

УДК 547.259.2+546.98:541.128.1

ПЕРВОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПАЛЛАДИЙ-ФОСФОРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРЯМОМ СИНТЕЗЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА: ПРИЧИНЫ ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФОСФОРА

© 2023 г. Л. Б. Бельх^а, *, Н. И. Скрипов^а, Т. П. Стеренчук^а, В. В. Акимов^б, В. Л. Таусон^б, М. Н. Лихацкий^с, Е. А. Миленская^а, Т. А. Корнаухова^а, Ф. К. Шмидт^а

^аФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, ул. К. Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

^бФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1А, Иркутск, 664033 Россия

^сИнститут химии и химической технологии СО РАН, обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: belykh@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 21.03.2023 г.

После доработки 25.04.2023 г.

Принята к публикации 16.05.2023 г.

На основе совокупности данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) рассмотрены основные причины промотирующего действия фосфора на свойства палладиевых катализаторов Pd–P/ZSM-5 в прямом синтезе H₂O₂ из H₂ и O₂ в мягких условиях. Показано, что введение фосфора в состав катализатора влияет на дисперсность, электронное состояние палладия в поверхностном слое и поверхностную концентрацию фосфат- и фосфит-ионов. Увеличению выхода H₂O₂ благоприятствует рост дисперсности Pd–P-катализаторов, ингибирование побочного процесса разложения H₂O₂ поверхностными фосфат- и фосфит-ионами и уменьшение растворимости водорода в твердых растворах фосфора в палладии.

Ключевые слова: прямой синтез H₂O₂, палладий, промотор, фосфор, РФЭС, РФА, ПЭМ

DOI: 10.31857/S0453881123060023, **EDN:** KRESHI

ВВЕДЕНИЕ

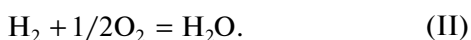
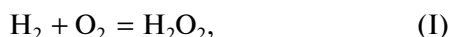
Пероксид водорода — высокоэффективный и экологически безопасный окислитель — широко используется в различных сферах: в целлюлозно-бумажной, текстильной, электронной промышленности, в производстве СМС и получении оксида пропилена. Из-за развития отраслей, использующих H₂O₂, и перехода на бесхлорные технологии ежегодное потребление H₂O₂ возрастает в среднем на 3–4%: от 1 млн т в 1970 г. до 6 млн т в 2020 г [1]. Согласно прогнозу Global Market Insights Inc., к 2026 г. мировой рынок производства H₂O₂ превысит 6.2 млрд долларов в год [2]. Основной про-

мышленный способ получения H₂O₂ — антрахиноновый метод (метод Ридла–Пфлейдерера) — удовлетворяет возросший мировой спрос на H₂O₂ [3]. Но H₂O₂ по-прежнему является довольно дорогостоящим соединением (около 500 долларов США за тонну 50% H₂O₂) [1].

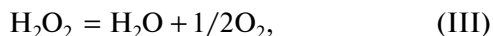
Прямой синтез пероксида водорода из H₂ и O₂ рассматривается как один из альтернативных методов промышленному процессу автоокисления антрахинона и является атомселективным и экологически безопасным. В отличие от метода Ридла–Пфлейдерера, он может быть рентабелен и для малых производств. Но основной проблемой прямого синтеза H₂O₂ остается низкая селективность по целевому продукту.

Наиболее эффективный монометаллический катализатор прямого синтеза H₂O₂ — палладий. Однако палладий, наряду с основной реакцией (уравнение (I)), с одной стороны, значительно ускоряет параллельный процесс образования воды (уравнение (II)):

Сокращения и обозначения: РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РФА — рентгенофазовый анализ; ПЭМ ВР — просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения; МС ИСП — масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; FWHM — полуширина спектральных линий на половине максимума; ДМФА — *N,N*-диметилформамид; ОКР — область когерентного рассеяния; $E_{\text{св}}$ — энергия связи; d_{Pd} — средний размер частиц палладия; a — активность; S — селективность; TOF — частота оборотов реакции.



С другой стороны, палладий эффективно катализирует разложение (уравнение (III)) и гидрирование (уравнение (IV)) H_2O_2 :



Поэтому повышение эффективности катализаторов прямого синтеза H_2O_2 остается актуальной научной проблемой.

Для достижения высокой селективности и производительности по H_2O_2 необходимо предотвратить хемосорбцию молекулярного кислорода и пероксида водорода, т.е. диссоциацию связи $\text{O}=\text{O}$ в молекуле O_2 и $\text{HO}-\text{OH}$ в молекуле H_2O_2 [1]. Это достигается введением модифицирующих добавок (галогенидов и/или неорганических кислот [1]), применением биметаллических сплавов ($\text{Pd}-\text{Au}$, $\text{Pd}-\text{Pt}$, $\text{Pd}-\text{Ru}$, $\text{Pd}-\text{Rh}$ и $\text{Pd}-\text{Ir}$) для варьирования размера ансамбля Pd [4–6] и соотношения $\text{Pd}^0 : \text{Pd}^{\delta+}$ [7], регулированием размера и формы нанокластеров Pd [8], модифицированием носителя [1, 9]. Значительный вклад в понимание процесса прямого синтеза H_2O_2 вносит квантово-химическое моделирование механизмов прямой и побочных реакций [10, 11].

Кристаллические фосфиды и сульфиды металлов относятся к новым альтернативным материалам в области катализа [12–15]. При этом p -элемент в виде атомов фосфора может не только влиять на размер металлического ансамбля, геометрическое расположение атомов металла, но, в отличие от металлических модификаторов, оказывать более сильное воздействие на электронное состояние активного компонента. Основной целью настоящей работы явилось установление причин модифицирующего действия фосфора на свойства $\text{Pd}-\text{P}$ -катализаторов, нанесенных на цеолитный носитель Na-ZSM-5 , в прямом синтезе H_2O_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты (ацетилацетон, фосфор), растворители (бензол, N,N -диметилформамид (ДМФА), этанол) предварительно очищали по стандартным методикам [16]. $\text{Pd}(\text{асас})_2$ синтезировали по методике [17], перекристаллизовывали из ацетона. В качестве носителя применяли цеолит Na-ZSM-5 (удельная поверхность — $340 \text{ м}^2/\text{г}$, общий объем пор — $0.19 \text{ см}^3/\text{г}$, объем микропор — $0.14 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор — 2.2 нм), который перед получением катализатора предварительно прокачивали в муфеле при 500°C в течение 4 ч. Для прямого синтеза использовали смесь синтетического

воздуха (20.9% O_2 (99.999%) и 79.1% N_2 (99.999%)) и водорода (99.999%).

$\text{Pd}-\text{P}$ -катализаторы получали восстановлением $\text{Pd}(\text{асас})_2$ (0.0885 г , 2.91×10^{-4} моль) водородом в среде ДМФА (50 мл) в присутствии белого фосфора ($\text{P} : \text{Pd} = 0.3$ или 1.0) и цеолита Na-ZSM-5 (1 г) при 80°C и давлении водорода 2 атм. После охлаждения реакционной системы до комнатной температуры образец катализатора отделяли декантацией в атмосфере аргона, промывали бензолом и высушивали 3 ч при $60^\circ\text{C}/2 \text{ Торр}$. При $\text{P} : \text{Pd} = 0.3$ выход составил 1.033 г . Элементный анализ, мас. %: $\text{Pd} - 2.61$, $\text{P} - 0.28$. Условное обозначение: **$\text{Pd}-0.3\text{P}/\text{ZSM-5}(1)$** . При $\text{P} : \text{Pd} = 1.0$ выход был 0.8848 г . Элементный анализ, мас. %: $\text{Pd} - 1.73$, $\text{P} - 0.65$. Условное обозначение: **$\text{Pd}-1.0\text{P}/\text{ZSM-5}(1)$** . Аналогичным образом получали катализатор 1 мас. % $\text{Pd}/\text{ZSM-5}(1)$, но без добавления фосфорного модификатора.

Дополнительно были приготовлены $\text{Pd}-\text{P}$ -катализаторы нанесением $\text{Pd}-\text{P}$ -частиц из коллоидных растворов на цеолитный носитель (1 г). Методики синтеза коллоидных растворов $\text{Pd}-\text{P}$ -частиц описаны в [18]. При $\text{P} : \text{Pd} = 0.3$ выход составил 0.7570 г . Элементный анализ, мас. %: $\text{Pd} - 2.40$, $\text{P} - 0.244$. Условное обозначение: **$\text{Pd}-0.3\text{P}/\text{ZSM-5}(2)$** . При $\text{P} : \text{Pd} = 1.0$ выход был 1.0517 г . Элементный анализ, мас. %: $\text{Pd} - 0.31$, $\text{P} - 0.32$. Условное обозначение: **$\text{Pd}-1.0\text{P}/\text{ZSM-5}(2)$** .

