

УДК 544.473

## БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВНЫЕ PdCu/C И PdCu/C-N КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

© 2024 г. К. Л. Тимофеев<sup>a</sup>, Д. П. Морилов<sup>a</sup>, Д. А. Гончарова<sup>a</sup>, В. А. Светличный<sup>a</sup>,  
О. В. Водянкина<sup>a</sup>, \*, Т. С. Харламова<sup>a</sup>, \*\*

<sup>a</sup>ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: vodyankina\_o@mail.ru

\*\*e-mail: kharlamova83@gmail.com

Поступила в редакцию 10.09.2024 г.

После доработки 17.10.2024 г.

Принята к публикации 24.10.2024 г.

Каталитические свойства монометаллических и биметаллических частиц  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ , полученных методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) в этаноле с последующим нанесением на углеродный носитель, исследовали в каскадных реакциях восстановления 5-гидроксиметилфурфурола. Состав и морфология приготовленных ИЛА частиц  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$  были изучены методами УФ-видимой спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Нанесенные катализаторы  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{УНМ}$  и  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{N-УНМ}$  на их основе были дополнительно изучены методами рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота. В работе исследовано влияние состава биметаллических сплавных частиц и их взаимодействия с N-центрами модифицированного углеродного носителя на каталитические свойства нанесенных катализаторов PdCu/C и PdCu/C-N.

**Ключевые слова:** восстановление 5-гидроксиметилфурфурола, импульсная лазерная абляция, биметаллические  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ -катализаторы, углеродные носители

DOI: 10.31857/S0453881124040081, EDN: RHONXU

### ВВЕДЕНИЕ

5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ) является одним из важнейших базовых химических веществ, получаемых из биомассы [1]. Уникальная структура ГМФ, содержащего одновременно  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $-\text{OH}$  и фурановое кольцо, делает возможным его преобразование путем различных каталитических процессов — окисления, гидрирования и др. — в широкий спектр ценных химических соединений [1–3]. Так, при восстановлении ГМФ образуются 2,5-дигидроксиметилфуран (ДГМФ), используемый в качестве мономера для синтеза полиуретанов и полиэфиров, 2,5-дигидроксиме-

тилтетрагидрофуран (ДГМТГФ), рассматриваемый в качестве экологичного растворителя, и 2,5-диметилфуран (ДМФ) — перспективное биотопливо, а также важный полупродукт в химической промышленности (схема 1). При этом для получения конкретных производных большое значение имеет применение не только активных, но и высокоселективных катализаторов.

Биметаллический катализ за последние несколько десятилетий стал эффективным инструментом, создающим возможности для разработки новых катализаторов с повышенной селективностью, активностью и стабильностью по сравнению с исходными монометаллами [4]. Выбор носителя также является важным фактором при конструировании нанесенных металлических катализаторов и может оказывать решающее воздействие на их окончательные свойства [5]. В представленной работе на примере модельных PdCu-, Pd- и Cu-катализаторов, нанесенных на углеродные, в том числе N-допированные, носители, исследовано влияние

**Сокращения и обозначения:** ГМФ — 5-гидроксиметилфурфурол; ДГМФ — 2,5-дигидроксиметилфуран; ДГМТГФ — 2,5-дигидроксиметилтетрагидрофуран; ДМФ — 2,5-диметилфуран; МФС — 5-метилфурфуриловый спирт; МФ — 5-метилфурфурол; ДМТГФ — 2,5-диметилтетрагидрофуран; ТГФ — тетрагидрофуран; ИЛА — импульсная лазерная абляция; ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия; РФА — рентгенофазовый анализ; ЭДВО — электронная дифракция выбранной области; ППР — поверхностный плазмонный резонанс.

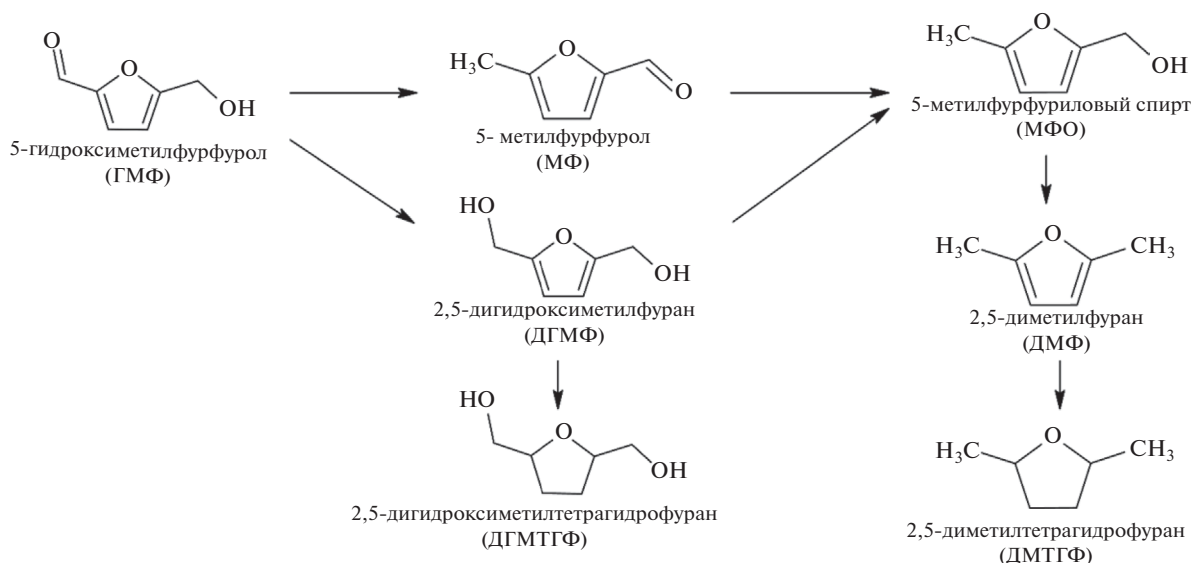


Схема 1. Схема гидрирования ГМФ.

