

## АДСОРБЦИОННОЕ НАНЕСЕНИЕ ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ПАЛЛАДИЯ НА ПОРИСТЫЕ МАТРИЦЫ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO<sub>2</sub>

**М.О. Костенко** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-7151-678X. Эл. почта: kostenko@supercritical.ru (для переписки)

**Я.И. Зуев** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-1278-3984. Эл. почта: zuev@supercritical.ru

**К.С. Новиков** — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия. Эл. почта: prohogow.andu@yandex.ru

**О.О. Паренаго** — Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID 0000-0002-4329-3662. Эл. почта: orapenago@scf-tp.ru

©2024 г. Поступила в редакцию 12.04.2024 г. Прошла рецензирование 8.04.2024 г.  
Принята к публикации: 28.04.2024 г.

В работе рассматривается адсорбционное нанесение гексафторацетилацетоната палладия Pd(hfa)<sub>2</sub> на пористые носители ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и сверхсшитый полистирол) в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>. Изучены условия перехода системы Pd(hfa)<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> в однофазную область. Показано, что благодаря достаточно высокой растворимости выбранного соединения палладия в CO<sub>2</sub>, его нанесение возможно проводить при относительно невысоких давлениях (~8,5 МПа) в системе. Адсорбция Pd(hfa)<sub>2</sub> на выбранных носителях хорошо описывается уравнением Ленгмюра. Повышение давления в системе в изотермических условиях негативно влияет на количество адсорбированного прекурсора, за счет адсорбции CO<sub>2</sub> и смещения распределения в системе. Рост температуры в системе в изохорных условиях приводит к увеличению предельной адсорбции.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** адсорбция, гексафторацетилацетонат палладия, сверхсшитый полистирол, оксид алюминия, сверхкритический флюид.

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы с функционализирующими металлическими покрытиями находят применение при решении широкого круга задач в науке и промышленности [1], например в качестве гетерогенных катализаторов, газоразделительных мембран, в микроэлектронике для создания сенсоров, проводящих слоев и пр. В зависимости от наносимого металла, природы поверхности матрицы и необходимой структуры покрытия (покрытие сплошным слоем или отдельными частицами необходимого размера) используют различные подходы к формированию рассматриваемых покрытий. Так, в случае получения гетерогенных катализаторов наиболее распространены растворные методы, основанные на пропитке носителя раствором прекурсора металла в подходящем растворителе с последующей сушкой и восстановлением металла или

непосредственном осаждении частиц металла на носитель в растворе [2]. Процессы химического и физического осаждения (CVD, PVD) часто используют для создания сплошных покрытий материалов, например для защиты от коррозии или модификации механических характеристик поверхности [3–7]. Электрохимические методы позволяют получать поверхностные металлические нано- и микроструктуры, которые необходимы при изготовлении различного рода электронных устройств (проводящих слоев, сенсоров и пр.) [8, 9].

Учитывая растущую потребность химической промышленности в катализаторах на основе палладия, в настоящей работе рассматривается метод осаждения этого металла на поверхность пористых носителей в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$  (СК- $\text{CO}_2$ ) с целью последующего получения гетерогенных катализаторов. В своей основе такой метод похож на классическую пропитку носителя в жидких растворах прекурсора металла, однако использование растворителя в СК-состоянии имеет ряд преимуществ. Основные достоинства рассматриваемого подхода заключаются в повышенных скоростях проведения процесса за счет высоких коэффициентов диффузии по сравнению с жидкостями, низкой вязкости и токсичности среды, дешевизной основного компонента, а также полном удалении растворителя при сбросе давления, что позволяет отказаться от этапа сушки. Помимо этого отсутствие межфазного натяжения позволяет исключить действие капиллярных сил и увеличить полноту пропитки пористых носителей [10].

В рассматриваемом методе нанесение подходящего соединения металла проводят из раствора во флюиде; при этом желательно, чтобы выбранное соединение растворялось в значимых количествах при как можно более низких параметрах системы. В СК- $\text{CO}_2$  растворимы соли некоторых органических кислот (например, трифторуксусной [11]) и комплексы с некоторыми лигандами (например,  $\beta$ -дикетоны, дитиокарбаматы, фосфорорганические соединения и пр. [12–23]). Переход соединения металла из раствора в СКФ на поверхность матрицы обычно происходит за счет адсорбции, после чего проводят процесс восстановления металла подходящим восстановителем или термическую деструкцию исходного соединения. Восстановление металла из прекурсора при этом возможно проводить как непосредственно в среде СКФ [1, 24], так и после сброса давления (например, классическим способом в токе водорода) [24].

Поскольку для проведения рассматриваемого процесса необходимо предварительное растворение соединения палладия в СК- $\text{CO}_2$ , в работе был выбран его комплекс — гексафторацетилацетонат  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ , отличающийся, по литературным данным [1, 21], достаточно высокой растворимостью в диоксиде углерода. В качестве пористых носителей палладия были выбраны два типа материала:

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  — как один из наиболее распространенных вариантов носителей подобных каталитических систем;
- сверхсшитый полистирол (ССП) — как альтернативный материал органической природы.

Для нанесения прогнозируемых количеств палладия на носитель необходимо знать растворимость  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в СК- $\text{CO}_2$  и закономерности его адсорбции в заданных условиях. В ходе обзора литературы были найдены лишь фрагментарные сведения о фазовом поведении смесей  $\text{Pd}(\text{hfa})_2/\text{CO}_2$ ; по этой причине

на первом этапе работы было необходимо измерить условия перехода таких двухкомпонентных систем в однофазную область, в которой предлагается проводить нанесение. Еще меньше сведений было найдено по поводу адсорбции Pd(hfa)<sub>2</sub> в рассматриваемых условиях, в то время как в первую очередь именно количество адсорбированного вещества определяет конечное содержание палладия в образце. Таким образом, цель настоящей работы заключалась в нахождении основных закономерностей адсорбции Pd(hfa)<sub>2</sub> на выбранных носителях в среде СК-CO<sub>2</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В работе были использованы следующие образцы носителей:

— активный оксид алюминия (НКС Corp., Гонконг), сферические гранулы, фракция 1,0–2,0 мм; перед работой прокален в муфельной печи при 923 К в течение 2 ч (нагрев 3,5 К/мин). Далее обозначен как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1;

— активный оксид алюминия (НКС Corp., Гонконг), который предварительно обрабатывали в азотной кислоте. Количество кислоты рассчитывали, исходя из мольного соотношения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : HNO<sub>3</sub> = 1 : 2. Для приготовления раствора в стакан наливали 41 мл HNO<sub>3</sub> (65 %), которую затем разбавляли, приливая к 370 мл дистиллированной воды. Полученную смесь нагревали до кипения. Затем в кипящую азотную кислоту помещали 30,05 г Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предварительно прогретого при 393 К в течение 2 ч. Позже сливали жидкую фазу, а оксид алюминия пять раз промывали дистиллированной водой (при промывке наблюдалось вымывание из гранул части оксида алюминия). Затем образец сушили при 393 К в течение 4 ч до остаточной массы образца 24,29 г и прокаливали при 923 К 2 ч (нагрев 3,5 К/мин). Конечная масса образца составила 21,15 г. Далее обозначен как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2;

— ССП марки MN100 (Purolite, Великобритания) [25];

— ССП марки MN200 (Purolite, Великобритания) [26].

