

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 661.183.2.047.76+66.097.3:546
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-7-17>

Поступила в редакцию 08.11.2022
Received 08.11.2022

С. Г. Хаминец, С. В. Матвейчук, Л. Ю. Тычинская

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ И УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ НА АКТИВНОСТЬ
PdCuFe-СОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕВОЛОКНИСТОГО КАТАЛИЗАТОРА
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО**

Аннотация. Исследовано влияние содержания воды и условий хранения на активность каталитической системы низкотемпературного окисления СО, полученной пропиткой углеволокнистой ткани Бусофит ЭХО водным раствором солей палладия, меди и железа. С применением методов РФА, РФЭС, СЭМ и ГХ изучены физико-химические свойства катализатора. Определено оптимальное содержание воды в катализаторе, при котором обеспечивается эффективная очистка воздуха как при малой (0,03 об.%), так и высокой (0,5 об.%) концентрации СО в воздухе и высокой влажности газовой смеси (70 %). Установлено, что дезактивация катализатора при хранении на воздухе обусловлена накоплением избыточного количества воды в катализаторе и реорганизацией активной фазы: уменьшением содержания палладия в приповерхностном слое катализатора и сегрегацией фазы атакамита $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Сушка катализатора после хранения на воздухе при 110 °С приводит к его полной реактивации. Показано, что при герметичной упаковке свежеприготовленных или просушенных после опыта при 50 °С образцов исходная каталитическая активность сохраняется при длительном хранении (более года).

Ключевые слова: катализ, РФА, РФЭС, СЭМ, ГХ, низкотемпературное окисление СО

Для цитирования. Хаминец, С. Г. Влияние содержания воды и условий хранения на активность PdCuFe-содержащего углеволокнистого катализатора низкотемпературного окисления СО / С. Г. Хаминец, С. В. Матвейчук, Л. Ю. Тычинская // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 7–17. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-7-17>

S. G. Khaminets, S. V. Matveichuk, L. Yu. Tychinskaya

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**EFFECT OF WATER CONTENT AND STORAGE CONDITIONS ON THE ACTIVITY
OF PdCuFe-CONTAINING FIBROUS CARBON CATALYST FOR LOW-TEMPERATURE CO OXIDATION**

Abstract. Effect of water content and storage conditions on the activity of carbon fiber supported palladium-copper-iron containing catalyst was studied. Physical-chemical properties of catalytic system were examined by means of XRD, XPS, SEM and GCh. The optimal water content in the catalyst, which ensures the most effective air purification both at low (0,03 vol.%) and high (0,5 vol.%) CO concentrations in the air and high humidity (70 %) of gas mixture, was determined.

Activity loss of the catalytic system after storage under air conditions (1 month) was attributed to the accumulation of the excess amount of water in the catalyst and reorganization of its the active phase – decrease in the palladium content in the near-surface layer and segregation of the $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ atacamite phase. Catalyst drying in air at 110 °C leads to its complete reactivation. Hermetically sealed freshly as-prepared and dried at 50 °C after experiment samples retain the initial catalytic activity during long-term (more than a year) storage.

Keywords: catalysis, XRD, XPS, SEM, GCh, low-temperature CO oxidation

For citation. Khaminets S. G., Matveichuk S. V., Tychinskaya L. Yu. Effect of water content and storage conditions on the activity of PdCuFe-containing fibrous carbon catalyst for low-temperature CO oxidation. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 1, pp. 7–17 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-7-17>

Введение. Каталитическое удаление монооксида углерода при низких температурах (15–35 °С) актуально вследствие необходимости создания эффективных средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) от одного из наиболее опасных токсикантов, концентрация которого при чрезвычайных ситуациях может достигать 0,2–0,5 % и представлять непосредственную угрозу жизни человека. Известные к настоящему времени катализаторы низкотемпературного окисления СО обладают рядом недостатков, ограничивающих их использование в СИЗОД. Гопкалит, представляющий собой смесь оксидов марганца и меди [1], и золотонанесенные катализаторы на основе оксидов переходных металлов [2] дезактивируются парами воды. Палладий и платинананесенные катализаторы [3, 4] проявляют заметную активность в низкотемпературном окислении СО только при высоком содержании благородного металла (5–7 мас.%).

Описанные в литературе низкотемпературные металлокомплексные катализаторы окисления СО представляют собой либо гомогенные водные системы, содержащие хлориды металлов платиновой группы и соли металлов переменной валентности (Cu, Fe и др.) [5–6], либо те же системы, нанесенные на твердый носитель типа угля [6–12], оксида алюминия, силикагеля и т. п. [13–16]. Данные гетерогенизированные системы, как правило, обеспечивают полное удаление СО из воздуха при содержании благородного металла 1–2 мас.% и стабильны в условиях эксплуатации СИЗОД, т.е. при высокой влажности, однако гранулированный носитель создает высокое сопротивление очищаемому газовому потоку, что лимитирует их использование в средствах защиты.

Углеродные носители вследствие их особых свойств, высокой химической и термической устойчивости, простоте поверхностной модификации, высокой удельной поверхности и электронодонорным (восстановительным) свойствам позволяют стабилизировать металл в особом состоянии, необходимом для реакции низкотемпературного окисления СО. Особый интерес в этом отношении представляют волокнистые углеродные материалы [17]. Они имеют ряд преимуществ перед традиционными неорганическими носителями. Для волокнистых материалов вследствие малого диаметра волокна (5–10 мкм) характерна более высокая скорость процессов адсорбции–десорбции и, как следствие, высокая скорость установления термодинамического равновесия протекающих реакций. Волокнистая структура углеродных материалов позволяет изготовить требуемую форму каталитического фильтра с малым сопротивлением потоку очищаемого воздуха. В настоящее время в Республике Беларусь на Светлогорском ПО «Химволокно» производятся различные виды активированных углеволоконистых материалов с развитой удельной поверхностью, достигающей 1500 м²/г, и малым диаметром волокна (5–10 мкм).

Каталитическая система, эффективно удаляющая СО в широком диапазоне его концентраций при низких температурах, получена нами при использовании в качестве носителя активированной углеродной волокнистой ткани Бусофит [18]. Установлено, что каталитическая система, приготовленная пропиткой электрохимически обработанного бусофита раствором солей PdCl₂, FeCl₃, CuBr₂ и Cu(NO₃)₂ и активированная в оптимальных условиях, при непрерывной подаче очищаемого воздуха в проточном режиме ($V_0 = 13000 \text{ ч}^{-1}$) и его высокой влажности (70–85 %) обеспечивает 100 %-ную конверсию СО как при малом (0,03 об.%), так и при высоком (0,5 об.%) содержании монооксида углерода.