состава биметаллических сплавных частиц и их взаимодействия с N-центрами углеродного носителя на каталитические свойства нанесенных катализаторов PdCu/C и PdCu/C-N в каскадных реакциях восстановления ГМФ. Для приготовления биметаллических композиций использовали метод импульсной лазерной абляции (ИЛА), который позволяет получать частицы сплава заданного состава с химически чистой поверхностью.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление образцов

Модельные моно- и биметаллические образцы  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$  ( $x = 0, 28, 36, 50, 62, 83, 100$  мас. %) и  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$  ( $x = 62, 83, 100$  мас. %) с суммарным содержанием металлов 2 мас. % были приготовлены с применением коллоидов, полученных импульсной лазерной абляцией в этаноле. Соотношение металлов в образцах было выбрано на основании фазовой диаграммы Pd–Cu [6, 7]. В качестве носителей использовали активированный уголь (АУ), полученный из скорлупы кедрового ореха, исходный (С) и модифицированный азотом (С-N).

Дисперсии Pd и Cu готовили ИЛА мишеней Pd и Cu соответственно в этиловом спирте с помощью Nd:YAG-лазера (1064 нм, 20 Гц, 7 нс). Подробное описание установки и методики ИЛА приведено в работе [8]. В качестве мишеней применяли пластины металлического палладия и меди высокой чистоты (99.98%). Непосред-

ственно перед экспериментом медную мишень предварительно обрабатывали алмазной пастой для достижения металлического блеска по всей открытой поверхности, затем промывали ацетоном и ополаскивали этанолом. До и после процесса абляции мишени взвешивали для определения концентрации полученной дисперсии.

Для синтеза биметаллических PdCu-образцов был использован подход, основанный на лазерном сплавлении отдельных Cu- и Pd-частиц в коллоиде. Дисперсии  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$  (где  $x$  и  $100-x$  – содержание соответствующих металлов, мас. %) были приготовлены лазерным облучением смесей дисперсий Pd и Cu. Методика приготовления биметаллических CuPd образцов аналогична таковой для AuPd-образцов [9].

Для модифицирования азотом углеродного носителя исходный АУ сначала обрабатывали в концентрированной азотной кислоте для повышения его гидрофильности, а затем подвергали гидротермальной обработке в растворе мочевины. Согласно литературным данным, подобные методики позволяют ввести до 3 мас. % азота в виде пиррольных, пиридиноподобных и графитоподобных азотных центров [10, 11]. Обработку АУ в кислоте осуществляли в круглодонной колбе с дефлегматором при 100°C в течение 1 ч, после чего АУ промывали водой на фильтре и сушили при 100°C в сушильном шкафу. Обработанный в кислоте АУ диспергировали с помощью ультразвуковой (УЗ) обработки водном растворе мочевины, 1 моль/л, образовавшуюся суспензию помещали в автоклав. Гидро-

термальную обработку проводили в стальном автоклаве с тефлоновым вкладышем объемом 250 мл в течение 24 ч при 180°C. Полученный углеродный материал отделяли от маточного раствора на фильтре, несколько раз промывали дистиллированной водой до pH 7 и сушили в вакуумном шкафу при 70°C в течение 2 ч.

Нанесенные образцы  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$  и  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}-\text{N}$  готовили осаждением металлических частиц из приготовленных золь на поверхность углеродного носителя. Для этого навеску носителя диспергировали в золе с помощью УЗ-обработки, затем образовавшуюся суспензию сушили на часовом стекле.

#### *Методы исследования образцов*

Свойства исходных металлических частиц, полученных ИЛА в этаноле, изучали методами УФ—видимой спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции выбранной области (ЭДВО). Приготовленные на их основе нанесенные катализаторы были исследованы комплексом методов, в том числе рентгенофазового анализа (РФА) и низкотемпературной адсорбции азота.

Спектры коллоидов, синтезированных ИЛА, в УФ—видимой области регистрировали с помощью спектрофотометра Cary 100 Scan (“Varian”, Австралия) в кварцевых кюветах в диапазоне 190–900 нм.

Снимки ПЭМ и ЭДВО получали с помощью электронного микроскопа CM-12 (“Philips”, Нидерланды) при ускоряющем напряжении 120 кВ. Длина камеры была откалибрована с использованием материала золотого стандарта.

Рентгенограммы образцов регистрировали на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (“Shimadzu”, Япония) с монохроматическим  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением (1.54 Å) в диапазонах  $2\theta$  10°–80° со скоростью сканирования 0.3°/с и 35°–55° со скоростью сканирования 0.03°/с. Данные были получены с применением геометрии Брэгга–Брентано. Для калибровки дифрактометра внешним стандартом служил кристаллический Si ( $a = 5.4309$  Å,  $\lambda = 1.540562$  Å). Фазовый состав устанавливали с привлечением базы данных PDF-4 (Release 2021 RDB). Содержание кристаллических фаз, параметры кристаллических ячеек, области когерентного рассеяния (ОКР) определяли с использованием полнопрофильного анализа дифрактограмм в программном пакете PowderCell 2.5.

Текстурные свойства образцов находили из данных низкотемпературной адсорбции азота. Исследования выполняли на газоадсорбционном анализаторе удельной поверхности и пористости 3Flex (“Micromeritics”, США). Удельную поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) рассчитывали по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), суммарный удельный объем пор ( $V$ ) и распределение пор по размерам определяли для мезопор по методу Барретта–Джойнера–Халенды (ВНН), используя десорбционную ветвь изотермы адсорбции–десорбции, для микропор — по методу Ховарта–Ковазое.

#### *Каталитический эксперимент*

Каталитические свойства полученных материалов исследовали в реакции восстановления ГМФ водородом. Реакцию проводили в реакторе Parr 4560 (“Parr”, США) при 160°C, 15 атм  $\text{H}_2$  с применением тетрагидрофурана (ТГФ) в качестве растворителя. Реакционную смесь объемом 25 мл, содержащую 0.05 моль/л ГМФ,  $1 \times 10^{-3}$  моль/л катализатора в расчете на металл и  $4 \times 10^{-3}$  моль/л додекана (внутренний стандарт), загружали в реактор, после чего реактор герметизировали, заполняли водородом, предварительно несколько раз спуская давление, и нагревали под давлением при перемешивании со скоростью 700 об/мин для минимизации эффектов массопереноса. После достижения заданной температуры реакцию проводили в течение 4 ч в случае образцов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$  и в течение 1 или 4 ч в случае образцов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}-\text{N}$ .