Паспортные характеристики используемых ССП указаны в табл. 1.

Гексафторацетилацетонат палладия Pd(hfa)<sub>2</sub> (~99 %) был предоставлен М.А. Курыкиным (ИНЭОС РАН).

В качестве среды (растворителя) для проведения нанесения Pd(hfa)<sub>2</sub> на носители, а также в качестве основного компонента подвижной фазы в сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) использовали диоксид углерода (≥99,8 %, Линде Газ Рус, Россия).

В качестве растворителей, применяемых для отмывки оборудования от остатков Pd(hfa)<sub>2</sub> и его улавливания при сбросе давления после проведения опытов, использовали ацетон (ос.ч., Химмед, Россия) и изопропанол (ос.ч., Химия 21 век, Россия).

Таблица 1

**Характеристики используемых в работе сверхсшитых полистиролов**

ССП	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , мл/г	D <sub>пор</sub> (микро/макро), Å	D <sub>частиц</sub> , мкм	Функциональная группа
MN100	1200	0,4	15/650	300—1200	Третичный амин
MN200	1100	0,4	15/700	300—1200	Отсутствует

## Методы

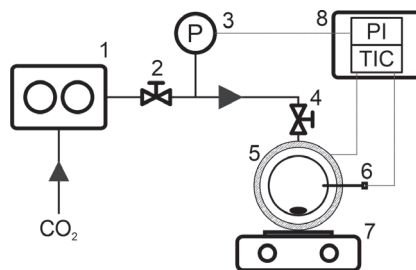
### *Определение удельной площади поверхности и распределения пор по размеру методом низкотемпературной адсорбции азота*

Для определения текстурных характеристик образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  использовали метод низкотемпературной адсорбции азота; измерения проводили на анализаторе удельной поверхности и пористости NOVA 2200E (Quantachrome Instrument Corp., США). Для анализа размеров пор использовали высокочистый азот ( $\geq 99,99\%$ ). Подготовку образцов перед началом измерений проводили следующим образом. Навеску образца ( $\sim 0,2$  г) помещали в предварительно взвешенную ячейку. Для удаления всей адсорбированной влаги осуществляли дегазацию в вакууме в течение 12 ч при остаточном давлении 0,5 Торр и 353 К. После этого ячейку с дегазированным образцом взвешивали. Для задания параметров процесса сорбции—десорбции, управления процессом и обработки результатов применяли программное обеспечение NOVA Win-2.1. С использованием выбранных модулей программного обеспечения и моделей описания процессов адсорбции—десорбции определяли величины удельной площади поверхности по модели Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) и строили функции распределения пор по размерам по методу Баррета—Джойнера—Халенды (БДХ), из которых определяли величину среднего диаметра пор ( $D_{cp}$ ) и суммарного объема пор ( $V_{БДХ}$ ).

### *Построение изотерм растворимости Pd(hfa) в сверхкритическом диоксиде углерода при температурах 303—353 К*

Наблюдение за фазовым поведением смеси  $\text{Pd(hfa)}_2\text{-CO}_2$  проводили в установке (рис. 1), собранной на базе смотровой ячейки высокого давления (5) объемом 26,2 мл. Для подачи  $\text{CO}_2$  в систему использовали плунжерный насос (1) Supercritical-24 (Teledyne SSI, США). Давление в системе измеряли электронным преобразователем (3) APZ-3420 (Piezус, Россия) в паре с измерителем ТРМ200 (Овен, Россия). Термостатирование осуществляли электрической нагревательной рубашкой по показаниям термопары (6), помещенной во внутренний объем автоклава; в качестве измерителя-регулятора выступал ТРМ202 (Овен, Россия). Для перемешивания среды в ячейке применяли магнитную мешалку C-MAG HS 7 (IKA, Германия).

Перед экспериментом ячейку (5) с краном (4) термопарой (6) и якорем магнитной мешалки взвешивали на весах WA50002Y (W&J Instrument Co., ltd.,



**Рис. 1.** Схема установки для измерения растворимости:

1 — насос  $\text{CO}_2$ ; 2, 4 — игольчатые вентили; 3 — датчик давления; 5 — смотровая ячейка с электрической нагревательной рубашкой; 6 — термопара; 7 — магнитная мешалка; 8 — электронный блок контроля температуры и давления

Китай). В смотровую ячейку (5) помещали навеску Pd(hfa)<sub>2</sub>, взвешенную на полумикровесах Pioneer PX225D (Ohaus, США). Ячейку закрывали и через игольчатый кран (4) подсоединяли к системе. Далее краны (2) и (4) открывали и при интенсивном перемешивании подавали CO<sub>2</sub> из баллона до достижения давления около 6 МПа, после чего ячейку нагревали до 353 К и небольшими порциями добавляли CO<sub>2</sub> насосом (1) до исчезновения поверхности раздела фаз жидкость—газ. Давление в системе фиксировали, систему выдерживали 10 мин, закрывали краны (2) и (4), отсоединяли ячейку с краном (4) и проводили ее повторное взвешивание для определения количества CO<sub>2</sub> в системе.

Далее ячейку охлаждали на 10 К (до 343 К), что приводило к расслаиванию системы на две фазы, после чего ячейку снова подключали к насосу и подавали CO<sub>2</sub> до исчезновения поверхности раздела фаз. Таким образом цикл действий «добавление CO<sub>2</sub> — взвешивание ячейки — охлаждение системы» повторяли до достижения температуры 303 К.

После измерений ячейку охлаждали в морозильной камере до ~ 278 К, что позволяло полностью осадить Pd(hfa)<sub>2</sub> из газовой фазы в жидкую. К ячейке через кран (4) подключали капилляр, конец которого погружали в колбу с изопропанолом. Далее кран (4) открывали и медленно сбрасывали CO<sub>2</sub> из ячейки. Ячейку открывали и максимально полно извлекали из нее Pd(hfa)<sub>2</sub> для проведения дальнейших экспериментов. Следовые количества Pd(hfa)<sub>2</sub> в ячейке отмывали ацетоном, осушку ячейки от остатков ацетона проводили однократным заполнением ее CO<sub>2</sub> при температуре 353 К до 10 МПа с последующим сбросом.

#### ***Измерение адсорбции Pd(hfa)<sub>2</sub> методом прямого хроматографического анализа флюидной фазы***

Измерение адсорбции Pd(hfa)<sub>2</sub> на выбранных носителях проводили способами прямого анализа флюидной фазы методом сверхкритической флюидной хроматографии (рис. 2), а также гравиметрическим методом, которые были ранее использованы нами для измерения адсорбции в других системах [27—30].

Подачу CO<sub>2</sub> в систему осуществляли насосом (1) Supercritical-24 (Teledyne SSI, США). Опыт проводили в ячейке высокого давления (6), имеющей эффективный объем 153 мл. Для перемешивания среды в ячейке использовали магнитную мешалку C-MAG HS 7 (IKA, Германия). Термостатирование осуществляли электрической нагревательной рубашкой (7) по данным термодатчика (8), помещенной во внутренний объем автоклава, в качестве контроллера (4) выступал ТРМ202 (Овен, Россия). Все линии отбора пробы для хроматографического анализа были термостатированы жидкостным термостатом, собранным на основе погружного блока M02 (Thermex, Россия). Давление в системе регистрировали электронным преобразователем (3) APZ-3420 (Piezus, Россия) в паре с измерителем ТРМ200 (Овен, Россия).

