

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,  
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 542.973; 661.183.6; 544.47; 547.31–39; 543.427.2

ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ РОДИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ  
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ МЕТАНА В УКСУСНУЮ  
КИСЛОТУ НА ОСНОВЕ Rh/HZSM-5: ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ  
И ЦИНКА

© 2025 г. М. И. Шилина<sup>а</sup>, Е. В. Храмов<sup>б</sup>, Т. И. Батова<sup>с, \*</sup>, Н. В. Колесниченко<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>б</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>с</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\* e-mail: batova.ti@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 24.05.2024 г.

После доработки 08.07.2024 г.

Принята к публикации 10.07.2024 г.

Методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода и рентгеновской абсорбционной спектроскопии исследовано влияние второго легирующего металла (Zn, Cu) на электронное состояние и локальную структуру родия на поверхности цеолитного катализатора Rh/HZSM-5. Установлено, что введение меди и цинка способствует повышению устойчивости родия к агрегации (образованию кластеров) в условиях реакции окислительного карбенилирования метана в уксусную кислоту. По сравнению с монометаллическим катализатором Rh/HZSM-5, где одноатомные родиевые центры частично агрегируются в кластеры, в случае Rh-Zn/HZSM-5 доля Rh<sup>0</sup> уменьшается в два раза, а в случае Rh-Cu/HZSM-5 кластеризация Rh не происходит. Стабилизирующее действие Cu обусловлено взаимодействием катионов меди и родия на поверхности цеолита.

*Ключевые слова:* одноатомные родиевые катализаторы, цеолит ZSM-5, легирование вторым металлом (Zn, Cu), окислительное карбенилирование метана, уксусная кислота

DOI: 10.31857/S0044453725020172, EDN: DDBUGV

Одноатомные гетерогенные катализаторы (SACs – single atom catalysts) показывают уникальные каталитические свойства в большинстве химических превращений. В том числе такие системы, особенно на основе родия, активно применяют для активации термостабильной молекулы метана в мягких условиях [1–4].

Существенная особенность SACs состоит в том, что в таких системах отдельные атомы металла хорошо изолированы друг от друга за счет образования химической связи с носителем. При этом образуются гетероатомные полярные связи активного металла с элементами носителя, и формируются электронная и геометрическая структуры, обеспечивающие оптимальное использование активных центров [5–7]. Однако без надежного закрепления атомы активного металла имеют тенденцию диффундировать, образуя агрегаты во время каталитических реакций [8].

Для стабилизации одноатомных центров, а также для достижения лучших каталитических

характеристик, в состав катализатора вводится второй легирующий элемент, который помогает поддерживать высокую дисперсность родия на поверхности носителя [9–12]. Ранее нами было показано, что введение второго легирующего металла (Zn, Cu) в состав катализатора Rh/HZSM-5 приводит к увеличению выхода уксусной кислоты в реакции окислительного карбенилирования метана [13], что связано с повышенной кислотностью и увеличением доли активных в образовании уксусной кислоты атомов Rh, которые располагаются внутри “полостей” пересечений каналов цеолита при двойном модифицировании. Известно, что изменение активности биметаллических цеолитных катализаторов может быть связано не только с кислотностью и локализацией металлов, но и с их электронным состоянием, а также с изменениями локальной структуры вокруг металлического центра в условиях реакции.

В данной работе исследовано влияние второго легирующего металла (Zn, Cu) на электронное

состояние и локальную структуру родия на поверхности цеолитного катализатора Rh/HZSM-5 методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода и рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов*

Катализаторы готовились на основе микропористого цеолита типа ZSM-5 марки CBV (производство Zeolyst International, США) с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , равным 30. Для получения H-формы (HZSM-5) образец цеолита, выпускаемый в аммонийной форме, прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в муфельной печи в течение 4 ч на воздухе.

Ультразвуковую обработку цеолита проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H (ELMA GmbH & Co. KG, Германия) с частотой 80 кГц и мощностью 130 Вт в течение 1 ч (HZSM-5(УЗО), далее HZ).

В качестве дополнительных элементов-модификаторов были выбраны медь и цинк, которые показали высокую активность в реакциях превращения метана в уксусную кислоту [14–18]. Модифицирование HZ выбранными активными компонентами проводили методом безостаточной пропитки из водного раствора солей соответствующих металлов ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) при перемешивании в течение 24 ч, затем смесь выпаривали, образцы сушили и прокаливали при  $500^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе. Родий наносили на модифицированные медью или цинком цеолиты аналогичным способом, методом пропитки из водного раствора  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Расчетное содержание Zn и Cu в составе готовых моно- и биметаллических цеолитных катализаторов – 1.0 мас.%, Rh – 0.5 мас.%. По результатам рентгено-флуоресцентного анализа (спектрометр ARL Perform'x Sequential XFR, "Thermo Fisher Scientific", Швейцария) содержание металлов соответствует расчетному.

### *Характеристика катализаторов*

Измерения спектров рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) полученных образцов на K-крае Rh были выполнены на экспериментальной станции "Структурное Материаловедение" (СТМ) источника синхротронного излучения "КИСИ-Курчатов" [19]. Для сканирования по энергии использовали однокристалльный монохроматор Si (220) с вырезом ("бабочка"), с энергетическим разрешением порядка 1 эВ. Интенсивность монохроматического пучка, падающего на образец, измерялась ионизационной камерой, заполненной аргоном и подключенной к пикоамперметру

Keithley 6487 (США). Интенсивность рентгеновской флуоресценции измеряли с помощью твердотельного детектора Amptek X-123 SDD (США), установленного на расстоянии 3 мм от образца под углом  $90^\circ$  к пучку. Поворот кристалла монохроматора в ходе сканирования по энергии осуществляли с помощью гониометрической подвижки Newport URS75BPPV6 (США), подсоединенной к контроллеру ACS Motion SPiiPlusSC-HP (Израиль). Образцы растирали в агатовой ступке до порошкообразного состояния, прессовали в таблетки толщиной 1 мм и устанавливали под углом  $45^\circ$  к пучку для увеличения площади сечения. Измерения на K-крае Cu, K-крае Zn выполнялись аналогичным образом, но с использованием однокристалльного монохроматора Si(111) и воздушной ионизационной камеры. Для обработки спектров использовали программный пакет IFEFFIT [20]. Фурье-трансформанты EXAFS извлекали в диапазонах  $k$ :  $2\text{--}12 \text{ \AA}^{-1}$  для K-края Rh,  $2\text{--}10 \text{ \AA}^{-1}$  для K-края Zn и  $2\text{--}11 \text{ \AA}^{-1}$  для K-края Cu.