Реакционную смесь анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 5000.2 (“Хроматэк”, Россия), оснащенного пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и капиллярной колонкой ZB-Wax (30 м  $\times$  0.32 мкм  $\times$  0.5 мкм). В качестве газа-носителя использовали азот, температуру колонки при анализе варьировали от 60 до 240°C, температура испарителя составляла 270°C, температура детектора — 150°C. Объем анализируемой пробы — 1 мкл. Для калибровки детектора применяли эталонные растворы ДГМФ, ДГМТГФ, ДМФ, 5-метилфурфурола (МФ), 5-метилфурфуролового спирта (МФС), 2,5-диметилтетрагидрофурана (ДМТГФ), при этом концентрации соединений определяли по площадям пиков с использованием додекана в качестве внутреннего стандарта. Конверсия ( $X$ ) ГМФ, селективности ( $S$ ) по продуктам и баланс по углероду ( $B$ )

рассчитывали из полученных концентраций следующим образом:

$$X = \frac{C(\text{ГМФ})_0 - C(\text{ГМФ})}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

$$S(i) = \frac{C(i)}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

$$B = \frac{C(\text{ГМФ}) + \sum_i C(i)}{C(\text{ГМФ})_0} \times 100\%,$$

где  $C(\text{ГМФ})_0$  и  $C(\text{ГМФ})$  – исходная и текущая концентрации ГМФ, моль/л;  $C(i)$  – текущая концентрация  $i$ -го продукта, моль/л;  $i = \text{МФ}$ ,  $\text{МФС}$ ,  $\text{ДГМФ}$ ,  $\text{ДМФ}$ ,  $\text{ДГМТГФ}$  и  $\text{ДМТГФ}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Спектры поглощения и снимки ПЭМ коллоидных частиц, полученных ИЛА

На рис. 1 представлены типичные спектры поглощения коллоидов, полученных ИЛА. Спектр коллоида Cu содержит пик поверхностного плазмонного резонанса (ППР) Cu с максимумом на длине волны 593 нм, что свидетельствует о формировании металлических частиц меди в этиловом спирте в ходе ИЛА [8, 12]. В УФ-области спектра наблюдается поглощение, обусловленное рассеянием на коллоидных частицах меди. В спектре коллоида Pd не наблюдается характерных пиков в исследуемом спектральном диапазоне, присутствует только поглощение, обусловленное рассеянием на коллоидных частицах в УФ-области спектра [9].

Спектр смеси коллоидов Cu и Pd (в качестве примера представлена смесь с массовым соотношением металлов 1 : 1) представляет собой суперпозицию спектров исходных коллоидов,

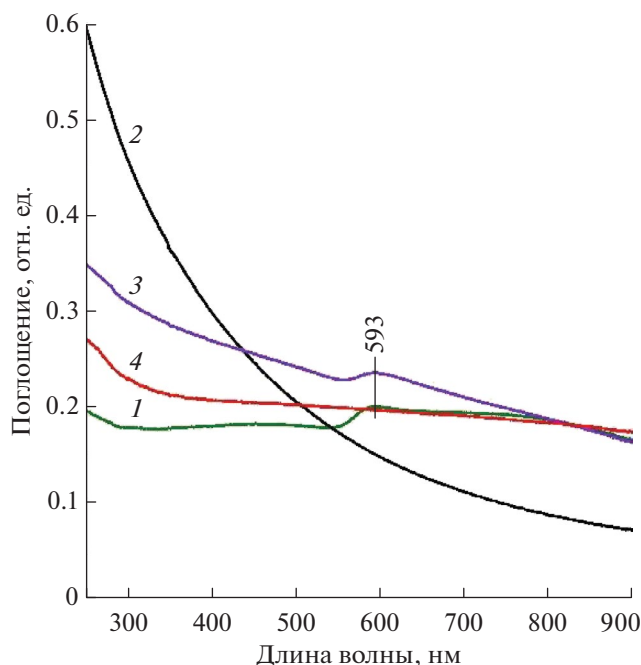


Рис. 1. Спектры поглощения коллоидов металлов, полученных ИЛА: 1 – коллоид Cu; 2 – коллоид Pd; 3 – смесь коллоидов Cu и Pd с массовым соотношением металлов 1 : 1; 4 – коллоид 50Pd50Cu после лазерной обработки смеси коллоидов.

в частности, он содержит пик ППР Cu с максимумом на длине волны 593 нм, интенсивность которого пропорционально уменьшается из-за разбавления при смешении коллоидов. Последующая лазерная обработка смеси индивидуальных коллоидов сопровождается исчезновением ППР Cu в спектрах поглощения для всех дисперсий  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$  (на рис. 1 для примера показан спектр образца 50Pd50Cu, спектры других образцов имеют аналогичный вид и на рисунке не приведены), что указывает на образование биметаллических частиц сплава  $\text{Pd}_x\text{Cu}_{1-x}$  и/или интерметаллидов CuPd,  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ .

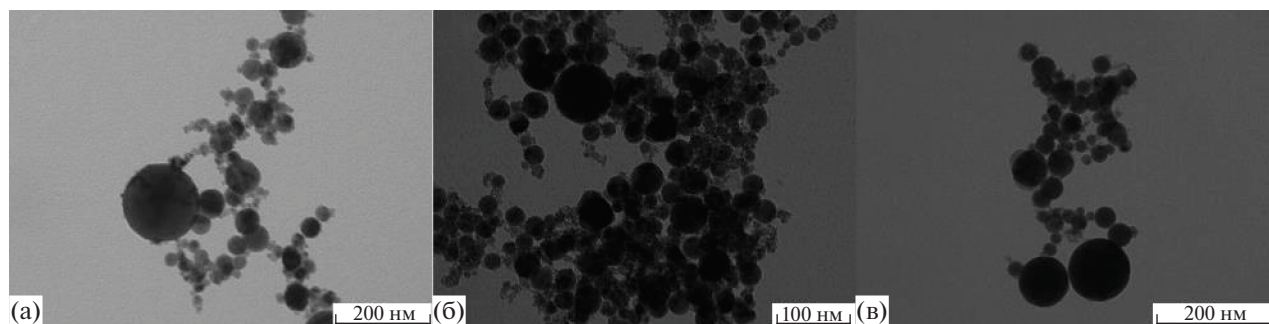


Рис. 2. Типичные снимки ПЭМ коллоидных частиц, полученных ИЛА в этиловом спирте: Cu (а); Pd (б); 50Pd50Cu (в).

