

УДК 53.01:541.1

ВЛИЯНИЕ ГИДРИДНОЙ И КАРБИДНОЙ ФАЗ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ НА ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ АДСОРБИРОВАННЫХ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ МОЛЕКУЛ

© 2023 г. О. А. Усольцев^а, *, Б. О. Проценко^а, А. Ю. Пневская^а, А. Н. Булгаков^а, А. Л. Бугаев^а

^аМеждународный Исследовательский Институт Интеллектуальных Материалов,
Южный Федеральный Университет, Сладкова, 178/24, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: oleg-usol@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.03.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 09.11.2022 г.

Материалы на основе палладия, в том числе наночастицы, находят широкое применение в нефтехимической, фармацевтической, автомобильной и других областях промышленности. Образующиеся в процессе реакций гидрирования или окисления углеводородов гидридные, карбидные и оксидные фазы палладия ощутимо влияют на каталитические свойства палладиевого катализатора. На основе теоретических расчетов, проведенных методом теории функционала плотности (ТФП), показано влияние межатомных расстояний Pd–Pd и присутствия атомов углерода, занимающих октаэдрические пустоты в ГЦК-решетке палладия, на колебательные частоты адсорбированных углеводородов, представленных этилиденом. Теоретические изыскания подкрепляются экспериментальными данными инфракрасной (ИК) спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS), снятыми в режиме *in situ* в процессе образования карбидной и гидридной фаз палладия в коммерческих нанокатализаторах Pd/Al₂O₃ под воздействием этилена и водорода. Предлагаемый подход может быть использован для развития методов анализа ИК-спектров с целью количественной диагностики структурных изменений палладия в процессе различных каталитических реакций в режиме *in situ*.

Ключевые слова: ИК, ИКФС, DRIFTS, ТФП, карбид палладия, гидрид палладия

DOI: 10.31857/S0453881123020089, **EDN:** GNSQMM

ВВЕДЕНИЕ

Палладиевые катализаторы, в том числе нанесенные наночастицы палладия, широко используются во многих промышленно значимых реакциях, таких как гидрирование [1–4], дегидрирование [5, 6], селективное окисление [2, 7, 8], селективное гидрирование [9, 10], горение [11–14]. Многие работы свидетельствуют об образовании гидридов, карбидов и оксидов палладия в дополнение к исходной металлической фазе в присутствии реактивного субстрата, что оказывает

влияние на каталитические свойства материалов [3, 4, 8, 9, 15–17]. Формирование этих фаз можно наблюдать как поверхностно-чувствительными методами, например рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) [4, 18], так и объемно-чувствительными, отслеживающими изменение зарядового состояния палладия напрямую, например спектроскопией рентгеновского поглощения в околопороговой области (XANES) [15, 16, 19, 20], или же опосредованно, через наблюдение за расширением гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки палладия по данным протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) [15, 20, 21] или рентгеновской дифракции [15, 20]. Однако вышеупомянутые методы требуют, особенно в режиме *in situ*, использования источника синхротронного излучения, что существенно дороже в сравнении, например, с инфракрасной (ИК) спектроскопией.

Среди лабораторных методов ИК-Фурье-спектроскопия (ИКФС) применяется для исследования активных центров катализаторов посредством молекул-зондов. Этот метод чувствите-

Сокращения и обозначения: ИК – инфракрасный; ИКФС – ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием; DRIFTS – ИК-спектроскопия диффузного отражения; ТФП – теория функционала плотности; ГЦК – гранецентрированная кубическая (решетка); РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; XANES – спектроскопия рентгеновского поглощения в околопороговой области; EXAFS – протяженная тонкая структура спектров рентгеновского поглощения.

Статья написана по материалам IV Российского конгресса по катализу “Роскатализ” (20–25 сентября 2021 г., Казань, Россия)

лен к колебаниям молекул, адсорбированных на поверхности катализатора [22]. Монооксид углерода (CO) часто используется как молекулярный зонд, в котором частота колебаний C—O-связи зависит от зарядового состояния металла, типа поверхности и геометрии адсорбции [20]. Тем не менее, насколько следует из литературы, никаких попыток различить *in situ* на основе данных ИКФС исходную металлическую фазу палладия и гидриды и карбиды, сосуществующие и образующиеся в ходе реакции, предпринято не было. Поскольку известно, что зарядовое состояние палладия оказывает влияние на активность катализатора [23] и различные степени окисления (например, Pd^0 и Pd^{2+}) могут быть легко различимы по частоте колебаний адсорбированного CO [24, 25], стоит подчеркнуть, что в гидридной и карбидной фазах палладий остается в состоянии Pd^0 (речь идет лишь о частичном переносе заряда, $|\delta| \leq 1$). Необходимо также отметить, что применение CO как молекулы-зонда в условиях реакции может оказывать действие на поведение материала, так как присутствие дополнительной реактивной молекулы и ее адсорбция на активных участках металлической фазы способны повлиять на протекание каталитической реакции. Ввиду последнего весьма многообещающе выглядит использование промежуточных продуктов реакции, образующихся в ходе каталитического процесса на поверхности катализатора, в качестве молекул-зондов. Например, в ходе различных реакций гидрирования/дегидрирования ожидается адсорбция на поверхности палладия углеводородов — хороших кандидатов в молекулы-зонды. В то время как много работ посвящено изучению эволюции углеводородов на поверхности благородных металлов [26–28], значительно меньше внимания уделено исследованию фазовых переходов в палладии на основе анализа колебательных спектров адсорбированных углеводородов.

С целью разработки метода количественного описания электронной подсистемы палладия по данным лабораторной ИКФС проведены экспериментальные измерения в режиме *in situ* методом ИК-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS) в процессе образования гидридных и карбидных фаз в палладиевых наночастицах, нанесенных на оксид алюминия, под воздействием газовых смесей водорода, монооксида углерода и этилена. Полученные экспериментальные результаты подкреплены расчетами методом теории функционала плотности, отражающими влияние на колебательные спектры этилидена, адсорбированного на поверхности Pd(111), параметров ГЦК-решетки палладия и примеси карбидной фазы палладия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы, исследуемые в работе, представляют собой наночастицы палладия, осажденные на носителе из оксида алюминия (далее $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Образец предоставлен компанией “Chimet S.p.A.” (Ареццо, Италия) [29]. Массовое содержание палладия в образце — 5%. Средний размер наночастиц, по данным просвечивающей электронной микроскопии, составляет 2.6 нм при стандартном отклонении в 0.4 нм [20, 21].

Экспериментальные спектры DRIFTS зарегистрированы на спектрометре Vertex 70 (“Bruker”, Германия) с детектором из теллурида кадмия—ртути. Измерения проведены с разрешением в 1 см^{-1} , по 64 скана на точку, и автоматически преобразованы в единицы поглощения функцией Кубелки—Мунка. Написан оригинальный скрипт на языке Python3 для автоматической нормировки спектров на площадь и вычитания из них спектров металлических наночастиц, снятых сразу после активации (см. ниже). *In situ* данные получены с помощью коммерческой приставки “The Praying Mantis” для DRIFTS (“Harrick Scientific Products Inc.”, США) (см. [20, 30]).