Исследования образцов методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения адсорбированного монооксида углерода (ИКСДО СО) проводились на фурье-спектрометре Инфралуом ФТ-801 ("СИМЕКС", Россия) в диапазоне  $6000\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ , снабженном приставкой диффузного отражения. Спектры диффузного отражения образцов с величиной гранул  $0.4\text{--}0.8 \text{ мм}$  снимали в кварцевых кюветках, через оптическое окошко из фторида кальция при комнатной температуре. Разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ , накопление 256 сканов. Для снятия ИК-спектров ДО образцы нагревали в кварцевой части реактора-кюветы в вакууме сначала при  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, затем температуру поднимали до  $400^\circ\text{C}$  (или в случае медьсодержащих образцов до  $280^\circ\text{C}$ ) и термостатировали при ней в течение 100 мин. Сразу после откачки и охлаждения образец пересыпали в отросток, снабженный оптическим окошком, и снимали спектры. Адсорбцию оксида углерода на образцы осуществляли при комнатной температуре и давлениях  $p(\text{CO})$  от 2 до 10 Торр, а также после вакуумирования до остаточного давления 0.05 Торр.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### *Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS)*

Для определения влияния второго легирующего металла на локальную структуру родия образцы катализаторов Rh/HZ, Rh-Zn/HZ и Rh-Cu/HZ, исходные и отработанные в реакции окислительного карбонилирования метана, были исследованы методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии. На рис. 1 представлены данные XAS (EXAFS и XANES) на K-крае Rh для исходных [13] и отработанных ( $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $P = 6.5 \text{ МПа}$ , 24 ч) моно- и биметаллических образцов. Спектры

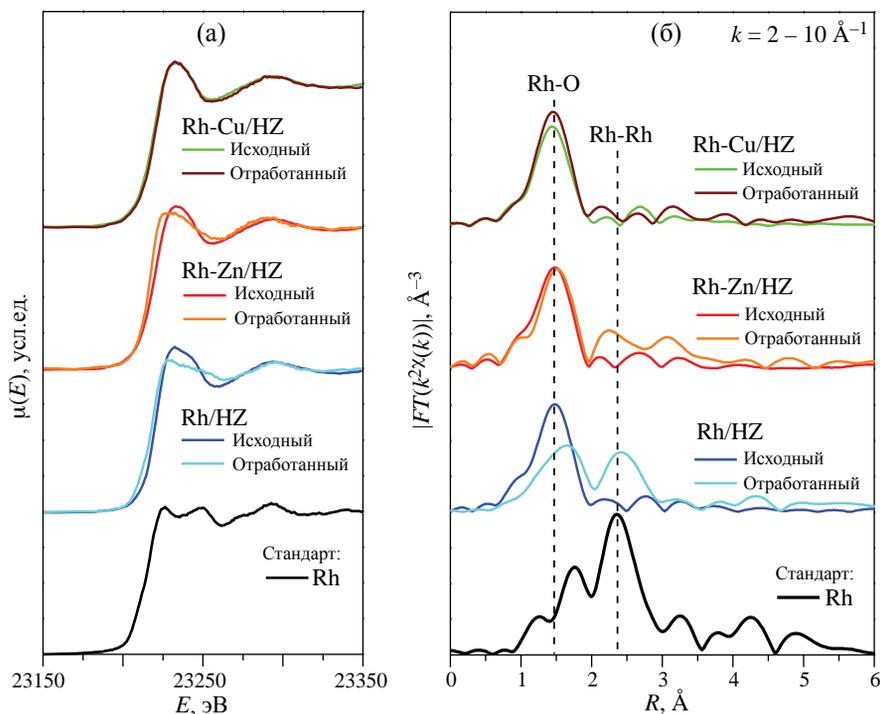


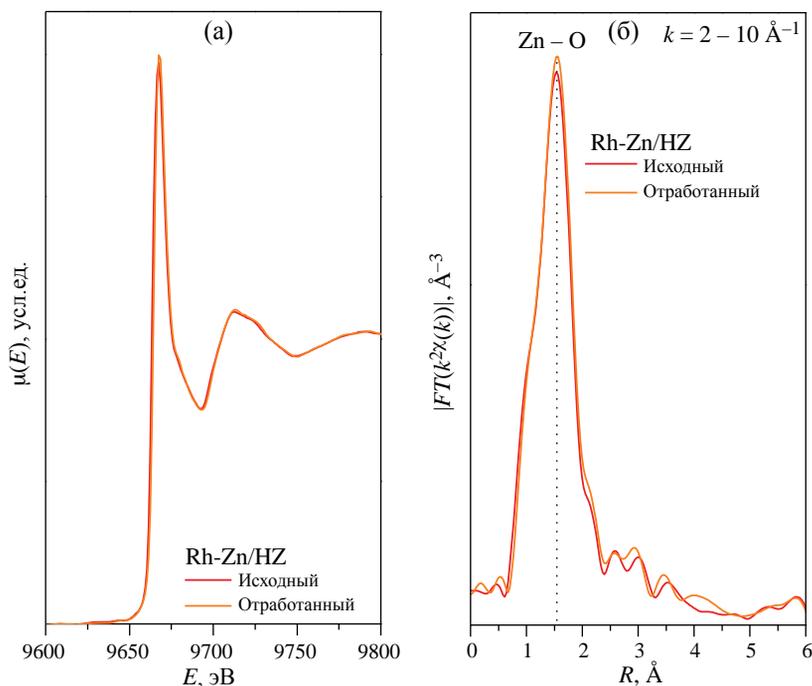
Рис. 1. XANES- (а) и EXAFS-спектры (б) на К-крае Rh исходных и отработанных родийсодержащих катализаторов: Rh/HZ, Rh-Cu/HZ и Rh-Zn/HZ.

