

новано модель поверхні наноккомпозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  —  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилан та встановлено кути між хімічними зв'язками амінопропільної групи та їх довжину.

**РЕЗЮМЕ.** Получен магниточувствительный носитель лекарственных средств на основе магнетита с полиакриламидным слоем. Создана модель магнитоуправляемого лекарственного препарата цитостатического действия, который содержит платидиам, и изучены его свойства. Исследовано цитостатическое действие полученной модели *in vitro* на клеточной линии MCF 7. Методами ИК-Фурье спектроскопии, рентгенофазового и дифференциального термического анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено строение полимерного слоя при модификации поверхности магнетита  $\gamma$ -аминопропилтриетоксисиланом жидкофазовым методом.

**SUMMARY.** It was obtained magnetic sensitive carrier for medical preparations on the basis of magnetite with polyacrylamide layer. It was created the model of ferred medical preparations with cytostatic effect, which contains platidiam and its properties have been studied. The ferreed drug model of cytostatic action was studied *in vitro* using an MCF-7 cell line (human breast cancer). The structure of polymeric layer was investigated under the fluid-phase modification of magnetite surface by  $\gamma$ -ami-

nopropyltriethoxysilan by means of infrared-Fourier spectroscopy, X-ray-phase analysis, differential thermal analysis methods and X-ray photoelectron spectroscopy.

1. Roco M.C., Williams R.S., Alivisatos P. Nanotechnology research directions. Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade. -Dordrecht: Kluwer Academic. Publ., 2002. -P. 156—171.
2. Аляутдин Р.Н., Кройтер Й., Харкевич Д.А. // Экспериментальная и клиническая фармакология. -2003. -66, № 2. -С. 65—68.
3. Горбик П.П., Дубровін І.В., Петрановська А.Л. та ін. // Доп. НАН України. -2005. -№ 4. -С. 224—228.
4. Петрановська А.Л., Федоренко О.М., Горбик П.П. та ін. // Медична хімія. -2005. -7, № 2. -С. 75—78.
5. Levy L., Sahoo Y., Kyoung-Soo Kim, Earl J. Bergey. // Chem. Mater. -2002. -14. - P. 3715—3721.
6. Свиридов В.В. Неорганический синтез. -Минск, 1996.
7. Сальянов Ф.А. Основы физики низкотемпературной плазмы, плазменных аппаратов и технологий. -М.: Наука, 1997.
8. Mosmann T. // J. Immunol. Methods. -1983. -65. -P. 55—63.
9. Хімія поверхності кремнезема / Под ред. А.А. Чуйко. -В 2-х т. -Киев: УкрИНТЭИ, 2001.
10. Крис Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. и др. Координационные соединения металлов в медицине. -Киев: Наук. думка, 1986.
11. Парфум Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. -М.: Мир, 1986.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ  
Інститут експериментальної патології, онкології і радіобіології  
ім. Р.Є. Кавецького НАН України, Київ  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

Надійшла 13.02.2006

УДК 541.128.13

**О.В. Іщенко, А.В. Яцимирський**

## **ПАЛАДІЄВІ ТА ПАЛАДІЙ-СРІБНІ КАТАЛІЗАТОРИ, НАНЕСЕНІ НА ВУГЛЕЦЕВІ НОСІЇ, В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ СО**

Досліджено каталітичну активність та стан поверхні (методами РФС та програмованої термодесорбції) нанесених на вуглецеві носії Pd та Pd-Ag-каталізаторів окиснення СО. Показана перспективність застосування кісточкового активованого вугілля (КАВ) як носія для створення високоактивних каталізаторів окиснення СО. В поверхневому шарі системи Pd-Ag—КАВ (Pd:Ag=1:9) утворюються кластери, на яких СО адсорбується у слабкій формі на атомі Pd, а кисень поряд на атомах Ag, що є сприятливим для каталітичного окиснення СО.

Реакція окиснення СО — це поширена реакція гетерогенного каталізу, вивчаючи яку можна наблизитись до з'ясування природи активного центра. З іншого боку, реакція окиснення СО — це екологічно важлива реакція, яка нейтралізує от-

руйний газ шляхом каталітичного процесу. З літератури [1, 2] відомо, що паладій та паладій-срібні каталізатори проявляють високу каталітичну активність в реакції окиснення СО. Було показано [3, 4], що паладій-срібні каталізатори з концент-

© О.В. Іщенко, А.В. Яцимирський, 2007

рацією паладію 10—20 % мас. повністю перетворюють монооксид вуглецю в діоксид вже при кімнатній температурі. Пошук носіїв для цих активних каталізаторів, які б не зменшували високу каталітичну активність, є актуальною задачею.

