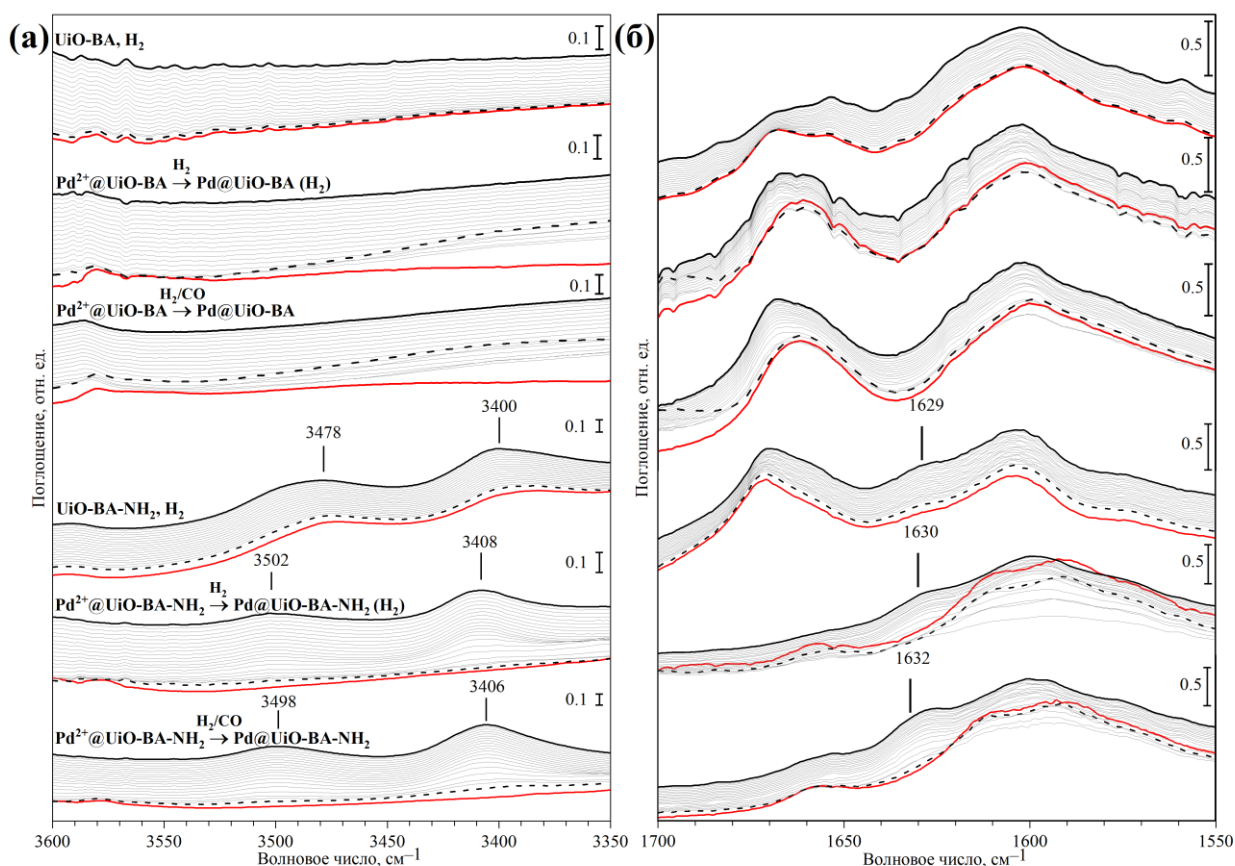


Рисунок 3.30 ИК-спектры в области валентных (а) и ножничных (б) колебаний групп NH₂ до (красный), в начале восстановления (черный)

пунктир), в процессе восстановления (серый) и после восстановления (черный).

Было обнаружено, что пики, связанные с валентными и ножничными колебаниями аминогрупп (при 3478 и 3400 см^{-1} и плечом при 1629 см^{-1} соответственно), наблюдались до восстановления только для непропитанного амино-модифицированного образца (UiO-BA-NH_2). После пропитки прекурсором Pd эти пики полностью исчезли, но вновь появились после дальнейшего восстановления (серия восстановления $\text{Pd}^{2+}@\text{UiO-BA-NH}_2$, независимо от того, проходило восстановление в H_2/Ar или $\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$) с небольшим сдвигом. Это явление было отнесено к взаимодействию соли-прекурсора Pd с аминогруппами, что блокирует их колебания. После роста НЧ Pd аминогруппы разблокируются, и в спектрах снова можно увидеть пики, связанные с их колебаниями.

Ранее в литературе сообщили об уменьшении интенсивности пиков при загрузке Pt вместе с красным смещением от 3405 и 3521 до 3396–3404 и 3512–3518 см^{-1} соответственно, что вызвано сильным взаимодействием NH_2 -групп с ионами Pt в K_2PtCl_4 . [212] Тот же эффект был также описан в работе [207] Полученные данные подтверждают сильное взаимодействие анионов Pd с аминогруппами, которое изменяет их поглощение в инфракрасном диапазоне. Аминогруппы протонируются в кислой среде, что приводит к сильному электростатическому взаимодействию положительно заряженного NH_3^+ с отрицательными анионами $\text{PdCl}_2(\text{OH})_2^{2-}$. Восстановление анионов $\text{PdCl}_2(\text{OH})_2^{2-}$ до металлического Pd уменьшает это взаимодействие, и в ИК-спектре снова появляются пики, приписываемые аминогруппам.

В дополнение к этому, была обнаружена серия хорошо выраженных острых пиков в диапазоне от 3100 до 2700 см^{-1} , появляющихся в самом начале процесса восстановления (вставка на рисунке 3.29, рисунок 3.31а-б). Эти пики были отнесены к колебаниям газообразной соляной кислоты [213, 214], образующейся в реакции (3.4)

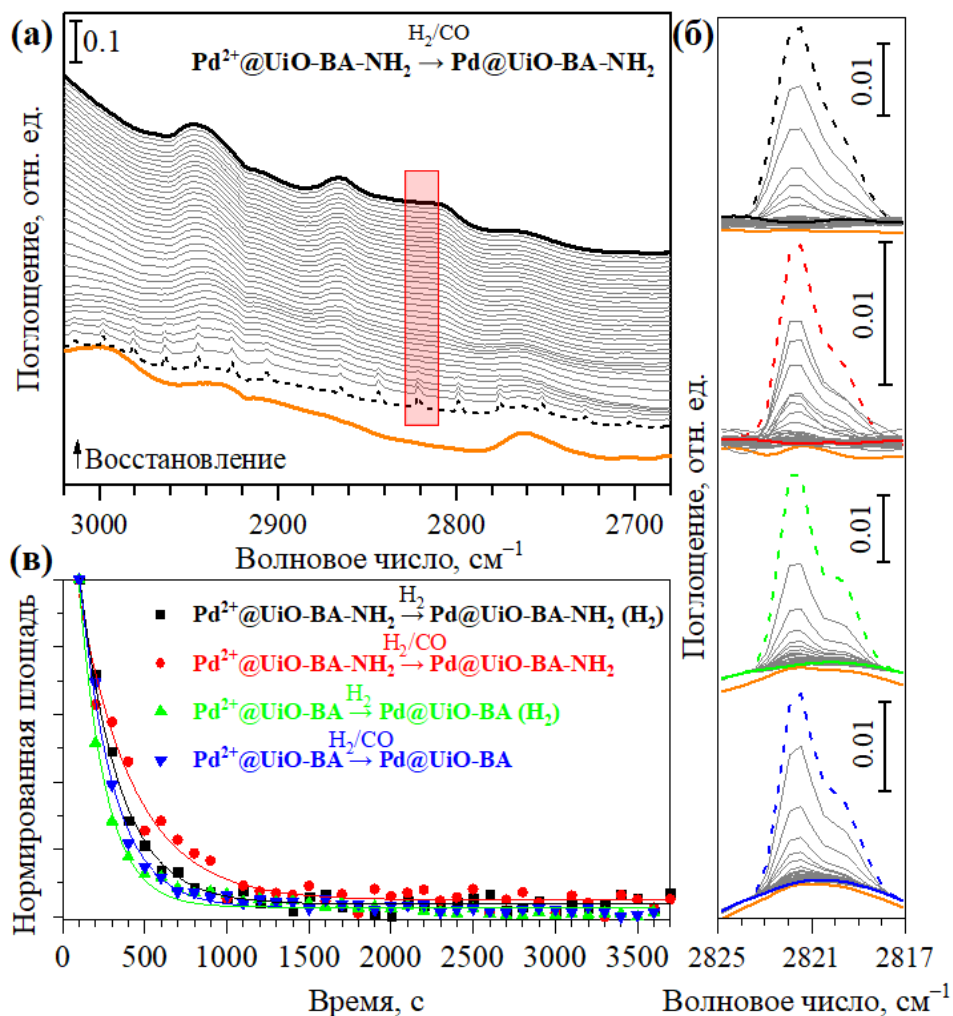
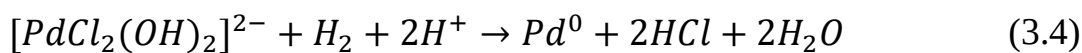


Рисунок 3.31 (а) ИК-спектры до (оранжевая линия), в начале (пунктирная линия), во время (тонкая серая линия) и после восстановления (жирная сплошная линия) $Pd^{2+}@UiO-BA-NH_2$; (б) Изменение пиков, связанных с колебаниями HCl во время восстановления образцов $Pd@UiO-BA-NH_2$ (H_2) - черный, $Pd@UiO-BA-NH_2$ - красный, $Pd@UiO-BA$ (H_2) - зеленый, $Pd@UiO-BA$ - синий. Анализируемая область отмечена на (а); (в) Соответствующее изменение площадей под пиками из части (б).

Сигнал от газообразной соляной кислоты уменьшался в течение первых 15 минут восстановления (см. соответствующую кинетику на рисунке 3.31б). Большое количество HCl выделяется уже в ходе измерения первого спектра.

Этот газ появляется при частичном удалении атомов хлора из $\text{PdCl}_2(\text{OH})_2^{2-}$. Падение концентрации 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. Одновременное постепенное увеличение гидроксильной области ($3000\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) свидетельствует об интенсивном удалении воды, сконденсировавшейся на окнах KBr в куполе реакционной камеры. Следуя ранее предложенным моделям [106, 215], мы предполагаем, что нуклеация Pd происходит через небольшие кластеры частично распавшихся ионов прекурсора, как схематически показано на рисунке 3.32.

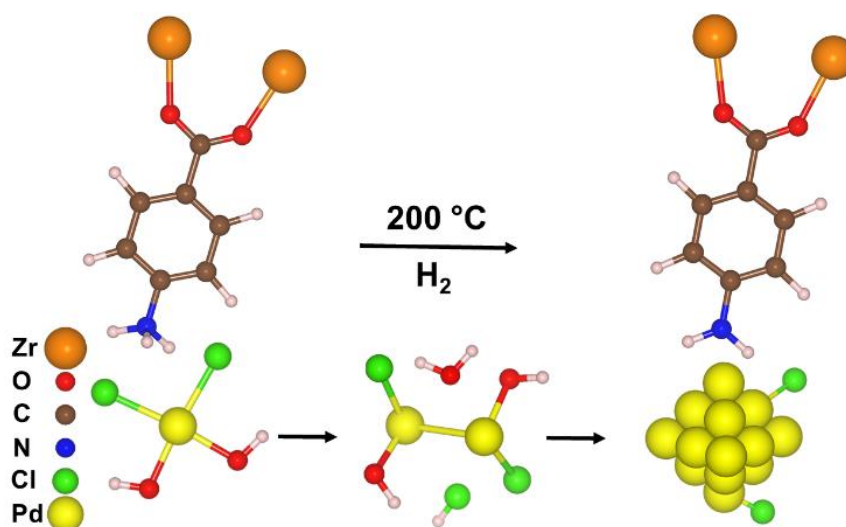


Рисунок 3.32 Схематическое изображение процесса восстановления МОКП, пропитанного гидролизированным прекурсором Pd. Полный циркониево-кислородный октаэдр не показан для простоты.

3.3.3 Мониторинг роста НЧ Pd

Для *in situ* отслеживания процесса образования протяженных металлических Pd-поверхностей на образце Pd@UiO-BA-NH_2 , модифицированном аминогруппами, небольшое количество CO было добавлено в смесь восстановителя. Одновременно с этим, осуществлялось измерение ИК-спектров в геометрии диффузного отражения на протяжении всего процесса восстановления и роста НЧ.

В случае НЧ Pd на подложках модифицированных МОКП топологии UiO-66 измерение ИК-спектров адсорбированных молекул CO осуществлялось в процессе восстановления НЧ Pd при 200 °C в потоках H₂/CO/Ar (2.5, 0.25 и 47.5 мл/мин, соответственно), описанного в разделе 2.1.3 и показанного на рисунке 2.1 (участок В-Г). Фоновый спектр сравнения был записан в потоке Ar при 200 °C непосредственно перед этим (в конце участка Б-В).