Показано [18, 19], что в проточном режиме на углеволоконистом PdCuFe-содержащем катализаторе реакция низкотемпературного окисления СО протекает только в присутствии воды (либо из газового потока, либо из катализатора), что в целом согласуется с результатами ранее проведенных исследований для металлокомплексных нанесенных катализаторов [7, 8, 16].

При эксплуатации нанесенного металлокомплексного катализатора в условиях высокой влажности возможно снижение его активности как вследствие накопления избыточной воды в катализаторе, так и вследствие трансформации активной фазы [16]. Поэтому важно знать пределы по содержанию воды, при которых может обеспечиваться эффективная работа катализатора. Что касается сведений о влиянии содержания воды и условий хранения на активность и состояние активной фазы PdCuFe-содержащего углеволоконистого катализатора низкотемпературного окисления СО, то они отсутствуют.

Цель настоящей работы – установление влияния содержания воды в катализаторе и условий хранения на активность и состояние активной фазы PdCuFe-содержащего углеволоконистого катализатора низкотемпературного окисления СО.

Экспериментальная часть. В качестве носителя для каталитических систем использовали активированную углеродную ткань Бусофит, полученную на открытом акционерном обществе «СветлогорскХимволокно» (Беларусь) посредством карбонизации вискозных волокон при 650–700 °С с последующей активацией паром при 750 °С. Применяли электрохимически обработанный Бусофит (Бусофит ЭХО), приготовленный при скорости подачи материала 20 м/ч и силе тока 15 А, как наиболее подходящий для приготовления катализатора материал [18].

Перед нанесением активного компонента углеродный носитель отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при 120 °С до постоянства массы. Катализатор на основе Бусофита ЭХО готовили путем пропитки углеволоконистой ткани водным раствором хлоридов палладия (II) и железа (III), бромида и нитрата меди (II). Была использована пропиточная система PdCl_2 , FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuBr_2 с мольным соотношением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{CuBr}_2$, равным 2,2, описанная нами в работе [18].

Содержание воды в катализаторе варьировали, выдерживая свежеприготовленный (после стадии активации при 170 °С) образец в эксикаторе с насыщенным водным раствором соли: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($P/P_0 = 0,53$) или KCl ($P/P_0 = 0,84$) при комнатной температуре до достижения необходимого привеса. Время выдерживания при этом колебалось в интервале 0,5–17 ч. Мы полагаем, что небольшое время выдерживания (≤ 17 ч) позволяло избежать возможной реорганизации активной фазы катализатора в избытке воды в отсутствие восстановителя. Содержание воды в образцах, загружаемых в реактор, и после каталитического опыта определяли гравиметрически.

Концентрацию CO на входе и выходе из реактора определяли на хроматографе ГазоХром 3001 на колонке длиной 2,5 м, заполненной активированным углем марки АГ-2, при расходе газа-носителя (воздуха) 100 мл/мин. Конверсию CO рассчитывали по разности его содержания в одинаковых по объему пробах газа до и после реактора. Погрешность определения конверсии составляла $\pm 1,0$ %, доверительный интервал 0,95. При малом содержании CO (0,03 об.%) в очищаемом воздухе и степенях его превращения выше 98 % концентрацию CO на выходе определяли на газоанализаторе Тесто 340 («Testo GmbH», Германия; предел детектирования по CO $1,0 \cdot 10^{-5}$ об.%). Влажность газовой смеси определяли измерителем влажности Testo 605-H1 («Testo GmbH», Германия).

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ)-спектры снимали на спектрометре Kratos Axis His, используя источник рентгеновских лучей AlK_α (1486,6 эВ) мощностью 169 Вт с анализатором проходящей энергии 40 эВ в Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН. Спектры были получены при нормальной эмиссии с применением нейтрализатора заряда. Все энергии связи корректировали относительно линии C1s с энергией 284,5 эВ. Спектры разлагали на компоненты по программе Casa XPS. Образцы для XPS исследований помещали в ампулы. Ампулы вскрывали непосредственно перед проведением измерений.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре HZG 4A («Карл Цейс Йена», ГДР) с CuK_α -излучением (Ni-фильтр, длина волны излучения 1,5417 Å). ЭМ-снимки катализаторов получены на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420. Концентрацию палладия в приготовленных растворах контролировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Vista Pro («Varian», США), а содержание меди и железа – на атомно-адсорбционном спектрометре Spectr AA-200 («Varian»).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показана зависимость конверсии CO от продолжительности опыта для катализатора с разным начальным содержанием воды при пропускании газовой смеси с содержанием CO 0,03 (а) и 0,5 (b) об.%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях испытания образцов катализатора (проточный реактор с внутренним диаметром 2 см) с исходным содержанием воды 1,5 и 6,5 мас.% начальная конверсия CO как при малом, так и высоком содержании монооксида углерода в очищаемом воздухе составляет 100 % и в ходе каталитического опыта не меняется (кривые 1 и 2), при этом содержание воды в образцах после опыта не превышает 8,2 мас.% (табл. 1, образцы 1 и 2).

Для образца катализатора, содержащего 7,9 мас.% H_2O , полное превращение 0,5 об.% CO (рис. 1, b, кривая 3) также наблюдается в течение всего опыта. При содержании в воздухе 0,03 об.% начальная конверсия для данного образца составляет 95 % и уже через 30 мин достигается полное превращение CO.

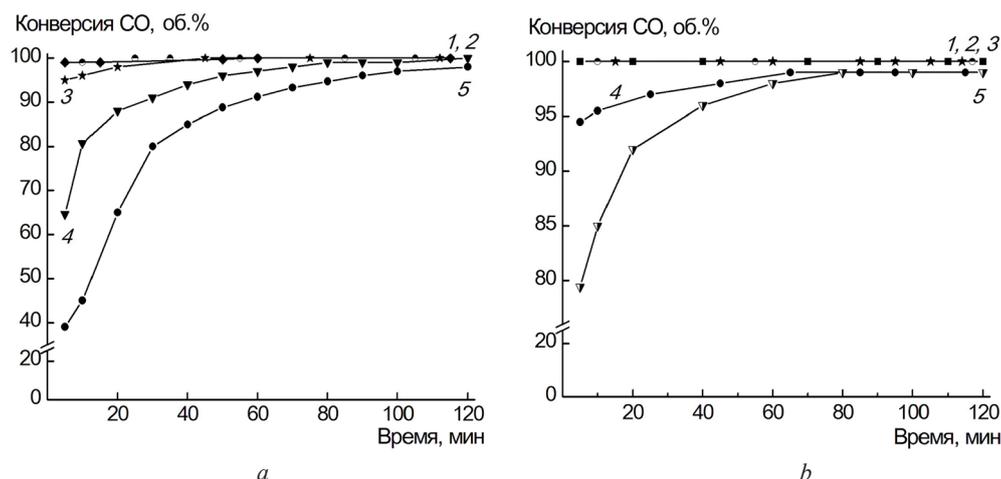


Рис. 1. Зависимость конверсии СО от времени реакции и содержания воды для PdCuFe-содержащего углеродистого катализатора. Содержание СО в реакционной смеси: *a* – 0,03 об.%, *b* – 0,5 об.%; V_0 – 13000 ч⁻¹. Содержание воды в катализаторе, мас.‰: 1 – 1,5; 2 – 6,5; 3 – 7,9; 4 – 12,5; 5 – 21