Отбор пробы на хроматографический анализ проводили при помощи шестипортового крана (13) в дозирующую петлю (10 мкл), за счет расширения среды под давлением в специальный капилляр, ограниченный с обеих сторон игольчатыми вентилями (14). В качестве аналитического инструмента в установке использовали хроматограф Waters Acquity UPC<sup>2</sup> (Waters, США), в следующей комплектации:

- насос CO<sub>2</sub> и соразтворителя Acquity ccBSM (15);

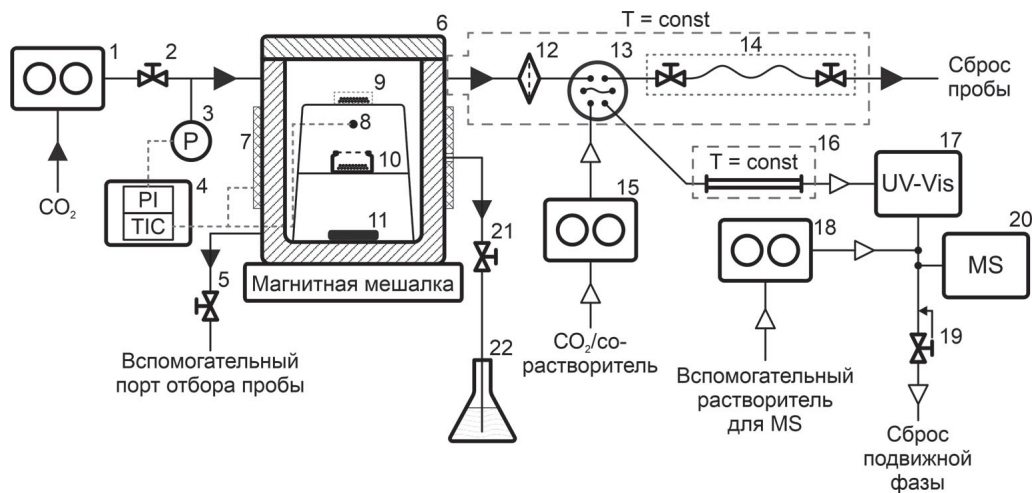


Рис. 2. Схема адсорбционной установки:

1 — насос CO<sub>2</sub>; 2 — кран; 3 — датчик давления; 4 — измеритель-регулятор; 5 — кран отбора пробы из нижней части автоклава; 6 — ячейка высокого давления; 7 — обогревательная рубашка; 8 — термopapa; 9 — емкость с носителем (сорбентом); 10 — бюкс с Pd(hfa)<sub>2</sub>; 11 — якорь мешалки; 12 — фильтр; 13 — шестипортовый кран; 14 — узел отбора пробы; 15 — хроматографический насос; 16 — хроматографическая колонка в термостате; 17 — спектрофотометрический детектор; 18 — вспомогательный насос; 19 — автоматический регулятор обратного давления; 20 — масс-спектрометр; 21 — кран сброса среды из ячейки; 22 — ловушка Pd(hfa)<sub>2</sub>

- автосамплер Acquity UPLC (не обозначен на схеме);
- колоночный термостат Acquity Column Manager (16);
- диодно-матричный спектрофотометрический детектор Acquity UPC<sup>2</sup> PDA (17);
- блок управления потоками и регулятор обратного давления Acquity Convergence Manager (19).
- масс-спектрометр Acquity QDa (20) со вспомогательным насосом домывающего растворителя Acquity ISM (18).

Перед экспериментом в ячейку высокого давления устанавливали подставку для образцов и якорь магнитной мешалки (11). Навески носителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или ССП) и Pd(hfa)<sub>2</sub> взвешивали на полумикровесах Pioneer PX225D (Ohaus, США). Pd(hfa)<sub>2</sub> помещали в ячейку в стеклянном бюксе (10) в центральной части подставки. Навеску носителя закрепляли в верхней части ячейки в емкости (9), выполненной из металлической сетки. Готовую к работе ячейку закрывали и термостатировали систему при выбранной температуре. Далее открывали кран на баллоне с CO<sub>2</sub> и игольчатый кран (2). Через ~1 минуту, после установления постоянного давления в системе (~6,2 МПа), CO<sub>2</sub> подавали до достижения целевого давления в ячейке при помощи насоса (1). Кран (2) закрывали и оставляли систему на 1 ч.

Далее из ячейки отбирали пробу объемной фазы для хроматографического анализа. Поскольку для СФХ не удалось подобрать условий разделения, позволяющих получить приемлемую форму пика (во всех изученных условиях наблюдались эффекты сильного уширения и асимметрии пика), а также по причине наличия только одного аналита, в рассматриваемом случае было принято решение не использовать хроматографическую колонку; введенную пробу в потоке CO<sub>2</sub> подавали непосредственно на детекторы. Подвижная фаза

состояла из CO<sub>2</sub> без соразтворителей, скорость потока составляла 2 мл/мин (при температуре насоса 286 К). Обратное давление в хроматографическом тракте составляло 10,5 МПа. Для количественного анализа использовали данные диодно-матричного спектрофотометрического детектора (длины волн 224,4 нм и 354,1 нм). Для построения калибровочных зависимостей перед основными измерениями проводили «холостые» опыты в отсутствие сорбентов. Ввод пробы повторяли минимум три раза для исключения случайной ошибки.

Используя материальный баланс системы и найденное в результате анализа остаточное содержание Pd(hfa)<sub>2</sub> в растворе, искомую величину адсорбции находили по формуле:

$$q = \frac{(C_0^{\text{Pd}} - C^{\text{Pd}}) \cdot V_{\text{яч}}}{m_0^{\text{адс}}},$$

где  $C_0^{\text{Pd}}$  — начальная концентрация Pd(hfa)<sub>2</sub> в растворе,  $C^{\text{Pd}}$  — концентрация Pd(hfa)<sub>2</sub> в растворе после установления адсорбционного равновесия,  $m_0^{\text{адс}}$  — масса адсорбента,  $V_{\text{яч}}$  — объем ячейки (153 мл).

После проведения анализа с целью улавливания Pd(hfa)<sub>2</sub> среду из ячейки медленно сбрасывали через кран (21) в ловушку (22), представляющую собой коническую колбу объемом 500 мл, содержащую ~200 мл изопропанола. Ячейку открывали и извлекали из нее навеску носителя с нанесенным Pd(hfa)<sub>2</sub>, которую далее помещали на 24 ч в эксикатор, заполненный NaOH для поглощения выделяющихся из пор сорбента остатков CO<sub>2</sub>. Конечное содержание Pd(hfa)<sub>2</sub> на носителе определяли гравиметрически. Отмывку ячейки от остатков Pd(hfa)<sub>2</sub> проводили ацетоном.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Измерение растворимости Pd(hfa)<sub>2</sub> в сверхкритическом диоксиде углерода при температурах 303—353 К

В результате проведения серии экспериментов были получены изотермы растворимости Pd(hfa)<sub>2</sub> в диапазоне температур 303—353 К, которые изображены на рис. 3 и рис. 4 (точечные линии — аппроксимация изотерм квадратичным полиномом).