Далее образцы охлаждали до 30 °C в потоке Ar 50 мл/мин (участок Г-Д), в конце которого был записан новый фоновый спектр сравнения для последних спектров. Затем на образцы подавали смесь CO/Ar (0,25 и 47,5 мл/мин, соответственно, участок Д-Е), после чего продували аргоном вновь в течение 30 мин (участок Е-Ж) для удаления слабосвязанных молекул CO.

Аналогичным образом осуществлялась регистрация спектров для образцов сравнения (Pd@UiO-BA (H₂) и Pd@UiO-BA-NH₂ (H₂)), для которых единственным отличием было отсутствие CO в восстанавливающей смеси на этапе В-Г рисунка 2.1.

Путем добавления малой фракции CO в восстанавливающую смесь (H₂/Ar) была получена информация об эволюции поверхности НЧ Pd и кинетике восстановления Pd²⁺. Показан способ перехода от традиционного применения *ex situ* анализа с применением адсорбированных молекул и ИК-спектроскопии к *in situ* диагностике. Отмечается высокий потенциал ИК-спектроскопии в качестве лабораторного *in situ* метода для диагностики роста НЧ Pd на подложке.

В результате получена следующая серия ИК-спектров (рисунок 3.33).

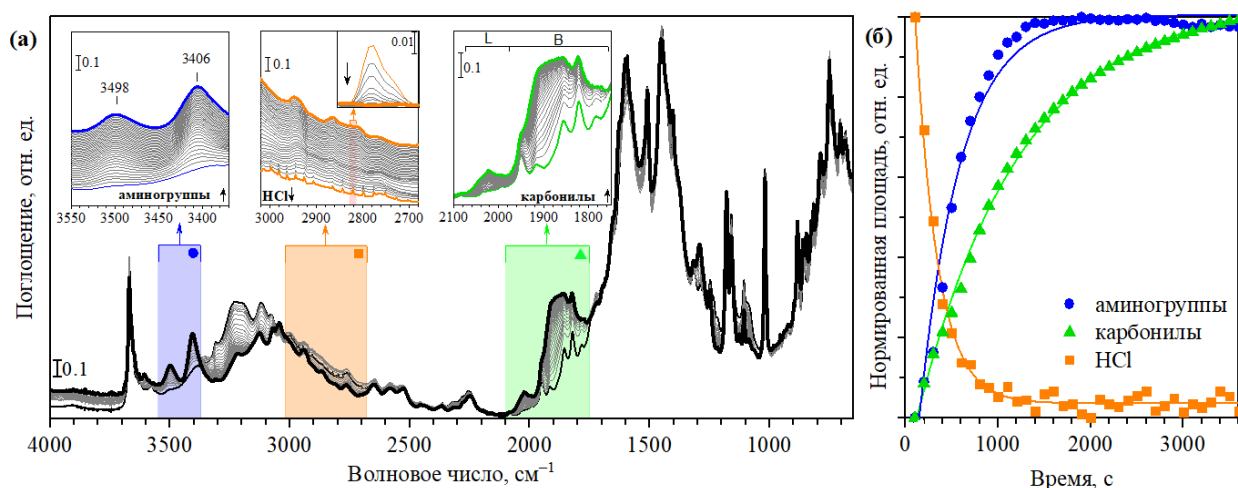


Рисунок 3.33 (а) ИК-спектры при восстановлении $\text{Pd}^{2+}@\text{UiO-BA-NH}_2$ до $\text{Pd}@\text{UiO-BA-NH}_2$ в $\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$. Исходный и конечный спектры, полученные при восстановлении, представлены тонкими и жирными сплошными линиями соответственно, промежуточные спектры — тонкими серыми линиями. Пики, относящиеся к колебаниям NH_2 -групп, N-H и карбонилы, показаны на вставках со смещением там, где это необходимо. (б) Изменение площадей под пиками при восстановлении (цвет кривых соответствует цвету исходного и конечного спектров на вставках к части (а)). Экспериментальные данные аппроксимированы экспоненциальной функцией (сплошная линия).

Наблюдался монотонный рост пиков, отнесенных к образованию карбонилы, в области $2100\text{--}1750\text{ см}^{-1}$. Пик, наблюдаемый для аминомодифицированного образца при $1980\text{--}2080\text{ см}^{-1}$, относится к CO , линейно связанному с одиночными центрами Pd и низкокоординированными атомами Pd (дефекты типа углов, ребер H_4C). [177, 179] Значительно интенсивные изменения были наблюдаются в интервале $1980\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ и относится к 2- и 3-кратно адсорбированному CO (мостиковые карбонилы). Они едва достигли насыщения после восстановления в течение 3600 с.

Наблюдаемая временная эволюция полос поглощения на ИК-спектрах была аппроксимирована экспоненциальной функцией (уравнение 3.5, таблица 3.7).

$$y = y_0 + A \cdot e^{-(t-t_0)/\tau} \quad (3.5)$$

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

Таблица 3.7 Кинетическая константа экспоненциального спада амплитуд ИК-полос для NH_2 -групп, газообразного HCl и карбониллов

Образец	Постоянная времени τ , с			
	Рост	Рост	Спад	Рост
	NH_2	HCl	HCl	карбониллов
Pd@UiO-BA	—	<30	162 ± 7	302 ± 7
Pd@UiO-BA- NH_2	444 ± 26	<30	242 ± 8	1111 ± 25

Для образца Pd@UiO-BA- NH_2 можно выделить три последовательных этапа кинетики с разными постоянными времени. Сигнал от газообразного HCl появлялся сразу в после подачи восстановительной атмосферы и затухал с константой затухания $\tau=242$ с. Синхронно группы NH_2 вновь стали ИК-активными ($3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и 3100 см^{-1}). Последние изначально были заблокированы прекурсором Pd. На основании этого можно выделить три стадии реакции (рисунок 3.32):

- 1) частичное удаление лигандов Cl и OH из прекурсора Pd при взаимодействии с H_2 ;
- 2) отрыв нанокластеров Pd от аминогрупп и миграция;
- 3) ограниченный диффузией рост НЧ Pd.

Далее было проведено сравнение скорости формирования карбониллов в случае образца Pd@UiO-BA- NH_2 (функционализированного аминогруппами) и Pd@UiO-BA (нефункционализированного аминогруппами). Области на ИК-спектрах, соответствующие колебаниям формирующихся карбониллов, показаны на рисунке 3.34а.

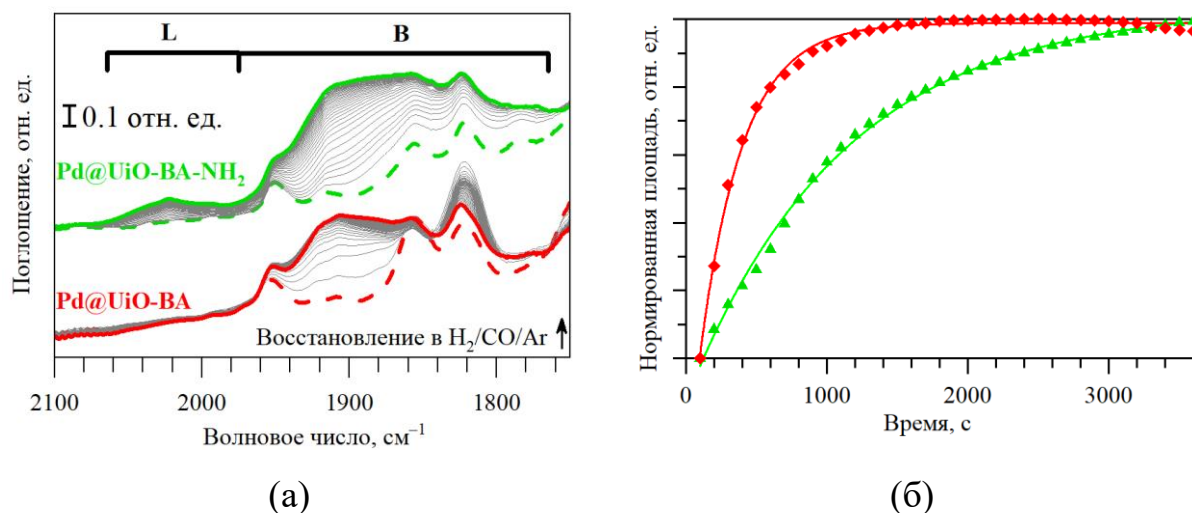


Рисунок 3.34 (а) ИК-спектры при росте НЧ Pd при 200 °С. Начальный и конечный спектры, полученные во время восстановления, выделены пунктирной и сплошной жирной линиями, соответственно; промежуточные спектры тонкие серые. (б) Изменение площадей под пиками мостиковых карбониллов в процессе восстановления. Экспериментальные данные аппроксимировались экспоненциальной функцией.

Интенсивность мостиковых карбониллов достигает насыщения примерно через ок. 1500 с для Pd@UiO-BA, что в ~ 3 раза быстрее, чем для амино-модифицированного образца Pd@UiO-BA-NH₂. Миграция ионов Pd по каналам в образце Pd@UiO-BA-NH₂ значительно медленнее из-за больших диффузионных барьеров по сравнению с преимущественно поверхностной миграцией в образце Pd@UiO-BA.

В случае амино-модифицированного образца мы также наблюдали наличие пика с центром в области 2020–2030 см⁻¹, относящегося к линейным карбонилам (рисунок 3.34, зеленый). Это свидетельствовало о наличии изолированных одиночных атомов и/или большого количества дефектных центров адсорбции (таких как углы и края НЧ), где линейные карбонилы образовывались даже при повышенной температуре. Этот пик отсутствовал для немодифицированного образца (рисунок 3.33, красный).

Площадь, связанная с мостиковыми карбонилами, немного уменьшилась в конце восстановления $\text{Pd}@ \text{UiO-BA}$, в то время как этот эффект не наблюдался для $\text{Pd}@ \text{UiO-BA-NH}_2$, где каркас МОКП ограничивал размер НЧ Pd (рисунок 3.34б). И, напротив, размер НЧ на поверхности UiO в случае $\text{Pd}@ \text{UiO-BA}$ не ограничен, а оствальдовское созревание может уменьшить дисперсию и общую площадь поверхности, а значит, и доступные места для CO, адсорбированного на 2- или 3 атомах Pd.

Согласно предыдущим сообщениям, NH_2 -группы эффективно притягивают ионы PdCl_4^{2-} и приводят к равномерному распределению палладия в кристалле МОКП. [83, 87-89] Однако традиционное введение аминогрупп через линкерные молекулы приводит к образованию НЧ катализатора как на поверхности и внутри пор МОКП, что может снизить селективность катализатора.

В настоящей работе мы предложили целевую функционализацию дефектных пор UiO-66 за счет соответствующей локализации аминогрупп. В результате НЧ Pd равномерно распределялись внутри пор МОКП (рисунок 2.2а, г), ограниченных каркасом UiO-66.

Выбранный подход также позволил получить более высокую загрузку Pd — ок. 14 мас.% для $\text{Pd}^{2+}@ \text{UiO-BA-NH}_2$ по сравнению с ок. 9 мас.% для $\text{Pd}^{2+}@ \text{UiO-BA}$. Повышенная загрузка была обусловлена высоким сродством положительных ионов NH_3^+ и отрицательных Pd-содержащих ионов прекурсора. Ранее предполагалось, что анионы PdCl_4^{2-} взаимодействуют с протонированными аминогруппами,[205] но анализ данных рентгеновской спектроскопии поглощения в области протяжённой тонкой структуры (см. рисунок 3.26) выявил их гидролиз до $\text{PdCl}_{4-x}(\text{OH})_x^{2-}$, где x равнялся 1 для немодифицированного образца и 2 для амино-модифицированного. Их взаимодействие с аминогруппами подтверждено ИК-Фурье-спектроскопией *in situ*.

Дискуссий о механизмах зарождения НЧ переходных металлов и роли хлора в этом процессе немного, в основном из-за экспериментальных

трудностей. В частности, димер $\text{Cl}_3\text{—Au—AuCl}_3^-$ был предложен Яо и др. в качестве первого промежуточного соединения во время восстановления НЧ AuCl_4^- до Au в водном растворе на основании их наблюдений рентгеновской *in situ* спектроскопии поглощения.[215] Ма и др. также наблюдали взаимодействие Анионы AuCl_2 во время зародышеобразования в ионных жидкостях.[106] В результате обоих этих исследований был сделан вывод о том, что НЧ Au покрыты хлором. Мы предполагаем аналогичный механизм на стадии нуклеации с поправкой на тип прекурсора и его гидролиз.