XANES исходных образцов совпадают между собой и имеют форму, характерную для разупорядоченного окружения Rh в цеолитах. Положение края поглощения и наличие “белой линии” указывают на окисленное состояние родия. В Фурье-трансформантах EXAFS наблюдается один выраженный пик в диапазоне  $R = 1-2 \text{ \AA}$ , соответствующий, по-видимому, кислородному окружению родия. Более дальних пиков не наблюдается – это означает, что дальнейшее окружение родия неупорядоченно. В частности, отсутствует выраженная координация “металл–металл”, на которую указывал бы пик в диапазоне  $R = 2-3 \text{ \AA}$ , т.е. можно предположить, что родий находится в цеолитах в виде одноатомных металлоцентров [21].

Спектры отработанных образцов отличаются от исходных и друг от друга. Для Rh/HZ и Rh-Zn/HZ в спектрах XANES наблюдается ослабление “белой линии” и сдвиг края поглощения в сторону меньших энергий, что означает уменьшение степени окисления Rh после реакции. В фурье-трансформанте EXAFS отработанного образца Rh/HZ присутствует пик при  $R \sim 2.4 \text{ \AA}$ , соответствующий первой координационной сфере металлического Rh, что указывает на восстановление металла. Пик Rh-O, аналогичный исходному образцу тоже сохраняется, т.е. восстановление металла – частичное. Для отработанного образца Rh-Zn/HZ также наблюдаются дополнительные

пики при  $R \sim 2.3 \text{ \AA}$  и  $3.1 \text{ \AA}$ , что говорит о появлении у родия выраженных дальних координационных сфер. Пик при  $R \sim 2.3 \text{ \AA}$ , вероятно, соответствует координации “металл–металл”, но сдвинут в сторону меньших межатомных расстояний по сравнению с пиком первой сферы в металле Rh ( $\sim 2.4 \text{ \AA}$ ), что может быть либо обусловлено формированием биметаллической фазы Rh-Zn, либо связано с погрешностью измерения, т.к. интенсивность пика сравнительно невелика. Для катализатора Rh-Cu/HZ различия в спектрах исходного и отработанного образцов незначительны. Вероятно, после реакции весь родий сохраняется в структуре цеолита в форме одноатомных металлоцентров.

Данные XAS на крае поглощения второго металла (Zn, Cu) в системах Rh-Zn/HZ и Rh-Cu/HZ показаны на рис. 2 и 3 соответственно. В обоих случаях второй металл находится преимущественно в окисленном состоянии, как в исходных, так и в отработанных образцах. Для цинка спектры XANES и Фурье-трансформанты EXAFS в исходном и отработанном образцах идентичны. Следовательно, цинк не восстанавливается в ходе реакции, и координация “металл–металл” по краю Rh в отработанном образце может быть обусловлена только монометаллическим родием. В случае образца Rh-Cu/HZ небольшие различия спектров исходного и отработанного образцов, скорее,



**Рис. 2.** XANES- (а) и EXAFS-спектры (б) на К-крае Zn для исходного и отработанного биметаллических катализаторов Rh-Zn/HZ.

указывают на упорядочение локального окружения окисленной меди в ходе реакции: спектр становится более резким, интенсивность “белой линии” растет, в фурье-трансформанте EXAFS появляется небольшая особенность на  $3.1 \text{ \AA}$ . Эта особенность наблюдается вне зависимости от окна фурье-трансформанты и соответствует дальнему координационному окружению Cu. Ее малая интенсивность, сопоставимая с уровнем шумов, не позволяет аппроксимировать EXAFS при  $R > 2 \text{ \AA}$ . Положение особенности на большом расстоянии  $R > 3 \text{ \AA}$  указывает на то, что атом, которому она соответствует, не образует химической связи с Cu, т.е. вся медь координирована кислородом и координация “металл–металл” отсутствует. Таким образом, второй металл в биметаллических образцах не восстанавливается и фаза, содержащая нуль-валентный родий, во всех отработанных образцах может быть только монометаллической.

Результаты моделирования EXAFS на отработанных в окислительном карбонилировании метана образцах, а также оценка доли металлического родия по данным XANES приведены в табл. 1. Была использована простая модель из двух путей рассеяния фотоэлектронов: Rh-Rh для первой координационной сферы в металлических кластерах, и Rh-O для кислородного окружения родия (одноатомные металлоцентры). Исходя из полученных данных, доля восстановившегося в условиях

реакции родия в образце Rh/HZ составляет 66%, в образце Rh-Zn/HZ – 30%, и в обоих случаях координационное число Rh-Rh значительно больше соответствующей погрешности. В образце Rh-Cu/HZ кластеризация Rh не происходит ( $w(\text{Rh}^0) = 0$ ), весь родий находится в структуре цеолита в форме одноатомных металлоцентров.

Таким образом, было установлено, что в условиях реакции окислительного карбонилирования метана в уксусную кислоту одноатомные родиевые центры в монометаллическом образце Rh/HZ частично агрегируются в кластеры. Введение меди и цинка в качестве дополнительных элементов-модификаторов способствует повышению устойчивости родия к агрегации. В Rh-Zn/HZ восстановление родия после реакции наблюдается, но менее выражено (доля металлического родия уменьшается в два раза), в случае Rh-Cu/HZ кластеризация Rh не происходит.

Возможно, что кластеризация атомов родия происходит непосредственно под действием восстановителей реакционной среды ( $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ ) или проявляется в отработанных образцах уже после извлечения катализатора из реактора при воздействии внешней атмосферы. Разделить эти факторы и оценить степень влияния на компоненты катализаторов одного из реагентов – восстановителей, а именно, монооксида углерода, позволили исследование состояния металлов с помощью ИК-спектроскопии адсорбированного  $\text{CO}$ .