На рис. 2 представлены типичные снимки ПЭМ коллоидных частиц, образовавшихся при ИЛА в этиловом спирте. Все образцы характеризуются сферической формой частиц, что характерно для частиц благородных металлов, получаемых ИЛА в жидкостях [9, 13, 14], а также частиц меди, формирующихся при ИЛА в этаноле [8, 12]. Размер частиц во всех случаях варьируется в пределах 5–100 нм.

#### Текстурные характеристики носителей и катализаторов

Текстурные характеристики углеродных носителей были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. Типичные изотермы адсорбции азота и распределения пор по размерам для исходного и модифицированного азотом носителя представлены на рис. 3. Для всех образцов низкотемпературная адсорбция азота описывается изотермой I типа согласно классификации IUPAC [15], характерной для микропористых материалов, имеющих в основном узкие микропоры (шириной <1 нм), что подтверждается распределениями пор по размерам (рис. 3б). Удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ, для исходного носителя составляет 860 м<sup>2</sup>/г, в то время как для модифицированных носителей C-N – 820 м<sup>2</sup>/г.

Углеродные носители и катализаторы, приготовленные на их основе, имеют аналогичные

текстурные характеристики. Это связано с тем, что размер металлических частиц, образующихся при использовании метода ИЛА, заметно превышает размер микропор углеродных носителей. В связи с этим наносимые из суспензии частицы оседают на внешней поверхности частиц углеродного материала.

#### Рентгенофазовый анализ образцов

На рис. 4 представлены типичные рентгенограммы монометаллических и биметаллических образцов, полученных ИЛА с последующим нанесением на углеродный носитель. Модифицирование углеродного носителя азотом не оказывает влияния на фазовый состав формирующихся при ИЛА металлических частиц. Характеристики образцов по данным РФА представлены в табл. 1.

Для монометаллических палладиевых образцов установлено образование гидридов палладия PdH<sub>x</sub>: преимущественно (~90% палладия) PdH<sub>0.43</sub> (пространственная группа *Fm-3m* (225), PDF 68-0101) с небольшой (~10% палладия) примесью PdH<sub>0.64</sub> (пространственная группа *Fm-3m* (225), PDF 84-0300). Появление гидридов палладия при лазерной абляции палладия в этаноле связано с выделением водорода в результате термохимических реакций в этаноле на границе раздела абляционного плазменного факела и жидкости в условиях высоких температур расширяющегося плазменного факела.

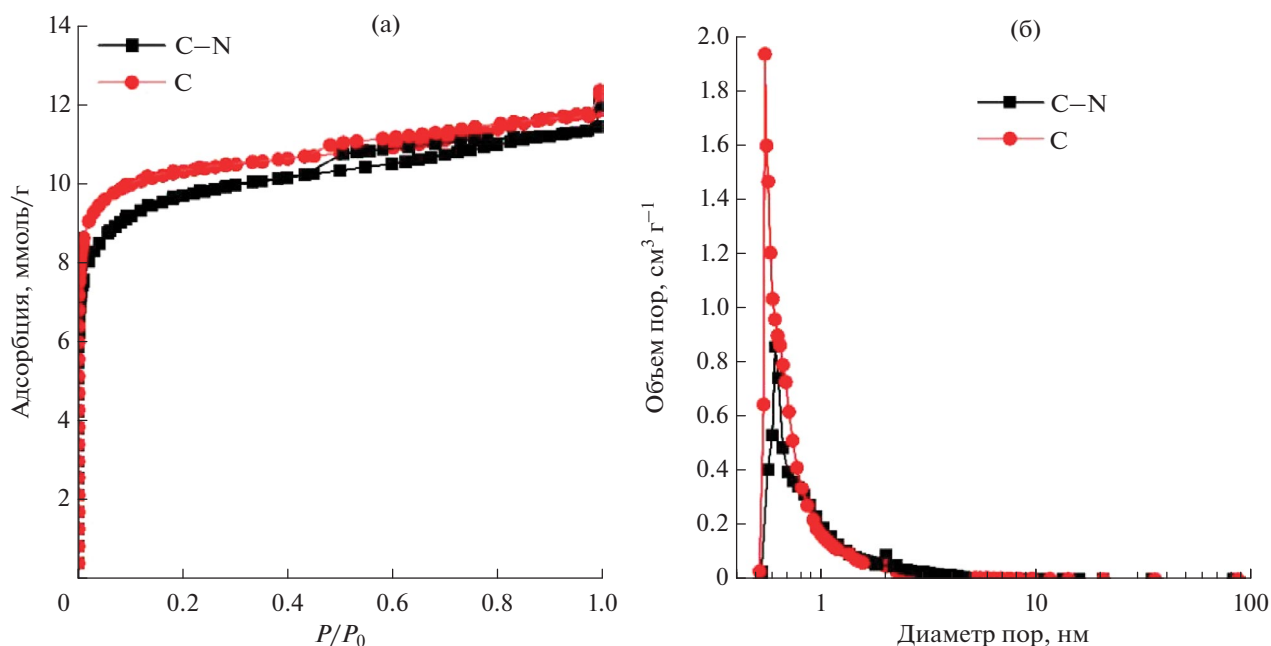


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции (а) и распределение пор по размерам (б) для исходного и модифицированного азотом носителя.

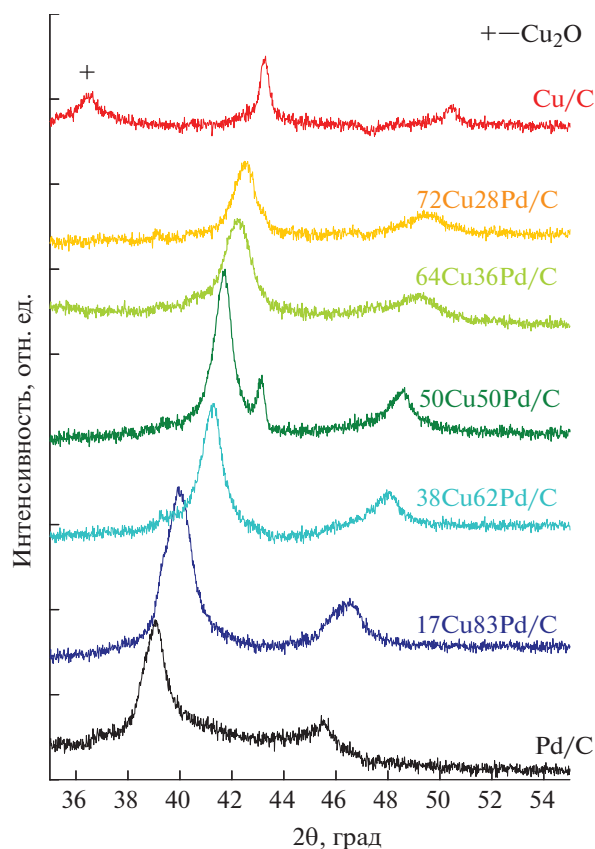


Рис. 4. Типичные рентгенограммы нанесенных образцов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ .

ла ( $>3000\text{ K}$ ) [16]. При этом палладий может действовать как катализатор этих реакций.

Для монометаллических медных образцов наблюдается образование металлической меди ( $\sim 70\%$ , пространственная группа  $Fm-3m$  (225), PDF 02-1687) с примесью  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\sim 30\%$ , пространственная группа  $Fm-3m$  (224), PDF 01-1701). Фор-

мирование как наночастиц (НЧ) Cu с субмонослоем оксида меди(I), так и отдельных НЧ  $\text{Cu}_2\text{O}$  характерно при абляции меди в неабсолютном этаноле, содержащем некоторое количество растворенных воды и кислорода [8]. Подробно процессы формирования фазового состава и морфологии частиц при абляции меди в различных жидкостях были описаны нами ранее [8, 12].

В биметаллических образцах происходит преимущественное образование фазы  $\alpha$  – твердых растворов  $\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x$  с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой (пространственная группа  $Fm-3m$  (225)). Присутствие фаз интерметаллидов CuPd ( $\beta$ -фаза, структурный тип CsCl, пространственная группа  $Fm-3m$  (221)) и  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  ( $\gamma$ -фаза, структурный тип  $\text{Cu}_3\text{Au}$ , пространственная группа  $Fm-3m$  (221)) в биметаллических образцах подтверждено не было, что обусловлено неравновесными условиями получения металлических частиц, способствующих формированию метастабильной при обычных условиях  $\alpha$ -фазы. В образце  $83\text{Pd}17\text{Cu}/\text{C}$ , наряду с  $\alpha$ -фазой, также имеется некоторое количество фазы гидроксида меди и палладия  $\text{Cu}_{0.202}\text{Pd}_{0.798}\text{H}_{0.34}$  (пространственная группа  $Fm-3m$  (225), PDF 24-7174).

Таким образом, методом ИЛА были приготовлены образцы нанесенных катализаторов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$  и  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$ , отличающиеся составом металлических частиц в них.

#### Результаты каталитических исследований образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$

Результаты исследования каталитических свойств для  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$  образцов в восстановлении ГМФ показали, что в ряду  $x = 0, 28,$

Таблица 1. Данные РФА нанесенных на углеродные носители (C, C-N) частиц  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ , полученных ИЛА

| Образец           | Фазовый состав                                      | Относительное содержание | Пространственная группа | $a$ , Å |
|-------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------|
| Pd/носитель       | $\text{PdH}_{0.43}$                                 | 90%                      | $Fm-3m$ (225)           | 3.99    |
|                   | $\text{PdH}_{0.64}$                                 | 10%                      | $Fm-3m$ (225)           | 4.04    |
| 83Pd17Cu/носитель | $\alpha$ -фаза                                      | 80%                      | $Fm-3m$ (225)           | 3.90    |
|                   | $\text{Cu}_{0.202}\text{Pd}_{0.798}\text{H}_{0.34}$ | 20%                      | $Fm-3m$ (225)           | 3.95    |
| 62Pd38Cu/носитель | $\alpha$ -фаза                                      | 100%                     | $Fm-3m$ (225)           | 3.79    |
| 50Pd50Cu/носитель | $\alpha$ -фаза                                      | 87%                      | $Fm-3m$ (225)           | 3.75    |
|                   | $\alpha$ -фаза/Cu                                   | 13%                      | $Fm-3m$ (225)           | 3.63    |
| 36Pd64Cu/носитель | $\alpha$ -фаза                                      | 100%                     | $Fm-3m$ (225)           | 3.71    |
| 28Pd72Cu/носитель | $\alpha$ -фаза                                      | 100%                     | $Fm-3m$ (225)           | 3.68    |
| Cu/носитель       | Cu                                                  | 70%                      | $Fm-3m$ (225)           | 3.62    |
|                   | $\text{Cu}_2\text{O}$                               | 30%                      | $Fm-3m$ (224)           | 4.27    |

36, 50, 62, 83, 100 с увеличением содержания Pd активность катализаторов возрастает (рис. 5). В присутствии образца Cu/C конверсия ГМФ за 4 ч реакции невысокая (<1%, данные на рисунке не приведены), единственным продуктом был МФ. Активность Pd/C на порядок выше – конверсия ГМФ составляет 70%, однако при этом наблюдается образование целого ряда продуктов: ДМФ ( $S = 35\%$ ), ДГМФ ( $S = 20\%$ ), ДГМТГФ ( $S = 11\%$ ), а также примесей МФС, МФ и ДМТГФ ( $S < 5\%$ ), и относительно низкий баланс по углероду – 74%, что можно объяснить образованием неидентифицируемых продуктов глубокого гидрирования.

В присутствии сплавных катализаторов с низким ( $\leq 38$  мас. %) содержанием Cu конверсия ГМФ относительно невысокая, но существенно увеличиваются селективность гидрирования ГМФ по ряду производных и баланс по углероду (до 98–100%) по сравнению с Pd/C-образцом. В случае катализатора 83Pd17Cu/C основным продуктом является ДГМФ ( $S \approx 70\%$ ), селективность по ДМФ не превышает 17%. Для образца 62Pd38Cu/C также наблюдается преимущественное образование ДГМФ с селективностью  $\sim 58\%$  и ДМФ с селективностью 24%. Селективность по остальным продуктам – МФ, МФС, ДГМТГФ – в обоих случаях составляет менее 8%.