Активацию образца проводили в атмосфере водорода при 125°C в течение часа. После образца охлаждали до комнатной температуры и помещали в инертную среду. В таких условиях снимали эталонный спектр металлической фазы наночастиц палладия, который в последствии использовали как фон. Затем на образец посылали C_2H_4 при непрерывной записи ИК-спектров. Подробнее методика получения экспериментальных данных и условия эксперимента описаны в работе [20].

Экспериментальные данные в присутствии CO получены для свежего образца после аналогичной процедуры активации. В этом случае регистрировали спектры DRIFTS охлажденного до 30°C активированного образца в потоке H_2/He с добавлением 1% CO при различных концентрациях водорода.

Расчеты методом теории функционала плотности (ТФП) проведены в рамках метода обобщенного градиентного приближения (GGA) [31], реализованного в коде VASP [32, 33]. Был использован обменно-корреляционный потенциал Пердью—Берка—Эрнзерхофа (PBE) [34, 35] вместе с методом проекторно присоединенных волн (projector augmented-wave method, PAW), примененным для аппроксимации оболочек $1s$ электронов для атомов углерода и оболочек от $1s$ до $4p$ электронов для атомов палладия. Интегрирование по зоне Бриллюэна сделано посредством разбиения обратного пространства методом Монкхорста—Пака [36, 37], позволяющим выбрать количество k -точек k_1, k_2, k_3 вдоль каждого вектора $\mathbf{b}_i$ в обратном пространстве. Была выбрана суперя-

чейка из 45 атомов палладия, расположенных в пяти слоях (111) поверхности ГКЦ-решетки палладия. Ячейка считалась периодичной вдоль направлений x и y кристаллографической системы координат и имела дополнительные $10 \text{ \AA}$ вакуума вдоль оси z для воссоздания модели поверхности. Хотя такая модель Pd(111) поверхности не отражает реальной более сложной поверхности наночастицы, как показано далее, она достаточна для воспроизведения наблюдаемых в эксперименте трендов при умеренных требованиях к вычислительным ресурсам, соответствуя одному активному центру адсорбции. В дополнение также стоит заметить, что такие факторы, как влияние носителя, эффект покрытия и температурные эффекты, не учтенные в рамках модели и обсуждаемые ниже, не являются необходимыми для достижения вышеупомянутого результата. Использовали $9 \times 9 \times 1$ сетку k -точек и энергию отсечки равную 500 эВ (параметр ENCUT) исходя из результатов серии тестовых расчетов по определению зависимости энергии системы от данных параметров. Для моделирования примесной карбидной фазы атомы углерода добавляли в центры октаэдрических пустот ГКЦ-решетки палладия. Молекулы этилидена ($\text{C}-\text{CH}_3$) помещали в центры треугольников (111) поверхности (*hollow* геометрия адсорбции). Колебательные частоты были рассчитаны через матрицу Гессе (матрицу вторых производных полной энергии по координатам ионов) с использованием теории возмущений функционала плотности без геометрических ограничений. Для каждого расчета проводили предварительную геометрическую релаксацию методом сопряженных градиентов [38, 39], причем оптимизации подвергались только координаты атомов адсорбированных молекул, в то время как атомы решетки палладия и атомы углерода в пустотах последней были зафиксированы для воссоздания особенностей образования карбидной фазы, известных из экспериментальных литературных данных [40]. Циклы оптимизации ионной и электронной подсистем (параметры EDIFFG и EDIFF) осуществляли с условиями сходимости 10^{-5} и 10^{-6} эВ соответственно.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние образования гидрида палладия на частоту колебаний C—O-связи

Как известно, CO является одной из наиболее часто применяемых молекул-зондов для изучения поверхностей и активных центров катализаторов методом ИК-спектроскопии. В частности, возможно различение типов поверхностей и зарядовых состояний металла, а также геометрий адсорбции молекулы CO по положению частоты колебаний C—O-связи [27, 41–43]. В этом разделе

мы исследуем более тонкий эффект: влияние водородных примесей в структуре палладия на точное положение частоты колебаний C—O-связи адсорбированных на поверхности наночастиц палладия молекул CO.

Палладий известен своей способностью поглощать водород, молекулы которого диссоциируют на его поверхности, после чего образовавшийся атомарный водород занимает преимущественно октаэдрические междоузлия кристаллической ГЦК-решетки палладия. Данный эффект наблюдается как для массивных, так и для наноразмерных образцов палладия [44, 45]. Образующаяся в наночастицах палладия гидридная фаза влияет на каталитические свойства материала в связи с изменением его электронной подсистемы из-за внедрения водорода [5, 9, 18, 46]. Естественно ожидать, что и тонкая структура DRIFTS-спектров, в частности форма пиков и точные значения их положений, должна претерпевать изменения.

На рис. 1 приведена часть DRIFTS-спектра, соответствующая области колебаний C—O-связи молекулы монооксида углерода, адсорбированной на поверхности палладия. Спектры получены при различных парциальных давлениях водорода и неизменном общем давлении воздействующей на образец газовой смеси CO/H₂/He. В качестве вычитаемого фона использован спектр образца, зарегистрированный сразу после активации Pd/Al₂O₃.

Простое сопоставление приведенных на рис. 1 спектров свидетельствует об изменении колебательных характеристик адсорбированных молекул CO при образовании гидридной фазы палладия в дополнение к исходной металлической. Из трех выраженных на каждом спектре пиков (*On Top*, *Bridge* и *Hollow*), традиционно ассоциируемых с тремя известными из литературы геометриями адсорбции CO на поверхности наночастиц палладия (рис. 2а–2в), *On Top* меньше всего сдвигает положение своего максимума, в то время как два других испытывают заметное смещение в красную область спектра. С другой стороны, интенсивность пиков *Bridge* и *Hollow* заметно падает, в то время как таковая *On Top* практически не меняется.