На ранней стадии рост НЧ металлов может происходить двумя путями[27, 215, 216]: распад прекурсора с последующим захватом диффундирующих атомов металла (модель «распад-и-транспорт»)[217, 218] или путем прямого столкновения молекул прекурсора на существующие нанокластеры с последующим автокаталитическим ростом поверхности («транспорт-и-распад»).[219, 220] Предполагается, что в настоящем исследовании имеет место вторая ситуация. $\text{PdCl}_{4-x}(\text{OH})_x^{2-}$ частично разлагается в процессе восстановления: часть атомов хлора удаляется за первые 1000 с восстановления (рисунок 3.31). Одновременно эти остатки прекурсора разрывают связь с NH_3^+ -группами модуляторов, транспортируются и образуют кластеры. Эта модель согласуется с упомянутыми выше моделями роста НЧ Au из HAuCl_4 .[106, 215]

Для наблюдения за ростом НЧ Pd мы использовали подход, основанный на добавлении небольшой доли молекул CO непосредственно в восстанавливающую смесь. Традиционно этот метод используется для изучения *ex situ* каталитически активных центров,[2, 211] кислотности/основности пористых материалов,[197] или выделения каталитически активных центров на разных гранях НЧ.[178] В этой работе мы расширили возможности ИК-спектроскопии. адсорбированного CO и позволяет наблюдать кинетику образования НЧ (рисунок 3.34).

Обычно динамику роста НЧ исследуют либо с помощью электронной микроскопии[100-102], либо с помощью синхротронного рентгеновского

рассеяния *in situ*, [103-106], либо методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. [107-110] Несмотря на некоторые преимущества, эти методы имеют ряд преимуществ, некоторые недостатки и ограничения. Во-первых, как электронное, так и рентгеновское облучение являются мощными восстановителями и могут восстанавливать сами НЧ. [26, 27] В то же время предложенный подход, основанный на адсорбции СО при восстановлении и одновременном измерении ИК-спектров, слабо влияет на результирующий размер НЧ Pd. Более того, некоторые очень маленькие нанокластеры трудно различить с помощью ПЭМВР, особенно в случае элементов подложки с большим зарядовым числом. Предложенный подход не ограничен ни контрастом, ни размером НЧ: адсорбированные молекулы могут зондировать даже отдельные центры адсорбции. [2] В этой работе ИК-спектры регистрировались каждые 100 с, но временное разрешение может быть улучшено до нескольких секунд за счет уменьшения диапазона частот и разрешения. Наконец, рентгеновские методы обычно требуют источника рентгеновского излучения высокой интенсивности, например, синхротронов, в то время как ИК-Фурье-спектроскопия адсорбированного СО может выполняться в лабораторных условиях.

Некоторые авторы сообщали о влиянии СО на форму катализатора или его восстановительном эффекте. [221-224] В данной работе, возможное влияние СО минимизировали, уменьшая количество добавляемых зондирующих молекул.

3.3.4 Исследования каталитической активности

Измерение каталитической активности образцов Pd@UiO-BA и Pd@UiO-BA-NH₂ в реакции окисления СО проводилось по схожей методике, описанной в разделе 3.2.3. Отличие заключалось в используемом количестве катализатора (16 мг), а восстановительную предобработку проводили в смеси H₂ (2,5 мл/мин) и Ar (47,5 мл/мин) при 160 °С в течение 30 мин.

После учета массы катализатора и загрузки Pd и пересчета на них было замечено, что Pd@UiO-BA-NH₂ менее активен, чем Pd@UiO-BA в реакции окисления CO (рисунок 3.35). За это время оба образца не достигли полной конверсии даже при 210 °С.

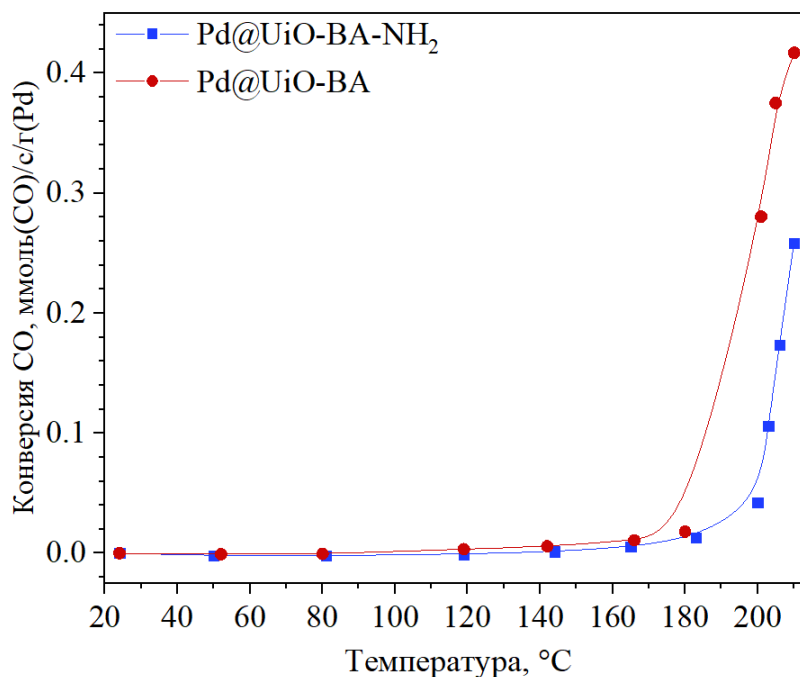


Рисунок 3.35 Конверсия CO, пересчитанная в ммоль(CO)/г(Pd), в зависимости от температуры реакции окисления в смеси 1,9% CO, 8,5% O₂ и 89,6% Ar при общей скорости потока 53 мл/мин. Молярное отношение O₂/CO = 4,5.

Несмотря на более высокую дисперсность, диффузия реагентов и продуктов ограничивает активность amino-модифицированного образца, тогда как более крупные НЧ на поверхности немодифицированного МОКП обеспечивают лучшую эффективность окисления CO. Мы полагаем, что есть реакции, в которых расположение НЧ Pd в порах будет не недостатком, а преимуществом для лучшей селективности, но их поиск выходит за рамки данной работы.

Тесты активности и селективности катализатора Pd@UiO-BA-NH₂ в реакции разложения муравьиной кислоты были проведены в двух отдельных

тестах с использованием экспериментальных установок, показанных на рисунке 3.36. Для каждого эксперимента 9,1 мг катализатора активировали при 120 °С в вакууме (10^{-5} бар) в течение 4 часов. Молярное соотношение Pd : муравьиная кислота составляло 0,02.

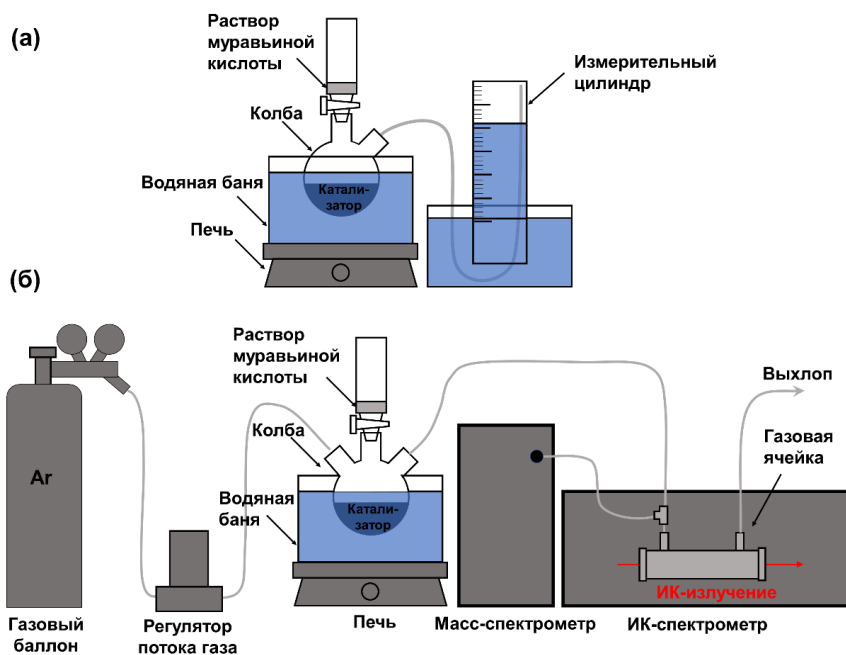


Рисунок 3.36 Экспериментальные установки для разложения HCOOH. В части (а) показана установка для определения конверсии путем объемного измерения с использованием мерного цилиндра, а в части (б) показана схема теста на селективность с использованием ИК- и масс-спектрометров.

Для оценки конверсии использовали двугорлую круглодонную колбу (50 мл), одно горлышко которой было соединено с мерным цилиндром (рисунок 3.36а), наполненным слабощелочной водой ($\text{pH} = 8$). Другая горловина была соединена с воронкой для выравнивания давления и введения раствора муравьиной кислоты. Колбу помещали на водяную баню, нагретую до 50 °С, добавляли в колбу 9,1 мг катализатора $\text{Pd}@ \text{UiO-BA-NH}_2$ с 9,5 мл дистиллированной воды и перемешивали в течение 30 мин. Затем в колбу вносили 1М раствор муравьиной кислоты, полученную смесь выдерживали при 50 °С и непрерывно перемешивали (300 об/мин). Количество газа,

выделившегося в ходе реакции, оценивали по изменению уровня воды в мерном цилиндре. Эксперимент длился 25 часов.

Для теста на селективность использовали трехгорловую круглодонную колбу (50 мл), одно горло которой было соединено с квадрупольным масс-спектрометром МС7-200 (АтомТяжМаш, Санкт-Петербург, Российская Федерация) и газовой ячейкой (Harrick Scientific Products Inc, Нью-Йорк, США), установленных на ИК-спектрометре Bruker Vertex 70 (Bruker, Биллерика, Массачусетс, США). Вторая горловина была соединена с воронкой выравнивания давления для ввода раствора муравьиной кислоты, а последняя – с трубкой для газа (рисунок 3.36б).

Как и в вышеупомянутом эксперименте, колбу нагревали до 50°C и 9,1 мг катализатора Pd@UiO-BA-NH_2 перемешивали с 9,5 мл дистиллированной воды. 50 мл аргона отправили в колбу и газовую ячейку. После 25-минутной продувки трубы газом перед добавлением раствора муравьиной кислоты приступили к непрерывной регистрации спектров. Инфракрасные спектры регистрировали с помощью детектора МСТ в диапазоне от 5000 до 500 см^{-1} с разрешением 0,5 см^{-1} со сканированием в течение 1 мин. Масс-спектры регистрировали от 1 до 60 а.е.м. при фокусном напряжении 90 В, энергии электронов 70 эВ и токе накала 1 мА. Затем в колбу вносили раствор муравьиной кислоты.

Амино-модифицированный образец был проверен также в реакции дегидрирования муравьиной кислоты, и это исследование показало полную конверсию заданного объема (0,5 М, 10,0 мл) после 24 ч реакции (рисунок 3.37).

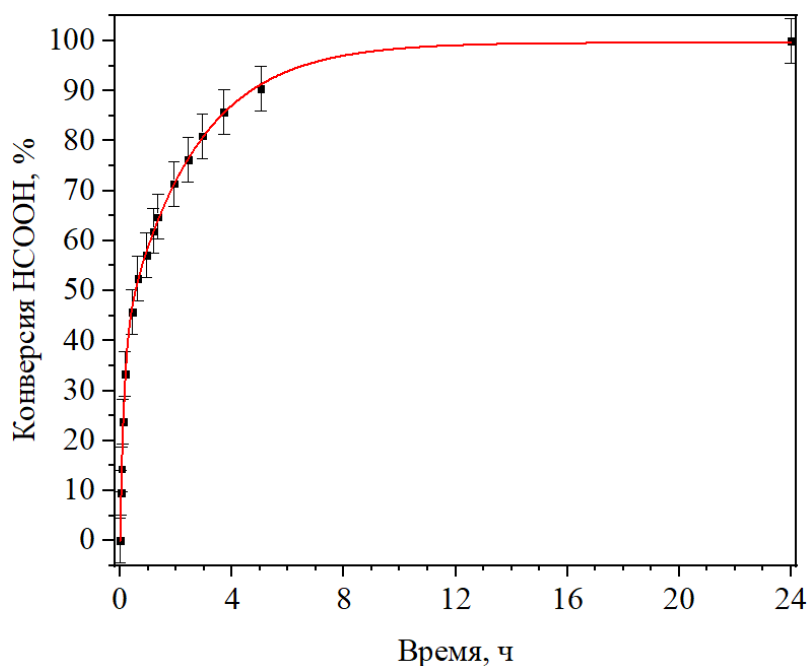


Рисунок 3.37 Конверсия разложения муравьиной кислоты (0,5 М, 10,0 мл) в зависимости от времени в присутствии Pd@UiO-BA-NH₂ при 50 °С и атмосферном давлении среды ($v_{\text{Pd}}/v_{\text{НСООН}} = 0,02$), определенная по вытеснению объема жидкости в измерительном цилиндре. Экспериментальные данные аппроксимированы экспоненциальной функцией (красная линия).

Сигнал продуктов реакции полученный с помощью масс-спектрологии показан на рисунке 3.38. После добавления раствора НСООН в суспензию катализатора было зафиксировано немедленное выделение Н₂ и СО₂, максимум выделения которых был достигнут на 7 минуте эксперимента. В течение следующих 2 ч наблюдалось медленное снижение Н₂, тогда как СО₂ уменьшалось значительно быстрее. Мы связываем это наблюдение со снижением концентрации муравьиной кислоты. Кроме того, некоторое количество СО₂, вероятно, растворилось в воде.

