

УДК 544.478.1

## Влияние содержания $Pd^0$ в наночастицах палладия на их каталитическую активность в жидкофазном гидрировании *o*-нитротолуола

*И. Б. Бычко, Е. Ю. Калишин, З. В. Кайданович, О. З. Диденко, А. И. Трипольский, П. Е. Стрижак*

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: igorbychko@ukr.net

*Показано, что катализатор, полученный осаждением на углеродный носитель наночастиц палладия из коллоидного раствора, стабилизированный поливинилпирролидоном, проявляет более высокую активность в реакции жидкофазного гидрирования *o*-нитротолуола, чем коммерческий образец Pd/C с таким же содержанием палладия. На основании анализа данных ТЭМ, РФА, РФЭС сделан вывод о том, что увеличение активности обусловлено повышенным содержанием  $Pd^0$  в синтезированном катализаторе.*

**Ключевые слова:** катализ, наночастица, палладий, гидрирование, *o*-нитротолуол.

Условием высокой активности катализаторов гидрирования в большинстве случаев является высокая дисперсность частиц активной фазы и развитая поверхность носителя. Оба эти фактора определяют свойства катализаторов жидкофазного гидрирования, содержащих палладий, нанесенный на активированный уголь. В частности, показано, что оптимальный размер наночастиц палладия в катализаторах процессов гидрирования находится в диапазоне 2—10 нм [1]. Следует отметить, что каталитические свойства палладиевых катализаторов существенно зависят от степени восстановления и электронного состояния наночастиц палладия [2, 3].

Промышленные палладиевые катализаторы получают методами пропитки, ионного обмена или осаждения, что не всегда приводит к формированию активной фазы с оптимальными каталитическими свойствами [4]. Следовательно, поиск методов получения катализаторов с контролируемыми характеристиками, в первую очередь размером частиц, является актуальной задачей. Один из возможных подходов к решению такой задачи может быть основан на применении метода коллоидного осаждения, который позволяет синтезировать катализаторы с контролируемым размером наночастиц [5]. В свою очередь, метод восстановления палладия спиртами в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) позволяет получать наночастицы палладия контролируемого размера [6—8].

Настоящая работа посвящена выяснению причин различий в каталитической активности в реакции гидрирования *o*-нитротолуола наночастиц палладия контролируемого размера, стабилизированных поливинилпирролидоном в коллоидном растворе, и тех же наночастиц, нанесенных на углеродный носитель. Эффективность полученного катализатора продемонстрирована на основании сравнения с промышленным аналогом. Морфология катализаторов и состояние палладия в катализаторах изучены методами ТЭМ, РФА, РФЭС и изотерм адсорбции-десорбции азота.

### Экспериментальная часть

Синтез коллоидных растворов наночастиц палладия ( $Pd@ПВП$ ) проводили в соответствии с методикой [9]. Навески поливинилпирролидона и гидроксида натрия растворяли в этиленгликоле при постоянном интенсивном перемешивании и нагревании с обратным холодильником, полученную реакционную смесь нагревали до 120 °С и медленно по каплям добавляли водный раствор 1 %  $PdCl_2$  (10 г  $PdCl_2$ /л). Полученный раствор выдерживали при температуре 120 °С в течение 30 мин и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся коллоид, содержащий стабилизированные поливинилпирролидоном наночастицы палладия, высаливали ацетоном при перемешивании с последующим диспергированием образовавшегося осадка в этиловом спирте.