Влияние образования карбида палладия на частоту колебаний C—C-связи

В ряде предыдущих работ мы сообщали об образовании карбида палладия в наночастицах палладия даже при температурах близких к комнатной вследствие взаимодействия с газовой фазой ацетилена [47, 48], этилена [15, 20] и их смесей с водородом [16, 49]. При адсорбции этих углеводородов на частицы палладия возможно формирование различных частиц и молекулярных фраг-

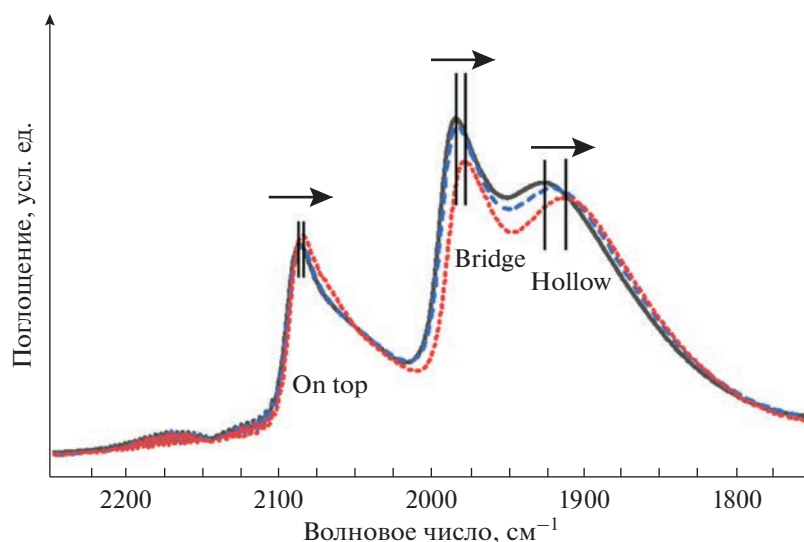


Рис. 1. Экспериментальные DRIFTS-спектры предварительно активированного металлического образца $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в области колебаний связи C—O, измеренные в отсутствие водорода (сплошная черная кривая) и при парциальных давлениях водорода 20 (синий пунктир) и 900 (красные точки) мбар. Указаны известные из литературы обозначения пиков и выделены смещения их положений.

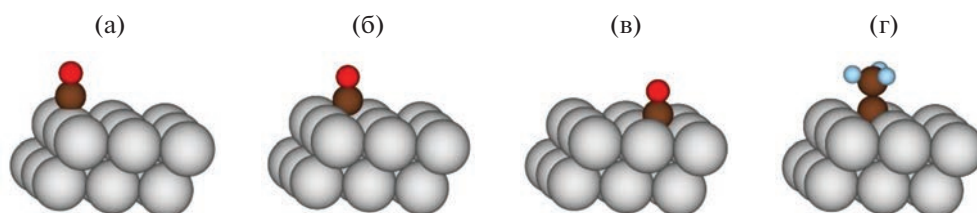


Рис. 2. Схематичное изображение рассматриваемых адсорбированных молекул: молекула CO (а–в) в трех возможных геометриях адсорбции (*On Top*, *Bridge* и *Hollow* соответственно) и молекула этилидена (г), адсорбированная в позиции *Hollow*.

ментов [6, 20]. На основе результатов изучения объемно-чувствительными методиками, основанными на рентгеновском излучении, которые обычно требуют применения синхротронного излучения, можно сделать вывод, что образование карбида палладия представляет собой объект, интересный для изучения методами DRIFTS в лабораторных условиях. Это мотивировало нас исследовать влияние формирования карбидной фазы на частоты колебаний адсорбированных на поверхности палладия молекул углеводородов.

В качестве последнего для рассмотрения выбран адсорбированный этилиден (рис. 2г), возникающий при воздействии на катализатор этилена (например, в реакции гидрирования этилена), который примечателен тем, что в отличие от монооксида углерода, добавленного в качестве молекулы-зонда, является естественной частью системы. Этилен, с одной стороны, реагирует с наночастицами палладия с образованием примесной карбидной фазы, а с другой, формирует на поверхности катализатора промежуточные структуры,

включая этилиден, которые сами по себе могут выступить в роли молекул-зондов. Рис. 3 и 4 иллюстрируют обобщенные результаты исследования двух рассмотренных в рамках ТФП-моделирования факторов, влияющих на частоты колебаний молекул. Первый связан с изменением параметра решетки палладия вследствие присутствия карбидной фазы [15, 20], для моделирования вклада которого была проведена серия расчетов при варьировании межплоскостных расстояний вдоль направления (111). Таким образом, параметры треугольника, в центр которого адсорбируется этилиден (геометрия адсорбции *hollow*), не менялись. Тем не менее, четко прослеживается тренд как в значениях частот колебаний связей C—C и C—H, так и в таковых для “зонтичной” моды колебаний метильной группы, причем длина связи C—C была постоянной (рис. 3).

На следующем этапе рассмотрено влияние второго фактора. Для этого атомы углерода были помещены в октаэдрические пустоты ГЦК-решетки без изменения параметра самой решетки.