Из полученных изотерм заметно, что растворимость Pd(hfa)<sub>2</sub> в CO<sub>2</sub> растет с увеличением температуры, т. е. на единицу массы Pd(hfa)<sub>2</sub> необходимо меньшее количество CO<sub>2</sub>, что выражается в меньшей плотности раствора. Тем не менее, повышение температуры приводит к росту давления в системе в точке растворения.

В ходе процесса растворения Pd(hfa)<sub>2</sub> можно было наблюдать следующие стадии (на примере навески Pd(hfa)<sub>2</sub> массой ~0,248 г):

— в систему самотеком из баллона подавали CO<sub>2</sub>, величину давления выравняли во всем тракте ( $P \approx 6$  МПа); при этом за счет сжатия газа в ячейке температура поднималась несколько выше комнатной ( $T \approx 303$  К). Первые порции CO<sub>2</sub> сольватировали Pd(hfa)<sub>2</sub>; при этом в ячейке образовывалась жидкая фаза раствора темно-оранжевого цвета (объемом около 1—2 мл) и бесцветная газовая фаза;

— включали термостат; при повышении температуры в изохорных условиях ( $T \approx 313—318$  К,  $P \approx 7$  МПа) наблюдали окрашивание газовой фазы в

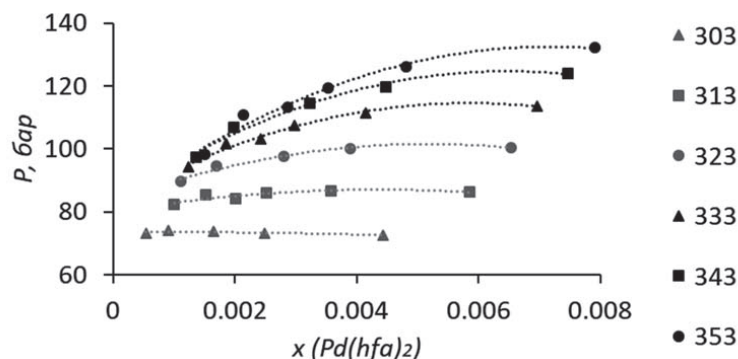


Рис. 3. Изотермы растворимости  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в  $\text{CO}_2$  в осях  $P-x$

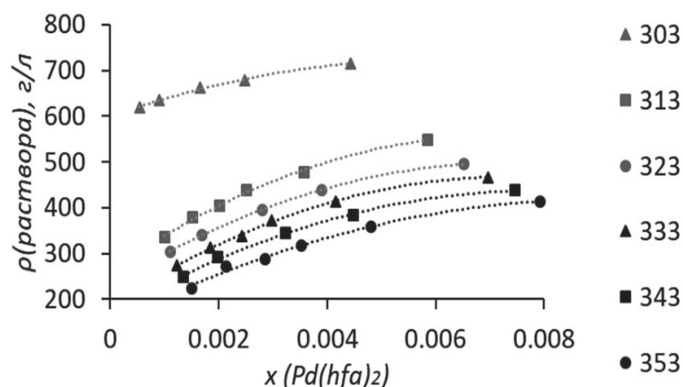


Рис. 4. Изотермы растворимости  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в  $\text{CO}_2$  в осях  $\rho-x$ .

желтый цвет (рис. 5а, см. цв. вкладку), что указывает на частичный переход  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в газовую фазу вследствие высокой летучести;

— дальнейшее повышение температуры в изохорных условиях ( $T = 353 \text{ K}$ ,  $P = 8,8 \text{ МПа}$ ) приводит к увеличению интенсивности окраски газовой фазы.

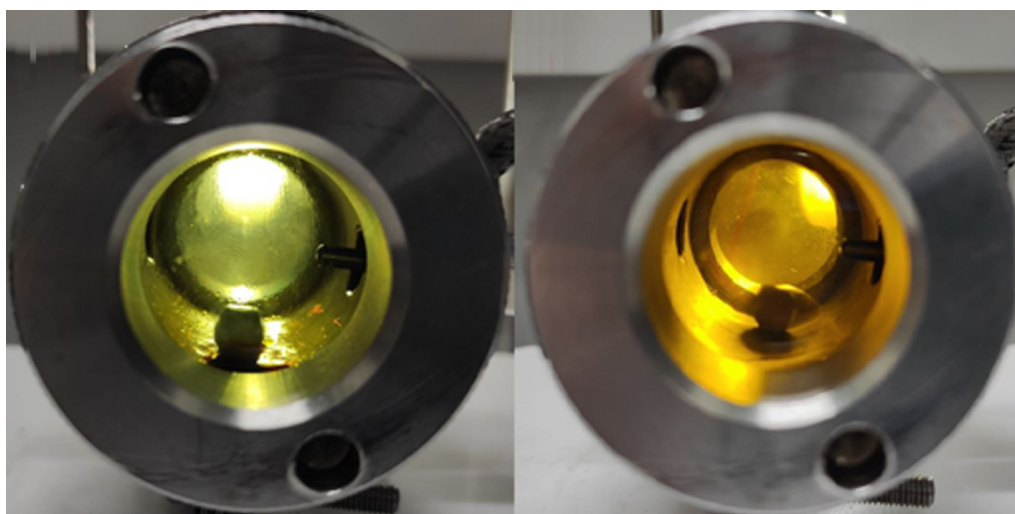
— добавление  $\text{CO}_2$  в систему до давления  $113,3 \text{ МПа}$  в изотермических условиях ( $T = 353 \text{ K}$ ) приводит к исчезновению межфазной границы (рис. 5б).

### Измерение адсорбции $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ методом прямого хроматографического анализа флюидной фазы

#### Построение калибровочных зависимостей

На основании данных о растворимости  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в  $\text{CO}_2$  условия проведения первичных адсорбционных опытов были выбраны следующими:  $T = 313 \text{ K}$ ,  $P = 8,5 \text{ МПа}$  (по данным NIST [31] для чистого  $\text{CO}_2$  такие условия соответствуют плотности  $\sim 0,354 \text{ г/мл}$ ). Калибровочные зависимости при таких условиях (рис. 6) линейны. Уравнения калибровочных зависимостей хорошо аппроксимировались прямой, проходящей через начало координат:  $C = S_{\text{пика}} \cdot k$ , где  $C$  — концентрация  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в растворе,  $S_{\text{пика}}$  — площадь хроматографического

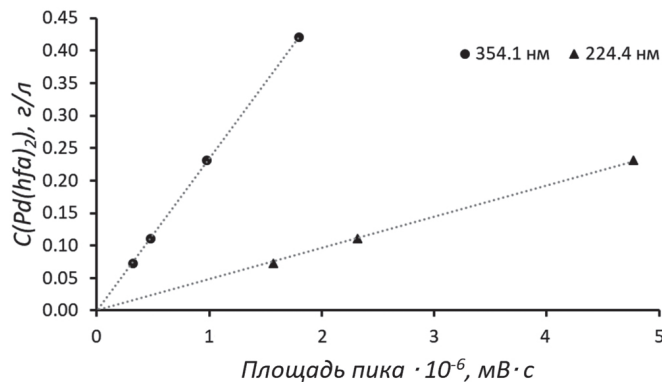
Вкладка к статье М.О. Костенко, Я.И. Зуева, К.С. Новикова, О.О. Паренаго  
«Адсорбционное нанесение гесафторацетилацетоната палладия на пористые  
матрицы в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>»