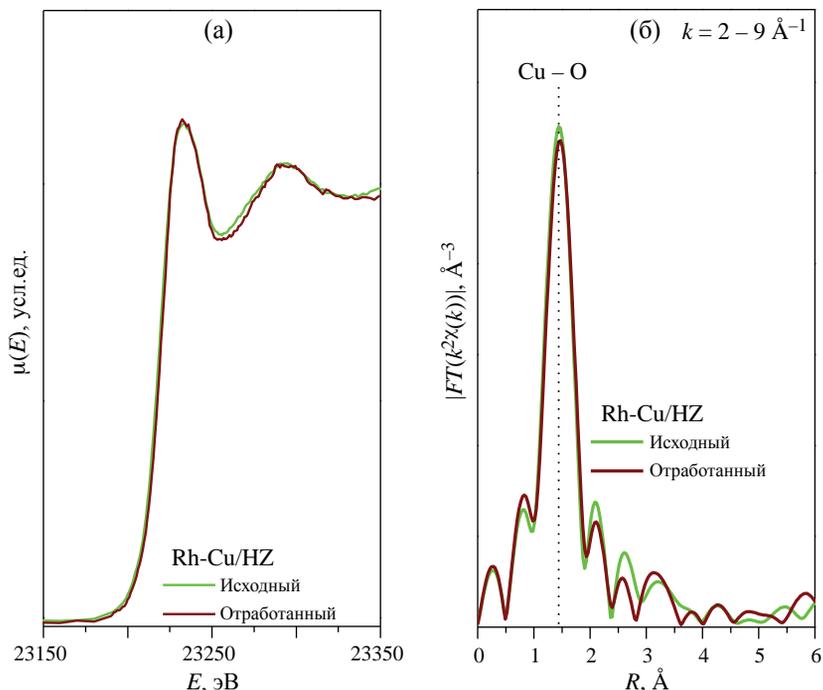


Рис. 3. XANES- (а) и EXAFS-спектры (б) на К-крае Cu для исходного и отработанного биметаллических катализаторов Rh-Cu/HZ.

Таблица 1. Структурные параметры, полученные при моделировании EXAFS на К-крае Rh исходных и отработанных в окислительном карбонилировании метана образцов Rh/HZ, Rh-Cu/HZ и Rh-Zn/HZ

Образец	w(Rh <sup>0</sup> ), %	Путь рассеяния	КЧ	R, Å	σ <sup>2</sup> , Å <sup>2</sup>	R <sub>f</sub> , %
Rh/HZ исходный	0	Rh-O	6.8±0.8	1.83±0.008	0.0060	1.0
		Rh-Rh	1.2±0.8	2.78±0.03	0.0086	
Rh/HZ отработанный	66±1.5	Rh-O	4.0±0.8	2.06±0.02	0.0051	1.9
		Rh-Rh	4.0±0.9	2.69±0.01	0.0043	
Rh-Zn/HZ исходный	0	Rh-O	6.8±0.8	2.03±0.01	0.0045	1.7
		Rh-Rh	1.3±1.2	2.76±0.04	0.0076	
Rh-Zn/HZ отработанный	30±2	Rh-O	5.3±1.6	2.03±0.02	0.0023	2.6
		Rh-Rh	1.6±0.5	2.66±0.05	0.0010	
Rh-Cu/HZ исходный	0	Rh-O	6.9±0.9	2.01±0.01	0.0051	2.0
		Rh-Rh	0.9±0.8	2.74±0.03	0.0022	
Rh-Cu/HZ отработанный	0	Rh-O	7.2±0.8	2.03±0.01	0.0035	2.0
		Rh-Rh	1.5±1.3	2.75±0.03	0.0070	

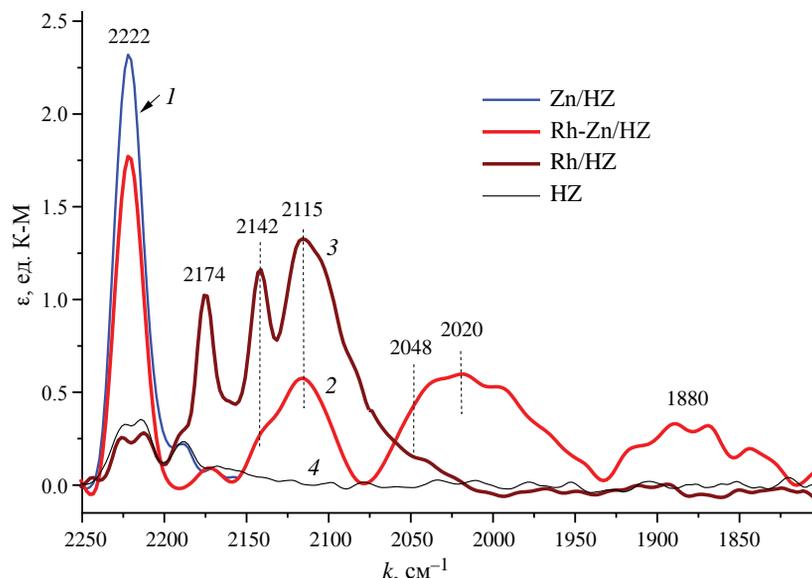
Обозначения: КЧ – координационное число, R – межатомное расстояние, σ<sup>2</sup> – фактор Дебая–Валлера, R<sub>f</sub> – невязка, и оценка доли восстановившегося Rh по данным XANES – w(Rh<sup>0</sup>).