Прямой синтез H_2O_2 проводили в термостатируемом стеклянном реакторе полупериодического действия в мягких условиях (10°C , 1 атм.) при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки C-Mag HS7 (“IKA”, Германия) в нейтральной среде или в смешанном растворителе этанол : водный раствор HCl (40 : 10), периодически отбирали пробы жидкой и газовой фаз. Смешение газов осуществляли с помощью смесителя СГ-2 (ООО “НЕОСИБ”, Россия), устанавливая объемную скорость подачи газов 30 мл/мин при объемном соотношении газов $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 5.7 : 21.7$. Концентрацию H_2O_2 определяли спектрофотометрически после образования пероксидного комплекса с TiOSO_4 (по полосе поглощения 407 нм). Состав газовой фазы анализировали на хроматографе “Хроматэк-Кристалл 5000” (“Хроматэк”, Россия), снабженном колонкой CaA и катарометром, по методу внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали азот. Газ-носитель — аргон.

Побочные процессы (разложение или гидрирование) H_2O_2 также проводили при 10°C в термостатируемом сосуде в атмосфере азота (разложение) или водорода (гидрирование).

Анализ катализаторов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) выполнен на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT 2 (“Finnigan MAT”, Германия).

после предварительного разложения образцов азотной кислотой.

Размер частиц катализатора определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), снимки получали на электронном микроскопе Теснаі G2 (“FEI”, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Каплю суспензии катализатора в гексане наносили на науглероженную медную сетку (200 меш.) и сушили при комнатной температуре в боксе в инертной атмосфере. Для определения среднего размера обрабатывали участки, содержащий не менее 100–200 частиц.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на дифрактометре D8 ADVANCE (“Bruker”, Германия), Cu-излучение, 40 кВ, 40 мА, Ni-фильтр.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) получали на фотоэлектронном спектрометре RHOIBOS 150 MCD 9 (“SPECS”, Германия), используя монохроматизированное AlK_{α} -излучение рентгеновской трубки (1486.74 эВ). Обзорный спектр записывали с шагом 1 эВ при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ, спектры высокого разрешения (узкие сканы) — с шагом 0.1 эВ и энергией пропускания 10 эВ. Привязку спектров осуществляли по линии углерода C1s (285.0 эВ). Неоднородную подзарядку устраняли, облучая образец медленными электронами. Экспериментальные данные обрабатывали по программе CasaXPS. Спин-орбитальные расщепленные дублетных линий $Pd3d_{5/2-3/2}$ и $P2p_{3/2-1/2}$ аппроксимировали двумя лоренц-гауссиановскими кривыми с междублетными расстояниями 5.26 и 0.84 эВ соответственно при соотношении площадей 3/2 для $Pd3d_{5/2-3/2}$ и 2/1 для $P2p_{3/2-1/2}$. Полуширину спектральных линий на половине максимума (FWHM) принимали согласно литературным данным для аналогичных веществ и условий получения спектров ≤ 1.5 эВ. Полагали, что если FWHM превышает 1.5 эВ, то эти линии следует аппроксимировать несколькими кривыми, соответствующими разным химическим формам элемента. Поскольку спектральная линия кислорода O1s сильно перекрывается с линией палладия $Pd3p_{3/2}$, число химических форм палладия и положение их линий согласовывали со второй дублетной линией $Pd3p_{1/2}$ в обзорном спектре, учитывая, что междублетное расстояние между этими линиями равно 27.6 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модифицирование палладиевых катализаторов элементарным фосфором на стадии их формирования повышает выход H_2O_2 в прямом синтезе. При этом фосфор влияет как на активность (a), так и селективность (S) Pd–P-частиц. В частности, введение даже небольших количеств элементарного фосфора увеличивает производительность палладиевых катализаторов по H_2O_2 в 2.6–

4.4 раза (рис. 1а). Для наиболее эффективного из рассмотренных катализатора $Pd-1.0P/ZSM-5(1)$ ее значение достигает $336 \text{ моль}_{H_2O_2} \text{ кг}_{Pd}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ и превышает производительность многих палладиевых катализаторов по H_2O_2 в мягких условиях [19]. В частности, по удельной скорости образования H_2O_2 (a) в мягких условиях катализатор $Pd-1.0P/ZSM-5(1)$ превосходит такие катализаторы, как $Pd/XC-72$ ($d_{Pd} = 4.7 \text{ нм}$, $a = 129 \text{ моль кг}^{-1} \text{ ч}^{-1}$; $S = 74\%$; модификатор — 28 мМ HCl) [20], Pd_2Sn/TiO_2 ($d_{Pd} = 13.4 \text{ нм}$, $a = 60.8 \text{ моль кг}^{-1} \text{ ч}^{-1}$; $S = 80.7\%$, $P = 100 \text{ бар}$), 1% Pd/AC ($d = 5.4 \text{ нм}$, $a = 62 \text{ моль кг}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $S = 66\%$, модификатор — 1 мл 10% H_2SO_4 , 1 мл 0.1 моль $л^{-1}$ KBr) [21], 1% Pd-5% Ce/AC ($d_{Pd} = 3.2 \text{ нм}$, $a = 89 \text{ моль кг}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, $S = 69\%$, модификатор — 1 мл 10% H_2SO_4 , 1 мл 0.1 моль $л^{-1}$ KBr), но уступает им по селективности.

Следует отметить, что селективность по H_2O_2 возрастает от 23% для немодифицированного фосфором палладиевого катализатора до 46–49% для Pd–P-образцов (рис. 1а). Столь значительное промотирующее действие фосфора на свойства палладиевых катализаторов в прямом синтезе H_2O_2 может быть вызвано рядом причин: изменением размера, формы, фазового состава, качественного и/или количественного состояния поверхностного слоя каталитически активных частиц.

По данным ПЭМ фосфор увеличивает дисперсность палладиевых катализаторов, уменьшая размер частиц от $34.2 \pm 13.7 \text{ нм}$ (1% Pd/ZSM-5) до $9.2 \pm 1.8 \text{ нм}$ (3% Pd–0.3P/ZSM-5(1) или $9.6 \pm 1.9 \text{ нм}$ (3% Pd–1.0P/ZSM-5(1)) (рис. 2). На первый взгляд, рост производительности по H_2O_2 под действием Pd–P-катализаторов может быть вызван повышением дисперсности. Однако значения частоты оборотов прямого синтеза H_2O_2 в присутствии модифицированных (TOF = 36 ч^{-1}) и немодифицированных фосфором (TOF = 7.7 ч^{-1}) катализаторов значительно различаются. Кроме того, с ростом отношения P : Pd от 0.3 до 1.0 средний размер Pd–P-частиц практически не изменяется, но выход H_2O_2 при этом увеличивается. Следовательно, промотирующий эффект фосфора не может быть обусловлен только повышением дисперсности. Введение фосфора на стадии формирования влияет также на состояние поверхности катализатора.

Для установления влияния фосфора на состояние поверхностного слоя образцы катализаторов исследовали методом РФЭС. Количество химических форм каждого элемента и степень его окисления определены из спектров высокого разрешения (табл. 1).