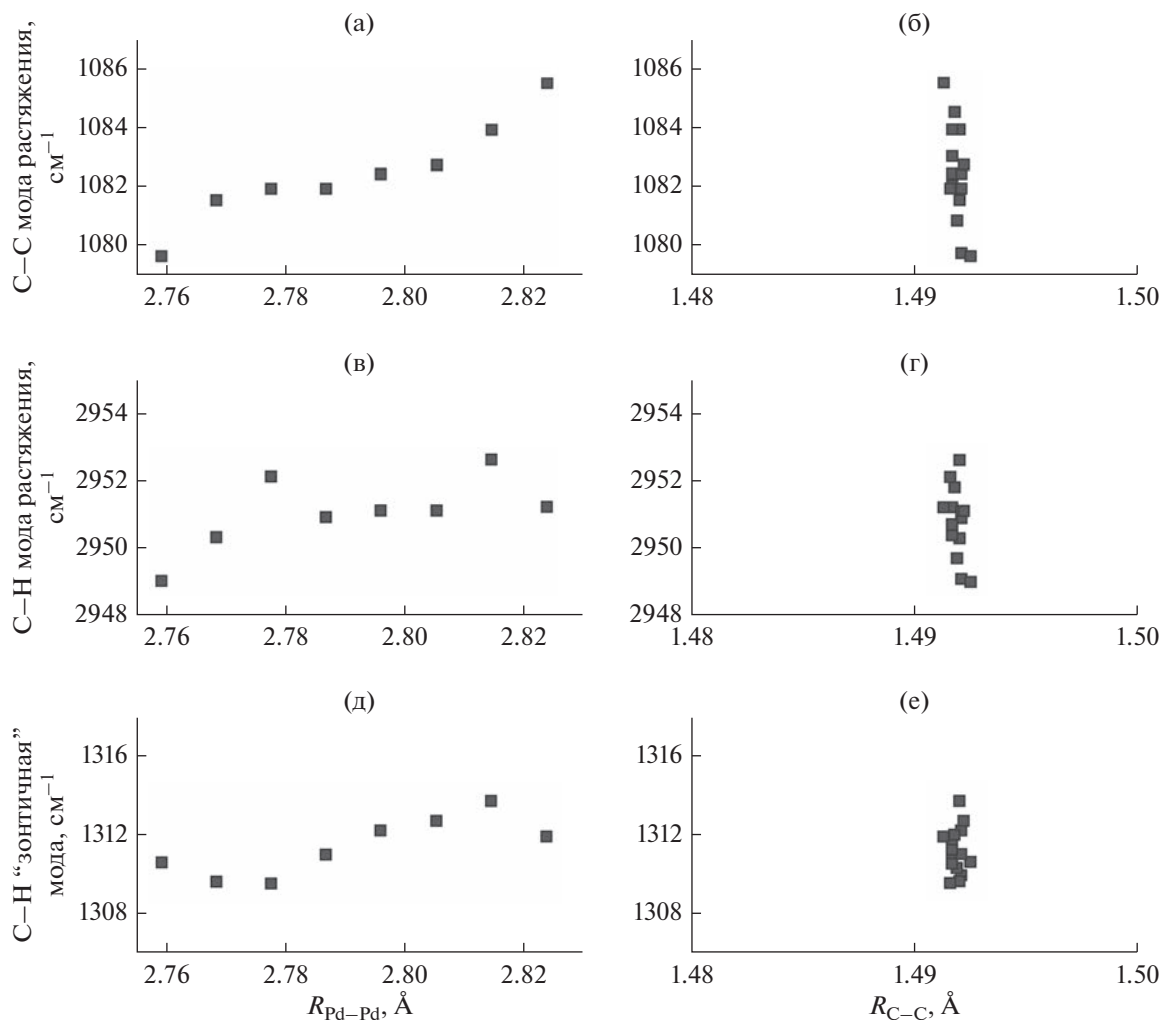


Рис. 3. Положения частот колебаний связей C—C (а, б) и C—H (в, г) и “зонтичной” моды C—H (д, е) в зависимости от межатомных расстояний Pd—Pd между ближайшими атомами в поверхностном и первом приповерхностном слоях (а, в, д) и от длины связи C—C (б, г, е) в молекуле этилидена.

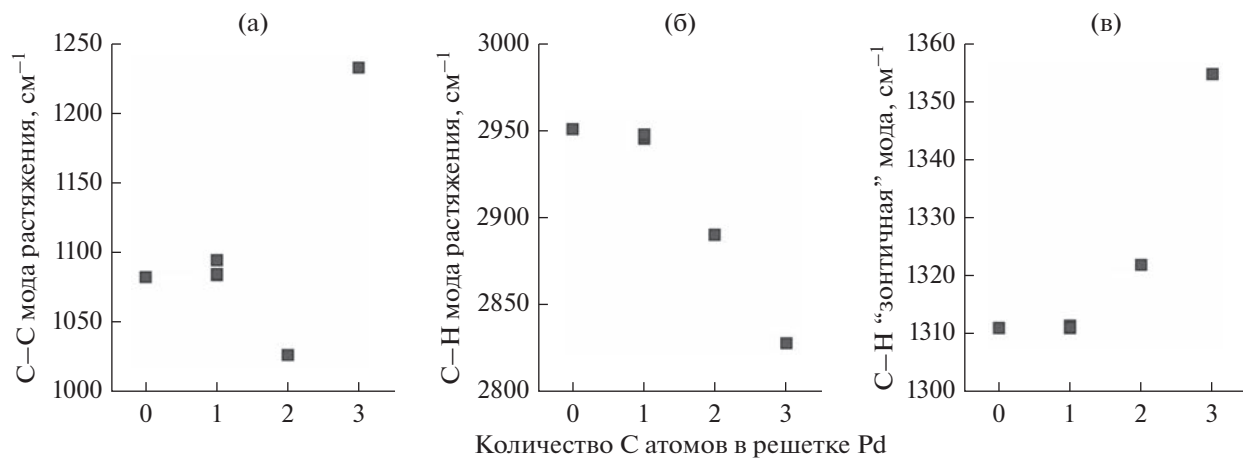


Рис. 4. Положения частот колебаний связей C—C (а), C—H (б) и “зонтичной” C—H-моды метильной группы этилидена (в) в зависимости от числа атомов углерода, находящихся в непосредственной близости от адсорбированной молекулы этилидена.

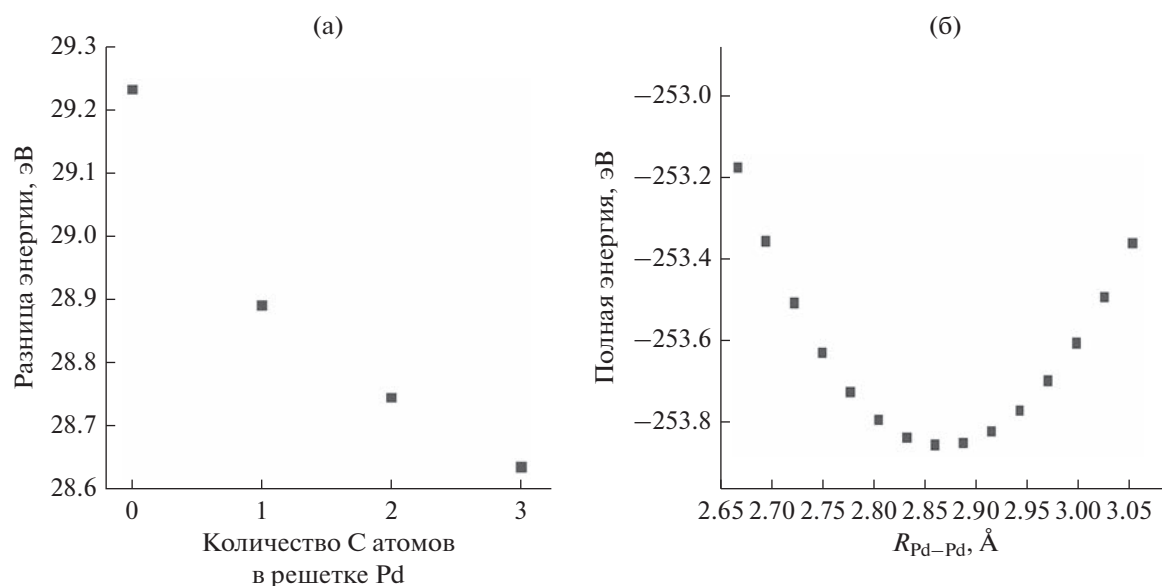


Рис. 5. Разница между энергией структуры без этилидена и энергией полной структуры при различном количестве внедренных в октаэдрические пустоты ГЦК-решетки палладия атомов углерода (а); полная энергия системы без внедренных атомов углерода как функция межатомных расстояний R_{Pd-Pd} (б).

Позиции атомов палладия не оптимизировались, оставаясь на тех же самых положениях, что и на предыдущем шаге, как в процессе геометрической оптимизации адсорбированных молекул, так и в ходе расчетов колебательных спектров. Очевидно, что добавление даже малых примесей атомов углерода приводит к сильному смещению характеристических частот колебаний молекул этилидена (рис. 4), существенно большему, чем то, что наблюдалось при варьировании параметров решетки.