*a*

*б*

**Рис. 5.** Внешний вид системы Pd(hfa)<sub>2</sub>—CO<sub>2</sub>:  
*a* — при  $T \approx 318$  К,  $P \approx 7$  МПа; *б* —  $T = 353$  К,  $P = 11,3$  МПа (*б*)



**Рис. 6.** Калибровочные зависимости концентрации Pd(hfa)<sub>2</sub> в растворе от площади хроматографического пика при T = 313 К, P = 8,5 МПа

Таблица 2

**Параметры калибровочных зависимостей**

T, К	P, МПа	λ, нм	k	R <sup>2</sup>
313	8,5	224,4	4,81 · 10 <sup>-8</sup>	0,9990
		354,1	2,34 · 10 <sup>-7</sup>	0,9998
313	15,0	224,4	5,09 · 10 <sup>-8</sup>	0,9991
		354,1	2,49 · 10 <sup>-7</sup>	0,9998
343	12,15	224,4	5,08 · 10 <sup>-8</sup>	0,9993
		354,1	2,41 · 10 <sup>-7</sup>	0,9992

пика, k — коэффициент уравнения. Калибровочные параметры представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, изменение условий проведения опытов сказывалось на коэффициентах калибровочных зависимостей (причина выбора конкретных условий описана далее), было замечено, что с ростом давления в системе коэффициент уравнения также увеличивался.

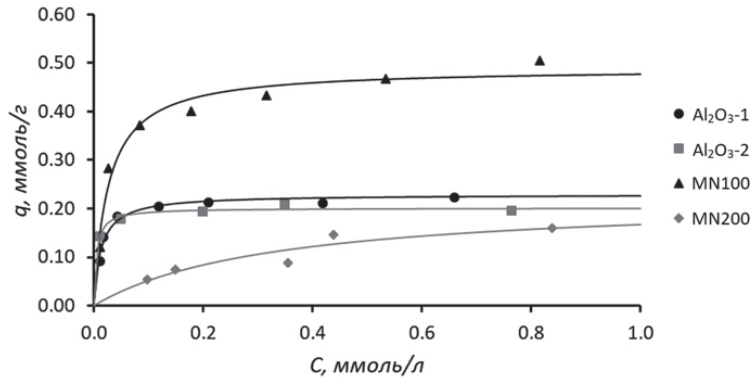
В дальнейшей работе в области низких концентраций Pd(hfa)<sub>2</sub> (до 0,2 г/л) использовали детектирование на длине волны 224,4 нм; при более высоких концентрациях — на длине волны 354,1 нм.

#### **Адсорбционный эксперимент**

В результате первой серии измерений были получены изотермы адсорбции Pd(hfa)<sub>2</sub> на выбранных носителях (рис. 7) при T = 313 К, P = 8,5 МПа. Расчетные абсолютные погрешности этой и последующих серий экспериментов измерений не превышали следующих значений: Δq = ±0,02 ммоль/г, ΔC = ±0,04 ммоль/л.

Все изотермы принадлежат к I типу по классификации Брунауэра. Аппроксимацию изотерм адсорбции проводили с использованием уравнения Ленгмюра:

$$q = \frac{q_s \cdot C \cdot K}{1 + C \cdot K},$$



**Рис. 7.** Изотермы адсорбции  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  на выбранных носителях при  $T = 313 \text{ K}$ ,  $P = 8,5 \text{ МПа}$  где  $q_s$  — предельная адсорбция,  $K$  — коэффициент адсорбционного равновесия. В качестве оценочных величин, характеризующих качество аппроксимации, использовали среднее и максимальное абсолютные отклонения ( $AAD$  и  $MaxD$  соответственно):

$$AAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \left| q_{\text{эксп}}^i - q_{\text{расч}}^i \right| \right)$$

$$MaxD = \max_i \left( \left| q_{\text{эксп}}^i - q_{\text{расч}}^i \right| \right),$$

где  $N$  — число экспериментальных точек,  $q_{\text{эксп}}$  и  $q_{\text{расч}}$  — экспериментально измеренные и рассчитанные из модели Ленгмюра значения адсорбции.

Параметры уравнения Ленгмюра для изотерм адсорбции при  $T = 313 \text{ K}$ ,  $P = 8 \text{ МПа}$  представлены в табл. 3.

Заметно, что в изученном интервале концентраций  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  среди всех носителей по величине адсорбции наилучшим образом себя проявил основной ССП MN100, а наихудшим — нейтральный ССП MN200, что, очевидно, указывает на принципиальное участие аминных групп на поверхности MN100 в адсорбции  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ . При этом исходя из аппроксимации уравнением Ленгмюра, предельная адсорбция  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  на MN200 сопоставима с адсорбцией на образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , однако вследствие сравнительно малой константы адсорбционного равновесия для достижения таких степеней заполнения поверхности требуется существенно более высокое содержание  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в системе.

Оба образца оксида алюминия показали практически идентичные адсорбционные свойства, несколько более высокие значения емкости по  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  показал  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1, несмотря на несколько бóльшую площадь удельной поверхности и

Таблица 3

**Параметры изотерм адсорбции  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  при  $T = 313 \text{ K}$ ,  $P = 8,5 \text{ МПа}$**

Носитель	$q_s$ , ммоль/г	$K$ , л/ммоль	$AAD$ , ммоль/г	$MaxD$ , ммоль/г
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -1	0,23	75,0	0,01	0,02
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -2	0,20	211,0	0,01	0,01
MN100	0,49	38,1	0,02	0,03
MN200	0,22	3,0	0,01	0,03

Таблица 4

Характеристики носителей на основе оксида алюминия			
Обозначение образца	$S_{\text{уд}}(\text{N}_2)$ , м <sup>2</sup> /г (БЭТ)	$D_{\text{ср}}$ , нм (БДХ)	$V_{\text{БДХ}}$ , см <sup>3</sup> /г
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -1	156	8,4	0,45
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -2	162	7,47	0,65

объем пор образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 (табл. 4). При этом увеличенный за счет обработки азотной кислотой объем пор  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 не оказал заметного влияния на форму изотермы.

Следует отметить, что несмотря на сравнительную простоту модели Ленгмюра, ошибка аппроксимации экспериментальных данных в большинстве случаев была в рамках погрешности измерений. Лишь в случае данных, полученных для образцов ССП, максимальное отклонение было несколько выше и составляло 0,03 ммоль/г, что может являться следствием двух факторов:

- непостоянства характеристик отдельных навесок сорбента (поверхности, объема и диаметра пор) вследствие их небольшого размера и недостаточного усреднения;
- простоты модельного уравнения.

Тем не менее, мы считаем такой уровень ошибки аппроксимации удовлетворительным для задач, поставленных в работе.

Дальнейшую работу по оценке влияния параметров системы ( $T$ ,  $P$ ) на адсорбцию  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  проводили с наиболее перспективными образцами носителей: ССП MN100 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -1.