Fig. 1. Effect of the reaction time and water content in PdCuFe-containing carbon fibrous catalyst on CO conversion. CO content in reaction mixture: *a* – 0,03 vol.%, *b* – 0,5 vol.%; V_0 – 13000 h⁻¹. Water content in catalyst, wt. ‰: 1 – 1,5; 2 – 6,5; 3 – 7,9; 4 – 12,5; 5 – 21

Т а б л и ц а 1. Содержание воды в исходном катализаторе и после опыта

T a b l e 1. Water content in as-prepared catalyst and after reaction

Номер образца	Содержание воды в исходном катализаторе, мас.‰	Содержание воды (мас.‰) в катализаторе после опыта при содержании СО в воздухе и влажности реакционной среды 70 %	
		0,03 об.‰	0,5 об.‰
1	1,5	7,5	5,5
2	6,5	8,2	6,3
3	7,9	8,5	6,7
4	12,5	9,5	7,9
5	21,0	12,1	9,5

С увеличением содержания воды в исходном катализаторе до 12,5 мас.‰ начальная конверсия монооксида углерода снижается и составляет 63 и 94 % соответственно для 0,03 и 0,5 об.‰ СО в воздухе (кривые 4). Продолжительность индукционного периода в обоих случаях равна ~ 80 мин, а содержание воды после опыта 9,5 и 7,9 мас.‰ соответственно для малого и высокого содержания СО в очищаемом воздухе.

С увеличением содержания воды в исходном катализаторе до 21 мас.‰ начальная конверсия СО заметно падает и составляет 39 и 79 % для 0,03 и 0,5 об.‰ СО соответственно. В ходе каталитического опыта степень превращения СО повышается и через 2 ч опыта составляет не менее 98 %, содержание воды при этом уменьшается и составляет 12,1 и 9,5 мас.‰ для 0,03 и 0,5 об.‰ СО соответственно (табл. 1, образец 5).

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в условиях эксперимента (20 °С, относительная влажность газовой смеси СО – 70 %) для катализатора, приготовленного пропиткой бусофита ЭХО раствором солей PdCl₂–FeCl₃–CuBr₂–Cu(NO₃)₂ и содержащего (мас.‰) 1,87 Pd, 11,7 Cu и 0,7 Fe от массы углеродистого носителя, оптимальным содержанием воды, при котором обеспечивается очистка воздуха ниже предельно допустимой концентрации (ПДК) СО в рабочей зоне (20 мг/м³, 17,5 ppm, согласно ГОСТ 12.1.005-88) как при малой, так и высокой концентрации монооксида углерода в воздухе, является интервал 1,5–7,9 мас.‰. При более высоком содержании частично или полностью перекрывается доступ монооксида углерода вследствие его малой растворимости в воде к активным центрам нанесенной каталитической системы [16], что особенно выражено при низкой концентрации СО в очищаемом воздухе.

Исследования активности разработанных катализаторов после их хранения в различных условиях, результаты которых отражены в табл. 2, свидетельствуют о заметном снижении активности образцов после хранения на воздухе в условиях высокой влажности.

Катализатор, хранившийся на воздухе в течение месяца, обеспечивает начальную (через 5 мин опыта) конверсию CO 25 и 88 % соответственно при содержании в реакционной смеси 0,03 и 0,5 об.% CO (табл. 2, образец 2). Обработка хранившегося на воздухе катализатора реакционной смесью с высоким содержанием (0,5 об.%) CO в течение часа приводит к практически полному восстановлению его каталитической активности. При малом содержании CO в воздухе через 1 ч степень превращения CO составляет 78 %.

Результаты, представленные в табл. 2 (образец 3), свидетельствуют о том, что активность катализатора после хранения на воздухе может быть повышена посредством дополнительной термической обработки. Сушка данного образца при 110 °C за 3 ч привела к полному восстановлению исходной активности катализатора: в обоих режимах как при малом, так и высоком содержании CO обеспечивается 100 %-ная конверсия CO в течение опыта. Также эксперименты показали, что содержание воды в свежеприготовленном образце составляло 5,5 мас.%, а после его хранения на воздухе в течение месяца – 21 мас.%. Высокое содержание воды в катализаторе, как уже отмечалось выше, одна из причин снижения его активности после хранения на воздухе.

Т а б л и ц а 2. Влияние условий хранения катализатора на его каталитическую активность

T a b l e 2. Effect of catalyst storage conditions on its activity

Номер образца	Условия и продолжительность хранения катализатора	Содержание H ₂ O в катализаторе, мас.%	Конверсия CO (об.%) при содержании его в воздухе и влажности реакционной среды 70 %			
			0,03 об.%		0,5 об.%	
			продолжительность опыта, мин			
			5	120	5	120
1	Свежеприготовленный образец	5,5	100	100	100	100
2	Свежеприготовленный образец хранился на воздухе при комнатной температуре 1 месяц (<i>T</i> – 18–23 °C, влажность воздуха – 45–55 %)	21,0	25	88	88	99
3	Образец после хранения на воздухе просушен при 110 °C в течение 3 ч	1,5	100	100	100	100
4	Образец после опыта хранился в герметично закрытом реакторе 1 месяц	5,2	98	98	100	100
5	Образец после опыта хранился в герметично закрытом реакторе 24 месяца	5,2	97	97	97	99
6	Образец после опыта просушен при 50 °C в течение 1 ч и хранился в запаянной ампуле 12 месяцев	2,5	99	100	100	100
7	Свежеприготовленный образец хранился в запаянной ампуле 24 месяца	5,5	100	100	100	100

Для выяснения изменений, происходящих с катализатором в процессе хранения, образцы были исследованы методом РФЭС. Pd3*d* и Cu2*p* РФЭ-спектры с их разложением на компоненты приведены на рис. 2, а наблюдаемые значения энергии связи и их отнесение – в табл. 3.