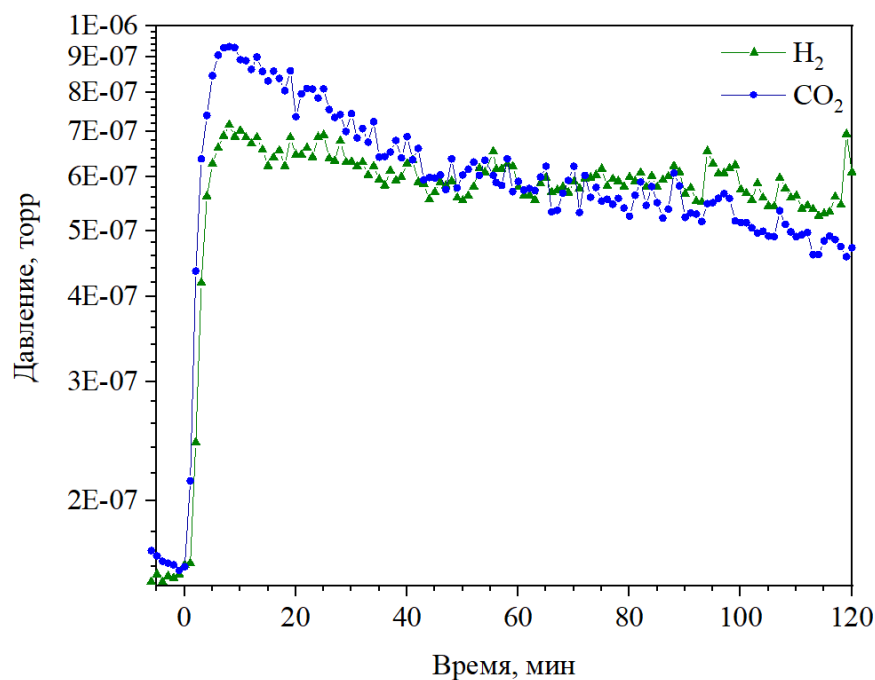


Рисунок 3.38 Зависимость давления продуктов реакции разложения муравьиной кислоты (0,5 М, 10,0 мл) в зависимости от времени в присутствии Pd@UiO-BA-NH₂ при 50 °С и атмосферном давлении среды ($v_{\text{Pd}}/v_{\text{HCOOH}} = 0,02$), определенная по данным масс-спектропии.

Такая же тенденция для CO₂ наблюдалась и в ИК-спектрах (рисунок 3.39). Присутствие СО – одного из возможных и нежелательных побочных продуктов - не обнаружено ни по масс-спектрам, ни по ИК-спектрам, что свидетельствует о высокой селективности исследуемого катализатора.

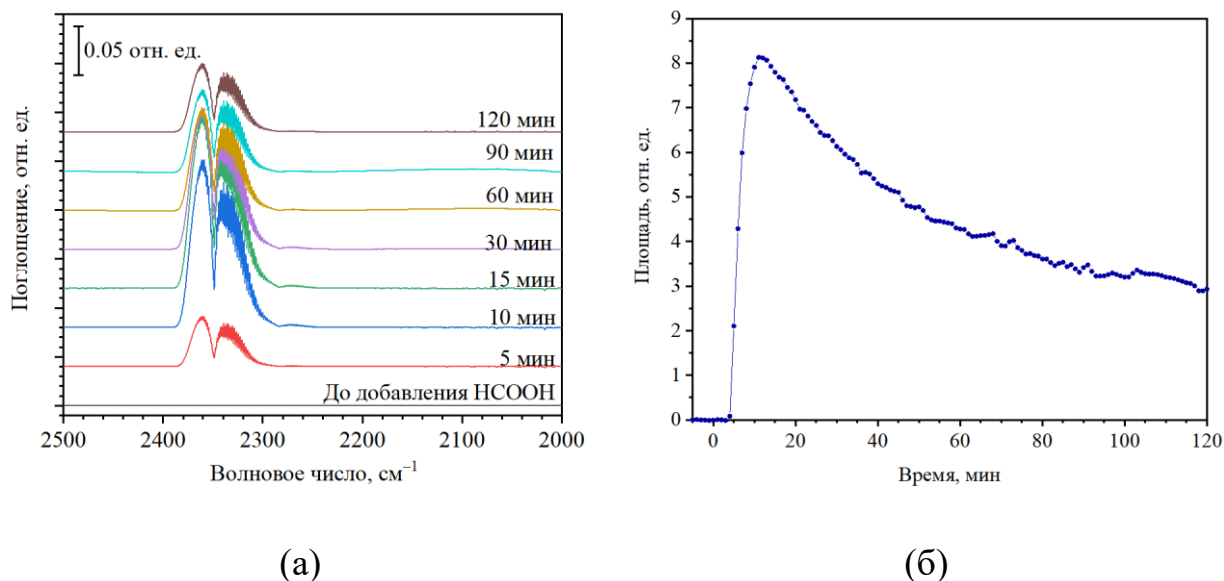


Рисунок 3.39 (а) ИК-спектры продуктов дегидрирования муравьиной кислоты и (б) изменение площадей под пиками CO_2 во времени.

Максимальный выход CO_2 по данным ИК-спектроскопии (рисунок 3.39б) был обнаружен на 11 минуте эксперимента — или на 7 минуте после начала роста пиков, связанных с CO_2 . Задержка в 4 минуты по сравнению с данными масс-спектроскопии объясняется необходимостью заполнения объема газовой ячейки, с помощью которой регистрировались ИК-спектры.

В результате было сформулировано **третье положение**, выносимое на защиту:

«Модификация МОКП UiO-66 молекулами 1,4-аминобензойной кислоты (BA-NH_2) 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».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа была посвящена изучению катализаторов на основе НЧ Pd на различных материалах подложек, а также развитию методик их диагностики с помощью ИК-спектроскопии адсорбированных молекул CO, как в условиях *ex situ*, так и *in situ*.

Первая часть исследования, результаты которой приведены в разделе 3.1, представляет собой демонстрацию синтеза сверхмалых НЧ Pd на подложке из модифицированного с помощью ТЕРА диоксида церия, а также последующую *ex situ* диагностику полученных катализаторов. [A1, A4] Был получен образец Pd/CeO₂-ТЕРА, показавший высокую каталитическую активность в реакции окисления угарного газа при низких температурах (50 °C).

Продемонстрированы возможности ИК-спектроскопии зондирующих молекул для диагностики кластеров Pd на подложке с высоким зарядовым числом. По наличию сигнала, связанного с колебаниями мостиковых карбониллов при адсорбции CO, доказано наличие на поверхности сформировавшихся НЧ Pd. По соотношению между площадями под пиками мостиковых и линейных карбониллов (B/L), средний размер НЧ Pd был оценен как не превышающий 2.1 нм, что согласуется с измерениями хемосорбции и спектров рентгеновского поглощения в околопороговой области К-края Pd. Высокая дисперсность, гомогенное распределение образца по носителю и возможное преобладание поверхностных граней Ce(111) выделено в качестве возможных причин высокой каталитической активности при низких температурах в реакции окисления CO.

В разделе 3.2 представлена **вторая часть исследования**, которая демонстрирует возможность использования ИК-спектроскопии диффузного отражения для мониторинга образования и роста наночастиц Pd в режиме *in situ*. В данном случае для достижения этой цели в восстановительную атмосферу добавлялось небольшое количество зондирующих молекул CO, и

одновременно с этим проводились измерения ИК-спектров в геометрии диффузного отражения. ИК-спектры адсорбированных молекул СО чувствительны к размеру НЧ Pd и наличию изолированных ионов. НЧ большего размера имеют более высокие отношения В/L из-за большего количества центров для мостиковых карбониллов на 2-ух и 3-ех атомах Pd на протяженных поверхностях. В настоящем исследовании в ходе восстановления и роста НЧ Pd были обнаружены различные процессы: десорбция Cl, образование мелких нанокластеров, выход размеров НЧ на насыщение. Различное поведение наблюдалось при температуре реакции 30, 150 и 300 °C. Также с помощью предложенной методики была получена информация о времени, требуемом для достижения частицами финального размера.

Стоит отметить возможное ограничение предложенной методики. Зондирующие молекулы СО могут сами выступать в качестве восстановителя.[225-227] Было также показано, что небольшие сильные адсорбаты (I-, СО, амины) могут способствовать синтезу наноструктур благородных металлов с контролируемой формой.[221, 223, 224] Эта побочная реакция может быть устранена, если к реакционной смеси добавить лишь следовые количества СО. Еще одним ограничением является время, необходимое для замены газовой смеси на реакционную и достижения равновесных условий и полного покрытия. Чтобы уменьшить эти эффекты, следует использовать ячейки с наименьшим мертвым объемом.[228]

Наконец, интерпретация ИК-спектров адсорбированных молекул должна учитывать температурные эффекты в отличие от спектров поглощения или рассеяния рентгеновских лучей. Заселенность данного центра адсорбции зависит от его энергии активации и внешней температуры по экспоненциальному закону. Следовательно, относительное заполнение участков с мостиковым соединением и линейных участков будет меняться в зависимости от температуры.

Дальнейшее развитие ИК-спектроскопии адсорбированных молекул может предоставить возможность использования этого метода в лабораторных условиях и как альтернативу более дорогостоящим методам, основанным на использовании синхротронного излучения, для изучения и мониторинга роста металлических НЧ на подложках.

В **третьей части** данной работы, описанной в разделе 3.3, был продемонстрировали новый метод функционализации UiO-66 с помощью НЧ Pd, заключенных внутри дефектных пор структуры МОКП. Этот результат был достигнут за счет постсинтетической замены линкеров на аминифункционализированную бензойную кислоту. Полученные металлические НЧ были меньше 3,3 нм по сравнению с более крупными частицами, образовавшимися на поверхности немодифицированного образца.

Установлено, что молекулярный прекурсор на основе K_2PdCl_4 гидролизует в МОКП до $PdCl_{4-x}(OH)_x^{2-}$, где x для аминифункционированного образца близок к 2, а для немодифицированного образца $x=1$.

Рост НЧ внутри пор, как и в предыдущей части работы, контролировали *in situ* с помощью ИК-спектроскопии, которая позволила установить, что:

- После пропитки Pd-содержащими анионами полосы на ИК-спектрах, связанные с валентным колебанием аминогрупп (около 3400 и 3500 cm^{-1}), исчезали, но появлялись вновь при восстановлении образцов в течение около 1200 с;
- Выделение газообразной соляной кислоты HCl происходило в самом начале процесса восстановления, при этом ее последующее удаление наблюдалось в течение следующих 1000 с;
- Добавление малой фракции CO (0,25 мл/мин) к восстановительной смеси (смесь H_2/Ar с потоками 2,5 и 47,5 мл/мин, соответственно) не влияло на распределение НЧ Pd по размерам и их окончательный размер, но при этом позволяет изучать протяженную поверхность Pd НЧ в процессе роста;

- Скорость образования и роста НЧ Pd была в 3 раза медленнее для amino-модифицированного образца (Pd@UiO-BA-NH₂), чем для немодифицированного (Pd@UiO-BA).

Предложенная модернизация традиционного подхода «корабль в бутылке» Pd@МОКП способствует рациональному синтезу новых катализаторов.

Таким образом, в ходе данной работы были разработаны перспективные материалы катализаторов, осуществлен их синтез и диагностика с помощью различных лабораторных и синхротронных методов, проведена оценка каталитической активности. На основании полученных в ходе данного исследования данных можно заключить что методика диагностики катализаторов на основе НЧ благородных металлов и процесса их роста с помощью ИК-спектроскопии адсорбированных молекул может стать полезной альтернативой существующим синхротронным методам.

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-Omoush 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 CeO₂ 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, № 9. – С. 447-458 – DOI 10.1134/s1027451020030180.

Публикации автора близкие к теме исследования, не вошедшие в текст диссертации

1. Enhanced reducibility of the ceria–tin oxide solid solution modifies the CO oxidation mechanism at the platinum–oxide interface / R. Kopelent, A. Tereshchenko, A. Guda [и др.] // *ACS Catalysis*. – 2021. – Т. 11, № 15. – С. 9435-9449.

2. Adsorption Sites on Pd Nanoparticles Unraveled by Machine-Learning Potential with Adaptive Sampling / A. Tereshchenko, D. Pashkov, A. Guda [и др.] // *Molecules*. – 2022. – Т. 27, № 2. – С. 357.

3. Dehydrogenation of ethylene on supported palladium nanoparticles: A double view from metal and hydrocarbon sides / O. A. Usoltsev, A. Y. Pnevskaya, E. G. Kamyshova [и др.] // *Nanomaterials*. – 2020. – Т. 10, № 9. – С. 1643.

4. Time-dependent carbide phase formation in palladium nanoparticles / A. Skorynina, A. Tereshchenko, O. Usoltsev [и др.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – Т. 175. – С. 108079.