Поряд з традиційними носіями — силікагелем, алюмогелем, цеолітами тощо в останній час “нове дихання” отримали вуглецеві носії. Це пов’язано з появою їх нових модифікацій, таких як фулени, терморозширений графіт, різні нові форми активованого вугілля. Крім того, суттєвий крок вперед зробила хімія поверхні вуглецевих матеріалів, що дозволяє проводити різноманітне хімічне модифікування поверхні вугілля та отримувати матеріали з наперед заданими властивостями.

Метою даної роботи було дослідження стану поверхні нанесених на вуглецеві носії паладієвого та паладій-срібного каталізаторів у реакції окиснення СО.

Зразки готувалися таким чином. Розраховані кількості паладію та нітрату срібла розчиняли, відповідно, в азотній кислоті та у дистильованій воді. Розчини змішували та отриманою сумішшю просочували вуглецеві носії з наступним відновленням металів розчином гідразин-гідрату. У паладій-срібному каталізаторі кількість паладію становила 10 % мас., а кількість активної каталітичної маси на носії — 4.8–5.0 % мас..

В якості вуглецевих носіїв були використані графіт та кісточкове активоване вугілля (КАВ). Питома поверхня КАВ складала 409 м<sup>2</sup>/г, з яких 225 м<sup>2</sup>/г припадало на мікропори та 184 м<sup>2</sup>/г — на мезо- та макропори. Об’єм мікропор становив 0.15 см<sup>3</sup>/г, мезопор — 0.30 см<sup>3</sup>/г [5]. За адсорбцією азоту питома поверхня графіту ГМЗ 500-250 мала відповідно 1.9 м<sup>2</sup>/г та об’єм пор — 0.79·10<sup>-2</sup> см<sup>3</sup>/г. Графіт зберігав свою стабільність у середовищі кисню до температур 400–420 °С, а КАВ — до 330 °С [6].

Каталітична активність зразків вивчалася на установці проточного типу за атмосферного тиску з хроматографічним аналізом продуктів реакції. Об’ємна швидкість потоку реакційної суміші (2 % об. СО; 20 % об. О<sub>2</sub>; 78 % об. Не) складала 0.1 л/хв. За міру каталітичної активності взята температура стовідсоткового перетворення СО у СО<sub>2</sub> (*t*<sup>100</sup>).

Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) був вивчений стан поверхневого шару каталізаторів. Спектри РФС знімалися на спектромет-

рі Series Kratos Analytical 800 XPS з анодом AlK<sub>α1,2</sub> (*hν* = 1486.6 eV). Для обробки спектрів використовувалася програма XPSpeak 4.1. Відносна концентрація поверхневих атомів визначалася за інтенсивністю характерного для них сигналу.

Стан хемосорбованих частинок на поверхні зразків вивчався методом програмованої термодесорбції з мас-спектрометричним аналізом частинок, що десорбуються на комп’ютеризованому мас-спектрометрі МІ 1201. Термодесорбційні спектри (ТДС) знімалися в інтервалі температур від 20 до 800 °С з лінійним нагрівом зразку 10 °С/хв. Після того як зразки досліджувалися у каталітичній установці вони переносилися у кварцеву кювету, проводилася адсорбція СО при 100 °С та знімався ТДС. Енергію активації десорбції (*E<sub>d</sub>*) розраховували за методом Цветановича [7].

На залежності ступеня перетворення СО від температури для вивчених у цій роботі паладієвих каталізаторів, нанесених на графіт та КАВ, спостерігається гістерезис, що є характерним для всіх паладієвих каталізаторів. Для паладій-срібних каталізаторів, нанесених на графіт та КАВ, температурний гістерезис відсутній. Дані про каталітичну активність (*t*<sup>100</sup>) наведені в табл. 1, а дані з РФС — у табл. 2. Аналіз значень енергії зв’язку 1s<sub>1/2</sub> електронів кисню, наведених в табл. 2, показав, що в поверхневому шарі вуглецевих носіїв кисень існує у чотирьох формах [8, 9]: приповерхневій (енергія зв’язку 1s<sub>1/2</sub>-електронів кисню дорівнює 529.6—531.0 eV); адсорбованій (енергія зв’язку 1s<sub>1/2</sub>-електронів кисню — 531.5—532.4 eV); в складі ОН-груп (енергія зв’язку 1s<sub>1/2</sub>-електронів

Т а б л и ц я 1

Каталітична активність (*t*<sup>100</sup>) та енергія активації десорбції СО (*E<sub>d</sub>*) з поверхні вуглецевих носіїв, паладієвих та паладій-срібних каталізаторів, нанесених на ці вуглецеві носії (жирним шрифтом позначені ТД-піки з максимальною інтенсивністю)