Pd3*d* РФЭ-спектр свежеприготовленного активированного при 170 °C образца характеризуется наличием трех компонентов с энергиями связи Pd3*d*_{5/2} 337,0771 (компонента I), 337,29563 (компонента II) и 339,0956 эВ (компонента III) и соответствующими им энергиями связи Pd3*d*_{3/2} 342,2771, 342,4956 и 344,2956 эВ.

Согласно литературным данным, энергия связи Pd3*d*_{5/2} около 337,3 эВ характеризует Pd в окисленном состоянии – Pd (II) – на активированном угле [21]. Это может быть либо PdCl₂, либо его гидроксогалогенидный комплекс, координационно связанные с основными участками углеродного носителя с образованием π-комплексов с фрагментами C=C углеродных сеток [22]. Состояние Pd с повышенной энергией связи, равной 339,0956 эВ, можно идентифицировать как соответствующее взаимодействию иона [PdCl₄]²⁻ с электронно-дефицитными участками активированного углеродного носителя [23].

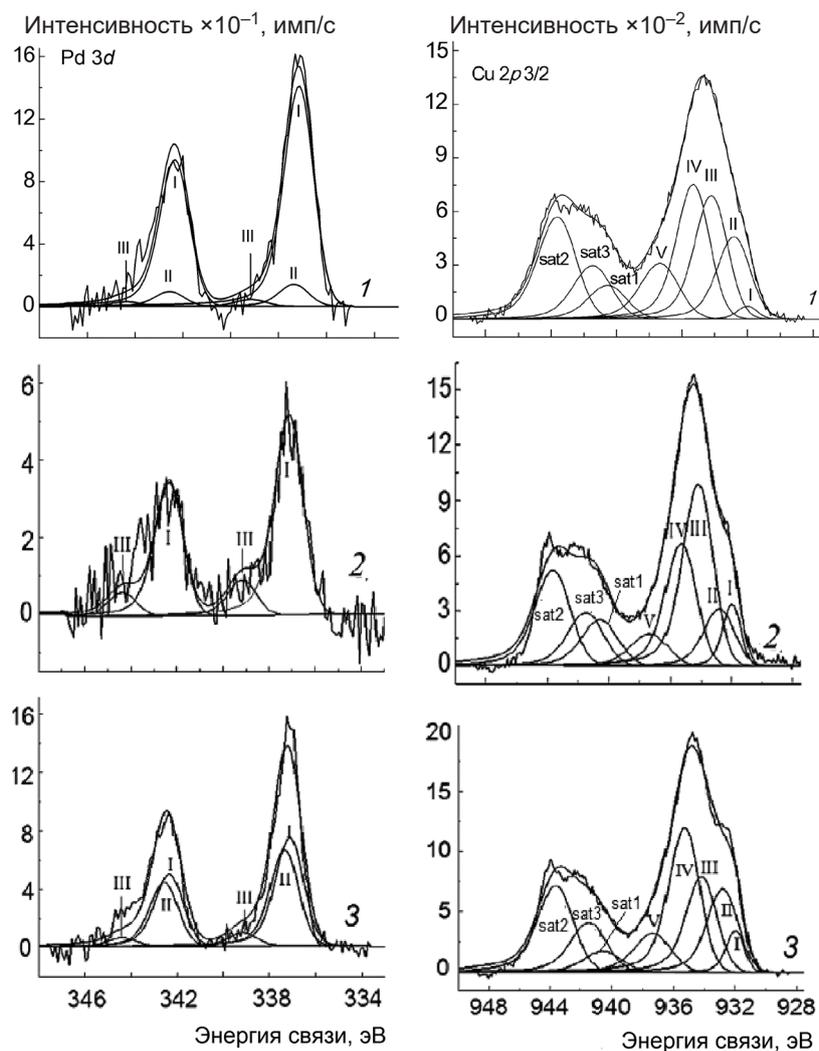


Рис. 2. РФЭ-спектры Pd3d и Cu2p с разложением на компоненты образцов 1, 2 и 3 (табл. 2) в каталитической системе, приготовленной пропиткой бусофита ЭХО раствором PdCl₂–FeCl₃–CuBr₂–Cu(NO₃)₂

Fig. 2. XPS spectra with decomposition into components of busophyte ECHO samples 1, 2 and 3 (table 2), impregnated with PdCl₂–FeCl₃–CuBr₂–Cu(NO₃)₂ solution

Согласно [24], некоторое смещение энергии связи в область меньших значений (от 337,2956 до 337,0771 эВ) может свидетельствовать о Cu–Pd взаимодействии, т. е. об образовании в ходе каталитического опыта или при активации при повышенных температурах биметаллических совместных центров на поверхности углеродного носителя. С другой стороны, состояние палладия с энергией связи Pd3d_{3/2} 337,0771 эВ, фиксируемое в активированном при 170 °С и обработанных реакционной смесью образцах катализатора, близко к состоянию Pd(I) в комплексе Pd₂Cl₂–графит [25].

Cu РФЭ-спектры исследованных образцов катализатора характеризуются наличием пяти компонентов с энергиями связи Cu2p_{3/2}, равными 931,9261, 932,7235, 934,1061, 935,2115 и 937,2385 эВ. Энергии связи 934,1061 и 935,2115 эВ характеризуют медь в состоянии Cu(II), что подтверждается наличием сателлитов с E_{св} 940,4323 и 943,514 эВ для первой компоненты и 941,3517 эВ для второй компоненты. Энергия связи около 934,1 эВ характеризует частицы Cu(II) в объемном оксиде или свободном соединении (в виде CuBr₂) [26]. Согласно [27], двухвалентная Cu2p_{3/2}, нанесенная на активированный уголь, с энергией связи 935,2 эВ представляет собой фазу высокодисперсного Cu₂Cl(OH)₃. Cu2p_{3/2} компонента с наивысшим значением E_{св} (937,2385 эВ), вероятнее всего, связана с присутствием в образцах меди, закрепленной по ионообменному механизму на карбоксильных или гидроксильных группах углеродного носителя, подобно ионообменному взаимодействию меди на λ-Al₂O₃ [28] или цеолите [29].

Энергія сувязі около 932,7 эВ указывае на прысутствае в образцах меді в становіі Cu(I)/Cu(0) [30, 31]. Значенне $E_{св}$ для кампаненты I в $Cu2p_{3/2}$ РФЭ-спектрах равно 931,9261 эВ и заметно ниже этого показателя для становіі Cu(I)/Cu(0), это является подтверждением, что Cu(I) находится во взаимодействии с Pd(I) [24].