РФЭ-спектр $Pd3d$ катализатора Pd/ZSM-5 представлен тремя дублетами с энергиями связи ($E_{св}$) $Pd3d_{5/2}$ и $Pd3d_{3/2}$, равными 335.4 и 340.6 эВ, 336.3 и 341.6 эВ, 338.2 и 343.4 эВ (рис. 3а). Они

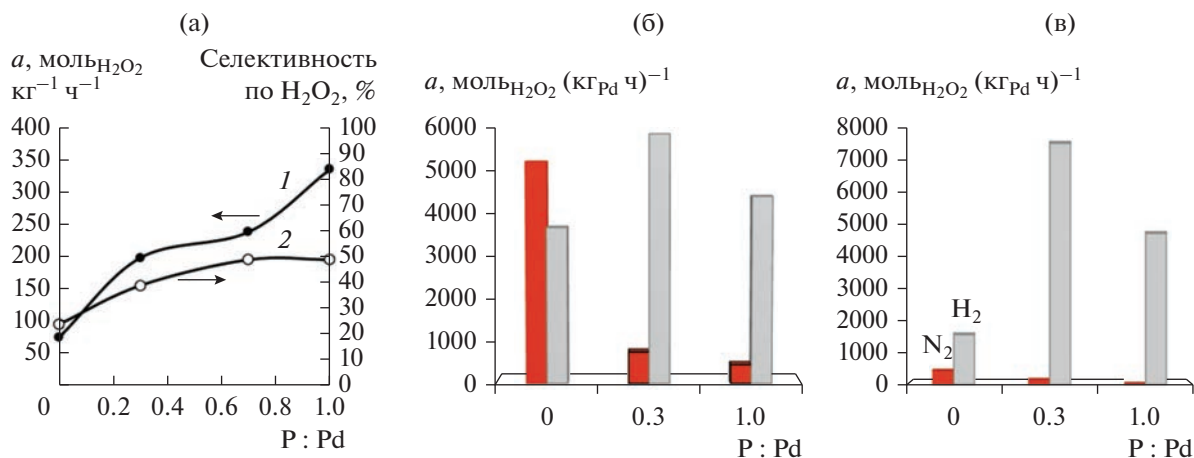


Рис. 1. Влияние отношения P : Pd на активность и селективность катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода (а), в побочных процессах разложения и “гидрирования” H_2O_2 в этаноле (б) и в среде этанол : водный раствор $\text{HCl} = 40 : 10$ (в).

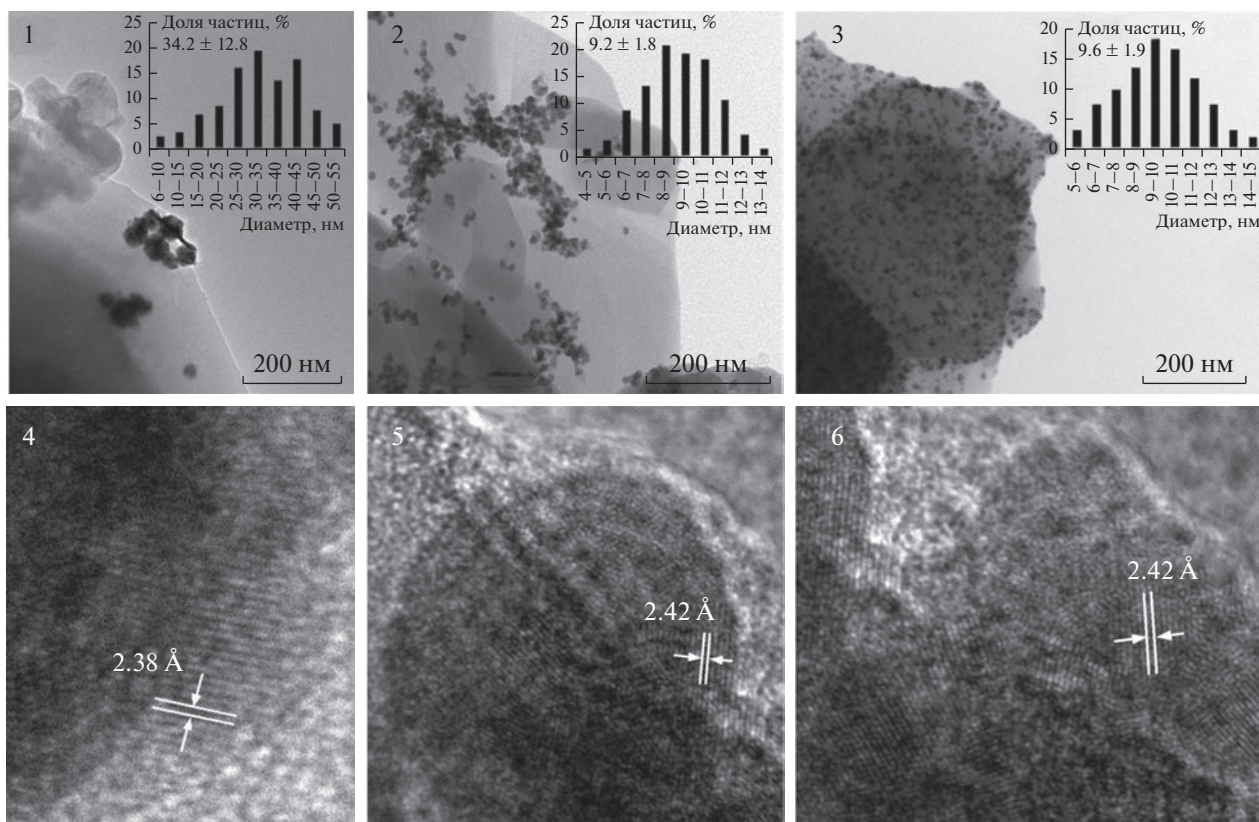


Рис. 2. Снимки ПЭМ и ПЭМ ВР катализаторов: Pd/ZSM-5 (1), Pd–0.3P/ZSM-5(1) (2, 4), Pd–1.0P/ZSM-5(1) (3, 5, 6).

соответствуют трем химическим формам палладия: $\text{Pd}(0)$ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.4 \text{ эВ}$ [22, 23]), $\text{Pd}^{\delta+}$ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.3 \text{ эВ}$, $0 < \delta < 2$ [24]) и Pd^{2+} ($\text{Pd}(\text{асас})_2$ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 338.2 \text{ эВ}$ [25])). На поверхности катализатора Pd/ZSM-5 преобладают первые две химические формы палладия, находя-

щиеся в соотношении 1 : 1, на которые приходится 83% $\text{Pd}_{\text{пов}}$ (рис. 3а). В большинстве случаев смещение энергии связи $\text{Pd}3d_{5/2}$ в пределах 1 эВ в сторону больших энергий от массивного металла соответствует разным состояниям нанокластеров Pd из-за размерного эффекта (эффекта конечного

Таблица 1. Основные данные РФЭС образцов катализаторов

Катализатор	Линия РФЭС											
	Pd3d _{5/2}			P2p			O1s	Al2p _{3/2}		Si2p _{3/2}		Na1s
	Pd ⁰	Pd ^{δ+}	Pd ²⁺	H ₂ PO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Pd _x P	Al—O—Si	Al _s	Al _b	Si _s	Si _b	Na ⁺
Pd/ZSM-5(1)	335.4 (0.05)	336.3 (0.05)	338.2 (0.02)	—	—	—	533.6 (33.9)	73.7 (0.43)	74.9 (0.66)	102.8 (8.64)	103.9 (7.84)	— ^a
Pd—0.3P/ZSM-5(1)	335.4 (0.36)	336.6 (0.40)	338.2 (0.09)	133.8 (0.35)	135.2 (0.24)	—	533.7 (21.14)	73.7 (0.32)	75.3 (0.48)	103.1 (5.58)	104.4 (5.46)	— ^a
Pd—0.3P/ZSM-5(1) (прокал.)	335.5 (0.71)	336.2 (0.16)	338.1 (0.06)	133.8 (0.28)	—	129.5 (0.07)	533.3 (30.7)	73.7 (0.41)	74.8 (0.44)	102.9 (10.7)	103.7 (7.2)	1074.1 (1.42)
Pd—0.3P/ZSM-5(2)	335.3 (0.21)	336.4 (0.23)	337.9 (0.05)	133.6 (0.26)	135.1 (0.22)	—	533.3 (29.33)	74.1 (0.46)	75.5 (0.31)	103.0 (7.99)	104.2 (7.37)	— ^a
Pd—1.0P/ZSM-5(1)	335.4 (0.78)	336.6 (0.19)	338.2 (0.13)	133.3 (1.3)	134.2 (1.4)	—	533.2 (29.6)	74.2 (0.62)	75.2 (0.2)	102.8 (9.3)	103.7 (5.4)	1073.5 (2.84)
Pd—1.0P/ZSM-5(2)	335.5 (0.06)	336.7 (0.05)	338.5 (0.02)	133.7 (0.27)	—	128.4 (0.1)	533.5 (26.1)	74.3 (0.55)	75.5 (0.25)	103.0 (8.7)	104.0 (8.3)	1074.2 (1.54)

Примечание. Энергии связи даны в эВ. Цифры в скобках — концентрации элементов, ат. %.

^a Спектр высокого разрешения не снимали.

Почерки означают отсутствие этих химических форм.