Носій	Склад		<i>t</i> <sup>100</sup> , °С	<i>E<sub>d</sub></i> , кДж/моль					
	Pd	Ag, ^		α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	α <sub>3</sub>	α <sub>4</sub>	α <sub>5</sub>	
	% мас.								
Графіт	—	—	—	—	—	—	—	192	<b>281</b>
КАВ	—	—	—	—	—	148	—	—	<b>260</b>
Графіт	4.8	—	162	—	—	—	<b>178</b>	198	—
КАВ	5.0	—	140	—	116, 120	<b>145</b>	—	—	250
Графіт	0.48	4.32	202	—	—	—	—	225	269
КАВ	0.50	4.50	90	<b>102, 108</b>	—	—	—	—	260

Т а б л и ц я 2

Енергії зв'язку остовних електронів і склад поверхні за даними РФС для носіїв, паладієвих та паладій-срібних каталізаторів, нанесених на ці вуглецеві носії

Склад			Енергія зв'язку остовних електронів, еВ (співвідношення форм кисню чи металів, %)					
Носій	Pd	Ag	O ( $1s_{1/2}$ )				Pd ( $3d_{5/2}$ )	Ag ( $3d_{5/2}$ )
	% мас.		Приповерхневий	Адсорбований	Гідроксидний	Карбоксидний		
Графіт	—	—	530.5 (23.8)	532.6 (32.6)	533.7 (25.3)	535.6 (18.3)	—	—
КАВ	—	—	530.9 (14.7)	532.0 (34.9)	533.3 (40.6)	535.2 (9.8)	—	—
Графіт	4.8	—	530.4 (8.8)	531.9 (38.4)	533.3 (39.8)	535.2 (13.0)	336.1	—
КАВ	5.0	—	530.9 (13.6)	532.1 (22.8)	533.4 (54.2)	535.1 (9.4)	336.7	—
Графіт	0.48	4.32	530.0 (8.9)	531.5 (19.3)	532.7 (38.6)	535.2 (33.2)	335.8 (20.8)	368.5 (79.2)
КАВ	0.50	4.50	530.9 (11.9)	532.3 (38.5)	533.6 (39.5)	535.1 (10.1)	336.0 (10)	368.5 (90)

кисню — 532.5–533.6 еВ); в складі карбоксильної групи C=O (енергія зв'язку  $1s_{1/2}$ -електронів кисню — 535.0–535.2 еВ).

Слід відмітити наявність всіх чотирьох форм кисню у поверхневих шарах графіту та КАВ. У графіту більше адсорбованої форми кисню, однакова кількість приповерхневого та кисню у складі гідроксильної групи, менша кількість кисню у складі карбоксильної групи. У поверхневому шарі КАВ спостерігається найбільша кількість кисню у складі гідроксильної групи, менше адсорбованого і значно менше приповерхневого та у складі карбоксильної групи.

У поверхневому шарі нанесених на вуглецеві носії паладієвому та паладій-срібному каталізаторах співвідношення різних форм кисню залишається таким, як і для чистих носіїв. Треба відмітити, що для всіх вивчених зразків максимальна кількість кисню приходить на гідроксильну групу. Для зразка з максимальною каталітичною активністю (Pd-Ag/КАВ) загальна кількість кисню в адсорбованому стані та в складі гідроксильної групи — майже однакова.

За даними РФС вивчених зразків (табл. 2), енергія зв'язку остовних  $3d_{5/2}$ -електронів паладію становить 335.8–336.7 еВ. Згідно з роботою [10], це відповідає дрібнодисперсному металічному паладію, нанесеному на високо розвинуту поверхню носія. Срібло, за даними РФС, знаходиться в окисненому стані (+1) [8, 9]. Для паладій-срібних зразків при синтезі було задано співвідношення Pd:Ag = 1:9. За даними РФС (табл. 2), це співвідношення виконується тільки для зразка (Pd-Ag/КАВ). Для Pd-Ag/графіт воно дещо відрізняється

і складає Pd:Ag = 2:8. Відхилення співвідношення паладію до срібла від заданого відмічалось також у роботах [4, 11].

Дані термодесорбційних досліджень поверхні вивчених зразків наведені у табл. 1. За формою десорбційних піків можна виділити п'ять молекулярних форм СО (асиметрична форма десорбційного піку) та одну дисоціативну форму СО (симетрична форма десорбційного піку). За енергією активації десорбції можна зазначити такі форми СО:  $\alpha_1$  —  $E_d < 100$ –110 кДж/моль;  $\alpha_2$  —  $E_d = 110$ –130 кДж/моль;  $\alpha_3$  —  $E_d = 130$ –160 кДж/моль;  $\alpha_4$  —  $E_d = 160$ –190 кДж/моль;  $\alpha_5$  —  $E_d = 190$ –220 кДж/моль і  $\beta$  —  $E_d > 200$  кДж/моль.