С увеличением содержания Cu в катализаторе до 50 мас. % и выше, наряду с дальнейшим снижением конверсии, изменяется состав продуктов. Так, в присутствии 50Pd50Cu/C основ-

ными продуктами являются ДГМФ ( $S = 53\%$ ) и МФ ( $S = 22\%$ ); селективностью по остальным продуктам  $\leq 10\%$ . В случае образца 36Pd64Cu/C основной продукт реакции – ДМТГФ ( $S > 64\%$ ) с примесью МФ ( $S = 13\%$ ), при этом наблюдается полное отсутствие ДГМФ. Селективность по остальным продуктам составляет  $\leq 10\%$ . В свою очередь, в присутствии катализатора 28Pd72Cu/C снова образуются различные продукты: селективность по МФ составляет 42%, по МФС – 29%, по ДМФ – 19%, по ДГМФ – 10%. Однако баланс по углероду при этом выше 98%, что, учитывая состав продуктов, говорит о менее глубоком гидрировании по сравнению с катализаторами с высоким содержанием палладия.

В целом, полученные для серии образцов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$  результаты показали, что изменение состава сплавных частиц  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$  в катализаторе позволяет целенаправленно регулировать селективность гидрирования ГМФ. Анализ состава продуктов с учетом материального баланса по углероду свидетельствует, что на катализаторе Pd/C основным направлением превращения ГМФ является гидрирование по альдегидной группе с образованием ДГМФ, который ввиду высокой гидрирующей способности палладия в результате дальнейшего гидрирования по гидроксильным группам превращается в ДМФ и параллельно в результате гидрирования фуранового кольца – в ДГМТГФ и другие продукты глубокого гидрирования. Добавка к Pd/C меди в количестве до 38 мас. % в биметаллической композиции в расчете на общее

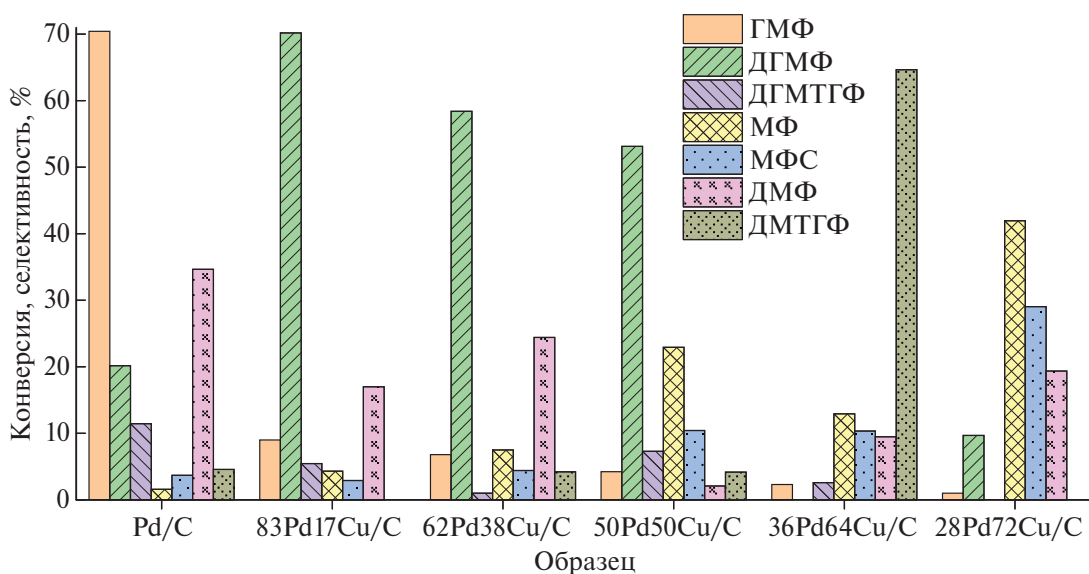


Рис. 5. Каталитические характеристики образцов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ . Условия:  $160^\circ\text{C}$ , 15 атм  $\text{H}_2$ , 4 ч реакции.

содержание двух металлов при сохранении основного маршрута превращения ГМФ через гидрирование по альдегидной группе способствует росту селективности по продуктам мягкого восстановления — ДГМФ и ДМФ. С другой стороны, на катализаторе Cu/C основным направлением превращения ГМФ является гидрирование по гидроксильной группе с образованием МФ; при этом реакция идет очень медленно. Добавка к Cu/C палладия в количестве до 36 мас. % в биметаллической композиции при сохранении основного маршрута превращения ГМФ через гидрирование по гидроксильной группе способствует повышению активности и глубины превращения субстрата, при этом в случае образца 36Pd64Cu/C наблюдаются продукты глубокого восстановления субстрата с участием фуранового кольца — ДМТГФ. Для катализатора 50Pd50Cu/C характерно равновероятное протекание процессов гидрирования по обоим маршрутам.

В то же время, полученные результаты показывают, что добавка меди существенно снижает каталитическую активность  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$ . С целью дальнейшего регулирования каталитических свойств  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$ -образцов было изучено влияние модифицирования углеродного носителя азотом.

#### Результаты каталитических исследований образцов $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$

На рис. 6 представлены результаты исследования каталитических свойств образцов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$  с  $x = 100, 83, 62, 0$ . Использование в качестве носителя C-N-материалов способствует росту активности  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$  катализаторов, а также изменению селективности по основным продуктам, связанному с увеличением глубины превращения ГМФ. Для образца Pd/C-N наблюдается повышение конверсии ГМФ на 12% (до 82%) по сравнению