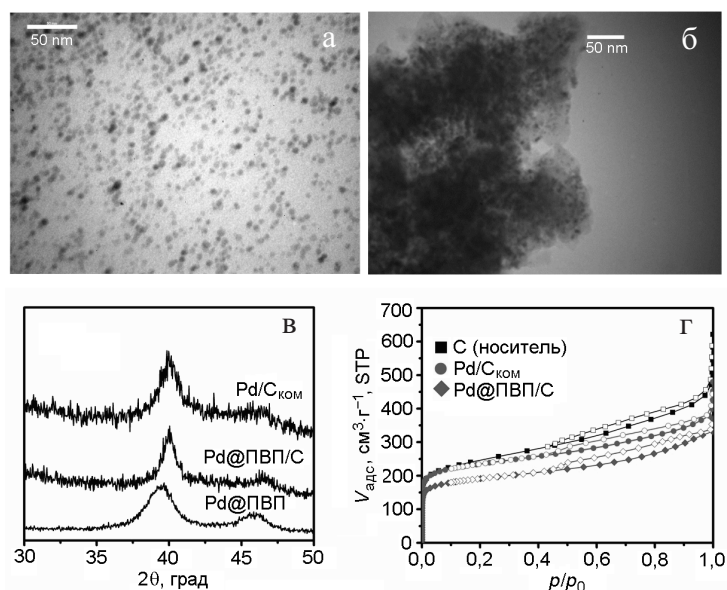


Рис. 1. *а, б* — ТЭМ-изображения Pd@ПВП и Pd@ПВП/С соответственно; *в* — дифрактограммы Pd@ПВП, Pd@ПВП/С и Pd/С<sub>ком</sub>; *г* — изотермы адсорбции-десорбции азота Pd@ПВП/С, Pd/С<sub>ком</sub> и углеродного носителя.

Для получения катализатора Pd@ПВП/С на основе наночастиц палладия и активированного угля (АВСР) носитель предварительно сушили при температуре 160 °С на воздухе. К нему добавляли необходимый объем коллоидного раствора, исходя из содержания 5 % Pd в готовом катализаторе, и нагревали, периодически перемешивая, при 75—80 °С, не допуская закипания раствора, с дальнейшим высушиванием при 160 °С в течение 4 ч.

Полученные образцы катализаторов изучали методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для исследований использовали просвечивающий электронный микроскоп ПЭМ-125К с ускоряющим напряжением 100 кВ и дифрактометр «Bruker D8 Advance» с использованием источника рентгеновского излучения с медным анодом ( $\lambda = 0,15186$  нм). Измерение методом РФЭС проводили с использованием прибора «ESCALAB МКII» с источником излучения MgK<sub>α</sub> с энергией излучения 1254,6 эВ. Средний размер наночастиц определяли исходя из анализа ТЭМ-изображений с выборкой не менее 600 наночастиц.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцов катализаторов получены объемным методом, используя прибор «Sorptomatic 1990» при температуре 77 К. При этом образцы предварительно дегазировали в потоке гелия при 300 °С на протяжении 5 ч. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ.

Активность полученных катализаторов и коммерческого катализатора (Pd/С<sub>ком</sub>) производства компании «Alfa Aesar» в реакции жидкофазного гидрирования *o*-нитротолуола изучали статическим методом при интенсивном перемешивании жидкой фазы, исключая влияние массопереноса на результаты эксперимента, согласно следующей методике. В 25 мл 0,1 М раствора *o*-нитротолуола в этаноле вносили навеску катализатора, после чего через реакционную смесь барботировали водород при 50 °С. Расход водорода составлял 10 мл/мин. Отбор проб для анализа проводился с интервалом 30—60 мин. Во всех опытах в загруженном образце катализатора количество палладия составляло 0,5 мг.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1, *а, б* приведены ТЭМ-изображения наночастиц Pd@ПВП и катализатора Pd@ПВП/С соответственно. Анализ приведенных ТЭМ-изображений образцов показывает, что в коллоидном растворе преобладают наночастицы палладия с диаметром 5—8 нм, средний диаметр которых составляет 6 нм. При осаждении на подложку наночастицы относительно равномерно распределяются по поверхности носителя и не образуют агломератов. Средний диаметр наночастиц палладия для образца Pd/С<sub>ком</sub> также составляет 6 нм.

Данные РФА, приведенные на рис. 1, *в*, свидетельствуют о том, что характерные дифракционные рефлексы Pd фиксируются при  $2\theta = 39,9$  и  $2\theta = 46,4$ , что соотносится с кристаллографическими гранями (111) и (200) гранцентрированной кубической ре-

Таблица 1

**Характеристики пористой структуры образцов**

Образец	Поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г
Носитель	910	0,33	0,66
Pd@ПВП/С	720	0,31	0,49
Pd/С <sub>КОМ</sub>	890	0,33	0,56