Для оценки влияния давления (количества  $\text{CO}_2$  в системе) на изотермы адсорбции  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  была проведена серия измерений, в которых диоксид углерода подавали в систему до значения давления 15 МПа (согласно базе данных NIST:  $\rho \approx 0,780$  г/мл), вид полученных изотерм представлен на рис. 8, параметры уравнения Ленгмюра — в табл. 5.

Заметно, что рост количества  $\text{CO}_2$  в системе приводит к снижению количества адсорбированного  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  на обоих носителях. В первую очередь это связано с неинертностью  $\text{CO}_2$  в рассматриваемой системе с точки зрения его адсорбции на носителе (диоксид углерода выступает в роли конкурирующего

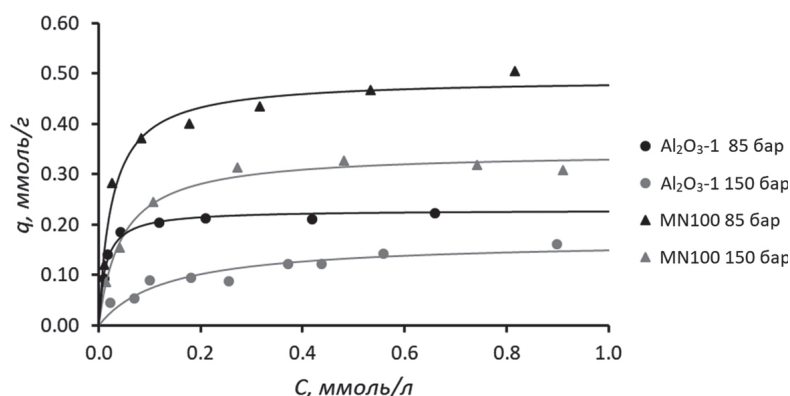


Рис. 8. Влияние роста давления на адсорбцию  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  при  $T = 313$  К

Таблица 5

Параметры изотерм адсорбции  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  при  $T = 313 \text{ К}$ ,  $P = 15 \text{ МПа}$

Носитель	$q_s$ , ммоль/г	$K$ , л/ммоль	$AAD$ , ммоль/г	$MaxD$ , ммоль/г
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -1	0,17	7,6	0,01	0,02
MN100	0,34	22,4	0,01	0,02

адсорбата). Рост концентрации  $\text{CO}_2$  в системе приводит к увеличению количества занимаемых им адсорбционных центров на поверхности носителя в равновесных условиях, что подавляет адсорбцию  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ . Помимо этого, на смещение равновесного распределения  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  между адсорбированной и объемной фазами в сторону объемной потенциально может влиять рост растворимости  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  при росте давления (количества вещества)  $\text{CO}_2$ .

Оценку влияния температуры на адсорбцию  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в изохорных условиях ( $\rho \approx 0,354 \text{ г/мл}$ ) проводили на основании экспериментов при  $T = 343 \text{ К}$ ,  $P = 12,15 \text{ МПа}$ . Рост температуры на 30 К привел к неожиданным изменениям изотерм адсорбции на обоих носителях (рис. 9), наблюдался рост предельной адсорбции  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  при росте температуры (табл. 6), в то время как с термодинамической точки зрения должно выполняться неравенство  $\partial q/\partial T < 0$ . На данный момент мы не можем дать строгое объяснение этому феномену. Учитывая существенное влияние температуры на адсорбцию в случае использования полимерного носителя и практически незначительное — в случае использования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , можно с осторожностью предположить, что наблюдаемый эффект объясняется изменением пористой структуры носителя при набухании. Другим вариантом объяснения может служить влияние температуры на адсорбционное равновесие в конкурирующей системе  $\text{CO}_2$ — $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ . Можно предположить, что вследствие большей летучести  $\text{CO}_2$ , при росте температуры наблюдается более резкое смещение равновесия в сторону его десорбции и перехода в объемную фазу, по сравнению с аналогичным процессом для  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ .

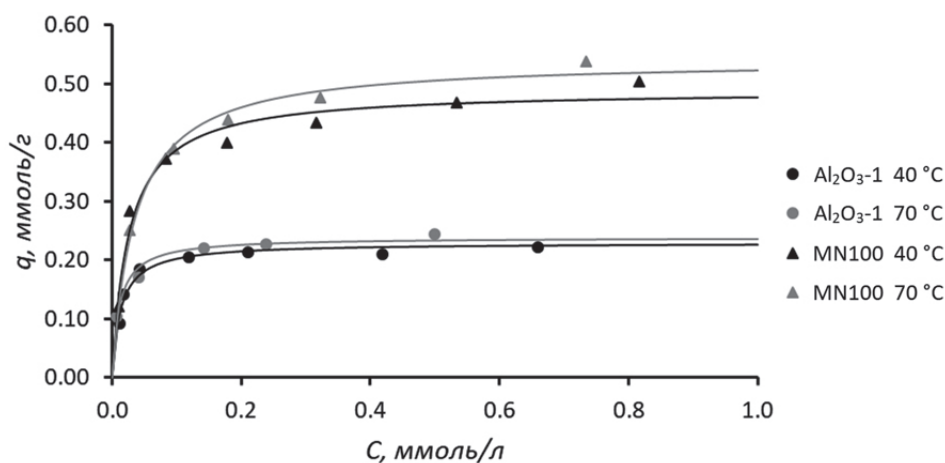


Рис. 9. Зависимость адсорбции  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в изохорных условиях ( $\rho \approx 0,354 \text{ г/мл}$ ) от температуры

Таблица 6

Параметры изотерм адсорбции Pd(hfa)<sub>2</sub> при T = 343 К, P = 12,15 МПа

Носитель	q <sub>s</sub> , ммоль/г	K, л/ммоль	AAD, ммоль/г	MaxD, ммоль/г
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	0,24	88,6	0,01	0,02
MN100	0,54	28,3	0,01	0,02

В свою очередь на освободившиеся адсорбционные центры сорбента могут адсорбироваться молекулы Pd(hfa)<sub>2</sub>.

#### *Гравиметрическое определение содержания Pd(hfa)<sub>2</sub> на носителях*

Измерение адсорбции веществ из раствора в СК-CO<sub>2</sub> путем гравиметрического анализа сорбента после сброса давления — достаточно распространенный метод, применявшийся, например, при анализе адсорбции лекарственных препаратов на различные пористые матрицы [32, 33]. Ранее нами было показано, что этот метод необходимо применять с осторожностью при измерении равновесной адсорбции, поскольку найденные при его помощи величины могут содержать значительную ошибку, связанную с выходом системы из равновесных условий при сбросе давления [28].