состояния) и/или взаимодействия с поверхностными группами носителя. Смещение энергии связи более чем на 1 эВ по отношению к металлической форме характерно для окисленных химических форм. Несмотря на близость значений энергии связи Pd3d_{5/2} (336.3 эВ) к литературным данным для PdO, электронодефицитная форма палладия (Pd^{δ+}), на наш взгляд, не может быть отнесена к оксиду палладия ни в виде объемной фазы ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.8\text{--}337.0$ эВ [22]), ни в виде наночастиц ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.5 \pm 0.3$ эВ [2, 26]) или двумерных слоев PdO ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.5$ эВ и $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 528.9$ эВ [27]). Отсутствие в РФЭ-спектре энергий связи PdO ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3p_{3/2}) = 534.2$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 530.5$ эВ [22, 20]) позволяют исключить как образование поверхностного 2D-оксида палладия, так и наночастиц PdO (рис. 4в). В работе [19] значение энергии связи $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.3$ эВ приписывают к одиночному атому Pd, адсорбированному на поверхности носителя TiO₂ (O—Pd/TiO₂). Возможно было бы также отнести $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.3$ эВ к адсорбированным одиночным атомам Pd—O и/или к находящимся в каналах цеолита малым кластерам палладия (для кластеров Pd₁₀ значение $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.1$ эВ [28]). Однако на ПЭМ-снимках катализатора Pd/ZSM-5 видны только высококонтрастные наночастицы палладия со средним размером 34.2 ± 13.7 нм, расположенные на внешней стороне цеолита, и не проявляются мелкие кластеры внутри каналов и пор цеолита (рис. 2). Согласно данным работы [29], при содержании палладия больше 0.7 мас. % (SiO₂/Al₂O₃ = 23.3) происходит агрегирование частиц Pd на внешней

стороне цеолита Na-ZSM-5. Исходя из изложенного выше, наиболее вероятно связать появление частичного положительного заряда у Pd^{δ+} с адсорбцией наночастиц Pd на поверхности цеолита.

РФЭ-спектры Si2p, Al2p и O1s немодифицированного катализатора Pd/ZSM представлены на рис. 4. Химические состояния элементов, составляющих алюмосиликатный каркас цеолитов (Al, Si и O), вблизи поверхности могут существенно отличаться от их состояний в объеме. Чтобы подчеркнуть это различие, конкретную химическую поверхностную форму помечают подстрочной литерой s (surface), а в объеме каркаса — литерой b (body) (табл. 1). Пики алюминия, кремния и кислорода в РФЭ-спектрах Al2p ($E_{\text{св}}(\text{Al}2p) = 73.7$ эВ (Al—O_s) и 74.9 эВ (Al—O_b)), Si2p ($E_{\text{св}}(\text{Si}2p) = 102.8$ эВ (Si—O_s) и 103.9 эВ (Si—O_b)) и O1s ($E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 533.0$ эВ (Al—O—Si)) соответствуют тетраэдрическим координированным фрагментам [AlO₄] и [SiO₄] в каркасе цеолита Na-ZSM-5 [30].

Наряду с ожидаемыми элементами (Pd, Si, Al, O, Na) в РФЭ-спектре катализатора Pd/ZSM-5 присутствуют также C и N (рис. 5). Углерод практически всегда находится в небольших количествах (не более 1 ат. %) даже на поверхности чистых веществ, не содержащих данного элемента, в результате адсорбции CO₂ и других веществ из воздуха в процессе нанесения образца на подложку. В нашем случае количество углерода велико (около 29%). Это позволяет утверждать, что C-содержащие соединения находились в самом образце. Энергии связи $E_{\text{св}}(\text{C}1s) = 288.8$ эВ (C=O) и $E_{\text{св}}(\text{C}1s) = 285.0$ эВ (C—C и C—H (—CH₃, —CH₂))

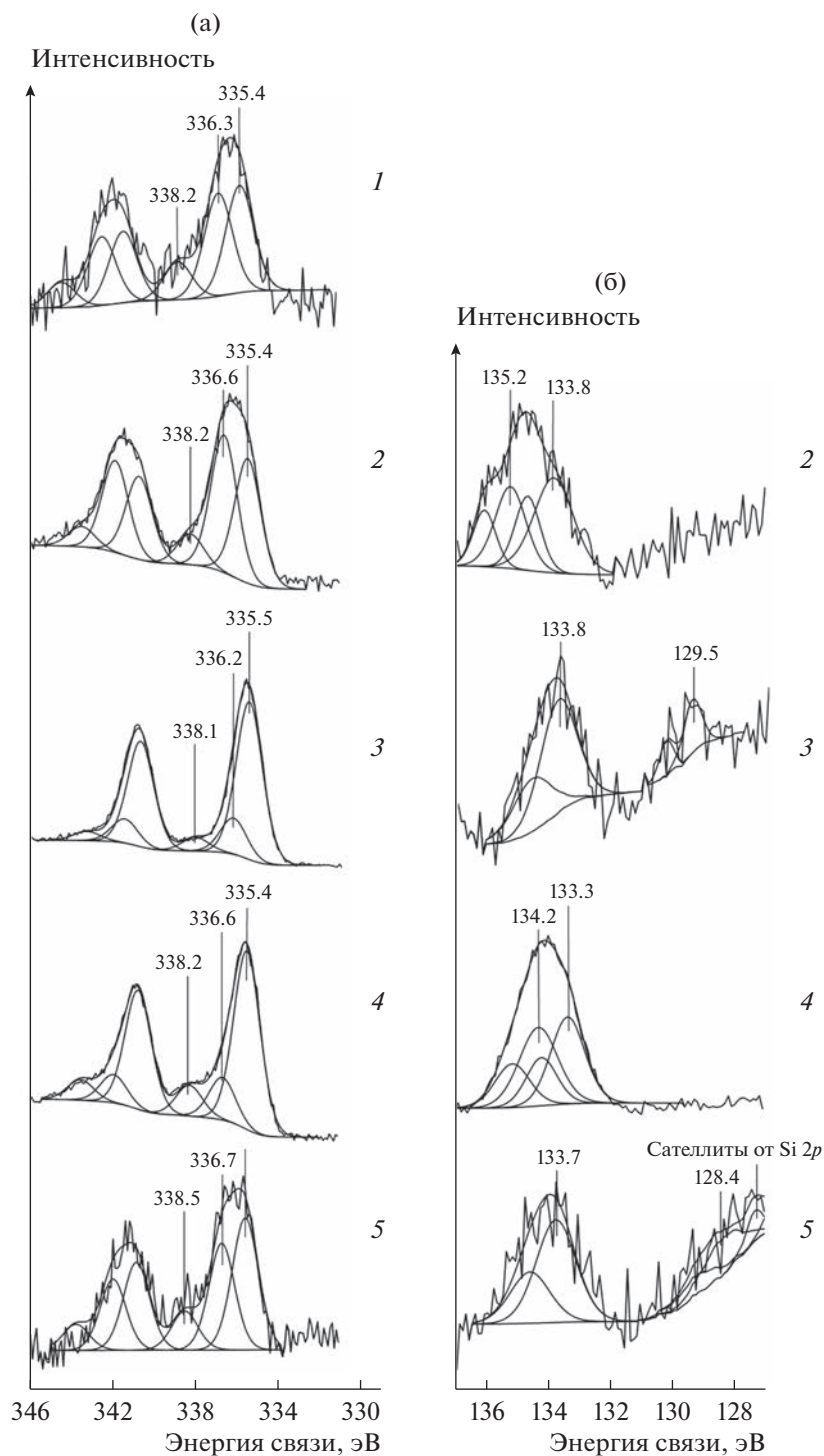


Рис. 3. РФЭ-спектры Pd3d (а) и P2p (б) катализаторов Pd/ZSM-5 (1), Pd–0.3P/ZSM-5(1) до (2) и после прокаливания (3), Pd–1.0P/ZSM-5(1) (4) и Pd–1.0P/ZSM-5(2) (5). Ломаная линия соответствует экспериментальному спектру, линия, огибающая экспериментальный спектр, соответствует сумме компонентов разложения линии РФЭС, тонкие линии – компонентам разложения линии РФЭС на химические формы палладия или фосфора.