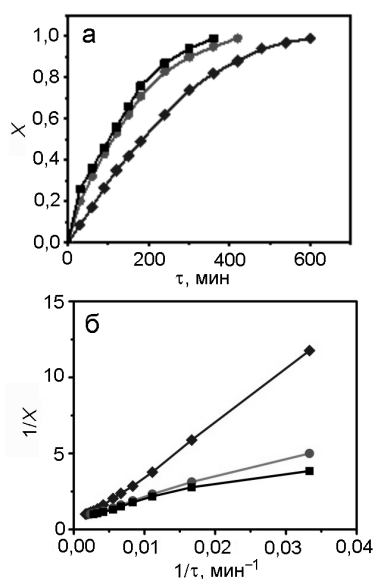


Рис. 2. а — Зависимость конверсии ( $X$ ) гидрирования *o*-нитротолуола в *o*-аминотолуол от времени для Pd@ПВП (■), Pd@ПВП/С (●) и Pd/С<sub>КОМ</sub> (◆); б — зависимость  $1/X$  от  $1/\tau$ .

сетки палладия. Размер наночастиц Pd в исследованных образцах, рассчитанный по уравнению Шеррера, составляет 6 нм, что хорошо согласуется с результатами, полученными на основании анализа ТЭМ-изображений.

Изотермы всех исследованных образцов, приведенные на рис. 1, з, отвечают IV типу, что характерно для микро-мезопористых материалов. В результате анализа изотерм адсорбции-десорбции азота получены характеристики пористой структуры углеродного носителя и образцов катализаторов (табл. 1). Данные, приведенные в таблице, свидетельствуют о том, что нанесение наночастиц палладия на углеродный носитель незначительно изменяет его удельную поверхность. Микропористая структура при этом также сохраняется. Незначительное уменьшение удельной поверхности и общего объема пор при нанесении

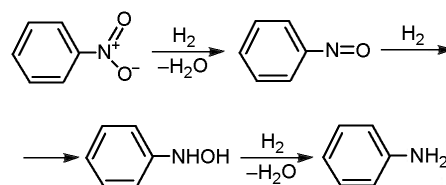
наночастиц палладия на углеродный носитель свидетельствует о частичной закупорке пор.

Полученные данные свидетельствуют о том, что средний размер наночастиц палладия является примерно одинаковым для Pd@ПВП, Pd@ПВП/С и Pd/С<sub>КОМ</sub>. Также следует отметить, что Pd@ПВП/С и Pd/С<sub>КОМ</sub> характеризуются примерно одинаковой пористой структурой, площадью поверхности и объемом микропор.

Результаты анализа рентгенофотоэлектронных спектров Pd@ПВП/С и Pd/С<sub>КОМ</sub> представлены в табл. 2. Соотношение Pd<sup>2+</sup>/Pd<sup>0</sup>, полученное на основании анализа линии 3d<sub>5/2</sub>, составляет 0,6 для Pd@ПВП/С и 2,8 для Pd/С<sub>КОМ</sub>. Это свидетельствует о значительно более высоком содержании Pd<sup>0</sup> в Pd@ПВП/С в сравнении с Pd/С<sub>КОМ</sub>.

На рис. 2 приведены кинетические кривые гидрирования *o*-нитротолуола в присутствии коммерческого и приготовленного нами коллоидного и нанесенного на углеродный носитель палладиевых катализаторов. Наибольшей активностью характеризуются коллоидные частицы палладия (Pd@ПВП), наименьшей — коммерческий катализатор. Кинетика гидрирования *o*-нитротолуола для всех катализаторов хорошо описывается уравнением второго порядка (рис. 2, б), что характерно для процессов гидрирования нитросоединений [10]. Значения удельных начальных скоростей, рассчитанные на основании данных, приведенных на рис. 2, составляют 2,4·10<sup>-3</sup> моль/(с·м<sup>2</sup>) для Pd@ПВП, 2,6·10<sup>-3</sup> моль/(с·м<sup>2</sup>) для Pd@ПВП/С и 1,4·10<sup>-3</sup> моль/(с·м<sup>2</sup>) для Pd/С<sub>КОМ</sub>. Поскольку при нанесении наночастиц происходит уменьшение удельной поверхности активного компонента за счет экранирования одной из граней наночастицы поверхностью носителя, скорость реакции гидрирования, отнесенная к поверхности палладия, выше для нанесенного катализатора по сравнению с коллоидными наночастицами палладия.