Таблица 3. Расшифровки РФЭ-спектров PdCuFe-содержащих катализаторов на основе бусофита ЭХО после хранения на воздухе и сушки

Table 3. Decoding of X-ray spectra of PdCuFe-containing catalysts on the basis of busophyte ECHO after storage in air and drying

Номер образца	Условия обработки	Спектр и его отнесение								
		(a) Pd3d _{5/2} and (b) Pd3d _{3/2}								
		I (BE = 337,0771 (a), 342,2771 эВ (b)); Pd(I) в Pd ₂ Hal ₂ и PdO		II (BE = 337,2956 (a), 342,4956 эВ (b)); PdCl ₂ от Pd(OH)Hal		III (BE = 339,0956 (a), 344,2956 эВ (b)); PdCl ₄ ²⁻				
%	ат.%	%	ат.%	%	ат.%					
1	Активация при 170 °С после сушки, 4 ч	88,70	0,168	8,70	0,017	2,63	0,005			
2	Хранение на воздухе при комнатной температуре после активации, 1 месяц	84,98	0,059	0	0	15,02	0,011			
3	Сушка на воздухе при 110 °С после хранения, 3 ч	48,70	0,078	37,46	0,061	13,86	0,022			
		Cu ₂ P _{3/2}								
		I Cu(I) в активном центре с Pd(I)		II Cu(I) и Cu(0)		III CuO, CuBr ₂		IV Cu ₂ Cl(OH) ₃		V Изолированная Cu(II)
		%	ат.%	%	ат.%	%	ат.%	%	ат.%	%
1	Активация при 170 °С после сушки, 4 ч	2,10	0,056	5,00	0,130	35,60	0,950	38,80	1,030	18,50
2	Хранение на воздухе при комнатной температуре после активации, 1 месяц	9,37	0,27	3,08	0,09	46,5	1,36	31,50	0,92	9,60
3	Сушка на воздухе при 110 °С после хранения, 3 ч	7,43	0,28	5,36	0,20	29,2	1,10	44,34	1,67	13,65

Ранее было обнаружено [9–11], что стационарная активность каталитической системы PdCl₂–Cu(NO₃)₂–CuCl₂, нанесенной на уголь или γ-Al₂O₃, в реакции окисления СО коррелирует с содержанием фазы Cu₂Cl(OH)₃, наличие которой фиксируется методом рентгенофазового анализа. В работе [18] с использованием методов РФЭС и РФА установлено, что активность каталитической системы, приготовленной пропиткой электрохимически обработанного бусофита растворами солей PdCl₂, FeCl₃, CuBr₂ и Cu(NO₃)₂ и активированная путем прокаливании на воздухе при 170 °С, определяется наличием фазы гидроксихлорида меди(II) Cu₂Cl(OH)₃ ромбической кристаллической модификации атакамит.

Результаты РФЭС исследований, представленные в табл. 4, свидетельствуют, что в активированном при 170 °С образце значительная часть нанесенной меди (~ 38,8 %) находится в виде фазы высокодисперсной Cu₂Cl(OH)₃. Для выяснения кристаллической модификации Cu₂Cl(OH)₃ требуется исследование методом РФА.

На рис. 3 показаны дифрактограммы углеродного носителя Бусофита ЭХО и образцов катализатора, приготовленного на его основе. Широкое гало, наблюдаемое на рентгенограмме Бусофита ЭХО (кривая I) при 2θ ≈ 19°, свидетельствует о его аморфном состоянии. Такие же гало присутствуют на рентгенограммах остальных образцов. На дифрактограмме свежеприготовленного образца катализатора присутствуют четкие рефлексы, отвечающие углам рассеяния

Таблица 4. Поверхностное содержание палладия и меди в PdCuFe-содержащих катализаторах на основе Бусофита ЭХО после хранения на воздухе и сушки

Table 4. Surface content of palladium and copper in PdCuFe-containing catalysts on the basis of Busophyte ECHO after storage in air and drying

Номер образца	Условия обработки	Содержание, ат.%							
		Pd3d	Cu2p	Fe2p	O1s	C1s	N1s	Cl2p	Br3p
1	Активация при 170 °С, 4 ч	0,19	4,23	2,51	15,36	75,01	0	1,44	1,26
2	Хранение на воздухе при комнатной температуре после активации, 1 месяц	0,07	4,62	2,29	16,87	73,55	0	2,18	0,45
3	Сушка на воздухе при 110 °С после хранения, 3 ч	0,16	5,87	2,06	18,72	67,86	0	4,15	1,18

$2\theta = 16,2, 17,7, 31,5, 32,2, 35,6, 39,7, 42,4, 44,2, 50,1, 53,4, 57,3, \text{ и } 59,2^\circ$. Они свидетельствуют о присутствии в образце гидроксихлорида меди(II) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ромбической кристаллической модификации атакамит [20]. На рис. 3 рефлекссы атакамита обозначены буквой А.

Данные РФА для хранившегося на воздухе катализатора свидетельствуют о рекристаллизации фазы меди. Хранение на воздухе сопровождается заметным увеличением интенсивности рефлекссов гидроксихлорида меди(II) $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ромбической кристаллической модификации атакамит, что, вероятно, связано с сегрегацией фазы (рис. 3, кривая 3). Результаты РФА согласуются с итогами СЭМ исследований, которые подтверждают отмеченное явление сегрегации активной фазы при хранении катализатора на воздухе. В катализаторах, подвергнутых хранению на воздухе в течение месяца, в отличие от свежеприготовленных образцов, четко заметны крупные агломераты. После хранения на воздухе количество высокодисперсной фазы $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ снижается с 38,8 (табл. 3, образец 1) до 31,5 отн.% (табл. 3, образец 2).

Исследования образцов разработанных палладиймедьжелезосодержащих катализаторов методом РФЭС и анализ полученных спектров (рис. 2) также показали, что в Pd3d РФЭС-спектре образца, хранившегося на воздухе в течение месяца, компонента II, характеризующая Pd в окисленном состоянии – Pd (II) – на активированном угле, отсутствует, а общее содержание палладия в приповерхностном слое катализатора уменьшается более чем в 2,5 раза (табл. 4, образец 2). Содержание окислителей (меди и железа) в приповерхностном слое хранившегося на воздухе образца изменяется незначительно, а соответственно атомные отношения Fe/Pd и Cu/Pd возрастают в 2,5 и 3 раза по сравнению со свежеприготовленным катализатором.