*Инфракрасная спектроскопия  
диффузного отражения адсорбированного  
монооксида углерода (ИКДО СО)*

ИКДО-спектры исходного цеолита HZ, а также моно- и биметаллических Rh- и Zn-содержащих катализаторов, снятые при одинаковых

равновесных давлениях монооксида углерода, приведены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что родий в монометаллическом образце Rh/HZ (кривая 3) находится в виде изолированных окисленных катионов Rh<sup>n+</sup> (n = 2–3), а также частично восстановленных катионов



**Рис. 4.** ИК-спектры ДО адсорбированного СО на цинк и родий содержащих образцах: Zn/HZ (1) и Rh-Zn/HZ (2), Rh/HZ (3) и немодифицированном HZ (4) при равновесном давлении 3 Торр, 298К;  $k$  – волновое число,  $\varepsilon$  – поглощение.

$\text{Rh}^+$ . На присутствие первых указывают полосы поглощения при 2174 и 2142  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к бикарбонильным комплексам  $\text{Rh}^{n+}(\text{CO})_2$  ( $n = 2-3$ ) [22]. О наличии родия в степени окисления (I) свидетельствует широкая полоса с максимумом при 2115  $\text{см}^{-1}$ , являющаяся суперпозицией полос карбониллов разного состава:  $\text{Rh}^+(\text{CO})$  (2109  $\text{см}^{-1}$ ),  $\text{Rh}^+(\text{CO})_2$  (2114 и 2048  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{Rh}^+(\text{CO})_3$  (2117, 2084, 2181  $\text{см}^{-1}$ ) [22–24]. Слабые полосы поглощения, наблюдающиеся при 2225, 2212 и 2190  $\text{см}^{-1}$ , и видимые также в спектре HZ (кривая 4), относятся к валентным колебаниям СО, адсорбированного на льюисовских кислотных центрах  $\text{Al}^{3+}$  цеолита [25, 26].

Присутствие в ИК-спектрах Rh/HZ полос поглощения СО, относящихся к катионам родия (I), может быть обусловлено не только условиями синтеза катализатора, но и частично воздействием СО как восстановителя. Следует отметить при этом, что полосы поглощения, относящиеся к металлическому родию (в кластерах и/или наночастицах) и проявляющиеся обычно в низкочастотной области спектра (ниже 2040  $\text{см}^{-1}$ ) [27, 28], не наблюдаются в данном случае для Rh/HZ. Аналогичное поведение катионов родия на поверхности цеолитов под действием СО отмечалось нами ранее [29], даже при использовании больших давлений СО для анализа. Таким образом, родий в катализаторах Rh/HZ находится в виде изолированных катионов ( $\text{Rh}^{n+}$ ,  $n = 2-3$ ) и ( $\text{Rh}^+$ ), устойчивых к более глубокому восстановлению в атмосфере СО при комнатных температурах. Появление по данным XAS кластеров родия в отработанном

в окислительном карбонилировании метана катализаторе Rh/HZ связано, возможно, с более жесткими условиями проведения реакции ( $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $P = 6.5$  МПа).

Значительные изменения в электронном состоянии родия происходят в присутствии цинка, предварительно введенного на поверхность цеолита. Отметим, что, судя по спектрам Zn/HZ и Rh-Zn/HZ (рис. 4, кривые 1 и 2), цинк в обоих катализаторах находится в виде изолированных катионов  $\text{Zn}^{2+}$ , карбонилам которых соответствует интенсивная полоса валентных колебаний СО при 2222  $\text{см}^{-1}$  [25, 26, 30]. Из рис. 4 (кривая 2) видно, что полосы поглощения СО на катионах родия в степени окисления выше 2+ (2174, 2142  $\text{см}^{-1}$ ), хорошо видные в спектре Rh/HZ, практически исчезают в спектре Rh-Zn/HZ. Наряду с полосами поглощения СО, связанного с изолированными катионами  $\text{Rh}^+$  (около 2115  $\text{см}^{-1}$ ) появляются новые широкие полосы поглощения при 2020 и 1880  $\text{см}^{-1}$ , характерные для линейной и мостиковой адсорбции СО соответственно и относящиеся к металлическому родию (в кластерах и/или наночастицах) [27, 28]. Полученные результаты указывают на склонность родия в составе Rh-Zn/HZ к восстановлению не только до слабо окисленных катионов  $\text{Rh}^+$ , но и до металлических частиц и их агломерации под действием даже небольших количеств СО (не более 3 Торр). Это согласуется с приведенными выше данными по рентгеновской абсорбционной спектроскопии отработанных образцов. То есть присутствие СО в реакционной среде способствует кластеризации родия в Rh-Zn/HZ.

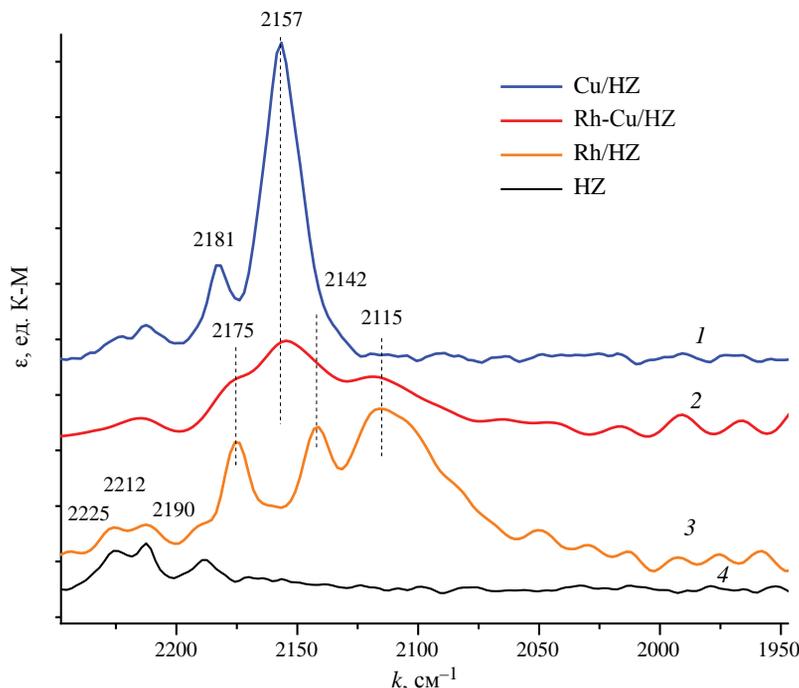


Рис. 5. ИК-спектры ДО адсорбированного СО на медь- и родийсодержащих образцах: Cu/HZ (1) и Rh-Cu/HZ (2), Rh/HZ (3) и немодифицированном HZ (4) при давлении 3 Торр;  $k$  – волновое число,  $\varepsilon$  – поглощение.