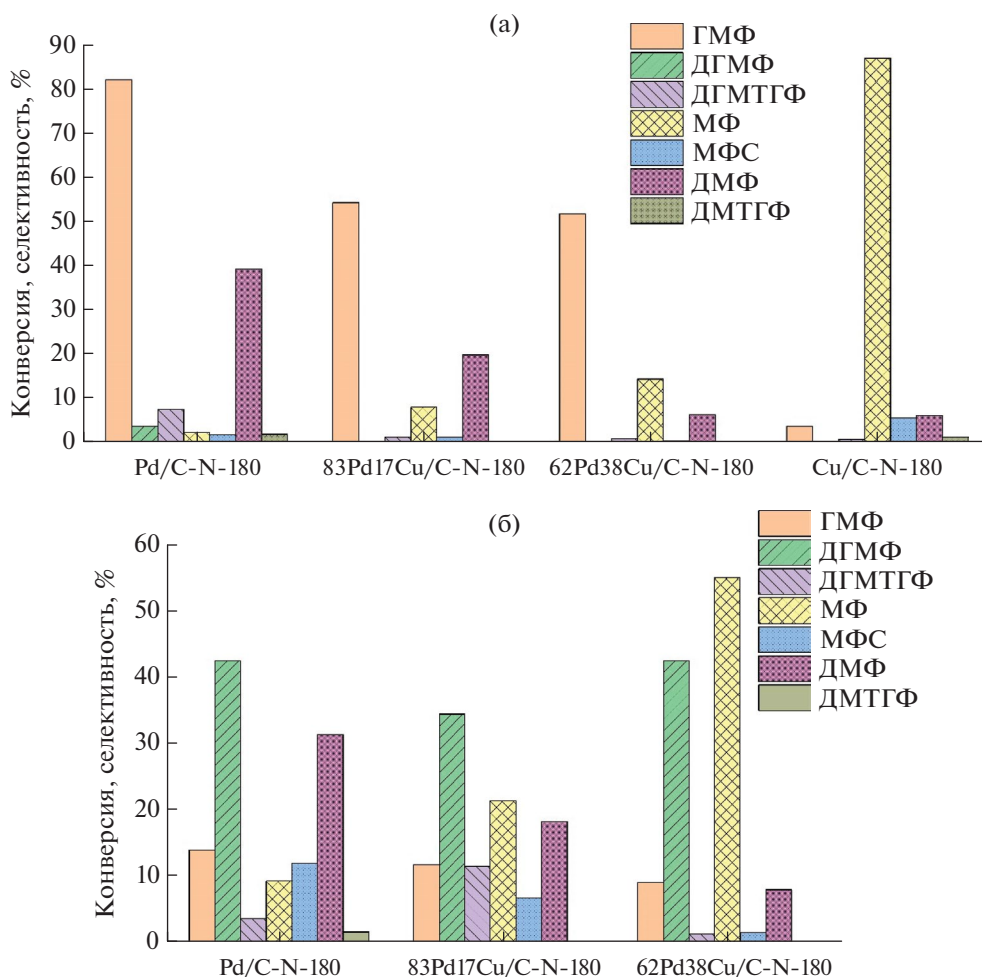


Рис. 6. Каталитические характеристики образцов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$ , полученные при проведении реакции в течение 4 (а) и 1 ч (б). Условия: 160°C, 15 атм  $\text{H}_2$ .

с Pd/C, при этом в качестве основного продукта образуется ДМФ с селективностью 39%, а также примеси ДГМТГФ ( $S = 7\%$ ), ДГМФ ( $S = 3\%$ ), МФС ( $S = 2\%$ ), МФ ( $S = 2\%$ ) и МТГФ ( $S = 2\%$ ). Баланс по углероду составляет всего  $\sim 56\%$ , что свидетельствует о большом вкладе процессов глубокого восстановления на катализаторе Pd/C-N. В присутствии образца Cu/C-N конверсия ГМФ за 4 ч реакции увеличивается до 3.5%, при этом в продуктах при 100%-ном балансе по углероду наряду с МФ присутствуют примеси ( $S = 1-6\%$ ) продуктов более глубокого восстановления ГМФ – МФС, ДМФ и ДМТГФ.

В случае биметаллических катализаторов 83Pd17Cu/C-N и 62Pd38Cu/C-N использование модифицированного носителя позволяет существенно повысить конверсию ГМФ за 4 ч реакции – до 52–54%; основными продуктами являются МФ и ДМФ, селективности образования которых варьируются в пределах 6–20% в зависимости от количества меди в биметаллической композиции. Однако при этом наблюдается заметное снижение материального баланса по углероду до 20–30%, что свидетельствует о протекании побочных реакций глубокого восстановления.

Для выявления возможности снижения вклада этих процессов время реакции в присутствии образцов Pd/C-N, 83Pd17Cu/C-N и 62Pd38Cu/C-N было уменьшено с 4 до 1 ч (рис. 6б). Согласно полученным результатам, конверсия ГМФ в этом случае составляет  $\sim 14\%$  для Pd/C-N,  $\sim 12\%$  для 83Pd17Cu/C-N и 9% для 62Pd38Cu/C-N, при этом баланс по углероду для всех образцов выше 95%. В присутствии катализатора Pd/C-N при конверсии ГМФ 14% основными продуктами являются ДГМФ ( $S = 42.5\%$ ), и ДМФ ( $S = 31\%$ ); также в реакционной смеси присутствуют в небольших количествах МФ, МФС и ДГМТГФ. В целом, это согласуется с маршрутом протекания гидрирования ГМФ на палладиевых катализаторах преимущественного по альдегидной группе. В то же время анализ состава продуктов для 83Pd17Cu/C-N и 62Pd38Cu/C-N свидетельствует, что для биметаллических образцов на модифицированном носителе наблюдается изменение основных маршрутов превращения ГМФ даже для композиций с низким содержанием меди по сравнению с аналогичными образцами на немодифицированном носителе. Так, в присутствии 83Pd17Cu/C-N при конверсии ГМФ 12% наблюдается снижение селективности по ДГМФ до 34% и повышение селективности по

параллельно образующемуся МФ до 21%; также присутствуют продукты их дальнейших превращений – ДГМТГФ, МФС и ДМФ. В случае образца 62Pd38Cu/C-N при конверсии ГМФ 9% гидрирование протекает с селективностью по МФ 55% и по ДГМФ 42%.

Таким образом, полученные результаты показывают, что модифицирование углеродного носителя азотом позволяет дополнительно регулировать каталитические свойства материалов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$  в каскадных реакциях восстановления ГМФ водородом. Наблюдаемый эффект был связан со взаимодействием азотных центров углеродного носителя с металлическими частицами [17, 18]. Подробное изучение влияния азотных центров в модифицированном углеродном носителе на каталитические свойства материалов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$  в гидрировании ГМФ будет являться предметом дальнейших исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием коллоидов, полученных ИЛА в этиловом спирте, приготовлены модельные моно- и биметаллические образцы  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$  и  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$  с различным соотношением Pd : Cu. С применением методов УФ-видимой спектроскопии и РФА для биметаллических образцов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$  установлено преимущественное образование фазы  $\alpha$  – твердых растворов с ГЦК-структурой.