5. Theoretical Simulation of the Binding Energies and Stretching Frequencies of CO Molecules on PtSn Bimetallic Nanoparticles / Y. V. Rusalev, A. A. Tereshchenko, A. A. Guda, A. V. Soldatov // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2020. – Т. 14. – С. 440-446.

6. Oxide under the Action of Ultraviolet Radiation and Their Characterization / M. Kirichkov, V. Polyakov, A. Tereshchenko [и др.] Synthesis of Palladium Nanoparticles on the Surface of Cerium (IV) // Nanotechnologies in Russia. – 2019. – T. 14. – С. 435-443.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Zhou, H.-C.** Introduction to metal–organic frameworks / H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi // *Chemical Reviews*. – 2012. – Т. 112, № 2. – С. 673-674.
2. Probing the surfaces of heterogeneous catalysts by in situ IR spectroscopy / C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Т. 39, № 12. – С. 4951-5001.
3. Palladium Nanoparticles on Graphite Oxide and Its Functionalized Graphene Derivatives as Highly Active Catalysts for the Suzuki-Miyaura Coupling Reaction / G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Т. 131, № 23. – С. 8262-8270.
4. **Pakhare, D.** A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts / D. Pakhare, J. Spivey // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Т. 43, № 22. – С. 7813-7837.
5. Synthesis and applications of noble metal nanoparticles: a review / V. Pareek, A. Bhargava, R. Gupta [и др.] // *Advanced Science, Engineering and Medicine*. – 2017. – Т. 9, № 7. – С. 527-544.
6. Phase-Selective Epitaxial Growth of Heterophase Nanostructures on Unconventional 2H-Pd Nanoparticles / Y. Y. Ge, Z. Q. Huang, C. Y. Ling [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – Т. 142, № 44. – С. 18971-18980.
7. Silica-Supported PdGa Nanoparticles: Metal Synergy for Highly Active and Selective CO₂-to-CH₃OH Hydrogenation / S. R. Docherty, N. Phongprueksathat, E. Lam [и др.] // *JACS Au*. – 2021. – Т. 1, № 4. – С. 450-458.
8. **Zecchina, A.** Selective catalysis and nanoscience: an inseparable pair / A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga // *Chemistry–A European Journal*. – 2007. – Т. 13, № 9. – С. 2440-2460.
9. Electronic and Geometric Structure of Ce³⁺ Forming Under Reducing Conditions in Shaped Ceria Nanoparticles Promoted by Platinum / O. V. Safonova,

- A. A. Guda, C. Paun [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Т. 118, № 4. – С. 1974-1982.
10. CO oxidation over supported gold catalysts—“Inert” and “active” support materials and their role for the oxygen supply during reaction / M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. Van Veen [и др.] // Journal of Catalysis. – 2001. – Т. 197, № 1. – С. 113-122.
11. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks / D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi // Chemical Society Reviews. – 2009. – Т. 38, № 5. – С. 1257-1283.
12. Multistep Engineering of Synergistic Catalysts in a Metal-Organic Framework for Tandem C-O Bond Cleavage / Y. Song, X. Y. Feng, J. S. Chen [и др.] // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – Т. 142, № 10. – С. 4872-4882.
13. Probing the Evolution of Palladium Species in Pd@MOF Catalysts during the Heck Coupling Reaction: An Operando X-ray Absorption Spectroscopy Study / N. Yuan, V. Pascanu, Z. H. Huang [и др.] // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – Т. 140, № 26. – С. 8206-8217.
14. **Zhu, Q. L.** Immobilizing Metal Nanoparticles to Metal-Organic Frameworks with Size and Location Control for Optimizing Catalytic Performance / Q. L. Zhu, J. Li, Q. Xu // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – Т. 135, № 28. – С. 10210-10213.
15. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks / H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi // Science. – 2013. – Т. 341, № 6149. – С. 974.
16. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization / V. V. Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda [и др.] // Russian Chemical Reviews. – 2016. – Т. 85, № 3. – С. 280.
17. Pore Chemistry of Metal-Organic Frameworks / Z. Ji, H. Z. Wang, S. Canossa [и др.] // Advanced Functional Materials. – 2020. – Т. 30, № 41. – С. 24.
18. A highly active heterogeneous palladium catalyst for the Suzuki–Miyaura and Ullmann coupling reactions of aryl chlorides in aqueous media / B. Yuan, Y. Pan,

Y. Li [и др.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Т. 49, № 24. – С. 4054-4058.

19. Synergistic Catalysis of Metal-Organic Framework-Immobilized Au-Pd Nanoparticles in Dehydrogenation of Formic Acid for Chemical Hydrogen Storage / X. J. Gu, Z. H. Lu, H. L. Jiang [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Т. 133, № 31. – С. 11822-11825.

20. Catalytic activity of ethylene oxidation over Au, Ag and Au–Ag catalysts: support effect / S. Rojluechai, S. Chavadej, J. W. Schwank, V. Meeyoo // *Catalysis Communications*. – 2007. – Т. 8, № 1. – С. 57-64.

21. **Claus, P.** Electron microscopy and catalytic study of silver catalysts: structure sensitivity of the hydrogenation of crotonaldehyde / P. Claus, H. Hofmeister // *Journal of physical chemistry B*. – 1999. – Т. 103, № 14. – С. 2766-2775.

22. **Kinoshita, K.** Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes / K. Kinoshita // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1990. – Т. 137, № 3. – С. 845.

23. Palladium oxidation leads to methane combustion activity: Effects of particle size and alloying with platinum / E. D. Goodman, A. A. Ye, A. Aitbekova [и др.] // *Journal of Chemical Physics*. – 2019. – Т. 151, № 15. – С. 154703.

24. **Vatti, S. K.** Shape controlled palladium nano particles for hydrogenation of cinnamaldehyde / S. K. Vatti, K. K. Ramaswamy, V. Balasubramanian // *Journal of Advances in Nanomaterials*. – 2017. – Т. 2. – С. 127-132.

25. Shape and ligand effect of palladium nanocrystals on furan hydrogenation / C. Sun, Z. Cao, J. Wang [и др.] // *New Journal of Chemistry*. – 2019. – Т. 43, № 6. – С. 2567-2574.

26. Probing the dynamics of Cu nanoparticle growth inside metal-organic frameworks upon electron beam irradiation / Y. A. Mezenov, S. Bruyere, N. K. Kulachenkov [и др.] // *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*. – 2020. – Т. 41. – С. 100832.

27. **Zeng, F. W.** Palladium nanoparticle formation processes in fluoropolymers by thermal decomposition of organometallic precursors / F. W. Zeng, D. Zhang, J. B.

Spicer // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – T. 20, № 37. – C. 24389-24398.

28. **Zaera, F.** Infrared absorption spectroscopy of adsorbed CO: new applications in nanocatalysis for an old approach / F. Zaera // ChemCatChem. – 2012. – T. 4, № 10. – C. 1525-1533.

29. **Paukshtis, E. A.** Study of the acid–base properties of heterogeneous catalysts by infrared spectroscopy / E. A. Paukshtis, E. Yurchenko // Russian Chemical Reviews. – 1983. – T. 52, № 3. – C. 242.

30. Supported Pd catalysts for solvent-free benzyl alcohol selective oxidation: Effects of calcination pretreatments and reconstruction of Pd sites / X. Wang, G. Wu, N. Guan, L. Li // Applied Catalysis, B: Environmental. – 2012. – T. 115. – C. 7-15.

31. DRIFTS studies on CO and NO adsorption and NO+ CO reaction over Pd²⁺-substituted CeO₂ and Ce_{0.75}Sn_{0.25}O₂ catalysts / T. Baidya, P. Bera, B. D. Mukri [и др.] // Journal of catalysis. – 2013. – T. 303. – C. 117-129.

32. Atomically dispersed Pd–O species on CeO₂ (111) as highly active sites for low-temperature CO oxidation / G. Spezzati, Y. Su, J. P. Hofmann [и др.] // ACS catalysis. – 2017. – T. 7, № 10. – C. 6887-6891.

33. **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 // Journal of Physical Chemistry. – 1989. – T. 93, № 12. – C. 4890-4894.

34. Photodeposited Pd nanoparticles with disordered structure for phenylacetylene semihydrogenation / Q. Fan, S. He, L. Hao [и др.] // Scientific reports. – 2017. – T. 7. – C. 42172.

35. Catalytic hydrogenation by noble-metal nanocrystals with well-defined facets: a review / W. Zang, G. Li, L. Wang, X. Zhang // Catalysis Science & Technology. – 2015. – T. 5, № 5. – C. 2532-2553.

36. **McCue, A. J.** Recent advances in selective acetylene hydrogenation using palladium containing catalysts / A. J. McCue, J. A. Anderson // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2015. – T. 9, № 2. – С. 142-153.
37. Palladium nanoparticles supported on a triptycene-based microporous polymer: highly active catalysts for CO oxidation / Q. Liang, J. Liu, Y. Wei [и др.] // *Chemical Communications*. – 2013. – T. 49, № 79. – С. 8928-8930.
38. Recent developments in palladium (nano) catalysts supported on polymers for selective and sustainable oxidation processes / M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, M. Shokouhimehr, R. S. Varma // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2019. – T. 397. – С. 54-75.
39. Low-temperature CO oxidation by Pd/CeO₂ catalysts synthesized using the coprecipitation method / E. Slavinskaya, R. Gulyaev, A. Zadesenets [и др.] // *Applied Catalysis, B: Environmental*. – 2015. – T. 166. – С. 91-103.
40. CO oxidation by Pd supported on CeO₂ (100) and CeO₂ (111) facets / G. Spezzati, A. D. Benavidez, A. T. DeLaRiva [и др.] // *Applied Catalysis, B: Environmental*. – 2019. – T. 243. – С. 36-46.
41. Dehalogenation and Hydrogenation of Aromatic Compounds Catalyzed by Nanoparticles Generated from Rhodium Bis(imino)pyridine Complexes / M. L. Buil, M. A. Esteruelas, S. Niembro [и др.] // *Organometallics*. – 2010. – T. 29, № 19. – С. 4375-4383.
42. **Shim, J.** Characteristics for electrocatalytic properties and hydrogen–oxygen adsorption of platinum ternary alloy catalysts in polymer electrolyte fuel cell / J. Shim, D.-Y. Yoo, J.-S. Lee // *Electrochimica Acta*. – 2000. – T. 45, № 12. – С. 1943-1951.
43. Time-Resolved XAS Provides Direct Evidence for Oxygen Activation on Cationic Iron in a Bimetallic Pt-FeO_x/Al₂O₃ Catalyst / I. I. Sadykov, M. Zabilskiy, A. H. Clark [и др.] // *ACS Catalysis*. – 2021. – T. 11, № 18. – С. 11793-11805.
44. Air-Stable and Highly Active Dendritic Phosphine Oxide-Stabilized Palladium Nanoparticles: Preparation, Characterization and Applications in the Carbon-

Carbon Bond Formation and Hydrogenation Reactions / L. Wu, Z. W. Li, F. Zhang [и др.] // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2008. – Т. 350, № 6. – С. 846-862.

45. **Dupont, J.** On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids / J. Dupont, J. D. Scholten // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Т. 39, № 5. – С. 1780-1804.

46. **Reetz, M. T.** Phosphane-free palladium-catalyzed coupling reactions: the decisive role of Pd nanoparticles / M. T. Reetz, E. Westermann // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2000. – Т. 39, № 1. – С. 165-168.

47. **Xue, L.** Theoretical aspects of palladium-catalysed carbon-carbon cross-coupling reactions / L. Xue, Z. Lin // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – Т. 39, № 5. – С. 1692-1705.

48. **Mizoroki, T.** Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium / T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1971. – Т. 44, № 2. – С. 581-581.

49. **Heck, R. F.** Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides / R. F. Heck, J. P. Nolley Jr // *The Journal of organic chemistry*. – 1972. – Т. 37, № 14. – С. 2320-2322.

50. **Miyaura, N.** Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst / N. Miyaura, A. Suzuki // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1979. № 19. – С. 866-867.

51. **Miyaura, N.** Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds / N. Miyaura, A. Suzuki // *Chemical reviews*. – 1995. – Т. 95, № 7. – С. 2457-2483.

52. **Engel, T.** A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd (111) / T. Engel, G. Ertl // *The Journal of Chemical Physics*. – 1978. – Т. 69, № 3. – С. 1267-1281.

53. Investigation of various Pd species in Pd/BEA for cold start application / B. Zhang, M. Shen, J. Wang [и др.] // *Catalysts*. – 2019. – Т. 9, № 3. – С. 247.