Влияние внедрения углерода в структуру палладия на энергию адсорбции этилидена можно оценить из разности между энергией системы без адсорбированного этилидена и энергией полной системы как функции количества внедренных атомов углерода (рис. 5а). Такая стратегия позволяет исключить энергию взаимодействия внедренного углерода и палладия при рассмотрении результатов одноточечных расчетов для данных структур, однако полученная энергия не является энергией адсорбции, поскольку включает в себя энергию адсорбированного этилидена. Таким образом, имеют значение не абсолютные рассчитанные величины, а относительные изменения энергии как функция числа атомов углерода, внедренных в решетку палладия. Можно сделать вывод, что внедрение углерода делает адсорбцию этилидена более энергетически выгодной, что совпадает с результатами численного ТФП-моделирования адсорбции монооксида углерода в рамках иных моделей [50]. Влияние же изменения геометрических характеристик рассматриваемой суперячейки на энергию всей системы позволяет сделать

вывод об энергетической выгодности в рамках рассматриваемой модели больших, чем в кристаллической структуре, межатомных расстояний R_{Pd-Pd} (рис. 5б), что свидетельствует об адекватности модели и соотносимости результатов с аналогичными расчетами, использующими другие потенциалы и структурные модели [25, 43, 51, 52].

Для подтверждения вышеупомянутых теоретических результатов был проведен *in situ* DRIFTS-эксперимент с промышленным Pd/Al₂O₃-катализатором. Непрерывное воздействие потока этилена при комнатной температуре привело к постепенному переходу от изначальной металлической фазы активированного катализатора к карбидной фазе. Спектр активированного образца, снятый до воздействия этилена на катализатор, был использован в качестве фонового. На рис. 6 показаны две области DRIFTS-спектра после нормализации и вычитания фона, как описано выше. Стоит заметить, что интерпретация данных затруднена i) сильным вкладом газовой фазы этилена в спектр и ii) присутствием многих возможных промежуточных продуктов, образующихся в процессе адсорбции этилена на поверхности палладия, частоты которых особенно явно представлены в области C–H-колебаний. При этом газовая фаза этилена доминирует в диапазоне частот менее 1100 см⁻¹. В интервале 1400–1300 см⁻¹, где ожидается наличие “зонтичной” моды метильной группы этилидена, наблюдается красное смещение наиболее интенсивного пика. Величина красного смещения пика находится в согласии с теоретическими расчетами. Данное явление —

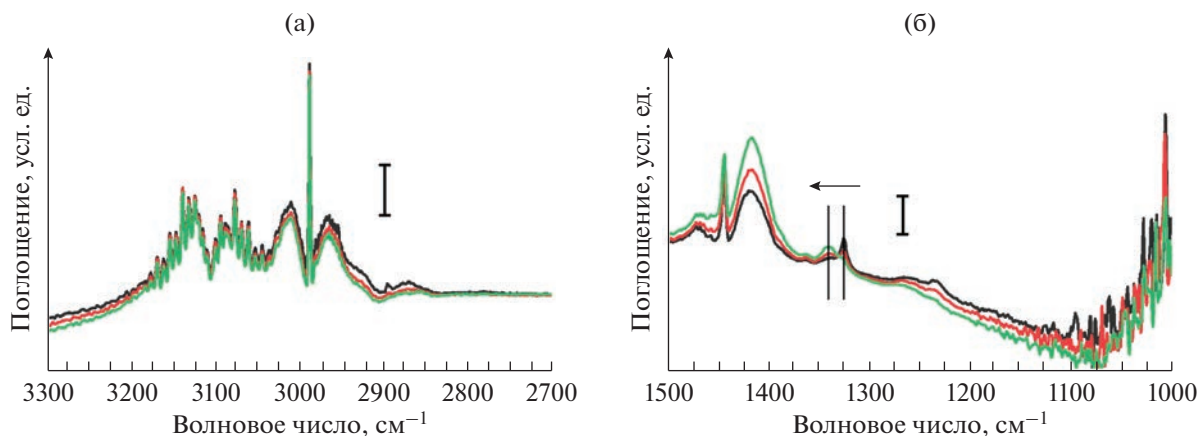


Рис. 6. Два участка экспериментальных DRIFTS-спектров за вычетом фона, измеренных спустя 5 (черный), 10 (красный) и 30 (зеленый) мин воздействия потока этилена на активированный металлический катализатор Pd/Al₂O₃, захватывающие области колебания C—H-моды (а) и метильной группы (б) этилена.

ослабление пика с меньшей частотой при росте интенсивности нового пика с большим волновым числом — находится в полном согласии с широко известным свойством палладия существовать в разных фазах с разными параметрами решетки и разными концентрациями примесей. Особенно хорошо подобное поведение исследовано для гидридов палладия, однако похожие свойства демонстрируют и карбидные структуры [46].

Стоит заметить, что образование карбидной фазы палладия при воздействии этилена на катализатор может сопровождаться возникновением и гидридной фазы. Тем не менее, имеющиеся литературные данные дают возможность говорить о доминировании первого процесса над вторым, а проведенные прежде теоретические расчеты позволяют ожидать сложения вкладов присутствия обеих фаз на величину наблюдаемого в эксперименте красного смещения [15, 20].

Сравнение абсолютных значений частот, полученных в результате ТФП-симуляций и установленных экспериментально, в том числе в настоящей работе, свидетельствует о расхождении начальных положений пиков, которое может достигать 50 см⁻¹ [20, 25]. Объясняется это в первую очередь неучтенными эффектами влияния подложки и взаимодействия адсорбат—адсорбат как функции покрытия [43, 51]. Необходимо заметить адекватность выбора потенциала для описания подобного взаимодействия [52], а так же соотношение полученных результатов с расчетами, где моделью наночастицы выступает кластер [25, 43], причем обсуждаемая в данной работе структурная модель содержит периодические граничные условия вдоль осей *x* и *y* кристаллографической системы координат и, соответственно, включает взаимодействия адсорбатов на эквивалентных относительно трансляций вдоль *x* и *y* позициях (в

отличие от кластерных моделей), соответствуя низкому покрытию. Таким образом, использованная расчетная модель является неполной, но достаточной для обнаружения сходных с приведенными экспериментальными результатами трендов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расширение возможностей колебательной спектроскопии представляет немалый интерес, в особенности в области разработки количественных подходов *in situ* диагностики катализаторов. Большинство подобных исследований посвящено поиску связей между ИК-спектрами адсорбированных молекул СО и структурными параметрами наночастиц благородных металлов. Так, в [53] проведен анализ морфологии поверхности платинового катализатора по ИК-спектрам, а в [54] рассматривается корреляция частот колебаний СО и координационных чисел активных центров Pt. В настоящей же работе авторы исследуют возможность диагностики электронной подсистемы нанесенных катализаторов палладия.

Как показано на примере сдвига частоты колебаний связи С—О при адсорбции СО на поверхности чистых металлических частиц и гидроксида палладия, DRIFTS-спектроскопия может дать информацию о незначительных изменениях в электронной структуре палладия при образовании гидридной фазы. Известно, что водород в решетке палладия находится в ионизированном состоянии [55], что согласуется с наблюдаемым красным смещением частоты С—О-колебаний монооксида углерода.