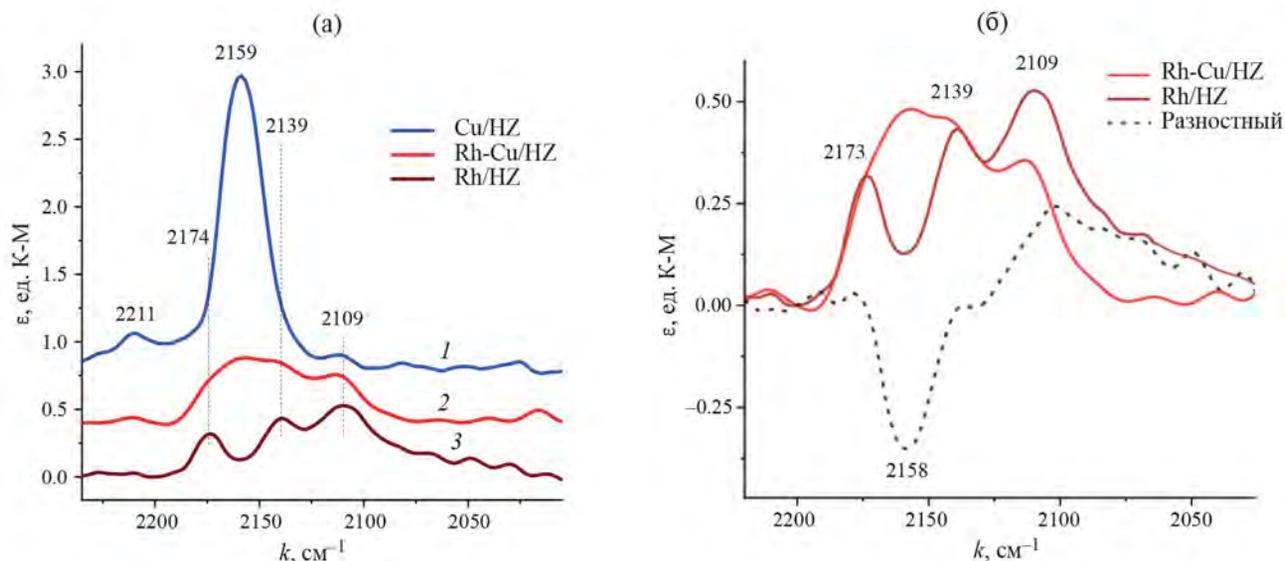
Совершенно иные изменения в электронном состоянии родия происходят при введении в цеолит катионов меди. На рис. 5 и 6 приведены ИК-ДО-спектры биметаллического Rh-Cu/HZ-образца в сравнении со спектрами монометаллических Rh- и Cu-содержащих катализаторов и исходного цеолита HZ, снятые после введения разных количеств СО (3 Торр и 5 мкмоль соответственно). ИК-спектры Rh-Cu/HZ (кривые 2) представляют собой суперпозицию полос, относящихся к адсорбции СО на катионных центрах обоих металлов, то есть наряду с широкой полосой карбониллов  $\text{Rh}^+$  в области  $2115 \text{ см}^{-1}$  наблюдается частичное перекрывание полос поглощения бикарбониллов родия  $\text{Rh}^{n+}(\text{CO})_2$  ( $2174, 2139 \text{ см}^{-1}$ ) с полосами карбониллов меди  $\text{Cu}^+$  ( $2154\text{--}2159 \text{ см}^{-1}$ ) [31–34].

Сравнение спектров 2 и 3 (рис. 5) показывает, что доля родия в окисленном состоянии  $\text{Rh}^{n+}$  увеличивается в образце, содержащем медь, по сравнению с монометаллическим аналогом. Из рис. 5, видно, что интенсивность полосы  $\text{Rh}^+$  ( $2115 \text{ см}^{-1}$ ) существенно уменьшается в спектре Rh-Cu/HZ (кривая 2) по сравнению со спектром Rh/HZ, в то время как различия в интенсивностях полос  $\text{Rh}^{n+}$  ( $2174, 2139 \text{ см}^{-1}$ ) не столь заметны. Отмеченные изменения более различимы на спектрах, снятых при очень малой дозе введенного СО (рис. 6), где катионы  $\text{Rh}^+$  проявляются в виде более узкой полосы монокарбониллов при  $2109 \text{ см}^{-1}$ . Сравнение спектров 2 и 3 в увеличенном масштабе а также

их разностный спектр, полученный вычитанием спектра монометаллического Rh/HZ (кривая 3) из спектра Rh-Cu/HZ (кривая 2), приведены на рис. 6б. Видно, что соотношение интенсивностей полос  $\text{Rh}^{n+}$  ( $2174, 2139 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{Rh}^+$  ( $2109 \text{ см}^{-1}$ ) увеличивается в спектрах биметаллического катализатора Rh-Cu/HZ по сравнению с Rh/HZ.

Изменение электронного состояния родия при введении меди свидетельствуют о возможном взаимодействии катионов родия и меди на поверхности цеолита Rh-Cu/HZ. Это подтверждают и переменные, наблюдаемые в электронном состоянии меди в присутствии родия.