соответствуют ацетилацетону (асасН), который образуется в результате восстановления Pd(асас)_2 водородом на стадии формирования катализатора [31]. В небольших концентрациях на поверхности

присутствует N,N -диметилформамид (ДМФА) – растворитель, в котором был проведен синтез катализатора ($\text{O}=\text{C}-\text{N}$, $E_{\text{св}}(\text{N}1s) = 400.2 \text{ эВ}$, $E_{\text{св}}(\text{C}1s) = 286.0 \text{ эВ}$) и продукт его частичного гидролиза сле-

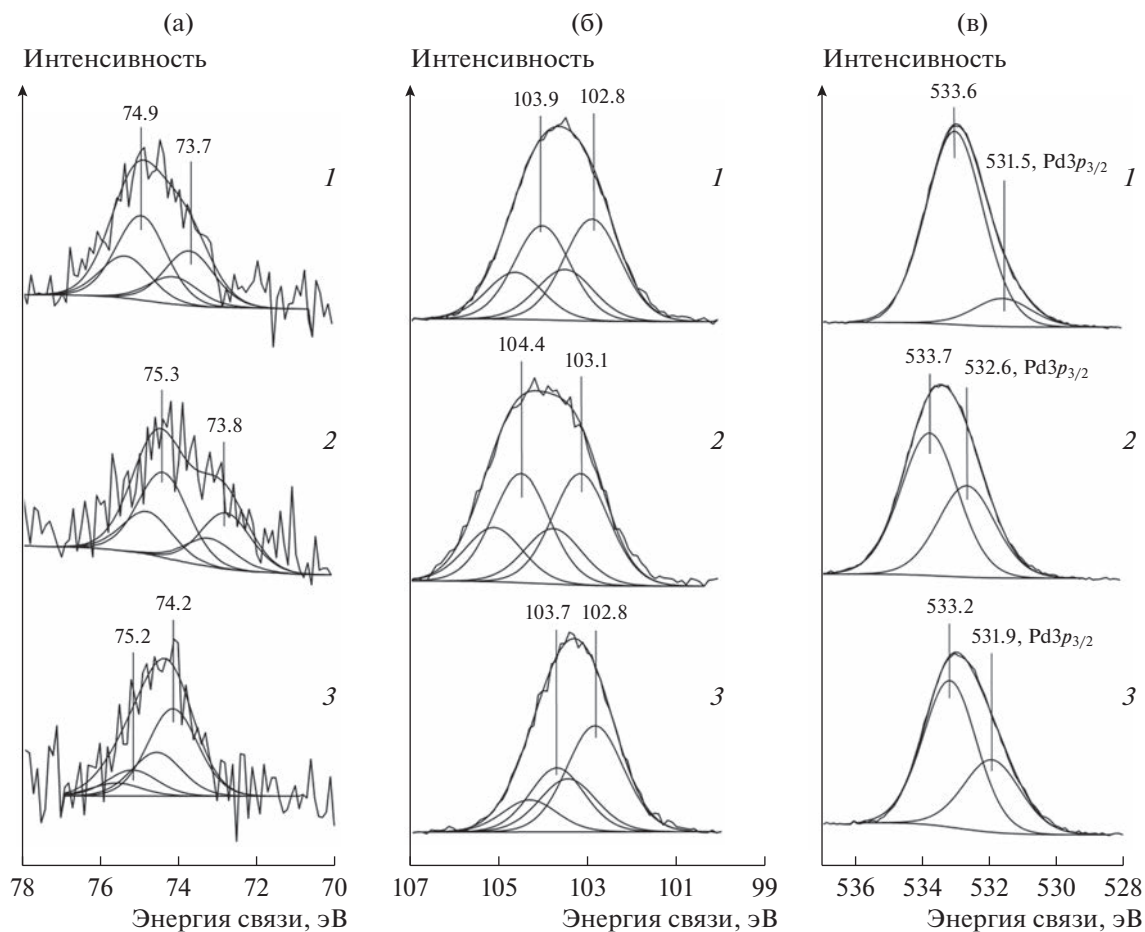
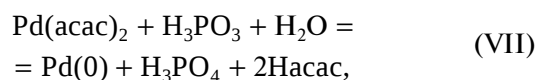
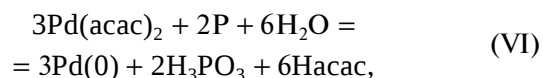
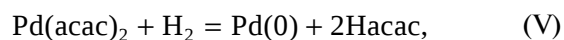


Рис. 4. РФЭ-спектры Al₂p_{3/2} (а), Si₂p_{3/2} (б) и O1s (в) катализаторов Pd/ZSM-5 (1), Pd-0.3P/ZSM-5(1) (2), Pd-1.0P/ZSM-5(1) (3). Ломаная линия соответствует экспериментальному спектру, линия, огибающая экспериментальный спектр, соответствует сумме компонентов разложения линии РФЭС, тонкие линии — компонентам разложения линии РФЭС на химические формы алюминия, кремния или кислорода.

дами воды в растворителе — диметиламин (H—C—N, $E_{\text{св}}(\text{N}1s) = 397.5$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{C}1s) = 286.0$ эВ).

Состояние поверхностного слоя модифицированных фосфором палладиевых катализаторов имеет как ряд общих черт, так и отличий от катализатора Pd/ZSM-5. РФЭ-спектр Pd3d катализатора Pd-0.3P/ZSM-5(1) также представлен тремя дублетами с энергиями связи Pd3d_{5/2} и Pd3d_{3/2}, равными 335.4 и 340.7, 336.6 и 341.8, 338.2 и 343.5 эВ (рис. 3а). Они соответствуют палладию в восстановленном (Pd(0), $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.4$ эВ) и окисленном состоянии (Pd^{δ+}, $0 < \delta < 2$, $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.6$ эВ; Pd²⁺, $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 338.2$ эВ). Среди трех поверхностных форм палладия вновь преобладают две: Pd(0) и Pd^{δ+}, которые присутствуют практически в равных соотношениях (табл. 1). Их доля составляет 89.5%. Энергия связи электронодефицитной формы палладия $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.6$ эВ в образце Pd-0.3P/ZSM-5(1) на 0.3 эВ превышает соответствующее значение энергии у катализатора Pd/ZSM-5.

Дополнительный анализ РФЭ-спектров P2p_{3/2} и O1s образца Pd-0.3P/ZSM-5(1) позволяет исключить образование на его поверхности палладия в форме фосфида Pd ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.6\text{--}336.3$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 129.0\text{--}129.8$ эВ [32, 33]) или оксида Pd (рис. 3б). Положение уровня P2p в исследуемом образце катализатора ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 133.8$ и 135.2 эВ) соответствует только фосфору в окисленном состоянии (H₂PO₃[−] и PO₄^{3−}) [25]. Окисленные формы фосфора (H₂PO₃[−] и PO₄^{3−}) могли образовываться как на стадии синтеза катализатора в результате протекания следующих реакций (уравнения (V)–(IX)) [34]:



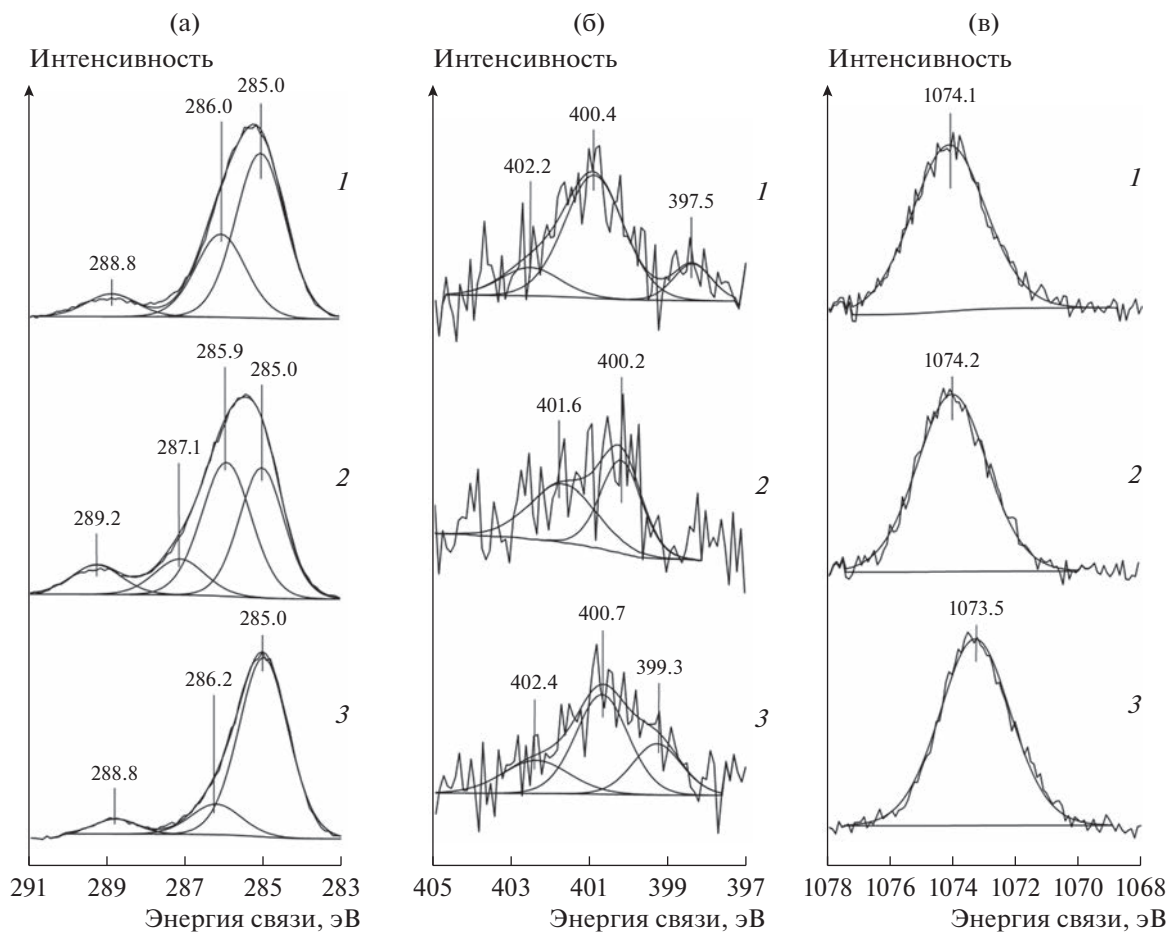
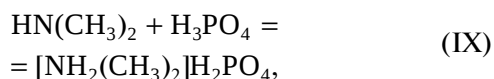
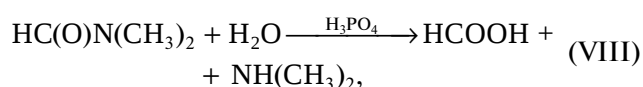


Рис. 5. РФЭ-спектры Cls (а), N1s (б) и Na1s (в) катализаторов Pd/ZSM-5 (1), Pd-0.3P/ZSM-5(1) (2), Pd-1.0P/ZSM-5(1) (3). Ломаная линия соответствует экспериментальному спектру, линия, огибающая экспериментальный спектр, соответствует сумме компонентов разложения линии РФЭС, тонкие линии — компонентам разложения линии РФЭС на химические формы углерода, азота или натрия.



так и на стадии пробоподготовки образца.

Близость поверхностных концентраций $\text{Pd}^{\delta+}$ ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.6$ эВ) и H_2PO_3^- ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 133.8$ эВ) не исключает образование поверхностного соединения $\text{Pd}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ в результате неполного гидролитического окисления поверхностных фосфидов палладия в воздушной среде (табл. 1). Кроме того, близкие к эквимольным поверхностные концентрации азота (0.27 ат. %, $E_{\text{св}}(\text{N}1s) = 401.9$ эВ) и фосфора (0.24 ат. %, $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 135.2$ эВ) указывают на стабилизацию наночастиц палладия дигидрофосфатом диметиламония (уравнение (IX)) (табл. 1, рис. 3, 5).

Для проверки данной гипотезы и установления фазового состава Pd-P-частиц катализатор Pd-P/ZSM-5(1) изучен методом РФА. На дифракционной кривой исходного катализатора Pd-0.3P/ZSM-5(1) кроме рефлексов цеолита Na-ZSM-5 наблюдается только уширенный рефлекс в области углов отражения 2θ 35° – 45° (рис. 6). Центр тяжести широкого пика совпадает с межплоскостным расстоянием Pd(111) ($d/n = 2.245$ Å, $I/I_0 = 100$, # 00-046-1043). В этой же области дифракции проявляются рефлексы фосфидов, обогащенных палладием. Причиной уширения рефлекса на рентгенограмме может быть дефектность структуры, в том числе и в результате химической неоднородности, а также переход макромолекулярного тела в наноразмерное состояние. В качестве показателя структурной упорядоченности вещества обычно используют значение областей когерентного рассеяния (ОКР), характеризующих величину участков кристалла с регулярной структурой, т.к. даже степень разориентации между

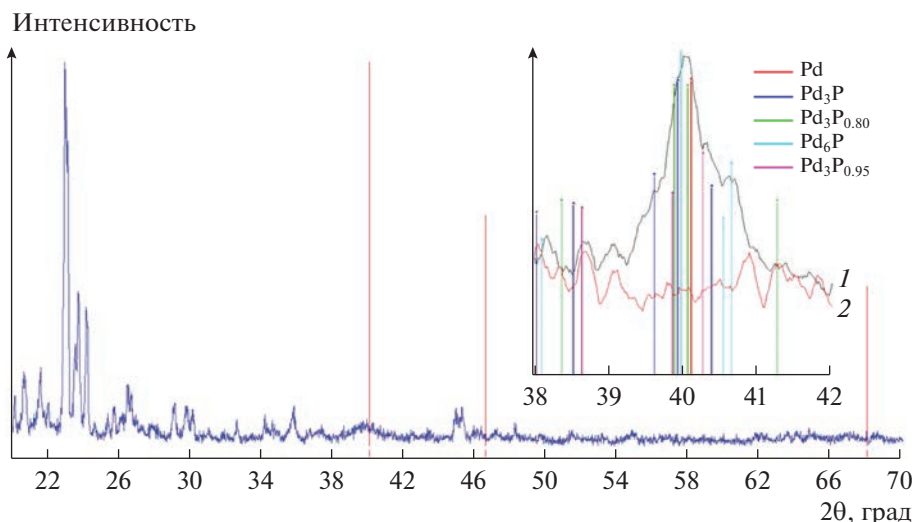


Рис. 6. Рентгенограмма исходного катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1). Вертикальными линиями показано положение рефлексов кристаллического палладия. На вставке – узкая область рентгенограммы после прокаливания катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1).

соседними ячейками в 1° – 2° нарушает когерентность рассеянного пучка [35]. Значение ОКР катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1) составляет 7.4 нм. Эта величина меньше среднего размера частиц (ПЭМ, 9.2 ± 1.8 нм) на 17%. Поэтому уширение рефлекса на дифракционной кривой катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1) можно связать как с размером кристаллитов Pd, так и с нарушением их структурной упорядоченности. Оно возможно в результате внедрения фосфора в кристаллическую решетку палладия и образования твердых растворов на стадии формирования катализатора. Регистрация на рентгенограмме отдельных линий фосфидов палладия состава Pd_3P , $\text{Pd}_3\text{P}_{0.95}$, $\text{Pd}_3\text{P}_{0.8}$ и Pd_6P методом РФА после прокаливания образца Pd–0.3P/ZSM-5(1) в инертной атмосфере (аргон) при 400°C 4 ч (рис. 6) подтверждает образование твердых растворов Pd–P на стадии формирования катализатора.

Следует отметить, что термообработка катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1) позволила не только идентифицировать кристаллические фосфиды методом РФА, но и обнаружить на поверхности катализатора Pd и P в форме фосфидов ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.5$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 129.5$ эВ) (рис. 3а). Регистрация в РЗр-спектре пика с $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 129.5$ эВ говорит о частичном переносе электронной плотности от палладия к фосфору. Но отношение Pd : P в $(\text{Pd}_x\text{P})_{\text{пов.}}$ ($x = 10.4$) в 1.3 раза превышает значение, соответствующее наиболее обогащенному палладием фосфиду (Pd_{15}P_2). Столь существенное различие в составах объемного и поверхностного фосфидов может быть связано как с обогащением поверхности Pd–P-частиц Pd(0) на стадии синтеза катализатора, так и с частичным гидролитическим

окислением фосфора. На это указывает пик с $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 133.8$ эВ в спектре РЗр катализатора Pd–0.3P/ZSM-5(1) после прокаливания. Следует отметить, что ранее методом РФЭС в поверхностном слое Pd–P-частиц (P : Pd = 0.3), выделенных из коллоидного раствора, были идентифицированы химические формы палладия и фосфора, относящиеся к фосфидам палладия [31]. В то же время после нанесения их на цеолит Na-ZSM-5 (образец Pd–0.3P/ZSM-5(2)) поверхностные фосфиды палладия не обнаружены (табл. 1). Об аналогичных наблюдениях для катализатора $\text{Pd}_3\text{P}/\text{SiO}_2$ сообщалось в работе [32]. Следовательно, из-за небольшой концентрации фосфора в виде фосфидов и легкости его окисления на поверхности исходного образца Pd–0.3P/ZSM-5(1) фосфор находится в окисленном состоянии: H_2PO_3^- и PO_4^{3-} . Учитывая условия прямого синтеза H_2O_2 , логично предполагать, что пассивация поверхности Pd–0.3P/ZSM-5(1) с образованием поверхностных соединений в виде $\text{Pd}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ и/или аммонийных солей фосфорной и фосфористой кислот будет происходить и в реакторе.