54. Synthesis of hierarchically porous silica aerogel supported Palladium catalyst for low-temperature CO oxidation under ignition/extinction conditions / R. M. Al Soubaihi, K. M. Saoud, F. Ye [и др.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – Т. 292. – С. 109758.
55. Cold-Start NO_x Mitigation by Passive Adsorption Using Pd-Exchanged Zeolites: From Material Design to Mechanism Understanding and System Integration / Y. Li, D. Chen, X. Xu [и др.] // *Environmental Science & Technology*. – 2023. – Т. 57, № 9. – С. 3467-3485.
56. **Felderhoff, M.** Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges / M. Felderhoff, C. Weidenthaler, R. von Helmolt, U. Eberle // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – Т. 9, № 21. – С. 2643-2653.
57. **Armaroli, N.** The hydrogen issue / N. Armadori, V. Balzani // *ChemSusChem*. – 2011. – Т. 4, № 1. – С. 21-36.
58. **Fukuzumi, S.** Bioinspired energy conversion systems for hydrogen production and storage / S. Fukuzumi // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2008. – Т. 2008, № 9. – С. 1351-1362.
59. Activation of surface lattice oxygen in single-atom Pt/CeO₂ for low-temperature CO oxidation / L. Nie, D. Mei, H. Xiong [и др.] // *Science*. – 2017. – Т. 358 №6369 –С. 1419-1423.
60. **Glaspell, G.** Microwave Synthesis of Supported Au and Pd Nanoparticle Catalysts for CO Oxidation / G. Glaspell, L. Fuoco, M. S. El-Shall // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Т. 109. – С. 17350-17355.
61. Low-temperature oxidation of CO over Pd/CeO₂–TiO₂ catalysts with different pretreatments. / H. Zhu, Z. Qin, W. Shan [и др.], 2005. – 41-50 с.
62. Vapor phase synthesis of supported Pd, Au, and unsupported bimetallic nanoparticle catalysts for CO oxidation / Y. Yang, K. M. Saoud, V. Abdelsayed [и др.] // *Catalysis Communications*. – 2006. – Т. 7, № 5. – С. 281-284.
63. Nanocrystalline cerium oxide produced by supercritical antisolvent precipitation as a support for high-activity gold catalysts / Z. Tang, J. Edwards, J. Bartley [и др.] // *Journal of Catalysis*. – 2007. – Т. 249, № 2. – С. 208-219.

64. Localized Surface Plasmon Resonance Assisted Photothermal Catalysis of CO and Toluene Oxidation over Pd–CeO₂ Catalyst under Visible Light Irradiation / J. Zou, Z. Si, Y. Cao [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Т. 120, № 51. – С. 29116-29125.
65. Promoting Effects of Hydrothermal Treatment on the Activity and Durability of Pd/CeO₂ Catalysts for CO Oxidation / H. Jeong, J. Bae, J. W. Han, H. Lee // ACS Catalysis. – 2017. – Т. 7, № 10. – С. 7097-7105.
66. **Guo, M.** Accelerated catalytic activity of Pd NPs supported on amine-rich silica hollow nanospheres for quinoline hydrogenation / M. Guo, C. Li, Q. Yang // Catalysis Science & Technology. – 2017. – Т. 7, № 11. – С. 2221-2227.
67. Nitrogen-Functionalized Ordered Mesoporous Carbons as Multifunctional Supports of Ultrasmall Pd Nanoparticles for Hydrogenation of Phenol / Z. Li, J. Liu, C. Xia, F. Li // ACS Catalysis. – 2013. – Т. 3, № 11. – С. 2440-2448.
68. **Wei, J.** Facile synthesis of hollow structured mesoporous silica nanoreactors with confined ultra-small Pd NPs for efficient hydrogenation reactions / J. Wei, L. Zou, Y. Li // Journal of Porous Materials. – 2018. – Т. 26. – С. 157-162.
69. Synthesis of ultrasmall, homogeneously alloyed, bimetallic nanoparticles on silica supports / A. Wong, Q. Liu, S. Griffin [и др.] // Science. – 2017. – Т. 358, № 6369. – С. 1427-1430.
70. Palladium carbide and hydride formation in the bulk and at the surface of palladium nanoparticles / A. L. Bugaev, O. A. Usoltsev, A. A. Guda [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Т. 122, № 22. – С. 12029-12037.
71. **Xu, J.** A Facile Approach to Well-Dispersible CeO₂ Nanoparticles / J. Xu, L. Li, G. Li // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2008. – Т. 29, № 8. – С. 1072-1076.
72. Nanocrystalline N-doped ceria porous thin films as efficient visible-active photocatalysts / A. B. Jorge, Y. Sakatani, C. Boissière [и др.] // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Т. 22, № 7. – С. 3220.

73. Chemical and Pathogenic Cleanup of Wastewater Using Surface-Functionalized CeO₂ Nanoparticles / S. Chaudhary, P. Sharma, D. Singh [и др.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Т. 5, № 8. – С. 6803-6816.
74. **Neumann, D. A.** Neutron scattering and hydrogenous materials / D. A. Neumann // Materials Today. – 2006. – Т. 9, № 1. – С. 34-41.
75. Characterization of a New Porous Pt-Containing Metal-Organic Framework Containing Potentially Catalytically Active Sites: Local Electronic Structure at the Metal Centers / K. C. Szeto, C. Prestipino, C. Lamberti [и др.] // Chemistry of Materials. – 2007. – Т. 19, № 2. – С. 211-220.
76. Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal-organic framework: ZnO quantum dot behaviour / S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi [и др.] // Chemical Communications. – 2004. – № 20. – С. 2300-2301.
77. A decade of UiO-66 research: a historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal metal–organic framework / J. Winarta, B. Shan, S. M. McIntyre [и др.] // Crystal Growth & Design. – 2019. – Т. 20, № 2. – С. 1347-1362.
78. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability / J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye [и др.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Т. 130, № 42. – С. 13850-13851.
79. Partial and Complete Substitution of the 1,4-Benzenedicarboxylate Linker in UiO-66 with 1,4-Naphthalenedicarboxylate: Synthesis, Characterization, and H₂-Adsorption Properties / V. V. Butova, A. P. Budnyk, K. M. Charykov [и др.] // Inorganic Chemistry. – 2019. – Т. 58, № 2. – С. 1607-1620.
80. Excellent catalytic activity and water resistance of UiO-66-supported highly dispersed Pd nanoparticles for toluene catalytic oxidation / F. K. Bi, X. D. Zhang, J. F. Chen [и др.] // Applied Catalysis B-Environmental. – 2020. – Т. 269. – С. 118767.
81. Chiral Proline-Decorated Bifunctional Pd@NH₂-UiO-66 Catalysts for Efficient Sequential Suzuki Coupling/Asymmetric Aldol Reactions / L. Cheng, K. Y. Zhao, Q. S. Zhang [и др.] // Inorganic Chemistry. – 2020. – Т. 59, № 12. – С. 7991-8001.

82. Pd@UiO-66-Type MOFs Prepared by Chemical Vapor Infiltration as Shape-Selective Hydrogenation Catalysts / I. Luz, C. Rösler, K. Epp [и др.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – Т. 2015, № 23. – С. 3904-3912.
83. Synergetic catalysis of palladium nanoparticles encaged within amine-functionalized UiO-66 in the hydrodeoxygenation of vanillin in water / F. Zhang, S. Zheng, Q. Xiao [и др.] // *Green Chemistry*. – 2016. – Т. 18, № 9. – С. 2900-2908.
84. Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over Pd/UiO-66 / C. H. Wang, A. J. Wang, Z. Q. Yu [и др.] // *Catalysis Communications*. – 2021. – Т. 148. – С. 106178.
85. Metal-organic framework encapsulated Pd nanoparticles: towards advanced heterogeneous catalysts / L. Chen, H. Chen, R. Luque, Y. Li // *Chemical Science*. – 2014. – Т. 5, № 10. – С. 3708-3714.
86. Boosting Catalysis of Pd Nanoparticles in MOFs by Pore Wall Engineering: The Roles of Electron Transfer and Adsorption Energy / D. X. Chen, W. J. Yang, L. Jiao [и др.] // *Advanced Materials*. – 2020. – Т. 32, № 30.
87. Highly dispersed palladium nanoparticles supported on amino functionalized metal-organic frameworks as an efficient and reusable catalyst for Suzuki cross-coupling reaction / R. Kardanpour, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani [и др.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2014. – Т. 761. – С. 127-133.
88. Tandem Catalysis by Palladium Nanoclusters Encapsulated in Metal–Organic Frameworks / X. Li, Z. Guo, C. Xiao [и др.] // *ACS Catalysis*. – 2014. – Т. 4, № 10. – С. 3490-3497.
89. Highly dispersed palladium nanoparticles anchored on UiO-66(NH₂) metal-organic framework as a reusable and dual functional visible-light-driven photocatalyst / L. Shen, W. Wu, R. Liang [и др.] // *Nanoscale*. – 2013. – Т. 5, № 19. – С. 9374-9382.
90. **Sun, D.** Double-Solvent Method to Pd Nanoclusters Encapsulated inside the Cavity of NH₂–Uio-66(Zr) for Efficient Visible-Light-Promoted Suzuki Coupling

Reaction / D. Sun, Z. Li // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – T. 120, № 35. – С. 19744-19750.

91. Transfer hydrogenation of nitrobenzene to aniline in water using Pd nanoparticles immobilized on amine-functionalized UiO-66 / C. K. P. Neeli, P. Puthiaraj, Y.-R. Lee [и др.] // Catalysis Today. – 2018. – Т. 303. – С. 227-234.

92. Definitive Molecular Level Characterization of Defects in UiO-66 Crystals / C. A. Trickett, K. J. Gagnon, S. Lee [и др.] // Angewandte Chemie-International Edition. – 2015. – Т. 54, № 38. – С. 11162-11167.

93. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal-Organic Framework UiO-66 / G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga [и др.] // Chemistry of Materials. – 2016. – Т. 28. – С. 3749-3761.

94. Tuning the Mechanical Response of Metal-Organic Frameworks by Defect Engineering / S. Dissegna, P. Vervoorts, C. L. Hobday [и др.] // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – Т. 140, № 37. – С. 11581-11584.

95. Engineering a Highly Defective Stable UiO-66 with Tunable Lewis-Bronsted Acidity: The Role of the Hemilabile Linker / X. Feng, J. Hajek, H. S. Jena [и др.] // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – Т. 142, № 6. – С. 3174-3183.

96. UiO-66 type MOFs with mixed-linkers - 1,4-Benzenedicarboxylate and 1,4-naphthalenedicarboxylate: Effect of the modulator and post-synthetic exchange / V. V. Butova, O. A. Burachevskaya, I. V. Ozhogin [и др.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – Т. 305.

97. Effect of Benzoic Acid as a Modulator in the Structure of UiO-66: An Experimental and Computational Study / C. Atzori, G. C. Shearer, L. Maschio [и др.] // Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Т. 121, № 17. – С. 9312-9324.

98. Modulator effect in UiO-66-NDC (1,4-naphthalenedicarboxylic acid) synthesis and comparison with UiO-67-NDC isorecticular metal-organic frameworks / V. V. Butova, A. P. Budnyk, A. A. Guda [и др.] // Crystal Growth and Design. – 2017. – Т. 17, № 10. – С. 5422–5431.

99. Synthesis Modulation as a Tool To Increase the Catalytic Activity of Metal-Organic Frameworks: The Unique Case of UiO-66(Zr) / F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Т. 135, № 31. – С. 11465-11468.
100. Growth of Pt–Pd nanoparticles studied in situ by HRTEM in a liquid cell / A. De Clercq, W. Dachraoui, O. Margeat [и др.] // *The journal of physical chemistry letters*. – 2014. – Т. 5, № 12. – С. 2126-2130.
101. In Situ Observation of Nucleation and Crystallization of a Single Nanoparticle in Transparent Media / T. Wang, W. Lu, Q. Yang [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Т. 124, № 28. – С. 15533-15540.
102. Impact of Membrane - Induced Particle Immobilization on Seeded Growth Monitored by In Situ Liquid Scanning Transmission Electron Microscopy / R. G. Weiner, D. P. Chen, R. R. Unocic, S. E. Skrabalak // *Small*. – 2016. – Т. 12, № 20. – С. 2701-2706.
103. Operando study of palladium nanoparticles inside UiO-67 MOF for catalytic hydrogenation of hydrocarbons / A. Bugaev, A. A. Guda, K. A. Lomachenko [и др.] // *Faraday Discussions*. – 2018. – Т. 208. – С. 287-306.
104. Formation and growth of Pd nanoparticles in UiO-67 MOF by in situ EXAFS / E. Kamyshova, A. Skorynina, A. Bugaev [и др.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2020. – Т. 175. – С. 108144.
105. Evolution of Pt and Pd species in functionalized UiO-67 metal-organic frameworks / A. L. Bugaev, A. A. Skorynina, L. Braglia [и др.] // *Catalysis Today*. – 2019. – Т. 336. – С. 33-39.
106. 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.
107. Probing in situ the nucleation and growth of gold nanoparticles by small-angle X-ray scattering / B. Abécassis, F. Testard, O. Spalla, P. Barboux // *Nano letters*. – 2007. – Т. 7, № 6. – С. 1723-1727.