Согласно схеме Габера — Лукашевича в процессе гидрирования нитрогруппы в аминогруппу образование амина проходит через стадии образования нитрозосоединения и гидроксилamina [11]:



Такая схема предполагает независимую адсорбцию водорода и органических соединений, а также конкурентную адсорбцию нитротолуола, аминотолуола и растворителя. Однако избыток исходного нитросоединения может полностью вытеснить весь

Таблица 2

## Характеристики РФЭС катализаторов

Компонент	Энергия связи, эВ	Площадь пика, у. е.	
		Pd@ПВП/С	Pd/С <sub>ком</sub>
Pd <sup>0</sup> <sub>3d<sub>5/2</sub></sub>	335,5	330	125
Pd <sup>2+</sup> <sub>3d<sub>5/2</sub></sub>	336,5	200	350

адсорбированный водород и дезактивировать катализатор [12, 13].

Результаты каталитических экспериментов показывают, что Pd@ПВП/С проявляет большую удельную каталитическую активность в сравнении с Pd/С<sub>ком</sub>. Оба эти катализатора характеризуются примерно одинаковым размером наночастиц палладия, а также одинаковой природой и морфологией носителя. Следовательно, различие в активности этих двух катализаторов может быть обусловлено только различием в удельном содержании Pd<sup>0</sup>. Для палладиевых катализаторов можно выделить два типа центров адсорбции водорода, которые соответствуют Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>n+</sup> [2, 3].

Активность катализатора изменяется в результате изменения содержания Pd<sup>0</sup> и Pd<sup>n+</sup> вследствие различия в активации молекулярного водорода на таких центрах [14]. Активация водорода на Pd<sup>0</sup> происходит за счет переноса электронной плотности с металла на молекулу водорода. Наоборот, при активации водорода на Pd<sup>n+</sup> электронная плотность переносится с молекулы водорода на ион металла. Различие в механизме активации приводит к тому, что молекула водорода диссоциирует на Pd<sup>0</sup>-центрах при более низких температурах в сравнении с Pd<sup>n+</sup>-центрами. Различная активность Pd<sup>0</sup>- и Pd<sup>n+</sup>-центров в активации водорода подтверждена экспериментально [15].

На основании данных РФЭС можно сделать вывод о том, что оба типа центров присутствуют как в Pd@ПВП/С, так и в Pd/С<sub>ком</sub>. Следовательно, для таких катализаторов возможны оба механизма активации водорода. Поскольку активация водорода на Pd<sup>n+</sup>-центрах протекает при более высоких температурах, чем на Pd<sup>0</sup>-центрах, увеличение содержания Pd<sup>n+</sup>-центров приводит к уменьшению концентрации адсорбированного водорода. Pd@ПВП/С характеризуется большим удельным содержанием Pd<sup>0</sup>. Следовательно, более высокая каталитическая активность этого катализатора в сравнении с Pd/С<sub>ком</sub> в реакции гидрирования *o*-нитротолуола молекулярным водородом обусловлена именно большим удельным содержанием Pd<sup>0</sup> в Pd@ПВП/С.

Изменение удельного содержания Pd<sup>0</sup> в катализаторе влияет на его активность не только за счет различия в механизме активации водорода на Pd<sup>0</sup>- и Pd<sup>n+</sup>-центрах, но также и за счет различия в энергии адсорбции продукта реакции, *o*-аминотолуола, на таких центрах. Энергия адсорбции ароматических аминов на Pd<sup>n+</sup> больше в сравнении с энергией адсорбции нитросоединений [16]. Следовательно, уменьшение удельного содержания Pd<sup>n+</sup>, т. е. увеличение удельного содержания Pd<sup>0</sup>, приводит к уменьшению количества адсорбированного продукта реакции. В свою очередь, это приводит к увеличению доли адсорбированного нитросоединения вследствие конкурентного характера адсорбции реагента и продукта реакции. Таким образом, увеличение удельного содержания Pd<sup>0</sup> в катализаторе может приводить к увеличению его активности не только за счет различия в механизме активации молекулярного водорода, но и за счет изменения степени покрытия поверхности нитросоединением.

Таким образом, увеличение удельного содержания Pd<sup>0</sup> в катализаторе приводит к увеличению его активности в реакции жидкофазного гидрирования нитросоединений, что продемонстрировано на примере гидрирования *o*-нитротолуола на катализаторах Pd@ПВП, Pd@ПВП/С и Pd/С<sub>ком</sub>. Использование метода нанесения наночастиц палладия контролируемого размера из коллоидного раствора на углеродный носитель позволяет получать катализаторы с высоким удельным содержанием Pd<sup>0</sup>, что и определяет их высокую каталитическую активность в реакциях жидкофазного гидрирования нитросоединений.