Интенсивность

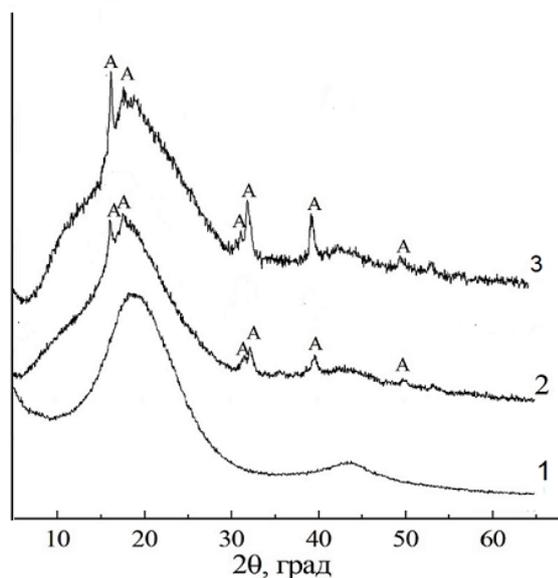


Рис. 3. Дифрактограммы носителя Бусофит ЭХО (1) и образцов катализатора на его основе (2, 3). 1 – Бусофит ЭХО, 2 – свежеприготовленный образец, 3 – образец после опыта хранения на воздухе в течение месяца

Fig. 3. Diffractograms of carbon support Busophyte ECHO (1) and catalysts on its basis (2, 3). 1 – Busophyte ECHO, 2 – as-prepared catalyst, 3 – catalyst after experiment stored in air for one month

Именно все эти изменения в образце (уменьшение содержания палладия в приповерхностном слое и сегрегация фазы атакамита) наряду с повышенным содержанием воды (21 мас.%) обуславливают низкую активность в окислении СО катализатора после хранения на воздухе. Сушка катализатора при 110 °С приводит к повышению содержания палладия до сравнимого со свежеприготовленным образцом уровня (табл. 4, образец 3) и увеличению концентрации фазы атакамита меди в приповерхностном слое катализатора до 44,34 мас.% – даже выше чем в исходном образце, что является одной из причин (наряду с удалением избыточной воды из катализатора) реактивации катализатора (табл. 2, образец 3).

При герметичной упаковке свежеприготовленного образца активность катализатора сохраняется на протяжении длительного периода хранения (2 года) (табл. 2, образец 7). Образец, просушенный при 50 °С после каталитического опыта и герметично упакованный, также обеспечивает полное удаление СО после хранения (12 месяцев) в обоих режимах в течение опыта (табл. 2, образец 6).

Заключение. Результаты исследований показали, что влажность в пределах 1,5–7,9 мас.% является оптимальной для эффективного функционирования PdCuFe-содержащего катализатора на основе углеволокнистого материала Бусофит ЭХО в реакции низкотемпературного окисления СО. Деактивация этих катализаторов при хранении на воздухе обусловлена уменьшением содержания палладия в приповерхностном слое носителя, сегрегацией и уменьшением содержания атакамита $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ на поверхности катализатора, а также повышением общей влажности образцов. На основании полученных результатов можно сделать вывод о необходимости герметичной упаковки как свежеприготовленных катализаторов, так и образцов подвергнутых сушке (при 50 °С) после каталитического опыта с целью сохранения исходной активности. После хранения на воздухе требуется реактивация при 110 °С на воздухе не менее 3 ч.

Список использованных источников

1. Lamb, A. B. The removal of carbon monoxide from air / A. B. Lamb, W. C. Bray, J. C. W. Frazer. // *Ind. Eng. Chem.* – 1920. – Vol. 12, N 3. – P. 213–221. <https://doi.org/10.1021/ie50123a007>
2. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and carbon monoxide / M. Haruta [et al.] // *J. Catal.* – 1989. – Vol. 115, N 2. – P. 301–309.
3. Catalytic removal of carbon monoxide over carbon supported palladium catalyst / A. K. Srivastava [et al.] // *J. Haz. Mater.* – 2012. – Vol. 241–242. – P. 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.001>
4. Mechanism of low-temperature CO oxidation on Pt/Fe-containing catalysts pretreated with water / A. Tomita [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117, N 1. – P. 1268–1277. <https://doi.org/10.1021/jp304940f>
5. Низкотемпературное окисление СО водными растворами солей Pd / Г. Д. Закумбаева [и др.] // Докл. АН СССР. – 1964. – Т. 159, № 7. – С. 712–714.
6. Восстановление солей меди(II) окисью углерода в водных растворах комплексов палладия(II) / В. А. Голодов [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 1984. – Т. 25, № 2. – С. 330–341.
7. Choi, K. I. CO oxidation over Pd and Cu catalysts I. Unreduced PdCl_2 and CuCl_2 dispersed on alumina or carbon / K. I. Choi, M. A. Vannice // *J. Catal.* – 1991. – Vol. 127, N 2. – P. 465–488. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90179-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90179-8)
8. Dyakonov, A. J. Abatement of CO from relatively simple and complex mixtures. II. Oxidation on Pd-Cu/C catalysts / A. J. Dyakonov // *Appl. Catal. B: Environmental.* – 2003. – Vol. 45, N 2. – P. 257–267. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(03\)00167-x](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(03)00167-x)
9. Park, E. D. Effects of copper phase on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts // E. D. Park, J. S. Lee // *J. Catal.* – 1998. – Vol. 180, N 2. – P. 123–131. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2263>
10. Park, E. D. Active states of Pd and Cu in carbon-supported Wacker-type catalysts for low temperature CO oxidation // E. D. Park, S. H. Choi, J. S. Lee // *J. Phys. Chem.* – 2000. – Vol. 104, N 23. – P. 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
11. Park, E. D. Effects of surface treatment of the support on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts // E. D. Park, J. S. Lee // *J. Catal.* – 2000. – Vol. 193, N 2. – P. 5–15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
12. Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts / L. Wang [et al.] // *Catal. Today.* – 2010. – Vol. 153, N 3–4. – P. 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.067>
13. Desai, M. N. Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized Wacker catalyst / M. N. Desai, J. B. Butt, J. S. Dranoff // *J. Catal.* – 1983. – Vol. 79, N 1. – P. 95–103. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90292-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90292-0)
14. Кинетика и механизм окисления монооксида углерода на нанесённом металлокомплексном катализаторе $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / И. А. Котарева [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 2008. – Т. 49, № 1. – С. 22–30.
15. Ракитская, Т. Л. Адсорбционные свойства базальтового туфа и каталитическая активность закрепленных на нем ацидокомплексов Pd (II) и Cu (II) в реакции окисления монооксида углерода / Т. Л. Ракитская, Т. А. Киосе, В. Я. Волкова // *Укр. хим. журн.* – 2008. – Т. 74, № 3–4. – С. 80–85.
16. The stability and deactivation of Pd-Cu- $\text{Cl}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture / Y. Shen [et al.] // *Catal. Sci. Tech.* – 2011. – Vol. 1, N 1. – P. 1202–1207. <https://doi.org/10.1039/c1cy00146a>
17. Эффективные платиносодержащие катализаторы для низкотемпературного окисления СО / С. Г. Хаминец [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2010. – Т. 84, № 4. – С. 641–646.
18. Влияние условий приготовления на формирование активной фазы углеволокнистых каталитических систем низкотемпературного окисления СО / В. З. Радкевич [и др.] // *Кинетика и катализ.* – 2014. – Т. 55, № 2. – С. 263–278. <https://doi.org/10.7868/s0453881114020087>
19. Исследование углеволокнистых каталитических систем низкотемпературного окисления СО в условиях имитации дыхания / С. Г. Хаминец [и др.] // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2014. – № 4. – С. 38–44.