108. Nucleation and growth of gold nanoparticles studied via in situ small angle X-ray scattering at millisecond time resolution / J. Polte, R. Erler, A. F. Thunemann [и др.] // *ACS nano*. – 2010. – Т. 4, № 2. – С. 1076-1082.
109. Tuning precursor reactivity toward nanometer-size control in palladium nanoparticles studied by in situ small angle X-ray scattering / L. Wu, H. Lian, J. J. Willis [и др.] // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Т. 30, № 3. – С. 1127-1135.
110. In situ small-angle X-ray scattering analysis of palladium nanoparticle growth on tobacco mosaic virus nanotemplates / A. K. Manocchi, S. Seifert, B. Lee, H. Yi // *Langmuir*. – 2011. – Т. 27, № 11. – С. 7052-7058.
111. **Li, T.** Small angle X-ray scattering for nanoparticle research / T. Li, A. J. Senesi, B. Lee // *Chemical reviews*. – 2016. – Т. 116, № 18. – С. 11128-11180.
112. In situ Raman and in situ XRD analysis of PdO reduction and Pd⁰ oxidation supported on γ -Al₂O₃ catalyst under different atmospheres / A. Baylet, P. Marécot, D. Duprez [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Т. 13, № 10. – С. 4607-4613.
113. Size-Controlled Synthesis of Palladium Nanoparticles / Y. Wang, M. Du, J. Xu [и др.] // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2008. – Т. 29, № 6. – С. 891-894.
114. Direct in situ determination of the mechanisms controlling nanoparticle nucleation and growth / T. J. Woehl, J. E. Evans, I. Arslan [и др.] // *ACS nano*. – 2012. – Т. 6, № 10. – С. 8599-8610.
115. Real-time imaging of Pt₃Fe nanorod growth in solution / H.-G. Liao, L. Cui, S. Whitlam, H. Zheng // *science*. – 2012. – Т. 336, № 6084. – С. 1011-1014.
116. High-resolution EM of colloidal nanocrystal growth using graphene liquid cells / J. M. Yuk, J. Park, P. Ercius [и др.] // *Science*. – 2012. – Т. 336, № 6077. – С. 61-64.
117. **Ru, Q.** Nanocrystals synthesized by electron-beam induced fragmentation of vacancy-containing metals microspheres / Q. Ru // *Applied physics letters*. – 1997. – Т. 71, № 13. – С. 1792-1794.

118. Nanocrystalline silver particles: synthesis, agglomeration, and sputtering induced by electron beam / Y. Li, X. Duan, Y. Qian [и др.] // Journal of colloid and interface science. – 1999. – Т. 209, № 2. – С. 347-349.
119. **LeeáTan, K.** Growth of Pd, Pt, Ag and Au nanoparticles on carbon nanotubes / K. LeeáTan // Journal of Materials Chemistry. – 2001. – Т. 11, № 9. – С. 2378-2381.
120. Thermally Induced Structural Evolution of Palladium-Ceria Catalysts. Implication for CO Oxidation / O. A. Stonkus, T. Y. Kardash, E. M. Slavinskaya [и др.] // ChemCatChem. – 2019. – Т. 11, № 15. – С. 3505-3521.
121. Watching nanoparticles grow: The mechanism and kinetics for the formation of TiO₂-supported platinum nanoparticles / P. J. Chupas, K. W. Chapman, G. Jennings [и др.] // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Т. 129, № 45. – С. 13822-13824.
122. In-situ photoelectron spectroscopy with online activity measurement for catalysis research / R. Chang, Y. P. Hong, S. Axnanda [и др.] // Current Applied Physics. – 2012. – Т. 12, № 5. – С. 1292-1296.
123. In situ characterization of catalytic activity of graphene stabilized small-sized Pd nanoparticles for CO oxidation / B.-H. Mao, C.-H. Liu, X. Gao [и др.] // Applied surface science. – 2013. – Т. 283. – С. 1076-1079.
124. Interfaces in heterogeneous catalytic reactions: Ambient pressure XPS as a tool to unravel surface chemistry / R. M. Palomino, R. Hamlyn, Z. Liu [и др.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2017. – Т. 221. – С. 28-43.
125. **Fritsch, A.** Metal vapor deposition on carbon; an XPS study of Pd and Au cluster growth / A. Fritsch, P. Légaré // Surface Science. – 1985. – Т. 162, № 1-3. – С. 742-746.
126. **Roy, K.** Ambient pressure photoelectron spectroscopy: Opportunities in catalysis from solids to liquids and introducing time resolution / K. Roy, L. Artiglia, J. A. van Bokhoven // ChemCatChem. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 666-682.

127. Nucleation and growth mechanism of Pd/Pt bimetallic clusters in sodium Bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) reverse micelles as studied by in situ X-ray absorption spectroscopy / C.-H. Chen, B.-J. Hwang, G.-R. Wang [и др.] // *Journal of physical chemistry B*. – 2005. – Т. 109, № 46. – С. 21566-21575.
128. Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation / J. r. Polte, T. T. Ahner, F. Delissen [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Т. 132, № 4. – С. 1296-1301.
129. Formation and growth of Pd nanoparticles inside a highly cross-linked polystyrene support: Role of the reducing agent / E. Groppo, G. Agostini, E. Borfecchia [и др.] // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Т. 118, № 16. – С. 8406-8415.
130. The duality of UiO-67-Pt MOFs: connecting treatment conditions and encapsulated Pt species by operando XAS / L. Braglia, E. Borfecchia, A. Martini [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Т. 19, № 40. – С. 27489-27507.
131. Intracellular nanoparticles mass quantification by near-edge absorption soft X-ray nanotomography / J. J. Conesa, J. Otón, M. Chiappi [и др.] // *Scientific reports*. – 2016. – Т. 6. – С. 22354.
132. Characterization of Cu-exchanged SSZ-13: a comparative FTIR, UV-Vis, and EPR study with Cu-ZSM-5 and Cu- β with similar Si/Al and Cu/Al ratios / F. Giordanino, P. N. Vennestrom, L. F. Lundegaard [и др.] // *Dalton transactions*. – 2013. – Т. 42, № 35. – С. 12741-12761.
133. Dynamic in situ observation of rapid size and shape change of supported Pd nanoparticles during CO/NO cycling / M. A. Newton, C. Belver-Coldeira, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García // *Nature materials*. – 2007. – Т. 6, № 7. – С. 528-532.
134. **Strauss, S. H.** Copper (I) and silver (I) carbonyls. To be or not to be nonclassical / S. H. Strauss // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 2000. № 1. – С. 1-6.

135. **Blyholder, G.** Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide / G. Blyholder // The Journal of Physical Chemistry. – 1964. – T. 68, № 10. – C. 2772-2777.
136. **Willner, H.** Homoleptic Metal Carbonyl Cations of the Electron - Rich Metals: Their Generation in Superacid Media Together with Their Spectroscopic and Structural Characterization / H. Willner, F. Aubke // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1997. – T. 36, № 22. – C. 2402-2425.
137. **Zhou, M.** Spectroscopic and theoretical investigations of vibrational frequencies in binary unsaturated transition-metal carbonyl cations, neutrals, and anions / M. Zhou, L. Andrews, C. W. Bauschlicher // Chemical Reviews. – 2001. – T. 101, № 7. – C. 1931-1962.
138. Theoretical analysis of the bonding between CO and positively charged atoms / A. J. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S. H. Strauss // The Journal of Physical Chemistry A. – 1997. – T. 101, № 49. – C. 9551-9559.
139. **Zecchina, A.** Diatomic molecular probes for mid-IR studies of zeolites / A. Zecchina, C. O. Areán // Chemical Society Reviews. – 1996. – T. 25, № 3. – C. 187-197.
140. **Xu, Q.** Metal carbonyl cations: generation, characterization and catalytic application / Q. Xu // Coordination chemistry reviews. – 2002. – T. 231, № 1-2. – C. 83-108.
141. Heterogeneous Nonclassical Carbonyls Stabilized in Cu(I)- and Ag(I)- ZSM-5 Zeolites: Thermodynamic and Spectroscopic Features / V. Bolis, A. Barbaglia, S. Bordiga [и др.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – T. 108, № 28. – C. 9970-9983.
142. **Hadjiivanov, K. I.** IR study of CO adsorption on Cu-ZSM-5 and CuO/SiO₂ catalysts: σ and π components of the Cu⁺-CO bond / K. I. Hadjiivanov, M. M. Kantcheva, D. G. Klissurski // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1996. – T. 92, № 22. – C. 4595-4600.

143. **Nachtigallová, D.** Coordination of Cu^+ and Cu^{2+} ions in ZSM-5 in the vicinity of two framework Al atoms / D. Nachtigallová, P. Nachtigall, J. Sauer // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2001. – T. 3, № 8. – C. 1552-1559.
144. FT-IR study of CO adsorption on Pt/CeO₂: characterisation and structural rearrangement of small Pt particles / P. Bazin, O. Saur, J. Lavalley [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – T. 7, № 1. – C. 187-194.
145. **Bradshaw, A.** The chemisorption of carbon monoxide on palladium single crystal surfaces: IR spectroscopic evidence for localised site adsorption / A. Bradshaw, F. Hoffmann // *Surface Science*. – 1978. – T. 72, № 3. – C. 513-535.
146. **Kappers, M.** Correlation between CO frequency and Pt coordination number. A DRIFT study on supported Pt catalysts / M. Kappers, J. Van der Maas // *Catalysis letters*. – 1991. – T. 10, № 5-6. – C. 365-373.
147. **Van Hardeveld, R.** The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals / R. Van Hardeveld, F. Hartog // *Surface Science*. – 1969. – T. 15, № 2. – C. 189-230.
148. **Kustov, L. M.** IR spectroscopic study of Pt/Kl zeolites using adsorption of CO as a molecular probe / L. M. Kustov, D. Ostgard, W. M. Sachtler // *Catalysis letters*. – 1991. – T. 9. – C. 121-126.
149. The application of infrared spectroscopy to probe the surface morphology of alumina-supported palladium catalysts / T. Lear, R. Marshall, J. Antonio Lopez-Sanchez [и др.] // *The Journal of chemical physics*. – 2005. – T. 123, № 17. – C. 174706.
150. Role of the support in determining the vibrational properties of carbonyls formed on Pd supported on SiO₂–Al₂O₃, Al₂O₃, and MgO / E. Groppo, S. Bertarione, F. Rotunno [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – T. 111, № 19. – C. 7021-7028.
151. **Van Hardeveld, R.** Influence of metal particle size in nickel-on-aerosil catalysts on surface site distribution, catalytic activity, and selectivity / R. Van Hardeveld, F. Hartog. // *Advances in Catalysis*. – 1972. – T. 22. C. 75-113.

152. Catalytic deoxygenation of octanoic acid over supported palladium: effects of particle size and alloying with gold / K. Sun, A. R. Wilson, S. T. Thompson, H. H. Lamb // *ACS Catalysis*. – 2015. – T. 5, № 3. – C. 1939-1948.
153. Pd Nanoparticle Formation in Ionic Liquid Thin Films Monitored by in situ Vibrational Spectroscopy / S. Mehl, A. Toghan, T. Bauer [и др.] // *Langmuir*. – 2015. – T. 31, № 44. – C. 12126-12139.
154. Toward atomically-precise synthesis of supported bimetallic nanoparticles using atomic layer deposition / J. Lu, K.-B. Low, Y. Lei [и др.] // *Nature communications*. – 2014. – T. 5, № 1. – C. 1-9.
155. Effect of pre-reduction on the properties and the catalytic activity of Pd/carbon catalysts: A comparison with Pd/Al₂O₃ / G. Agostini, C. Lamberti, R. Pellegrini [и др.] // *ACS Catalysis*. – 2014. – T. 4, № 1. – C. 187-194.
156. Synthesis and Characterization of Cerium Oxide (CeO₂) Nanoparticles / C. Benmouhoub, A. Kadri, N. Benbrahim, S. Hadji // *Materials Science Forum*. – 2009. – T. 609. – C. 189-194.
157. **Petríček, V.** Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2014. – T. 229, № 5. – C. 345.
158. **Chernyshov, A. A.** Structural Materials Science End-Station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent Instrumentation Upgrades and Experimental Results. / A. A. Chernyshov, A. Veligzhanin, Y. Zubavichus // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. – 2009. – T. 603, № 1-2. – C. 95-98.
159. **Ravel, B.** ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT / B. Ravel, M. Newville // *Journal of synchrotron radiation*. – 2005. – T. 12, № 4. – C. 537-541.
160. **Schneider, C. A.** NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis / C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri // *Nature methods*. – 2012. – T. 9, № 7. – C. 671-675.