При гравиметрическом анализе количества Pd(hfa)<sub>2</sub> на образцах носителей было обнаружено, что получаемые результаты могут существенно отличаться от найденных хроматографическим методом. Была поставлена серия экспериментов по оценке влияния скорости сброса давления в системе на конечное содержание комплекса на носителе. Выяснено, что сброс давления из системы в течение 8—10 мин приводит к постепенному смещению адсорбционного равновесия, что в сумме с высокой летучестью Pd(hfa)<sub>2</sub> и его растворимостью в CO<sub>2</sub> приводило к удалению части этого соединения с поверхности носителя. Таким образом в некоторых случаях конечное содержание комплекса в образцах снижалось на 40—50 % по сравнению с исходно адсорбированным. При уменьшении времени сброса давления до 4—5 мин содержание комплекса на носителях было приблизительно равным равновесной адсорбции, однако вследствие высокой скорости потока выходящего CO<sub>2</sub> не удавалось проводить улавливание Pd(hfa)<sub>2</sub>. При дальнейшем уменьшении времени сброса до 1—2 мин в некоторых случаях содержание Pd(hfa)<sub>2</sub> в образцах могло превышать равновесные значения, очевидно из-за резкого выпадения растворенного вещества из раствора и осаждения его на носителе. Таким образом, следует подчеркнуть, что, несмотря на простоту и распространенность гравиметрический анализ в рассматриваемом варианте не должен использоваться как метод измерения равновесной адсорбции без альтернативных подтверждающих методов, однако он хорошо подходит в качестве метода контроля действительного остаточного содержания вещества на носителе после проведения нанесения.

Такие наблюдения показывают важность тонкой настройки времени сброса среды из ячейки для предсказуемости конечного содержания комплекса палладия на носителе в рассматриваемой системе. Тем не менее, вышеуказанные особенности процесса не снижают потенциал применения на практике рассматриваемого метода нанесения. В описанных условиях процесс протекал в лабораторной установке, где соотношение объема ячейки к насыпному объему носителя составляло более 200; такое соотношение хорошо подходит для

анализа адсорбции в системе, поскольку сравнительно большой объем ячейки позволяет минимизировать влияние пробоотбора на термодинамическое равновесие. Однако с точки зрения процесса нанесения, такой объем, во-первых, осложняет быстрый сброс среды из ячейки, а во-вторых, даже при достижении малых времен сброса, ввиду исходно большого объема раствора  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ , значительная часть комплекса может попадать на носитель уже в виде твердых частиц при выпадении из раствора. При реализации процесса нанесения во избежание вышеописанных сложностей необходимо использовать установки с как можно более малым соотношением объема ячейки к объему носителя, либо использовать ячейки с отсекаемыми участками, куда предполагается помещать носитель.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненной работы подтверждают перспективность применения метода пропитки в СК- $\text{CO}_2$  для нанесения  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  на носители. Полученные в работе значения растворимости  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в СК- $\text{CO}_2$  указывают на возможность получения достаточно концентрированных растворов этого соединения при умеренных давлениях и температурах.

В рассмотренных условиях адсорбция  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и ССП может адекватно описываться уравнением Ленгмюра. Из четырех выбранных носителей лучшим образом с точки зрения количества адсорбированного  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$  в рассмотренном диапазоне концентраций показали себя  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1}$  и ССП MN100. В работе показано, что рост количества  $\text{CO}_2$  в системе приводит к существенному снижению количества адсорбированного  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ , по этой причине нанесение необходимо проводить при минимально возможных давлениях. В то же время, при увеличении температуры в изохорных условиях наблюдается увеличение количества адсорбированного  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ , в особенности на полимерном носителе.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-13-00360).

Авторы благодарят М.А. Курькина за предоставленный  $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ , М.Ю. Синёва и П.Р. Васютина за предоставленные образцы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Morère J., Tenorio M.J., Torralvo M.J., Pando C., Renuncio J.A.R., Cabañas A. // J. Supercrit. Fluids. 2011. Vol. 56. No 2. P. 213.
2. Toebes M.L., Van Dillen J.A., De Jong K.P. // J. Mol. Catal. Chem. 2001. Vol. 173. No 1—2. P. 75.
3. Baum T.H., Larson C.E. // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140. No 1. P. 154.
4. Kafizas A., Carmalt C.J., Parkin I.P. // Coord. Chem. Rev. 2013. Vol. 257. No 13—14. P. 2073.
5. Bandoli G., Barreca D., Gasparotto A., Maccato C., Seraglia R., Tondello E., Devi A., Fischer R.A., Winter M. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. No 1. P. 82.
6. Abdullah Mohd.Z.B., Ahmad M.A., Abdullah A.N., Othman M.H., Hussain P., Zainuddin A. // Procedia Eng. 2016. Vol. 148. P. 254.
7. Barreca D., Fois E., Gasparotto A., Maccato C., Oriani M., Tabacchi G. // Molecules. 2021. Vol. 26. No 7. P. 1988.

8. Ogata Y., Kobayashi K., Motoyama M. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2006. Vol. 10. No 3—4. P. 163.
9. Tonelli D., Scavetta E., Gualandi I. // *Sensors*. 2019. Vol. 19. No 5. P. 1186.
10. Brunner G. // *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2010. Vol. 1. No 1. P. 321.
11. Xu Y., Musumeci V., Aymonier C. // *React. Chem. Eng.* 2019. Vol. 4. No 12. P. 2030.
12. Laintz K.E., Wai C.M., Yonker C.R., Smith R.D. // *J. Supercrit. Fluids*. 1991. Vol. 4. No 3. P. 194.
13. M'Hamdi R., Bocquet J.F., Chhor K., Pommier C. // *J. Supercrit. Fluids*. 1992. Vol. 5. No 1. P. 55.
14. Cross W., Akgerman A., Erkey C. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35. No 5. P. 1765.
15. Smart N. // *Talanta*. 1997. Vol. 44. No 2. P. 137.
16. Erkey C. // *J. Supercrit. Fluids*. 2000. Vol. 17. No 3. P. 259.
17. Yoda S., Mizuno Y., Furuya T., Takebayashi Y., Otake K., Tsuji T., Hiaki T. // *J. Supercrit. Fluids*. 2008. Vol. 44. No 2. P. 139.
18. Haruki M., Kobayashi F., Okamoto M., Kihara S., Takishima S. // *Fluid Phase Equilibria*. 2010. Vol. 297. No 2. P. 155.
19. Haruki M., Kobayashi F., Kihara S., Takishima S. // *Fluid Phase Equilibria*. 2011. Vol. 308. No 1—2. P. 1.
20. Haruki M., Kobayashi F., Kihara S., Takishima S. // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. Vol. 56. No 5. P. 2230.
21. Tenorio M.J., Cabanas A., Pando C., Renuncio J.A.R. // *J. Supercrit. Fluids*. 2012. Vol. 70. P. 106.
22. Ohashi A., Fukutani A., Tamaoki Y. // *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 2021. Vol. 28. No 1. P. 115.
23. Sun H., Qi J., Sun J., Li L., Yu K., Wu J., Yin J. // *Chin. J. Chem. Eng.* 2024. Vol. 65. P. 29.
24. Turk M., Erkey C. // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. Vol. 134. P. 176.
25. <http://www.purolite.com/product/mn100>
26. <http://www.purolite.com/product/mn200>
27. Kostenko M.O., Ustinovich K.B., Pokrovskii O.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65. No 10. P. 1577.
28. Kostenko M., Parenago O. // *Molecules*. 2021. Vol. 27. No 1. P. 31.
29. Костенко М.О., Галкина О.И., Паренаго О.О. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2023. № 2. С. 74. DOI: 10.34984/SCFTP.2023.18.2.005.
30. Лажко А.Э., Костенко М.О., Лагунова Е.А., Паренаго О.О., Брагина Г.О., Паренаго О.П. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2021. № 4. С. 4. DOI: 10.34984/SCFTP.2021.16.4.001.
31. Linstrom P. // *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*. 1997.
32. Smirnova I., Mamic J., Artl W. // *Langmuir*. 2003. Vol. 19. No 20. P. 8521.
33. Caputo G. // *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2013. Vol. 3. No 3. P. 189.