Второй же пример демонстрирует интересный случай изменения во времени колебательных свойств одного из промежуточных участников реакции, что в свою очередь может быть исполь-

зовано для описания эволюции структуры катализатора без добавления в систему молекулы-зонда. Следует отметить, что и в металлической, и в карбидной фазах палладия атомы остаются в состоянии Pd^0 , и максимальное отношение $\text{C} : \text{Pd}$ не поднимается выше 0.13 даже при более высоких температурах [21]. Отсюда следует вывод о том, что обнаружить столь малые изменения существенно сложнее, чем различить активные центры Pd^{2+} и Pd^0 посредством молекул-зондов. В этой связи заслуживают упоминания другие чувствительные к карбидной фазе палладия методы. В частности, в ряде работ можно найти случаи использования РФЭС для определения фазы PdC в палладиевом катализаторе при воздействии углеводородов [4, 9, 18, 56]. Встраивание углерода в подповерхностные слои палладия приводит к появлению дополнительного пика в спектре $\text{Pd}3d_{5/2}$, лежащем выше на 0.6 эВ относительно пика металлической фазы. Хотя большой прогресс достигнут в области применения *in situ* РФЭС при давлениях вплоть до десятков мбар [57], этот метод по-прежнему не входит в число широко распространенных. Также известно, что спектры EXAFS и XANES за *K*-краем поглощения Pd позволяют различить влияние примесей гидридной и карбидной фаз Pd^0 катализатора [15, 20, 21]. Однако малость изменений в спектрах требует использования первопринципного моделирования или методов машинного обучения для извлечения информации о состояниях PdC и PdH [58–61]. Существенно больше информации могли бы предоставить аналогичные измерения за *L*- и *M*-краями Pd , а также Фурье-анализ EXAFS вплоть до 3-й координационной сферы, но в первом случае проведение эксперимента осложняется поглощением соответствующего мягкого излучения. Как и спектры XANES и РФЭС, DRIFTS-спектры чувствительны к перестроению электронной подсистемы атомов палладия, что и позволяет исследовать связь малых сдвигов частот колебаний адсорбатов и структурных параметров наночастиц. Тем не менее, нами не найдено никаких упоминаний о влиянии формирования карбидной или гидридной фаз на смещение подобных пиков.

Приводимые в настоящей работе результаты позволяют говорить о взаимосвязи структурных параметров наночастиц палладия, претерпевающих изменение вследствие образования примесных фаз, и тонкой структуры спектров колебаний адсорбированных молекул. Следовательно, методы колебательной спектроскопии, чувствительные к молекулам-зондам или даже интермедиям, такие как описанная в экспериментальной части статьи ИКФС, могут выступать в роли *in situ* методик диагностики электронной системы катализатора в ходе реакции в ситуациях, когда затруднено применение других более сложных в ре-

ализации методик. Необходимо отметить, что в контексте рассмотренной ИКФС речь идет о применении последней как количественного, а не просто качественного инструмента в рамках диагностики нанесенных катализаторов в противовес традиционному подходу на основе метода “отпечатка пальца”. Крайне важной представляется возможность использования мод колебаний одного из адсорбируемых в ходе реакции соединений в качестве зонда электронной структуры, что позволяет исключить введение молекул-зондов, которые могут влиять на протекающие процессы.

Основываясь на экспериментальных и теоретических результатах, полученных в настоящей работе, мы можем заключить, что извлечение количественных данных из ИК-спектров, таких как концентрация карбидной примеси в палладии, потенциально возможно, однако осложнено множеством факторов, среди которых следует упомянуть температурные эффекты, конкурентную адсорбцию, эффекты покрытия и многие другие. Таким образом, необходимо проведение экспериментальных исследований хорошо известных систем при модельных условиях для выявления более точных зависимостей вида структура–спектр.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы обнаружили влияние карбидных и гидридных примесей в объеме решетки палладия на тонкую структуру колебательных мод, соответствующих адсорбированным на его поверхности углеводородным молекулам. Это явление было установлено теоретическими расчетами методом ТФП и подтверждено DRIFTS-экспериментами. На основании проведенных исследований можно сделать следующие важные выводы:

- 1) малые изменения позиций пиков в колебательных спектрах могут и должны анализироваться для получения дополнительной информации о структуре и электронной подсистеме катализатора;
- 2) реагирующие вещества способны выступать в роли молекул-зондов сами по себе.