161. **Kresse, G.** Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Physical review B*. – 1996. – T. 54, № 16. – C. 11169.
162. **Kresse, G.** Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Computational materials science*. – 1996. – T. 6, № 1. – C. 15-50.
163. **Perdew, J. P.** Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical review letters*. – 1996. – T. 77, № 18. – C. 3865.
164. **Scherrer, P.** Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen / P. Scherrer // *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. – 1918. – T. 2. – C. 96-100.
165. **Zhou, W.** Particle Size Effects in Pd-Catalyzed Electrooxidation of Formic Acid / W. Zhou, J. Y. Lee // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – T. 112, № 10. – C. 3789-3793.
166. Identification of a flattened Pd–Ce oxide cluster as a highly efficient catalyst for low-temperature CO oxidation / Y. Xia, J. Ye, D.-g. Cheng [и др.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2018. – T. 8, № 20. – C. 5137-5147.
167. Novel embedded Pd@CeO₂ catalysts: a way to active and stable catalysts / M. Cargnello, T. Montini, S. Polizzi [и др.] // *Dalton Transactions*. – 2010. – T. 39, № 8. – C. 2122-2127.
168. **Qi, W.** Structure of unsupported small palladium nanoparticles / W. Qi, B. Huang, M. Wang // *Nanoscale research letters*. – 2009. – T. 4, № 3. – C. 269-273.
169. **Binet, C.** IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states / C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley // *Catalysis Today*. – 1999. – T. 50, № 2. – C. 207-225.
170. **Zaki, M. I.** Characterization of oxide surfaces by adsorption of carbon monoxide — a low temperature infrared spectroscopy study / M. I. Zaki, H.

Knözlngem // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1987. – T. 43, № 12. – C. 1455-1459.

171. **Badri, A.** Metal–support interaction in Pd/CeO₂ catalysts. Part 2.—Ceria textural effects / A. Badri, C. Binet, J.-C. Lavalley // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1996. – T. 92, № 9. – C. 1603-1608.

172. **Bozon-Verduraz, F.** IR studies of cerium dioxide: influence of impurities and defects / F. Bozon-Verduraz, A. Bensalem // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1994. – T. 90, № 4. – C. 653-657.

173. Probing adsorption sites for CO on ceria / K. Mudiyanse, H. Y. Kim, S. D. Senanayake [и др.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – T. 15, № 38. – C. 15856-15862.

174. Probing Surface Structures of CeO₂, TiO₂, and Cu₂O Nanocrystals with CO and CO₂ Chemisorption / S. Chen, T. Cao, Y. Gao [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – T. 120, № 38. – C. 21472-21485.

175. Carbon monoxide and carbon dioxide adsorption on cerium oxide studied by Fourier-transform infrared spectroscopy. Part 1.—Formation of carbonate species on dehydroxylated CeO₂, at room temperature / C. Li, Y. Sakata, T. Arai [и др.] // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1989. – T. 85, № 4. – C. 929-943.

176. **Bensalem, A.** Palladium–ceria catalysts: reversibility of hydrogen chemisorption and redox phenomena / A. Bensalem, F. Bozon-Verduraz, V. Perrichon // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1995. – T. 91, № 14. – C. 2185-2189.

177. **Padilla, J. M.** Improved Pd/γ-Al₂O₃–Ce catalysts for benzene combustion / J. M. Padilla, G. Del Angel, J. Navarrete // *Catalysis Today*. – 2008. – T. 133-135. – C. 541-547.

178. Characterization of well faceted palladium nanoparticles supported on alumina by transmission electron microscopy and FT-IR spectroscopy of CO adsorption / F. Di Gregorio, L. Bisson, T. Armaroli [и др.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2009. – T. 352, № 1. – C. 50-60.

179. CO Adsorption on Pd Nanoparticles: Density Functional and Vibrational Spectroscopy Studies / I. V. Yudanov, R. Sahnoun, K. M. Neyman [и др.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Т. 107, № 1. – С. 255-264.
180. **Fu, Q** Nanostructured Au–CeO₂ Catalysts for Low-Temperature Water–Gas Shift / Q. Fu, A. Weber, M. Flytzani-Stephanopoulos // Catalysis Letters. – 2001. – Т. 77, № 1. – С. 87-95.
181. Pd-based (Ce,Zr)Ox-supported catalysts: Promoting effect of base metals (Cr, Cu, Ni) in CO and NO elimination / A. Iglesias-Juez, A. B. Hungría, A. Martínez-Arias [и др.] // Catalysis Today. – 2009. – Т. 143, № 3. – С. 195-202.
182. Facile synthesis of core–shell Au@CeO₂ 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.
183. 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. 771-773.
184. **Craciun, R.** The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming / R. Craciun, W. Daniell, H. Knözinger // Applied Catalysis, A: General. – 2002. – Т. 230, № 1-2. – С. 153-168.
185. **Hoffmann, E.** Infrared reflection-absorption adsorbed molecules spectroscopy / F. Hoffmann // Surf. Sci. Rep. – 1983. – Т. 3. – С. 107-192.
186. **Ozensoy, E.** Vibrational spectroscopic studies on CO adsorption, NO adsorption CO + NO reaction on Pd model catalysts / E. Ozensoy, D. W. Goodman // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2004. – Т. 6, № 14. – С. 3765-3778.
187. **Zanti, G.** DFT study of small palladium clusters Pd_n 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.
188. Metal–support interaction in Pd/CeO₂ catalysts: Fourier-transform infrared studies of the effects of the reduction temperature and metal loading. Part 1.— Catalysts prepared by the microemulsion technique / C. Binet, A. Jädi, J.-C.

- Lavalley, M. Boutonnet-Kizling // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1992. – T. 88, № 14. – C. 2079-2084.
189. **Wang, Z. L.** Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies / Z. L. Wang // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – T. 104, № 6. – C. 1153-1175.
190. Selective hydrogenation of carbon monoxide on palladium catalysts / Y. Kikuzono, S. Kagami, S. Naito [и др.] // Faraday Discussions of the Chemical Society. – 1981. – T. 72. – C. 135-143.
191. **Williamson, G.** X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram / G. Williamson, W. Hall // Acta metallurgica. – 1953. – T. 1, № 1. – C. 22-31.
192. **Wyckoff, R. W.** Cubic closest packed, ccp, structure / R. W. Wyckoff // Crystal structures. – 1963. – T. 1. – C. 7-83.
193. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration / S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys [и др.] // Nucleic acids research. – 2012. – T. 40, № D1. – C. D420-D427.
194. **Bergerhoff, G.** Evaluation of crystallographic data with the program DIAMOND / G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg // Journal of research of the National Institute of Standards and Technology. – 1996. – T. 101, № 3. – C. 221.
195. Thermodynamic insight in the high-pressure behavior of UiO-66: effect of linker defects and linker expansion / S. M. Rogge, J. Wieme, L. Vanduyfhuys [и др.] // Chemistry of Materials. – 2016. – T. 28, № 16. – C. 5721-5732.
196. Mixed-linker UiO-66: structure–property relationships revealed by a combination of high-resolution powder X-ray diffraction and density functional theory calculations / M. Taddei, D. Tiana, N. Casati [и др.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – T. 19, № 2. – C. 1551-1559.
197. Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules / K. Chakarova, I. Strauss, M.

- Mihaylov [и др.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – Т. 281. – С. 110-122.
198. Stability and degradation mechanisms of metal–organic frameworks containing the $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ secondary building unit / J. B. DeCoste, G. W. Peterson, H. Jasuja [и др.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – Т. 1, № 18. – С. 5642-5650.
199. One pot solvothermal synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{UiO}-66$ and $\text{CuO}@\text{UiO}-66$ for improved current density towards hydrogen evolution reaction / M. Fiaz, M. Athar, S. Rani [и др.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – Т. 239. – С. 122320.
200. UiO-66 (Zr) coupled with Bi_2MoO_6 as photocatalyst for visible-light promoted dye degradation / J. Ding, Z. Yang, C. He [и др.] // *Journal of colloid and interface science*. – 2017. – Т. 497. – С. 126-133.
201. PyFitit: The software for quantitative analysis of XANES spectra using machine-learning algorithms / A. Martini, S. Guda, A. Guda [и др.] // *Computer Physics Communications*. – 2020. – Т. 250. – С. 107064.
202. Chemistry with ADF / G. t. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends [и др.] // *Journal of Computational Chemistry*. – 2001. – Т. 22, № 9. – С. 931-967.
203. **Versluis, L.** The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration / L. Versluis, T. Ziegler // *The Journal of chemical physics*. – 1988. – Т. 88, № 1. – С. 322-328.
204. Self-consistency, spin-orbit and other advances in the FDMNES code to simulate XANES and RXD experiments / Y. Joly, O. Bunău, J.-E. Lorenzo [и др.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – Т. 190, № 1. – С. 012007.
205. 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.
206. Reliable palladium nanoparticle syntheses in aqueous solution: the importance of understanding precursor chemistry and growth mechanism / F. Kettemann, M.

Wuithschick, G. Caputo [и др.] // Crystengcomm. – 2015. – Т. 17, № 8. – С. 1865-1870.

207. In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Kinetic Interaction between Platinum (II) Ions and UiO-66 Series Metal–Organic Frameworks / C. Xiao, T. W. Goh, K. Brashler [и др.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – Т. 118, № 49. – С. 14168-14176.

208. **Varsányi, G.** Assignments for vibrational spectra of 700 benzene derivatives, Volume 2/ G. Varsányi, M. A. Kovner; под редакцией L. Láng.– Budapest: Akademiai Kiado, 1973. – 668 с.

209. 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.

210. Post-synthetic modification of the metal–organic framework compound UiO-66 / M. Kandiah, S. Usseglio, S. Svelle [и др.] // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Т. 20, № 44. – С. 9848-9851.

211. Gold-Palladium-Alloy-Catalyst Loaded UiO-66-NH₂ for Reductive Amination with Nitroarenes Exhibiting High Selectivity / D. Yin, C. Li, H. Ren [и др.] // ChemistrySelect. – 2018. – Т. 3, № 18. – С. 5092-5097.

212. Pt nanoclusters confined within metal–organic framework cavities for chemoselective cinnamaldehyde hydrogenation / Z. Guo, C. Xiao, R. V. Maligal-Ganesh [и др.] // ACS Catalysis. – 2014. – Т. 4, № 5. – С. 1340-1348.

213. AZO materials: сайт. – URL: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=15226> (дата обращения: 30.08.2023). – Текст: электронный.

214. SpectraBase: сайт. – URL: <https://spectrabase.com/spectrum/7sBDgEUj3s> (дата обращения: 30.08.2023). – Текст: электронный.

215. 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.

216. **Watzky, M. A.** Nanocluster size-control and “magic number” investigations. experimental tests of the “living-metal polymer” concept and of mechanism-based size-control predictions leading to the syntheses of Iridium (0) nanoclusters centering about four sequential magic numbers / M. A. Watzky, R. G. Finke // *Chemistry of Materials*. – 1997. – T. 9, № 12. – C. 3083-3095.
217. **LaMer, V. K.** Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols / V. K. LaMer, R. H. Dinegar // *Journal of the american chemical society*. – 1950. – T. 72, № 11. – C. 4847-4854.
218. **Duff, D. G.** Formation of a polymer-protected platinum sol: a new understanding of the parameters controlling morphology / D. G. Duff, P. P. Edwards, B. F. Johnson // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – T. 99, № 43. – C. 15934-15944.
219. **Henglein, A.** Reduction of Pt(II) by H₂: Effects of citrate and NaOH and reaction mechanism / A. Henglein, M. Giersig // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – T. 104, № 29. – C. 6767-6772.
220. **Colombi Ciacchi, L.** Initial nucleation of platinum clusters after reduction of K₂PtCl₄ in aqueous solution: A first principles study / L. Colombi Ciacchi, W. Pompe, A. De Vita // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – T. 123, № 30. – C. 7371-7380.
221. Small Adsorbate-Assisted Shape Control of Pd and Pt Nanocrystals / M. Chen, B. Wu, J. Yang, N. Zheng // *Advanced Materials*. – 2012. – T. 24, № 7. – C. 862-879.
222. **Kang, Y.** Size- and Shape-Selective Synthesis of Metal Nanocrystals and Nanowires Using CO as a Reducing Agent / Y. Kang, X. Ye, C. B. Murray // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – T. 49, № 35. – C. 6156-6159.
223. **Wu, B.** Small molecules control the formation of Pt nanocrystals: a key role of carbon monoxide in the synthesis of Pt nanocubes / B. Wu, N. Zheng, G. Fu // *Chemical Communications*. – 2011. – T. 47, № 3. – C. 1039-1041.

224. Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties / X. Huang, S. Tang, X. Mu [и др.] // *Nature Nanotechnology*. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 28-32.
225. Carbon Monoxide-Assisted Synthesis of Single-Crystalline Pd Tetrapod Nanocrystals through Hydride Formation / Y. Dai, X. Mu, Y. Tan [и др.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Т. 134, № 16. – С. 7073-7080.
226. **Wu, J.** Shape and Composition-Controlled Platinum Alloy Nanocrystals Using Carbon Monoxide as Reducing Agent / J. Wu, A. Gross, H. Yang // *Nano Letters*. – 2011. – Т. 11, № 2. – С. 798-802.
227. **Chen, T.** Carbon Monoxide: A Mild and Efficient Reducing Agent towards Atomically Precise Gold Nanoclusters / T. Chen, J. Xie // *Chemical Record*. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 1761-1771.
228. Adding diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy capability to extended x-ray-absorption fine structure in a new cell to study solid catalysts in combination with a modulation approach / G. L. Chiarello, M. Nachtegaal, V. Marchionni [и др.] // *Review of Scientific Instruments*. – 2014. – Т. 85, № 7. – С. 074102.