20. The structure of atacamite and its relationship to spinel / J. B. Parise, B. G. Hyde // *Acta Crystallogr. C.* – 1986. – Vol. 42, N 10. – P. 1277–1280. <https://doi.org/10.1107/s0108270186092570>
21. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: the effect of copper nanoparticles / N. Barrabes [et. al.] // *Appl. Catal. B: Environmental.* – 2006. – Vol. 62, N 1–2. – P. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.015>
22. Симонов, П. А. Приготовление катализаторов Pd/C: исследование процессов формирования активных центров на молекулярном уровне / П. А. Симонов, С. Ю. Троицкий, В. А. Лихолобов // *Кинетика и катализ.* – 2000. – Т. 41, № 2. – С. 281–297.
23. Палладиевые катализаторы на углеродных носителях. 1. Общие закономерности адсорбции H_2PdCl_4 / П. А. Симонов [и др.] // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1988. – Т. 12. – С. 2719–2724.
24. Gustafson, B. L. XPS and XRD studies of supported Pd-Cu bimetallics / B. L. Gustafson, P. S. Wehner // *Appl. Surf. Sci.* – 1991. – Vol. 52, N 4. – P. 261–270. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(91\)90068-u](https://doi.org/10.1016/0169-4332(91)90068-u)
25. Темкин, О. Н. Комплексы Pd(I) в координационной химии и катализе / О. Н. Темкин, Л. Г. Брук // *Успехи химии.* – 1983. – Т. 52. – С. 206–243.
26. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник / В. И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
27. Direct synthesis of dimethyl carbonate over activated carbon supported Cu-based catalysts / J. Bian [et al.] // *J. Chem. Eng.* – 2010. – Vol. 165, N 2. – P. 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.002>
28. Grobowski, E. Copper (II) supported on alumina: interaction of copper ions with hydroxyl groups of alumina / E. Grobowski, M. Primet // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1991. – N 1. – P. 11–12. <https://doi.org/10.1039/c3991000011>
29. Hwang, I. C. *In situ* X-ray photoelectron spectroscopy study of Cu/ZSM-5 in the selective catalytic reduction of NO by propene / I. C. Hwang, S. I. Woo // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101, N 20. – P. 4055–4059. <https://doi.org/10.1021/jp963380c>
30. Surface characterization of copper (II) oxide-zinc oxide methanol-synthesis by x-ray photoelectron spectroscopy. 1. Precursor and calcined catalysts / Y. Okamoto [et. al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 1983. – Vol. 87, N 19. – P. 3740–3747. <https://doi.org/10.1021/j100242a034>
31. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn / M. C. Biesinger [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 257, N 3. – P. 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2010.07.086>

Reference

1. Lamb A. B., Bray W. C., Frazer J. C. W., The removal of carbon monoxide from air. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 1920, vol.12, no. 3, pp. 213–221. <https://doi.org/10.1021/ie50123a007>
2. Haruta M., Yamada M., Kobayashi T., Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 1989, vol. 115, no. 2, pp. 301–309. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1)
3. Srivastava A. K., Saxena A., Shah D., Mahato T. H., Singh B., Shrivastava A. R., Gutch P. K., Shinde C. P. Catalytic removal of carbon monoxide over carbon supported palladium catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 241–242, pp. 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.001>
4. Tomita A., Shimizu K., Kato K., Akita T., Tai Y. Mechanism of low-temperature CO oxidation on Pt/Fe-containing catalysts pretreated with water. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117, no. 1, pp. 1268–1277. <https://doi.org/10.1021/jp304940f>
5. Zakumbaeva G. D., Noskova R. Ph., Konaev E. N., Sokolskiy D. V. Low-temperature CO oxidation with Pd salts solutions. *Doklady Akademii Nauk SSSR = Reports of the Academy of Sciences of USSR*, 1964, vol. 159, no. 7, pp. 712–714 (in Russian).
6. Golodov V. A., Kuksenko E. L., Taneeva G. V., Alekseev A. M., Geminova M. V. Copper (II) salts reduction with carbon monoxide in palladium (II) complexes aqueous solutions. *Kinetika i kataliz = Kinetics and Catalysis*, 1984, vol. 25, no. 2, pp. 330–341 (in Russian).
7. Choi K. I., Vannice M. A. CO oxidation over Pd and Cu catalysts I. Unreduced $PdCl_2$ and $CuCl_2$ dispersed on alumina or carbon. *Journal of Catalysis*, 1991, vol. 127, no. 2, pp. 465–488. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90179-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90179-8)
8. Dyakonov A. J. Abatement of CO from relatively simple and complex mixtures. II. Oxidation on Pd-Cu/C catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, vol. 45, no. 4, pp. 257–267. [https://doi.org/10.1016/s0926-3373\(03\)00167-x](https://doi.org/10.1016/s0926-3373(03)00167-x)
9. Park E. D., Lee J. S. Effects of copper phase on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts. *Journal of Catalysis*, 1998, vol. 180, no. 2, pp. 123–131. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2263>
10. Park E. D., Choi S. H., Lee J. S. Active states of Pd and Cu in carbon-supported Wacker-type catalysts for low temperature CO oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, no. 23, pp. 5586–5594. <https://doi.org/10.1021/jp000583z>
11. Park E. D., Lee J. S. Effects of surface treatment of the support on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts. *Journal of Catalysis*, 2000, vol. 193, no. 2, pp. 5–15. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2879>
12. Wang L., Zhou Y., Liu Q., Guo Y., Lu G. Effect of surface properties of activated carbon on CO oxidation over supported Wacker-type catalysts. *Catalysis Today*, 2010, vol. 153, no. 3–4, pp. 184–188. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.067>
13. Desai M. N., Butt J. B., Dranoff J. S. Low-temperature oxidation of CO by a heterogenized Wacker catalyst. *Journal of Catalysis*, 1983, vol. 79, no. 1, pp. 95–103. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90292-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90292-0)
14. Kotareva I. A., Oshanina I. V., Odintsov K. U., Bruk L. G., Temkin O. N. Kinetics and mechanism of carbon monoxide oxidation on supported metal-complex catalyst $PdCl_2-CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$. *Kinetics and Catalysis*, 2008, vol. 49, no. 1, pp. 18–26. <https://doi.org/10.1134/s0023158408010035>