Обнаруженные зависимости служат основанием для количественного подхода к анализу ИК-спектров, открывающего возможности для наблюдения за образованием карбидов и гидридов палладия в процессе реакций.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование проведено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2021-1389 от 13.10.2021 г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bond G., Dowden D., Mackenzie N. The selective hydrogenation of acetylene // *Trans. Faraday Soc.* 1958. V. 54. P. 1537.
2. Borodziński A., Bond G.C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts, Part 2: Steady-state kinetics and effects of palladium particle size, carbon monoxide, and promoters // *Catal. Rev.* 2008. V. 50. № 3. P. 379.
3. Teschner D., Borsodi J., Kis Z., Szentmiklosi L., Revay Z., Knop-Gericke A., Schlögl R., Torres D., Sautet P. Role of Hydrogen Species in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation // *J. Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 5. P. 2293.
4. Teschner D., Borsodi J., Wootsch A., Révay Z., Hävecker M., Knop-Gericke A., Jackson S.D., Schlögl R. The Roles of Subsurface Carbon and Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation // *Science*. 2008. V. 320. № 5872. P. 86.
5. Borodziński A., Bond G.C. Selective hydrogenation of ethyne in ethene-rich streams on palladium catalysts. Part 1. Effect of changes to the catalyst during reaction // *Catal. Rev.* 2006. V. 48. № 2. P. 91.
6. Molnár Á., Sárkány A., Varga M. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. V. 173. № 1. P. 185.
7. Stahl S.S. Palladium oxidase catalysis: selective oxidation of organic chemicals by direct dioxygen-coupled turnover // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. № 26. P. 3400.
8. Groppo E., Lazzarini A., Carosso M., Bugaev A., Manzoli M., Pellegrini R., Lamberti C., Banerjee D., Longo A. Dynamic behavior of Pd/P4VP catalyst during the aerobic oxidation of 2-propanol: A simultaneous SAXS/XAS/MS operando study // *ACS Catal.* 2018. V. 8. C. 6870.
9. Armbrüster M., Behrens M., Cinquini F., Föttinger K., Grin Y., Haghofer A., Klötzer B., Knop-Gericke A., Lorenz H., Ota A., Penner S., Prinz J., Rameshan C., Révay Z., Rosenthal D., et al. How to Control the Selectivity of Palladium-based Catalysts in Hydrogenation Reactions: The Role of Subsurface Chemistry // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. № 8. P. 1048.
10. Ma X., Чен М., Сунь Л., Фэн Х., Чжан Х., Се Ю. Кинетика селективного гидрирования пиролизного бензина на катализаторе Pd/Al₂O₃ // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 6. С. 714.
11. Burch R., Loader P.K. Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for the combustion of methane at low concentrations // *Appl. Catal. B: Env.* 1994. V. 5. № 1–2. P. 149–164.
12. Losch P., Huang W., Vozniuk O., Goodman E.D., Schmidt W., Cargnello M. Modular Pd/Zelite Composites Demonstrating the Key Role of Support Hydrophobic/Hydrophilic Character in Methane Catalytic Combustion // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 6. P. 4742.
13. Ma J., Lou Y., Cai Y., Zhao Z., Wang L., Zhan W., Guo Y., Guo Y. The relationship between the chemical state of Pd species and the catalytic activity for methane combustion on Pd/CeO₂ // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. № 10. P. 2567.
14. Padilla J.M., Del Angel G., Navarrete J. Improved Pd/ γ -Al₂O₃-Ce catalysts for benzene combustion // *Catal. Today*. 2008. V. 133–135. P. 541.
15. Skorynina A.A., Tereshchenko A.A., Usoltsev O.A., Bugaev A.L., Lomachenko K.A., Guda A.A., Groppo E., Pellegrini R., Lamberti C., Soldatov A.V. Time-dependent carbide phase formation in palladium nanoparticles // *Radiat. Phys. Chem.* 2020. V. 175. P. 108079.
16. Bugaev A.L., Guda A.A., Pankin I.A., Groppo E., Pellegrini R., Longo A., Soldatov A.V., Lamberti C. The role of palladium carbides in the catalytic hydrogenation of ethylene over supported palladium nanoparticles // *Catal. Today*. 2019. V. 336. P. 40.
17. Bugaev A.L., Zabitskiy M., Skorynina A.A., Usoltsev O.A., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A. In situ formation of surface and bulk oxides in small palladium nanoparticles // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 86. P. 13097.
18. Bennett P.A., Fuggle J.C. Electronic structure and surface kinetics of palladium hydride studied with x-ray photoelectron spectroscopy and electron-energy-loss spectroscopy // *Phys. Rev. B.* 1982. V. 26. № 11. P. 6030.
19. Guda A.A., Guda S.A., Lomachenko K.A., Soldatov M.A., Pankin I.A., Soldatov A.V., Braglia L., Bugaev A.L., Martini A., Signorile M., Groppo E., Piovano A., Borfecchia E., Lamberti C. Quantitative structural determination of active sites from in situ and operando XANES spectra: From standard ab initio simulations to chemometric and machine learning approaches // *Catal. Today*. 2019. V. 336. P. 3.
20. Usoltsev O.A., Pnevskaya A.Y., Kamyshova E.G., Tereshchenko A.A., Skorynina A.A., Zhang W., Yao T., Bugaev A.L., Soldatov A.V. Dehydrogenation of ethylene on supported palladium nanoparticles: A double view from metal and hydrocarbon sides // *Nanomater.* 2020. V. 10. № 9. P. 1643.
21. Bugaev A.L., Guda A.A., Lazzarini A., Lomachenko K.A., Groppo E., Pellegrini R., Piovano A., Emerich H., Soldatov A.V., Bugaev L.A., Dmitriev V.P., van Bokhoven J.A., Lamberti C. In situ formation of hydrides and carbides in palladium catalyst: when XANES is better than EXAFS and XRD // *Catal. Today*. 2017. V. 283. P. 119.
22. Avery N.R. Infrared spectra of olefins adsorbed on silica supported palladium // *J. Catal.* 1970. V. 19. № 1. P. 15.
23. Устюгов А.В., Корынаева В.В., Обейдат З.З., Путин А.Ю., Шварц А.Л., Брук Л.Г. Сравнение активности Pd(0) и Pd(I) в низкотемпературном окислении оксида углерода на катализаторе Pd/ γ -Al₂O₃ // *Кинетика и Катализ*. 2022. Т. 63. № 2. С. 258.
24. Zhang Y., Cai Y., Guo Y., Wang H., Wang L., Lou Y., Guo Y., Lu G., Wang Y. The effects of the Pd chemical state on the activity of Pd/Al₂O₃ catalysts in CO oxidation // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. № 11. P. 3973.
25. Aleksandrov H.A., Neyman K.M., Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N. Can the state of platinum species be unambiguously determined by the stretching frequency of an

- adsorbed CO probe molecule? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. № 32. P. 22108.
26. Tillekaratne A., Simonovis J.P., Zaera F. Ethylene hydrogenation catalysis on Pt(111) single-crystal surfaces studied by using mass spectrometry and in situ infrared absorption spectroscopy // *Surf. Sci.* 2016. V. 652. P. 134.
 27. Zaera F. New advances in the use of infrared absorption spectroscopy for the characterization of heterogeneous catalytic reactions // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 22. P. 7624.
 28. Zaera F., Janssens T.V.W., Öfner H. Reflection absorption infrared spectroscopy and kinetic studies of the reactivity of ethylene on Pt(111) surfaces // *Surf. Sci.* 1996. V. 368. № 1–3. P. 371.
 29. Agostini G., Groppo E., Piovano A., Pellegrini R., Leofanti G., Lamberti C. Preparation of supported Pd catalysts: from the Pd precursor solution to the deposited Pd²⁺ phase // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 13. C. 11204.
 30. Pnevskaya A.Y., Bugaev A.L., Tereshchenko A.A., Soldatov A.V. Experimental and theoretical investigation of ethylene and 1-MCP binding sites in HKUST-1 metal-organic framework // *J. Phys. Chem. C*. 2021. V. 125. № 40. P. 22295.
 31. Perdew J.P. Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. № 16. P. 1665.
 32. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. P. 15.
 33. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
 34. Paier J., Hirschl R., Marsman M., Kresse G. The Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. № 23. P. 234102.
 35. Paier J., Marsman M., Hummer K., Kresse G., Gerber I.C., Angyan J.G. Screened hybrid density functionals applied to solids // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 15. P. 154709.
 36. Evarestov R.A., Smirnov V.P. Modification of the Monkhorst-Pack special points meshes in the Brillouin zone for density functional theory and Hartree-Fock calculations // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. № 23. P. 233101.
 37. Pack J.D., Monkhorst H.J. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 16. № 4. P. 1748.
 38. Shewchuk J.R. An introduction to the conjugate gradient method without the agonizing pain / In Book: An introduction to the conjugate gradient method without the agonizing pain. Carnegie-Mellon University, Department of Computer Science, 1994.
 39. Steihaug T. The conjugate gradient method and trust regions in large scale optimization // *SIAM J. Numer. Anal.* 1983. V. 20. № 3. P. 626.
 40. Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Pankin I.A., Rusalev Y.V., Emerich H., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A., Lamberti C. Palladium carbide and hydride formation in the bulk and at the surface of palladium nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. № 22. P. 12029.
 41. Szanyi J., Kuhn W., Goodman D. CO adsorption on Pd(111) and Pd(100): Low and high pressure correlations // *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1993. V. 11. P. 1969.
 42. Tereshchenko A., Guda A., Polyakov V., Rusalev Y., Butova V., Soldatov A. Pd nanoparticle growth monitored by DRIFT spectroscopy of adsorbed CO // *Analyst*. 2020. V. 145. № 23. P. 7534.
 43. Zeinalipour-Yazdi C.D., Willock D.J., Thomas L., Wilson K., Lee A.F. CO adsorption over Pd nanoparticles: A general framework for IR simulations on nanoparticles // *Surf. Sci.* 2016. V. 646. P. 210.
 44. Bugaev A.L., Guda A.A., Lomachenko K.A., Shapovalov V.V., Lazzarini A., Vitillo J.G., Bugaev L.A., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J.A., Lamberti C. Core-Shell Structure of Palladium Hydride Nanoparticles Revealed by Combined X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. № 33. P. 18202.
 45. Setayandeh S.S., Gould T., Vaez A., McLennan K., Armanet N., Gray E. First-principles study of the atomic volume of hydrogen in palladium // *J. Alloys Compnd.* 2021. V. 864. C. 158713.
 46. Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Brunelli M., Groppo E., Pellegrini R., Soldatov A.V., van Bokhoven J. Hydrogenation of ethylene over palladium: Evolution of the catalyst structure by operando synchrotron-based techniques // *Faraday Discuss.* 2021. V. 229. P. 197.
 47. Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Lazzarini A., Lomachenko K.A., Guda A.A., Pellegrini R., Carosso M., Vitillo J.G., Groppo E., van Bokhoven J.A., Soldatov A.V., Lamberti C. Time-resolved operando studies of carbon supported Pd nanoparticles under hydrogenation reactions by X-ray diffraction and absorption // *Faraday Discuss.* 2018. V. 208. P. 187.
 48. Bugaev A.L., Guda A.A., Lomachenko K.A., Kamysheva E.G., Soldatov M.A., Kaur G., Øien-Ødegaard S., Braglia L., Lazzarini A., Manzoli M., Bordiga S., Olsbye U., Lillerud K.P., Soldatov A.V., Lamberti C. Operando study of palladium nanoparticles inside UiO-67 MOF for catalytic hydrogenation of hydrocarbons // *Faraday Discuss.* 2018. V. 208. P. 287.
 49. Bugaev A.L., Guda A.A., Pankin I.A., Groppo E., Pellegrini R., Longo A., Soldatov A.V., Lamberti C. Operando X-ray absorption spectra and mass spectrometry data during hydrogenation of ethylene over palladium nanoparticles // *Data Brief*. 2019. V. 24. P. 103954.
 50. Yudanov I.V., Neyman K.M., Rösch N. Density functional study of Pd nanoparticles with subsurface impurities of light element atoms // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. V. 6. № 1. P. 116.
 51. Mason S.E., Grinberg I., Rappe A.M. Adsorbate-Adsorbate Interactions and Chemisorption at Different Coverages Studied by Accurate ab initio Calculations: CO on Transition Metal Surfaces // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 8. P. 3816.
 52. Tereshchenko A., Pashkov D., Guda A., Guda S., Rusalev Y., Soldatov A. Adsorption Sites on Pd Nanoparticles Un-