Работа выполнена в рамках комплексной программы научных исследований «Новые функциональные вещества и материалы химического производства» НАН Украины (проект 5-18).

## Литература

1. Li L., Larsen A. H., Romero N. A. et al. // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — 4. — P. 222—226.
2. Agostini G., Lamberti C., Pellegrini R. et al. // ACS Catal. — 2014. — 4. — P. 187—194.
3. Lazzarini A., Piovano A., Pellegrini R. et al. // Catal. Sci. and Technol. — 2016. — 6. — P. 4910—4922.
4. Toebes M. L., van Dillen J. A., de Jong K. P. // J. Mol. Catal. A. — 2001. — 173. — P. 75—98.
5. Yuan H., Zhang C., Huo W. et al. // J. Chem. Sci. — 2014. — 126. — P. 141—145.
6. Burton P. D., Lavenson D., Johnson M. et al. // Top. Catal. — 2008. — 49. — P. 227—232.
7. Bradley J. S., Hill E. W., Behal S. et al. // Chem. Mater. — 1992. — 4. — P. 1234—1239.

8. Grace A. N., Pandian K. // Mater. Chem. and Phys. — 2007. — **104**. — P. 191—198.
9. Ruas C. P., Fischer D. K., Gelesky M. A. // J. Nanotech. — 2013. — 906740.
10. Blaser H.-U. // Science. — 2006. — **313**. — P. 312—313.
11. Юнгерс Ж., Сажюс Л. Кинетические методы исследования химических процессов. — Л.: Химия, 1972.
12. Relvas J., Andrade R., Freire F. G. et al. // Catal. Today. — 2008. — **133—135**. — P. 828—835.
13. Улитин М. В., Трунов А. А., Лефедова О. В. // Кинетика и катализ. — 1998. — **39**. — С. 43—48.
14. Дофман Я. А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. — Алма-Ата: Наука, 1984.
15. Закарин Н. А., Закумбаева Г. Д. // Высокодисперсные металлические катализаторы. — Алма-Ата: Наука, 1987.
16. Agostini G., Groppo E., Piovano A. et al. // Langmuir. — 2010. — **26**. — P. 11204—11211.

Поступила в редакцию 25 сентября 2018 г.  
В окончательном варианте 8 октября 2018 г.

### Вплив вмісту Pd<sup>0</sup> в наночастинках паладію на їх каталітичну активність у рідкофазному гідруванні *o*-нітротолуолів

І. Б. Бичко, Є. Ю. Калішин, З. В. Кайданович, О. З. Діденко, А. І. Трипольський, П. Є. Стрижак

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: igorbychko@ukr.net

*Показано, що каталізатор, одержаний осадженням на вуглецевий носій наночастинок паладію з колоїдного розчину, стабілізований полівінілпіролідом, проявляє більш високу активність в реакції рідкофазного гідрування *o*-нітротолуолу, ніж комерційний зразок Pd/C з таким же вмістом паладію. На підставі аналізу даних TEM, РФА, РФЕС зроблено висновок про те, що збільшення активності зумовлено підвищеним вмістом Pd<sup>0</sup> у синтезованому каталізаторі.*

**Ключові слова:** каталіз, наночастинка, паладій, гідрування, *o*-нітротолуол.

### Effect of Pd<sup>0</sup> Content in Palladium Nanoparticles on Their Catalytic Activity in Liquid-Phase Hydrogenation of *o*-Nitrotoluene

I. B. Bychko, Ye. Yu. Kalishyn, Z. V. Kaidanovych, O. Z. Didenko, A. I. Trypolskyi, P. E. Strizhak

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Nauky Ave., 31, Kyiv 03028, Ukraine. Email: igorbychko@ukr.net

*It was shown that the catalyst obtained by precipitating palladium nanoparticles from a colloidal solution, stabilized by polyvinylpyrrolidone, on a carbon carrier shows higher activity in the reaction of liquid phase hydrogenation of *o*-nitrotoluene than a commercial Pd/C sample with the same palladium content. Based on the analysis of data from TEM, XRD, XPS, it was concluded that the increase in activity is due to the increased content of Pd<sup>0</sup> in the synthesized catalyst.*

**Key words:** catalysis, nanoparticle, palladium, hydrogenation, *o*-nitrotoluene.