---

---

## DEPOSITION OF PALLADIUM HEXAFLUOROACETYLACETONATE ON POROUS MATRICES BY ADSORPTION IN A SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>

**M.O. Kostenko** — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID 0000-0002-7151-678X. E-mail: [kostenko@supercritical.ru](mailto:kostenko@supercritical.ru) (*for reference*)

**Y.I. Zuev** — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-1278-3984. E-mail: [zuev@supercritical.ru](mailto:zuev@supercritical.ru)

**K.S. Novikov** — Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Russia. ORCID. E-mail: [prohorow.and@yandex.ru](mailto:prohorow.and@yandex.ru)

**O.O. Parenago** — N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia. Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Russia. ORCID 0000-0002-4329-3662. E-mail: [oparenago@scf-tp.ru](mailto:oparenago@scf-tp.ru)

---

---

The paper discusses the adsorption of palladium hexafluoroacetylacetonate (Pd(hfa)<sub>2</sub>) onto porous carriers ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and hypercrosslinked polystyrene) in supercritical CO<sub>2</sub> to

obtain supported palladium catalysts. The transition conditions of the Pd(hfa)<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> system into the single-phase region have been studied. It is shown that due to the sufficiently high solubility of the palladium precursor in CO<sub>2</sub>, its deposition can be carried out at relatively low pressures in the system (~ 8,5 MPa). The adsorption of Pd(hfa)<sub>2</sub> on chosen carriers can be well characterized by the Langmuir equation. The system pressure increase under isothermal conditions negatively affects the amount of adsorbed precursor, due to the competitive CO<sub>2</sub> adsorption and the distribution shift in the system. The system temperature increase under isochoric conditions leads to an increase in the adsorption limit.

**Key words:** adsorption, palladium hexafluoroacetylacetonate, hypercrosslinked polystyrene, aluminum oxide, supercritical fluid.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Science Foundation under grant no. 23-13-00360

The authors are grateful to M.A. Kurykin (INEOS RAS) for the provided Pd(hfa)<sub>2</sub>, M.Yu. Sinev and P.R. Vasyutin for the provided Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples.

## REFERENCES

1. Morère J., Tenorio M.J., Torralvo M.J., Pando C., Renuncio J.A.R., Cabañas A. // J. Supercrit. Fluids. 2011. Vol. 56. No 2. P. 213.
2. Toebes M.L., Van Dillen J.A., De Jong K.P. // J. Mol. Catal. Chem. 2001. Vol. 173. No 1—2. P. 75.
3. Baum T.H., Larson C.E. // J. Electrochem. Soc. 1993. Vol. 140. No 1. P. 154.
4. Kafizas A., Carmalt C.J., Parkin I.P. Coord. Chem. Rev. 2013. Vol. 257. No 13—14. P. 2073.
5. Bandoli G., Barreca D., Gasparotto A., Maccato C., Seraglia R., Tondello E., Devi A., Fischer R.A., Winter M. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. No 1. P. 82.
6. Abdullah Mohd.Z.B., Ahmad M.A., Abdullah A.N., Othman M.H., Hussain P., Zainuddin A. // Procedia Eng. 2016. Vol. 148. P. 254.
7. Barreca D., Fois E., Gasparotto A., Maccato C., Oriani M., Tabacchi G. // Molecules. 2021. Vol. 26. No 7. P. 1988.
8. Ogata Y., Kobayashi K., Motoyama M. Curr. // Opin. Solid State Mater. Sci. 2006. Vol. 10. No 3—4. P. 163.
9. Tonelli D., Scavetta E., Gualandi I. // Sensors. 2019. Vol. 19. No 5. P. 1186.
10. Brunner G. // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2010. Vol. 1. No 1. P. 321.
11. Xu Y., Musumeci V., Aymonier C. // React. Chem. Eng. 2019. Vol. 4. No 12. P. 2030.
12. Laintz K.E., Wai C.M., Yonker C.R., Smith R.D. // J. Supercrit. Fluids. 1991. Vol. 4. No 3. P. 194.
13. M'Hamdi R., Bocquet J.F., Chhor K., Pommier C. // J. Supercrit. Fluids. 1992. Vol. 5. No 1. P. 55.
14. Cross W., Akgerman A., Erkey C. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35. No 5. P. 1765.
15. Smart N. // Talanta. 1997. Vol. 44. No 2. P. 137.
16. Erkey C. // J. Supercrit. Fluids. 2000. Vol. 17. No 3. P. 259.
17. Yoda S., Mizuno Y., Furuya T., Takebayashi Y., Otake K., Tsuji T., Hiaki T. // J. Supercrit. Fluids. 2008. Vol. 44. No 2. P. 139.
18. Haruki M., Kobayashi F., Okamoto M., Kihara S., Takishima S. // Fluid Phase Equilibria. 2010. Vol. 297. No 2. P. 155.
19. Haruki M., Kobayashi F., Kihara S., Takishima S. // Fluid Phase Equilibria. 2011. Vol. 308. No 1—2. P. 1.
20. Haruki M., Kobayashi F., Kihara S., Takishima S. // J. Chem. Eng. Data. 2011. Vol. 56. No 5. P. 2230.
21. Tenorio M.J., Cabanas A., Pando C., Renuncio J.A.R. // J. Supercrit. Fluids. 2012. Vol. 70. P. 106.
22. Ohashi A., Fukutani A., Tamaoki Y. // Solvent Extr. Res. Dev. Jpn. 2021. Vol. 28. No 1. P. 115.

**Адсорбционное нанесение  
гесафторацетилацетоната палладия на пористые матрицы в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>**

---

23. Sun H., Qi J., Sun J., Li L., Yu K., Wu J., Yin J. // Chin. J. Chem. Eng. 2024. Vol. 65. P. 29.
  24. Turk M., Erkey C. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 134. P. 176.
  25. <http://www.purolite.com/product/mn100>
  26. <http://www.purolite.com/product/mn200>
  27. Kostenko M.O., Ustinovich K.B., Pokrovskii O.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. No 10. P. 1577.
  28. Kostenko M., Parenago O. // Molecules. 2021. Vol. 27. No 1. P. 31.
  29. Kostenko M.O., Galkina O.I., Parenago O.O. // J. Phys. Chem. B. 2023. Vol. 17. P 1561. DOI: 10.1134/S1990793123080031.
  30. Lazhko A.E., Kostenko M.O., Lagunova E.A., Parenago O.O., Bragina G.O., Parenago O.P. // J. Phys. Chem. B. 2022. Vol. 16. P. 1253. DOI: 10.1134/S1990793122070119.
  31. Linstrom P. // NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69. 1997.
  32. Smirnova I., Mamic J., Arlt W. // Langmuir. 2003. Vol. 19. No 20. P. 8521.
  33. Caputo G. // Adv. Chem. Eng. Sci. 2013. Vol. 3. No 3. P. 189.
- 
-