- raveled by Machine-Learning Potential with Adaptive Sampling // *Molecules*. 2022. V. 27. № 2. P. 357.
53. *Lansford J.L., Vlachos D.G.* Infrared spectroscopy data- and physics-driven machine learning for characterizing surface microstructure of complex materials // *Nature Commun.* 2020. V. 11. № 1. P. 1513.
 54. *Kappers M.J., van der Maas J.H.* Correlation between CO frequency and Pt coordination number. A DRIFT study on supported Pt catalysts // *Catal. Lett.* 1991. V. 10. № 5. P. 365.
 55. *Коротеев Ю.М., Гимранова О.В., Чернов И.П.* Миграция водорода в палладии: расчеты из первых принципов // *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53. № 5. С. 842.
 56. *Teschner D., Revay Z., Borsodi J., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Milroy D., Jackson S.D., Torres D., Sautet P.* Understanding palladium hydrogenation catalysts: when the nature of the reactive molecule controls the nature of the catalyst active phase // *Angew. Chem. Int. Edition*. 2008. V. 47. № 48. P. 9274.
 57. *Lee A.F., Naughton J.N., Liu Z., Wilson K.* High-pressure XPS of crotyl alcohol selective oxidation over metallic and oxidized Pd(111) // *ACS Catal.* 2012. V. 2. № 11. P. 2235.
 58. *Usoltsev O.A., Bugaev A.L., Guda A.A., Guda S.A., Soldatov A.V.* How much structural information could be extracted from XANES spectra for palladium hydride and carbide nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09420>
 59. *Meza Ramirez C.A., Greenop M., Ashton L., Rehman I.U.* Applications of machine learning in spectroscopy // *Appl. Spectr. Rev.* 2021. V. 56. № 8–10. P. 733.
 60. *Guda A.A., Guda S.A., Martini A., Kravtsova A.N., Algasov A., Bugaev A., Kubrin S.P., Guda L.V., Šot P., van Bokhoven J.A., Copéret C., Soldatov A.V.* Understanding X-ray absorption spectra by means of descriptors and machine learning algorithms // *NPJ Comput. Mater.* 2021. V. 7. № 1. P. 203.
 61. *Martini A., Guda S.A., Guda A.A., Smolentsev G., Algasov A., Usoltsev O., Soldatov M.A., Bugaev A., Rusalev Y., Lamberti C., Soldatov A.V.* PyFitit: The software for quantitative analysis of XANES spectra using machine-learning algorithms // *Comput. Phys. Commun.* 2020. V. 250. P. 107064.

Effect of the Hydride and Carbide Phases of Palladium Nanoparticles on the Vibration Frequencies of Adsorbed Surface Molecules

O. A. Usoltsev¹*, B. O. Protsenko, A. Yu. Pnevskaya¹, A. N. Bulgakov¹, and A. L. Bugaev¹

¹ *The Smart Materials Research Institute of the Southern Federal University, Sladkova, 178/24, Rostov-on-Don, 344090 Russian Federation*

*e-mail: oleg-usol@yandex.ru

Palladium-based materials, including nanoparticles, are widely used in the petrochemical, pharmaceutical, automotive, and other industries. The hydride, carbide, and oxide phases of palladium formed during the hydrogenation or oxidation reactions of hydrocarbons significantly affect the catalytic properties of the catalyst. Based on theoretical calculations performed by the density functional theory (DFT) method, the effect of Pd–Pd interatomic distances and the presence of carbon atoms occupying octahedral voids in the *fcc* lattice of palladium on the vibrational frequencies of adsorbed hydrocarbons represented by ethylidene is shown. Theoretical research is supported by experimental data of infrared (IR) diffuse reflectance spectroscopy (DRIFTS) collected *in situ* during the formation of carbide and hydride phases of palladium in commercial Pd/Al₂O₃ nanocatalysts under the influence of ethylene and hydrogen. The proposed approach can be used to develop new methods for IR spectra analysis leading to the quantitative diagnostics of structural changes in palladium during various catalytic reactions in the *in situ* mode.

Keywords: IR, DRIFTS, TFP, palladium carbide, palladium hydride