

PACS numbers: 61.46.Bc, 68.37.Hk, 68.43.Mn, 81.15.Gh, 81.16.Hc, 82.30.Nr, 82.65.+r

## Исследование наноразмерных кластеров палладия, иммобилизованных в условиях восстановительной сорбции на кремнезёме с поверхностными $\equiv\text{Si-H}$ -группами

В. Ф. Лапко, И. П. Сварковская, В. А. Каниболоцкий,  
И. П. Герасимюк

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова, 13,  
03164 Киев, Украина*

Исследован процесс формирования нанодисперсных фаз палладия на поверхности кремнезёмного носителя с поверхностными кремнийгидридными ( $\equiv\text{Si-H}$ ) группами, — гидридполисилоксана, — методом восстановительной сорбции. Сорбционно-восстановительные процессы для получения нанокластеров металла проведены с использованием водных растворов  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , содержащих гидроксокомплексы палладия. Показано, что формирование нанокластеров происходит вследствие взаимодействия поверхностных кремнийгидридных групп носителя с гидратированными ионами металла. Морфология поверхности носителя и иммобилизованные нанокластеры палладия изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Досліджено процес формування нанодисперсних фаз паладію на поверхні кремнеземного носія з поверхневими кремнійгидридними ( $\equiv\text{Si-H}$ ) групами, — гидридполісілоксану, — методом відновної сорбції. Сорбційно-відновні процеси для одержання нанокластерів металу проведено з використанням водних розчинів  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , які містять гідроксокомплекси Паладію. Показано, що формування нанокластерів відбувається внаслідок взаємодії поверхневих кремнійгидридних груп носія з гідратованими йонами металу. Морфологія поверхні носія й іммобілізовані нанокластери паладію досліджено методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ).

The process of palladium nanodispersion-phases' formation on a surface of silica bearer with siliconhydride ( $\equiv\text{Si-H}$ ) groups, hydridpolysiloxane, is investigated by the method of reductive sorption. Reductive-sorption processes for obtaining of metal nanoclusters are carried out with using of  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  aqueous solutions, which have hydroxocomplexes of palladium.

As shown, the nanoclusters' formation passes owing to interaction of siliconhydride surface groups of bearer with hydrated ions of metal. The morphology of bearer surface and supported Pd nanoclusters are studied by the method of scanning electron microscopy (SEM).

**Ключевые слова:** гидридполисилоксан, нанокластеры палладия, восстановительная сорбция, кремнийгидридные восстановительные ( $\equiv \text{Si-H}$ ) группы, сканирующая электронная микроскопия.

**Ключові слова:** гідрид полісилоксан, нанокластери паладію, відновна сорбція, кремнійгідридні відновні ( $\equiv \text{Si-H}$ ) групи, сканувальна електронна мікроскопія.

**Key words:** hydridpolysiloxane, palladium nanoclusters, reductive sorption, reductive siliconhydride ( $\equiv \text{Si-H}$ ) groups, scanning electron microscopy.

(Получено 2 листопада 2015 р.)

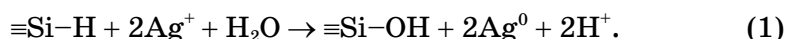
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Нанокластеры благородных металлов, нанесённые на различные носители, находят применение в качестве эффективных катализаторов процессов экологического катализа, материалов для наноэлектроники и нелинейной оптики [1–3]. Целенаправленное создание материалов с заранее заданными свойствами требует как разработки новых способов синтеза нанодисперсных фаз металлов, так и поиска подложек-носителей для них, обладающих теми или иными функциональными свойствами.

Перспективным способом получения нанодисперсных фаз благородных металлов, в частности палладия, является разработанный в ИСПЭ НАН Украины метод восстановительной сорбции (ВС) [4–7], который при использовании в качестве подложек сорбционных материалов (активных углей или неорганических оксидов) позволяет получать нанесённые нанокластеры металлов непосредственно при взаимодействии адсорбированных ионов с поверхностными восстановительными группами носителей, т.е. в одну стадию (*in situ*), в мягких условиях и без применения каких-либо дополнительных восстанавливающих реагентов.