Таким образом, в результате восстановления $\text{Pd}(\text{acac})_2$ водородом в присутствии белого фосфора и цеолита Na-ZSM-5 образуются наночастицы твердого раствора Pd_xP , которые расположены на внешней поверхности носителя. На поверхности Pd–P-наночастиц палладий находится преимущественно в двух химических формах: Pd^0 и $\text{Pd}^{\delta+}$. Они присутствуют в эквимольных соотношениях.

С ростом отношения P : Pd в катализаторе выход H_2O_2 в прямом синтезе возрастает (рис. 1). Наиболее эффективным из рассмотренных ката-

лизаторов является Pd–1.0P/ZSM-5(1). По данным ПЭМ ВР и РФА, Pd–Р-частицы в образце Pd–1.0P/ZSM-5(1) квазиаморфны (рис. 2). По данным МС ИСП, отношение Р : Pd в образце равно 1.3. Уменьшение степени кристалличности и рост отношения Р : Pd в объеме Pd–Р-частиц является первым отличием данного образца катализатора. Несмотря на большее содержание фосфора в образце, в поверхностном слое Pd–1.0P/ZSM-5(1) фосфор вновь представлен двумя окисленными формами: H_2PO_3^- ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 133.3$ эВ) и PO_4^{3-} ($E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 134.2$ эВ) (рис. 5). Поверхностные фосфиды палладия отсутствуют. Но среди трех химических форм палладия на поверхности катализатора Pd–1.0P/ZSM-5(1) преобладает только одна – Pd(0) ($E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.4$ эВ). На ее долю приходится 71% (рис. 3а). При этом соотношение поверхностных концентраций Р : Pd возрастает от 0.78 (Pd–0.3P/ZSM-5(1)) до 2.45 (Pd–1.0P/ZSM-5(1)) (табл. 1). Преобладание палладия в восстановленном состоянии и более чем трехкратное различие в соотношении поверхностных концентраций Р и Pd является вторым отличием наиболее эффективного катализатора Pd–1.0P/ZSM-5(1) от образца Pd–0.3P/ZSM-5(1). Следует отметить, что, по данным РФЭС, только на поверхности катализатора Pd–1.0P/ZSM-5(2), полученного нанесением Pd–Р-частиц из коллоидного раствора, удалось обнаружить палладий и фосфор в виде твердого раствора Pd_xP ($x = 0.6$, $E_{\text{св}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.5$ эВ, $E_{\text{св}}(\text{P}2p_{3/2}) = 128.4$ эВ) (рис. 3).

Вопрос о причине модифицирующего действия фосфора неоднозначен. Снижение селективности реакции прямого синтеза H_2O_2 происходит в результате протекания трех побочных реакций: синтез H_2O из H_2 и O_2 , разложение и гидрирование H_2O_2 (уравнения (II)–(IV)). Несмотря на многочисленные исследования в этой области, природа активного центра, ответственного за расщепление связи в молекуле кислорода, разложение H_2O_2 и образование побочного продукта H_2O на данный момент точно не установлена [36]. Обычно предполагается, что такие ингибиторы, как галогенид-ионы, с одной стороны, отравляют центры, отвечающие за хемосорбцию O_2 и H_2O_2 . С другой стороны, влияя на электронное строение катализатора, они ингибируют обратное донирование электронов на $2\pi^*$ -орбитали O_2 и тем самым подавляют хемосорбцию молекулы кислорода. При этом в отсутствие протонов галогенид-ионы, вводимые в виде солей, а не кислот, снижают только разложение H_2O_2 , но не воздействуют на скорость его гидрирования. Следовательно, центры, ответственные за гидрирование и разложение H_2O_2 , различны. В разложении H_2O_2 более активны координационно ненасыщенные атомы палладия, расположенные на ребрах и в углах полиэдров [37, 38], в гид-

рировании H_2O_2 – грани Pd(111) [11], которые более благоприятны также для хемосорбции и H_2 , и O_2 . В прямом синтезе H_2O_2 , по данным [10, 38], более активны грани Pd(111), а согласно [11] – PdH(211).

Дополнительными экспериментами нами было показано, что введение фосфора в состав катализатора влияет на два побочных процесса. Несмотря на более высокую дисперсность Pd–Р-частиц, скорость разложения H_2O_2 в атмосфере азота падает в 7 или 11 раз в сравнении с немодифицированным образцом, но скорость гидрирования, наоборот, увеличивается в 1.6 или 1.2 раза при Р : Pd = 0.3 или 1.0 соответственно (рис. 2б, 2в). Ингибирующее действие фосфора на свойства Pd–Р-катализаторов в разложении H_2O_2 можно объяснить присутствием фосфат- и фосфит-анионов в поверхностном слое Pd–Р-частиц. Действительно, при близком размере частиц с увеличением отношения Р : Pd от 0.3 до 1 поверхностная концентрация фосфат- и фосфит-анионов возрастает, а скорость разложения H_2O_2 падает.

В то же время в атмосфере водорода скорость превращения H_2O_2 (она включает и гидрирование, и разложение) под действием катализаторов Pd–*n*P/ZSM-5(1) даже выше в сравнении с немодифицированным образцом. Т.е. Pd–Р-частицы являются эффективными катализаторами гидрирования H_2O_2 . Более того, при проведении этих побочных реакций в присутствии Pd–Р или Pd-образцов в смешанном растворителе этанол–водный раствор HCl соляная кислота нивелирует промотирующий эффект фосфора в водороде. Если в атмосфере азота разложение H_2O_2 под действием Pd–Р-катализаторов при наличии HCl подавляется практически полностью, то скорость превращения H_2O_2 в водороде, наоборот, возрастает. По активности (в расчете на массу Pd) в “гидрировании” H_2O_2 Pd–Р-частицы превосходят катализатор Pd/ZSM-5 в 3 раза. Необходимо учесть, что модифицированные и немодифицированные образцы отличаются дисперсностью. Значения частоты оборотов реакции превращения H_2O_2 в водороде под действием 1% Pd/ZSM-5 ($\text{TOF} = 116 \text{ мин}^{-1}$), 3% Pd–0.3P/ZSM-5(1) ($\text{TOF} = 124 \text{ мин}^{-1}$) и 3% Pd–1.0P/ZSM-5(1) ($\text{TOF} = 82 \text{ мин}^{-1}$) близки, но селективность по H_2O_2 разная. Это позволяет предполагать, что вхождение фосфора в состав катализатора влияет также и на третий побочный процесс – образование H_2O из водорода и кислорода (уравнение (II)). По данным [39], степень диссоциации O_2 меньше на изолированных атомах Pd. Образование же твердых растворов фосфора в палладии, с одной стороны, уменьшает размер ансамбля. С другой стороны, в условиях прямого синтеза палладий присутствует в форме гидрида [40]. Известно [41], что селективность Pd-катализаторов прямого синтеза H_2O_2 зависит от concentra-