Результаты каталитических исследований серии образцов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$  показали, что изменение состава сплавных частиц  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$  в катализаторе позволяет целенаправленно контролировать основные направления протекания реакций, и, следовательно, селективность гидрирования ГМФ по определенным продуктам. Использование модифицированного азотом углеродного материала дает дополнительную возможность для регулирования активности и селективности материалов  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00173, <https://rscf.ru/project/23-23-00173/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кашпарова В.П., Чернышева Д.В., Клушин В.А., Андреева В.Е., Кравченко О.А., Смирнова Н.В.* Фурановые мономеры и полимеры из возобновляемого растительного сырья // *Успехи химии* 2021. Т. 90. № 6. С. 750. <https://doi.org/10.1070/RCR5018>
2. *Gao Y., Ge L., Xu H., Davey K., Zheng Y., Qiao S.* Electrocatalytic Refinery of Biomass-Based 5-Hydroxymethylfurfural to Fine Chemicals // *ACS Catal.* 2023. V. 13. № 17. P. 11204. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c02272>
3. *Тимофеев К.Л., Морилов Д.П., Харламова Т.С.* Окисление 5-гидроксиметилфурфуrolа на нанесенных палладиевых катализаторах // *Кинетика и катализ.* 2023. Т. 64. № 4. С. 437.
4. *Jiang H.L., Xu Q.* Recent Progress in Synergistic Catalysis over Heterometallic Nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 13705.
5. *Suboch A.N., Podyacheva O.Y.* Pd Catalysts Supported on Bamboo-Like Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Production // *Energies.* 2021. V. 14. № 5. P. 1501.
6. *Al-Mufachi N.A., Nayeibossadri S., Speight J.D., Bujalski W., Steinberger-Wilckens R., Book D.* Effects of Thin Film Pd Deposition on the Hydrogen Permeability of Pd60Cu40 wt% Alloy Membranes // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 493. P. 580. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.015>
7. *Федоров П.П., Шубин Ю.В., Чернова Е.В.* Фазовая диаграмма системы медь-палладий // *Журнал неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 6. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050056>
8. *Goncharova D.A., Kharlamova T.S., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A.* Chemical and Morphological Evolution of Copper Nanoparticles Obtained by Pulsed Laser Ablation in Liquid // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 35. P. 21731. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03958>
9. *Timofeev K.L., Kharlamova T.S., Ezhov D.M., Salaev M.A., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V.* Hydroxymethylfurfural Oxidation over Unsupported Pd-Au Alloy Catalysts Prepared by Pulsed Laser Ablation: Synergistic and Compositional Effects // *Appl. Catal. A: Gen.* 2023. V. 656. P. 119121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119121>
10. *Xia J., Fu Y., He G., Sun X., Wang X.* Cost-effective Nitrogen-doped Carbon Black Supported PdCu Alloy Nanocatalyst for Green Suzuki-Miyaura Reactions under Mild Conditions // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 209. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.066>
11. *Yao C., Wang M., Jiang W., Chen Y.* Study on a Novel N-doped Mesoporous Carbon for the Efficient Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution // *Environ. Eng. Res.* 2021. V. 26. № 5. P. 200339. <https://doi.org/10.4491/eer.2020.339>
12. *Goncharova D.A., Kharlamova T.S., Reutova O.A., Svetlichnyi V.A.* Water-Ethanol Cu<sub>x</sub> Nanoparticle Colloids Prepared by Laser Ablation: Colloid Stability and Catalytic Properties in Nitrophenol Hydrogenation // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2021. V. 613. P. 126115. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.126115>
13. *Zhang J., Claverie J., Chaker M., Ma D.* Colloidal Metal Nanoparticles Prepared by Laser Ablation and Their Applications // *ChemPhysChem.* 2017. V. 18. P. 986. <https://doi.org/10.1002/cphc.201601220>
14. *Zeng H., Du X.-W., Singh S.C., Kulinich S.A., Yang S., He J., Cai W.* Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: a Review // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V. 22. P. 1333. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102295>
15. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A., Olivier J., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.* Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2015. V. 87. P. 1051. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
16. *Semaltianos N.G., Petkov P., Scholz S., Guetaz L.* Palladium or Palladium Hydride Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation of A Bulk Palladium Target in Liquids // *J. Colloid Interf. Sci.* 2013. V. 402. P. 307. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.062>
17. *Чесноков В.В., Лисицын А.С., Соболев В.И., Герасимов Е.Ю., Просвиринов И.П., Чесалов Ю.А., Чичкань А.С., Подъячева О.Ю.* Pt/N-графен в разложении муравьиной кислоты // *Кинетика и катализ.* 2021. Т. 62. № 4. С. 472.
18. *Suboch A.N., Podyacheva O.Y.* Pd Catalysts Supported on Bamboo-Like Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Production // *Energies.* 2021. V. 14. № 5. P. 1501. <https://doi.org/10.3390/en14051501>

## Bimetallic PdCu/C and PdCu/C-N Alloy Catalysts for 5-Hydroxymethylfurfural Hydration

K. L. Timofeev<sup>1</sup>, D. P. Morilov<sup>1</sup>, D. A. Goncharova<sup>1</sup>, V. A. Svetlichnyi<sup>1</sup>, O. V. Vodyankina<sup>1, \*</sup>,  
T. S. Kharlamova<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk State University, 36 Lenin Ave., Tomsk, 634050 Russia

\*e-mail: vodyankina\_o@mail.ru

\*\*e-mail: kharlamova83@gmail.com

The catalytic properties of monometallic and bimetallic  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$  particles obtained by pulsed laser ablation (PLA) in ethanol followed by their deposition on a carbon support were studied in cascade reactions of 5-hydroxymethylfurfural reduction. The composition and morphology of the PLA-prepared  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$  particles were studied by UV–visible spectroscopy and transmission electron microscopy. The supported  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C}$  and  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}/\text{C-N}$  catalysts prepared on their basis were additionally studied by X-ray phase analysis and low-temperature nitrogen adsorption. In this work, the effect of the composition of bimetallic alloy particles and their interaction with N-centers of the modified carbon support on the catalytic properties of the supported PdCu/C and PdCu/C-N catalysts was studied.

**Keywords:** 5-hydroxymethylfurfural reduction, pulsed laser ablation, bimetallic  $x\text{Pd}(100-x)\text{Cu}$  catalysts, carbon supports