Ці форми можна інтерпретувати таким чином:  $\alpha_1$  — однократно адсорбований СО;  $\alpha_2$  — двократно адсорбований;  $\alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$  — дво- та триточково адсорбований СО [12–16]. Зокрема,  $\alpha_3, \alpha_4$  можуть існувати на кластерах Pd 1–3 нм, а  $\alpha_5$  — на кластерах паладію менших за 1 нм [15]. Енергія адсорбції форм  $\alpha_3, \alpha_4$  є типовою для адсорбції СО на масивному паладію. На поверхні зразків СО також хемосорбується у міцній дисоціативній формі з високими значеннями  $E_d$  ( $\beta$ -форма).

На зразку Pd-Ag/КАВ спостерігається найнижча температура стовідсоткового перетворення СО в СО<sub>2</sub>, де співвідношення паладію до срібла є 1 до 9. Можна припустити, що утворюються кластери, в центрі яких знаходиться атом паладію, оточений атомами срібла. Це дає можливість монооксиду вуглецю адсорбуватися тільки в лінійній одноктоковій формі (дані термодесорбційних досліджень), а кисню адсорбуватися поряд на атомах срібла (за даними РФС срібло знаходиться в

окисненому стані). Утворення такого типу кластерів сприятливо для низькотемпературного окиснення CO [2, 3].

**РЕЗЮМЕ.** Исследована каталитическая активность и состояние поверхности (методами РФС и программированной термодесорбции) нанесенных на углеродные носители Pd и Pd-Ag катализаторов окисления CO. Показана перспективность применения косточкового активированного угля (КАУ) как носителя для создания высокоактивных катализаторов окисления CO. В поверхностном слое системы Pd-Ag/КАУ (Pd:Ag = 1:9) образуются кластеры, на которых CO адсорбируется в слабой форме на атоме Pd, а кислород рядом на атомах Ag, что благоприятно для каталитического окисления CO.

**SUMMARY.** Catalytic activity and surface stage (by XPS and programmed thermodesorption methods) supported on carbon carriers Pd and Pd-Ag catalysts of CO oxidation was investigated. It is shown that stone-fruits activated coal (SAC) is perspective as carrier for creation of high activity catalysts of CO oxidation. Clusters arise in the surface layer of Pd-Ag/SAC system (Pd:Ag = 1:9). CO adsorbs in a weak form on the Pd atom of cluster and oxygen adsorbs on adjacent Ag atoms, it is favorable for CO catalytic oxidation.

1. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. -М.: ИКЦ Академкнига, 2004.
2. *Гончарук В.В., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А. и др.*

Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа. -Киев: Наук. думка, 2002.

3. *Yatsimirsky V.K., Boldyreva N.A., Ishchenko E.V., Zubkov T.S.* // Europa-CAT-II (Mecc Maastricht, Netherlands). -1995. -S6. -P. 61.
4. *Wouda P.T., Schmid B.T., Nieuwenhuys B.E., Varga P.* // Surf. Sci. -1998. -**417**. -P. 292—300.
5. *Яцимирський В.К., Стукало В.А., Нецименко Н.Я.* // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. -1998. -Вип. 35. -С. 9—11.
6. *Яцимирський В.К., Болдырева Н.О., Цатюк Г.Г. та ін.* // Там же. -С. 11—14.
7. *Cvetanovic R.J., Amenomiya Y.A.* // Catal. Rev. -1972. -**6**. -P. 21—49.
8. *Нефедов В.И.* Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
9. *Wagner C.D., Riggs W.M., Devis L.E. et al.* Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. -Perkin-Elmer corp., 1978.
10. *Методы исследования катализаторов.* / Под. ред. Дж. Томаса, Р. Лемберта. -М.: Мир, 1983.
11. *Vasilyev A.D., Bekrenev A.N.* // Appl. Surf. Sci. -2000. -**161**. -P. 14—19.
12. *Dulauret O., Chandes K., Bouly C., Bianchi D.* // J. Catal. -1999. -**188**. -P. 237—251.
13. *Dulauret O., Chandes K., Bouly C., Bianchi D.* // Ibid. -2000. -**192**. -P. 273—285.
14. *Guerrero-Ruiz A., Yang Shuwu, Xin Qin et al.* // Langmuir. -2000. -**16**. -P. 8100—8106.
15. *Gillet E., Di Salvo J.P., El Yakhoulfi M.H., Gillet M.* // Appl. Surf. Sci. -1999. -**142**. -P. 140—145.
16. *Cai Y.Q., Bradshaw A.M., Guo Q., Goodman D.W.* // Surf. Sci. Lett. -1998. -**399**. -P. L357—L363.