ции растворенного в нем водорода. Более высокий выход H_2O_2 наблюдался под действием наночастиц Pd в виде фазы $\alpha\text{-PdH}_x$. Избыток водорода в фазе $\beta\text{-PdH}_x$ приводит к образованию H_2O вместо H_2O_2 . Растворение же фосфора в палладии снижает концентрацию растворенного водорода [42].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены причины промотирующего действия фосфора на свойства палладиевых катализаторов в прямом синтезе пероксида водорода в мягких условиях. Показано, что повышение дисперсности, ингибирование разложения H_2O_2 поверхностными фосфат- и фосфит-ионами, образование твердых растворов фосфора в палладии, и, как следствие этого, уменьшение размера ансамбля палладия и растворимости водорода в палладии благоприятствуют увеличению выхода пероксида водорода под действием Pd-P-катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00836, <https://rscf.ru/project/22-23-00836/>.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено с использованием оборудования центров коллективного пользования: ЦКП АО ИГУ, КНЦ СО РАН (фотоэлектронный спектрометр PHI 5000 MCD 9), “Байкальский центр нанотехнологий” ИРНТИУ (электронный микроскоп Тесла G2), ЦКП Изотопно-геохимических исследований (масс-спектрометр высокого разрешения ELEMENT 2). Цеолит Na-ZSM-5 предоставлен к.х.н. С.А. Скорниковой.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Menegazzo F., Signoreto M., Ghedini E., Strukul G. // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 3. P. 251.
- Blanco-Brieva G., Desmedt F., Miquel P., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. // *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 796.
- Lewis R.J., Koy M., Macino M., Das M., Carter J.H., Morgan D.J., Davies T.E., Ernst J.B., Freakley S.J., Glorius F., Hutchings G.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. P. 15431.
- Barnes A., Lewis R.J., Morgan D.J., Davies T.E., Hutchings G.J. // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. P. 1986.
- Wang S., Gao K., Li W., Zhang J. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 531. P. 89.
- Deguchi T., Yamano H., Takenouchi S., Iwamoto M. // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 1002.
- Yoon J., Han G.-H., Lee M.W., Lee S.-H., Lee S.H., Lee K.-Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 604. 154464.
- Shi Y., Elnabawy A.O., Gilroy K.D., Hood Z.D., Chen R., Wang C., Mavrikakis M., Xia Y. // *ChemCatChem*. 2022. V. 14. e202200475.
- Blanco-Brieva G., Montiel-Argaiz M., Desmedt F., Miquel P., Campos-Martin J.M., Fierro G.J.L. // *Top. Catal.* 2017. V. 60. P. 1151.
- Han G.H., Lee S.H., Hwang S.Y., Lee K.Y. // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. № 27. 2003121.
- Chen L., Medlin J.W., Gronbeck H. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 2735.
- Liu Y., McCue A.J., Li D. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 9102.
- Ван Я., Нурждин А.Л., Шаманаев И.В., Бухтиярова Г.А. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 6. С. 743.
- Журенок А.В., Марковская Д.В., Потапенко К.О., Черепанова С.В., Сараев А.А., Герасимов Е.Ю., Козлова Е.А. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 3. С. 294.
- Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Kornaukhova T.A., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. // *Mol. Catal.* 2022. V. 528. 112509.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 572 с. (Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion*. New-York: Wiley & Sons, 1972.)
- Matthews J.C., Nashua N.H., Wood L.L. USA. Patent 3.474.464, 1969.
- Скрипов Н.И., Бельх Л.Б., Стеренчук Т.П., Корнаухова Т.А., Миленкая Е.А., Шмидт Ф.К. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 2. С. 223. (Skripov N.I., Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Kornaukhova T.A., Milenkaya E.A., Schmidt F.K. // *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. № 2. P. 197.)
- Yu S., Cheng X., Wang Y., Xiao B., Xing Y., Ren J., Lu Y., Li H., Zhuang H., Chen G. // *Nature Commun.* 2022. V. 13. P. 4737.
- Hu B., Deng W., Li R., Zhang Q., Wang Y., Delplanque-Janssens F., Paul F., Desmedt F., Miquel P. // *J. Catal.* 2014. V. 319. P. 15.
- Liang W., Fu J., Chen H., Zhang X., Deng G. // *Mater. Lett.* 2021. V. 283. 128857.
- Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Симонов П.А., Бухтияров В.И. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 5. С. 602.
- Lou Y., Ma J., Hu W., Dai Q., Wang L., Zhan W., Guo Y., Cao X.-M., Guo X.-M., Hu P., Lu G. // *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 12. P. 8127.
- Устюгов А.В., Корынаева В.В., Обейдат З.З., Путин А.Ю., Шварц А.Л., Брук Л.Г. // *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 2. С. 258.
- Бельх Л.Б., Стеренчук Т.П., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л., Романченко А.С., Гвоздовская К.Л., Санжиева С.Б., Шмидт Ф.К. // *Кинетика и катализ*. 2019. Т. 60. № 6. С. 788. (Belykh L.B., Sterenchuk T.P., Skripov N.I., Akimov V.V., Tauson V.L., Romanchenko A.S., Gvozdevskaya K.L., Sanzhieva S.B., Shmidt F.K. // *Kinet. Catal.* 2019. V. 60. № 6. P. 808.)

26. Lei J., Niu R., Wang S., Li J. // *Solid State Sci.* 2020. V. 101. 106097.
27. Gabasch H., Unterberger W., Hayek K., Klotzer B., Kleimenov E., Teschner D., Zafeiratos S., Havecker M., Knop-Gericke A., Schlog R., Han J., Ribeiro F.H., Aszalos-Kiss B., Curtin T., Zemlyanov D. // *Surf. Sci.* 2006. V. 600. P. 2980.
28. Wu T., Kaden W.E., Kunkel W.A., Anderson S.L. // *Surf. Sci.* 2009. V. 603. P. 2764.
29. Koyano G., Yokoyama S., Misono M. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 188. P. 301.
30. Akolekar D.B., Bhargava S.K. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 236. P. 77.
31. Бельх Л.Б., Скрипов Н.И., Акимов В.В., Таусон В.Л., Степанова Т.П., Шмидт Ф.К. // *ЖОХ.* 2013. Т. 83. № 12. С. 1974.
32. Neyyathala A., Flecken F., Hanf S. // *ChemPlusChem.* 2023. V. 88. e202200431.
33. Xiong R., Zhao W., Wang Z., Zhang M. // *Mol. Catal.* 2021. V. 500. 111332.
34. Скрипов Н.И., Бельх Л.Б., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Рыжкович Е.Н., Шмидт Ф.К. // *Кинетика и катализ.* 2010. Т. 51. № 5. С. 739. (Skripov N.I., Belykh L.B., Belonogova L.N., Umanets V.A., Ryzhkovich E.N., Schmidt F.K. // *Kinet. Catal.* 2010. V. 51. № 5. P. 714.)
35. Khoshkhoo M.S., Scudino S., Thomas J., Gemming T., Wendrock H., Eckert J. // *Mater. Lett.* 2013. V. 108. P. 343.
36. Lewis R.J., Hutchings G.J. // *ChemCatChem.* 2019. V. 11. P. 298.
37. Cao K., Yang H., Bai S., Xu Y., Yang C., Wu Y., Xie M., Cheng T., Shao Q., Huang X. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 1106.
38. Jeong H.E., Kim S., Seo M.-G., Lee D.-W., Lee K.-Y. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2016. V. 420. P. 88.
39. Adams J.S., Kromer M.L., Rodríguez-López J., Flaherty D.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 7940.
40. Chen L., Medlin J.W., Gronbeck H. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 2735.
41. Deschner B.J., Doronkin D.E., Sheppard T.L., Zimina A., Grunwaldt J.-D., Dittmeyer R. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 3451.
42. Flanagan B.T.B., Biehl G.E., Clewley J.D., Kundqvist S., Anderson Y. // *J.C.S. Faraday I.* 1980. V. 76. P. 196.

The First Application of Palladium–Phosphorus Catalysts in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide: Reasons for the Promoting Action of Phosphorus

L. B. Belykh¹, N. I. Skripov¹, T. P. Sterenchuk¹, V. V. Akimov², V. L. Tauson²,
M. N. Likhatski³, E. A. Milenkaya¹, T. A. Kornaukhova¹, and F. K. Schmidt¹

¹Irkutsk State University, K. Marx, 1, Irkutsk, 664003 Russia

²Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, 1a, Favorsky str., Irkutsk, 664033 Russia

³Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
FRS KSC SB RAS, 50, bil. 24, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

*e-mail: belykh@chem.isu.ru

The main reasons for the promoting effect of phosphorus on the properties of Pd–P/ZSM-5 palladium catalysts in the direct synthesis of H₂O₂ from H₂ and O₂ under mild conditions are considered based on data from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray powder diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS). It is shown that the introduction of phosphorus into the composition of the catalyst affects the dispersity, the electronic state of palladium in the surface layer, and the surface concentration of phosphate and phosphite ions. An increase in the H₂O₂ yield is favored by an increase in the dispersion of Pd–P-catalysts, inhibition of the side process of H₂O₂ decomposition by surface phosphate and phosphite ions, and a decrease in the solubility of hydrogen in solid solutions of phosphorus in palladium.

Keywords: direct synthesis of H₂O₂, palladium, promoter, phosphorus, XPS, XRD, TEM