По данным EXAFS катионы меди в Cu/HZ [13], а также в исходном и отработанном катализаторах Rh-Cu/HZ (рис. 3) находятся в окисленном Cu(II)-состоянии. При исследовании этих же образцов методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО основным электронным состоянием меди оказывается Cu(I) (рис. 5, 6), что связано с самовосстановлением меди(II) в процессе предварительной термовакуумной обработки [31–33], а также с низкой стабильностью карбонильных комплексов Cu(II) [25, 26, 31–34]. Из рис. 5 и 6 видно, что в спектрах Cu/HZ (кривые 1) видна интенсивная широкая полоса, являющаяся суперпозицией полос  $2158$  и  $2154 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к колебаниям  $\nu_{\text{CO}}$  в моно- и бикарбониллах  $\text{Cu}^+$  [31–34]. При повышении давления СО (рис. 5) доля бикарбониллов



**Рис. 6.** ИК-спектры ДО адсорбированного СО на медь- и родийсодержащих образцах: Cu/HZ (1) и Rh-Cu/HZ (2), Rh/HZ (3) при адсорбции 5 мкмоль/г СО (а). Спектры 3 и 2, приведенные в увеличенном масштабе, и их разностный спектр (б).

$\text{Cu}^+(\text{CO})_2$  увеличивается, что обнаруживается по смещению максимума полосы до  $2157 \text{ см}^{-1}$  и появлению новой полосы симметричных колебаний  $\nu_{\text{CO}}$  при  $2181 \text{ см}^{-1}$ .

В спектрах биметаллического катализатора Rh-Cu/HZ (кривые 2), несмотря на перекрытие полос поглощения карбониллов меди  $\text{Cu}^+$  ( $2154\text{--}2159 \text{ см}^{-1}$ ) с полосами бикарбониллов родия  $\text{Rh}^{n+}(\text{CO})_2$  ( $2174, 2139 \text{ см}^{-1}$ ) можно отметить значительное уменьшение интенсивностей полос, относящихся к  $\text{Cu}^+$ , по сравнению с со спектром Cu/HZ (кривые 1). Таким образом, при введении родия доля катионов меди (I) в образце уменьшается. Это видно из сравнения абсолютных значений интенсивности полосы  $2158 \text{ см}^{-1}$  в спектре 1 (рис. 6а) и в разностном спектре 3 (в отрицательной области оси ординат) (рис. 6б).

Возможно, что меньшая интенсивность полосы карбониллов  $\text{Cu}^+$  в Rh-Cu/HZ обусловлена снижением доли Cu(I) в образце за счет присутствия в нем катионов Cu(II), стабилизированных взаимодействием с родием. Это предположение подтверждается данными РФЭС, где в спектрах родийсодержащего образца медь присутствует в двух состояниях Cu(I) и Cu(II) в соотношении 61%:39%, в то время как в образце Cu/HZ, не содержащем родия, состояние Cu(II) не обнаружено, вся медь находится в электронном состоянии Cu(I) [13]. Отметим, что появление Cu(I) в спектрах РФЭ также может быть обусловлено нестабильностью Cu(II) в цеолитах под рентгеновским излучением прибора [35–37]. Однако в присутствии родия

в катализаторе Rh-Cu/HZ, как показано выше, часть катионов меди сохраняет окисленное состояние и не восстанавливается даже под лучом.

Таким образом, предварительное введение меди в родийсодержащий катализатор повышает устойчивость окисленных состояний родия и меди к восстановительному действию СО. Формирование металлических частиц не наблюдается. Кроме того, необходимо отметить, что в отличие от цинк-содержащих систем, в спектрах Rh-Cu/HZ не наблюдается полос поглощения в спектральной области ниже  $2050 \text{ см}^{-1}$ , т.е. в присутствии катионов меди формирования кластеров родия на поверхности модифицированных цеолитов не происходит (что согласуется с данными XAS-спектроскопии). Напротив, взаимодействие катионов меди и родия в каналах или на поверхности ZSM-5 способствует стабилизации окисленных форм обоих металлов ( $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Rh}^{n+}$ ,  $n = 2\text{--}3$ ).

На основании полученных результатов рентгеновской абсорбционной спектроскопии можно заключить, что в условиях реакции окислительного карбонилирования метана в уксусную кислоту одноатомные родиевые центры в монометаллическом образце Rh/HZ частично агрегируются в кластеры. Введение меди и цинка в качестве дополнительных элементов-модификаторов способствует повышенной устойчивости родия к агрегации. В случае Rh-Zn/HZ доля металлического родия уменьшается в два раза, в случае Rh-Cu/HZ кластеризация Rh не происходит, весь родий находится в структуре цеолита в форме одноатомных металлоцентров.