15. Rakitskaya T. L., Kiose T. A., Volkova V. Ya. Adsorption properties of basalt tuff and catalytic properties of immobilized on its surface Pd (II) and Cu (II) acetate complexes in carbon monoxide oxidation reaction. *Ukrains'kii khimichnii zhurnal = Ukrainian Chemistry Journal*, 2008, vol. 74, no. 3–4, pp. 80–85 (in Russian).
16. Shen Y., Guo Y., Wang L., Wang Y., Guo Y., Gong X., Lu G. The stability and deactivation of Pd-Cu-Cl_x/Al₂O₃ catalyst for low temperature CO oxidation: an effect of moisture. *Catalysis Science & Technology*, 2011, vol. 1, no. 1, pp. 1202–1207. <https://doi.org/10.1039/c1cy00146a>
17. Khaminets S. G., Potapova L. L., Radkevich V. Z., Kochubey D. I., Egiazarov Yu. G. Effective platinum catalysts for low-temperature oxidation of CO. *Zhurnal phisicheskoy khimii = Russian Journal of physical chemistry A*, 2010, vol. 84, no. 4, pp. 561–565. <https://doi.org/10.1134/s0036024410040072>
18. Radkevich V. Z., Wilson K., Khaminets S. G., Sen'ko T. L. Effect of preparation conditions on the formation of the active phase of carbon fiber catalytic systems for the low-temperature oxidation of carbon monoxide. *Kinetics and Catalysis*, 2014, vol. 55, no. 2, pp. 252–267. <https://doi.org/10.1134/s0023158414020086>
19. Khaminets S. G., Radkevich V. Z., Wilson K., Sen'ko T. L., Study of fibrous carbon catalytic systems for low temperature CO oxidation under human breath imitation conditions], *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no. 4, pp. 38–44 (in Russian).
20. Parise J. B., Hyde B. G. The structure of atacamite and its relationship to spinel. *Acta Crystallographica C*, 1986, vol. 42, no. 10, pp. 1277–1280. <https://doi.org/10.1107/s0108270186092570>
21. Barrabes N., Just J., Dafinov A., Medina F., Fierro J. L. G., Sueiras J. E., Salagre P., Cesteros Y. Catalytic reduction of nitrate on Pt-Cu and Pd-Cu on active carbon using continuous reactor: the effect of copper nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 62, no. 1–2, pp. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.06.015>
22. Simonov P. A., Troitskii S. Yu., Likhonobov V. A. Preparation of the Pd/C catalysts: A molecular-level study of active site formation. *Kinetics and Catalysis*, 2000, vol. 41, no. 2, pp. 255–269. <https://doi.org/10.1007/bf02771428>
23. Simonov P. A., Semikolenov V. A., Likhonobov V. A., Voronin A. I., Ermakov Yu. I. Palladium catalysts on the basis of carbon supports. 1st report. General regularities of H₂PdCl₄ adsorption. *Izvestia Akademii nauk SSSR. Seryya khimicheskikh nauk = Proceedings of the Academy of Sciences of USSR. Chemistry Series*, 1988, vol. 12, pp. 2719–2724 (in Russian).
24. Gustafson B. L., Wehner P. S. XPS and XRD studies of supported Pd-Cu bimetallics. *Applied Surface Science*, 1991, vol. 52, no. 4, pp. 261–270. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(91\)90068-u](https://doi.org/10.1016/0169-4332(91)90068-u)
25. Temkin O. N., Bruk L. G. Pd(I) complexes in coordination chemistry and catalysis. *Uspehi himii = Russian chemical reviews*, 1983, vol. 52, no. 2, pp. 117–137 <https://doi.org/10.1070/rc1983v052n02abeh002802>
26. Nefedov V. I. *XPS of chemical compounds*. Moscow: Khimiya Publ., 1981. 256 p. (in Russian).
27. Bian J., Wei X. W., Jin Y. R., Wang L., Luan D. C., Guan Z. P. Direct synthesis of dimethyl carbonate over activated carbon supported Cu-based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 165, no. 2, pp. 686–692. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.002>
28. Grobowski E., Primet M. Copper (II) supported on alumina: interaction of copper ions with hydroxyl groups of alumina. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1991, vol. 1, pp. 11–12. <https://doi.org/10.1039/c39910000011>
29. Hwang I. C., Woo S. I. *In situ* X-ray photoelectron spectroscopy study of Cu/ZSM-5 in the selective catalytic reduction of NO by propene. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, no. 20, pp. 4055–4059. <https://doi.org/10.1021/jp963380c>
30. Okamoto Y., Fukino K., Imanaka T., Teranishi S. Surface characterization of copper (II) oxide-zinc oxide methanol-synthesis by x-ray photoelectron spectroscopy. 1. Precursor and characted catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 1983, vol. 87, no. 19, pp. 3740–3747. <https://doi.org/10.1021/j100242a034>
31. Biesinger M. C., Payne B. P., Lau L. W. M., Gerson A., Smart R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 2010, vol. 257, no. 3, pp. 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>

Информация об авторах

Хаминец Сергей Георгиевич – канд. хим. наук, науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: holyfreezer@gmail.com

Матвейчук Сергей Васильевич – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: msv@ifoch.bas-net.by

Тычинская Людмила Юльевна – канд. хим. наук, зав. лаб. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Khaminets Siarhei G. – Ph. D. (Chemistry), Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: holyfreezer@gmail.com

Matveichuk Siarhei V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov str., 220072, Minsk, Belarus). E-mail: msv@ifoch.bas-net.by

Tychinskaya Lyudmila Y. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus. (13, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by