По данным метода ИКДО СО действие монооксида углерода в наибольшей степени сказывается на состоянии родия в цинксодержащем катализаторе Rh-Zn/HZ, где даже при небольшом давлении введенного СО часть родия восстанавливается до металла и кластеризуется. В то же время, катализаторы Rh/HZ и Rh-Cu/HZ оказываются более устойчивы к действию СО как восстановителю. Предварительное введение меди в родийсодержащий катализатор предотвращает образование металлического родия в атмосфере СО, что обусловлено взаимодействием катионов меди и родия в каналах или на поверхности ZSM-5, приводящим к стабилизации окисленных формы обоих металлов ( $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Rh}^{n+}$ ,  $n = 2-3$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20042).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность И. А. Иванину за помощь в проведении исследований методом ИКДО спектроскопии.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kumar P., Al-Attas T.A., Hu J., Kibria M.G. // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 8557. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c02464>
- Shi Y.J., Zhou Y.W., Lou Y. et al. // Adv. Sci. 2022. V. 9. P. 2201520. <https://doi.org/10.1002/advs.202201520>
- Moteki T., Tominaga N., Ogura M. // Appl. Cat. B: Env. 2022. V. 300. P. 120742. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120742>
- Oda A., Horie M., Murata N. et al. // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. P. 5488. <https://doi.org/10.1039/d2cy01471h>
- Kou Z., Zang W., Wang P. et al. // Nanoscale Horiz. 2020. V. 5. P. 757. <https://doi.org/10.1039/D0NH00088D>
- Ji Sh., Chen Y., Wang X. et al. // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 11900. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00818>
- Ye Ch., Zhang N., Wang D., Li Y. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 7687. <https://doi.org/10.1039/D0CC03221B>
- Xiong H., Datye A.K., Wang Y. // Adv. Mater. 2021. V. 33. P. 2004319. <https://doi.org/10.1002/adma.202004319>
- Alvarez-Galvan C., Melian M., Ruiz-Matas L. et al. // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 104. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00104>
- Hou Y., Nagamatsu Sh., Asakura K. et al. // Commun. Chem. 2018. V. 1. P. 41. <https://doi.org/10.1038/s42004-018-0044-9>
- Prieto G., Zečević J., Friedrich H. et al. // Nat. Mater. 2013. V. 12. P. 34. <https://doi.org/10.1038/nmat3471>
- Feng S., Song X., Ren Zh., Ding Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 4755. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05402>
- Batova T.I., Stashenko A.N., Obukhova T.K. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2023. V. 366. P. 112953. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112953>
- Pappas D.K., Borfecchia E., Dybala M. et al. // Chem. Cat. Chem. 2019. V. 11. P. 621. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801542>
- Zhang P., Yang X., Hou X. et al. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 6297. <https://doi.org/10.1039/C9CY01749F>
- Mahyuddin M.H., Tanaka S., Shiota Y., Yoshizawa K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2020. V. 93. P. 345. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20190282>
- Wang S., Guo Sh., Luo Y. et al. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. P. 6613. <https://doi.org/10.1039/C9CY01803D>
- Matsubara H., Tsuji E., Moriwaki Y. et al. // Catal. Lett. 2019. V. 149. P. 2627. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02855-y>
- Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. T. 603. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
- Newville M. // J. Synchrotron Radiat. 2001. V. 8. P. 96. <https://doi.org/10.1107/S0909049500016290>
- Kolesnichenko N.V., Batova T.I., Stashenko A.N. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 344. P. 112239. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112239>
- Ivanova E., Mihaylov M., Thibault-Starzyk F. et al. // Catal. 2005. V. 236. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.09.017>
- Hadjiivanov K., Ivanova E., Dimitrov L., Knözinger H. // J. Molec. Struct. 2003. V. 661-662. P. 459. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.09.007>
- Osuga R., Saikhantsetseg B., Yasuda S. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 5913. <https://doi.org/10.1039/D0CC02284E>
- Davydov A. Edited by Sheppard N. Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. England: John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003. P. 668. [https://doi.org/10.1016/s1351-4180\(03\)01049-3](https://doi.org/10.1016/s1351-4180(03)01049-3)
- Hadjiivanov K.I., Vayssilov G.N. // Adv. Catal. 2002. V. 47. P. 307. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00163-8](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(95)00163-8)

27. *Asokan C., Thang H., Pacchioni G., Christopher P.* // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 1597. <https://doi.org/10.1039/D0CY00146E>
28. *Matsubu J.C., Yang V.N., Christopher P.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 3076. <https://doi.org/10.1021/ja5128133>
29. *Шилина М.И., Обухова Т.К., Батова Т.И., Колесниченко Н.В.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 7. С. 944. <https://doi.org/10.31857/S0044453723070269> [Shilina M.I., Obukhova T.K., Batova T.I., Kolesnichenko N.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 7. P. 1387. <https://doi.org/10.1134/S0036024423070269>]
30. *Субботин А.Н., Жидомиров Г.М., Субботина И.Р., Казанский В.Б.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 6. С. 786. <https://doi.org/10.7868/S0453881113060130> [Subbotin A.N., Zhidomirov G.M., Subbotina I.R., Kazansky V.B. // Kinet. Catal. 2013. V. 54. № 6. P. 744. <https://doi.org/10.1134/s002315841306013x>]
31. *Palomino G.T., Fiscaro P., Bordiga S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 4064. <https://doi.org/10.1021/jp993893u>
32. *Ikuno T., Grundner S., Jentys A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 8759. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10293>
33. *Sushkevich V.L., van Bokhoven J.A.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 7447. <https://doi.org/10.1039/c8cc03921f>
34. *Lamberti C., Groppo E., Spoto G. et al.* // Adv. Catal. 2007. V. 51. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(06\)51001-6](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(06)51001-6)
35. *Ivanin I.A., Udalova O.V., Kaplin I.Yu., Shilina M.I.* // Applied Surface Science. 2024. V. 655. P. 159577. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159577>
36. *Skinner W.M., Prestidge C.A., Smart R.St.C.* // Surf. Interf. Anal. 1996. V. 24. P. 620. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(19960916\)24:9<620::AID-SIA151>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(19960916)24:9<620::AID-SIA151>3.0.CO;2-Y)
37. *Carrasco E., Oujja M., Sanz M. et al.* // Microchem J. 2018. V. 137. P. 381. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.014>

## RHODIUM ELECTRONIC STATE IN CATALYSTS BASED ON Rh/HZSM-5 FOR OXIDATIVE CARBONYLATION OF METHANE INTO ACETIC ACID: EFFECT OF COPPER AND ZINC DOPING

M. I. Shilina<sup>a</sup>, E. V. Khramov<sup>b</sup>, T. I. Batova<sup>c,\*</sup>, and N. V. Kolesnichenko<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup>National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123098 Russia

<sup>c</sup>Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: batova.ti@ips.ac.ru

**Abstract.** Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy of adsorbed carbon monoxide is used along with X-ray absorption spectroscopy to study the effect of a second alloying metal (Zn, Cu) on the electronic state and local structure of rhodium on the surfaces of Rh/HZSM-5 zeolite catalyst. It is established that introducing copper and zinc helps improve the stability of rhodium toward aggregation (the formation of clusters) under conditions of the oxidative carbonylation of methane into acetic acid. Compared to monometallic catalyst Rh/HZSM-5, where single atom rhodium sites are partially aggregated into clusters, the proportion of Rh<sup>0</sup> is halved in the case of Rh–Zn/HZSM-5, and Rh clustering does not occur in the case of Rh–Cu/HZSM-5. The stabilizing effect of Cu is due to the interaction between copper and rhodium cations on the surface of zeolite.

**Keywords:** single atom rhodium catalysts, zeolite ZSM-5, doping with a second metal (Zn, Cu), oxidative carbonylation of methane, acetic acid