Одним из таких сорбентов-носителей является пористый кремнезёмный материал, — гидридполисилоксан (ГПС), который имеет на поверхности восстановительные кремнийгидридные ( $\equiv \text{Si-H}$ ) группы. Ранее авторами [8, 9] осуществлён синтез ГПС гидролитической поликонденсацией триэтоксисилана  $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  с использованием золь-гель-метода и показана возможность восстановления ионов благородных металлов его поверхностными

кремнийгидридными группами, например, в соответствии со схемой:



Указанными соавторами [8, 9] гидридполисилоксан был получен в форме высокодисперсного порошка, представляющего собой кремнезём со 100%-м содержанием поверхностных  $\equiv\text{Si-H}$ -групп. ГПС может быть синтезирован также совместной поликонденсацией различных по химическому составу алкоксисиланов, например, триэтоксисилана  $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  и тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . В этом случае гидридполисилоксан будет иметь на поверхности не только кремнийгидридные ( $\equiv\text{Si-H}$ ) группы, способные в мягких условиях восстанавливать ионы благородных металлов, но и гидроксильные ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) функциональные группы. Поскольку кремнийгидридные группы являются локальными центрами восстановления ионов металлов, а гидроксильные группы могут создавать пространственные препятствия укрупнению (коалесценции) образующихся наночастиц металлов, можно предположить, что регулируемое соотношение функциональных  $\equiv\text{Si-OH}$ - и  $\equiv\text{Si-H}$ -групп на поверхности ГПС может стать одним из факторов регулирования размеров и расположения формируемых путём восстановления в поверхностном слое нанокластеров благородных металлов. При фиксированном соотношении кремнийгидридных и гидроксильных групп на поверхности ГПС фактором, определяющим размеры образующихся нанокластеров, может быть также количество восстанавливаемого поверхностью металла.

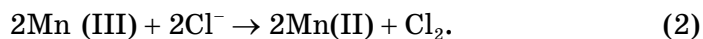
Гидридполисилоксан, синтезированный совместной поликонденсацией триэтоксисилана и тетраэтоксисилана, может быть получен в виде прозрачных плёнок или пластин. Это делает возможным применение композиционных материалов на основе ГПС с иммобилизованными на его поверхности нанокластерами благородных металлов в нелинейно-оптических устройствах и наноэлектронике по аналогии с данными [10]. В связи с изложенным, целью настоящей работы было синтезировать указанный кремнезёмный материал в форме прозрачных дисков не только со 100%-м количеством поверхностных  $\equiv\text{Si-H}$ -групп [8,9], но и со значительно меньшим, фиксированным их содержанием в поверхностном слое. При этом предполагалось методом сканирующей электронной микроскопии изучить морфологию поверхности носителя и особенности формирования нанокластеров благородных металлов на примере палладия на поверхности такого кремнезёма в условиях мягкого режима восстановительной сорбции, т.е. при комнатной температуре и без применения каких-либо посторон-

них восстановителей. Поскольку ГПС является пористым материалом, необходимо было исследовать его пористую структуру и особенности адсорбции ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  из водных растворов  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  на поверхности синтезированного кремнезёма посредством изучения изотермы сорбции.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В соответствии с традиционными способами золь-гель-синтеза с использованием в качестве прекурсоров алкоксисиланов (триэтоксисилана и тетраэтоксисилана) был приготовлен сорбент-восстановитель в форме прозрачных пластинок по реакции гидролитической поликонденсации указанных реагентов. Препаративно прозрачные пластинки готовились путём заливания соответствующих золь в гидрофобные углубления (размером и формой с небольшую монету), специально выточенные в полиэтиленовом бруске. После коагуляции в гель прозрачные диски осторожно высушивались, а затем использовались для контролируемой сорбции Pd. Исходные компоненты были взяты в соотношении 6% моль. триэтоксисилана и 94% моль. тетраэтоксисилана; при этом содержание химически связанного гидридного водорода на поверхности образцов составляло 0,365 мг/г. Сорбцию и восстановление ионов палладия с последующим формированием нанокластеров на прозрачных пластинках ГПС проводили из водных солянокислых растворов  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  при pH 4,0–4,2. Такая кислотность обеспечивала присутствие в растворах палладия преимущественно в форме гидроксокомплексов  $\{\text{Na}[\text{Pd}(\text{OH})_2]\}_n \cdot n\text{Cl}$  и  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{OH})_4]$ , т.е. в катионной форме [11].

Для количественной оценки сорбции ионов палладия на поверхности ГПС снимали изотермы их адсорбции как зависимости количества восстановленного в поверхностном слое металла от его концентрации в исходных и равновесных растворах. Концентрации растворов при изучении адсорбции варьировали от 1 до 500 мкг/мл в перерасчёте на содержание металла. Эксперимент проводили на образцах ГПС, сформированных в виде пластинок массой 250 мг. Анализ растворов  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  до и после адсорбции проводили атомно-абсорбционным методом на спектрометре 'Shimadzu AA-6300' (P/N 206-51800). Кроме того, использовали кинетический каталитический метод анализа [12], который основан на катализе ионами Pd(II) реакции окисления хлорид-ионов марганцем(III):



Метод отличается чрезвычайно высокой чувствительностью и

точностью. Он позволяет определять количество ионов Pd(II) в растворах на уровне 0,002 мкг/мл.

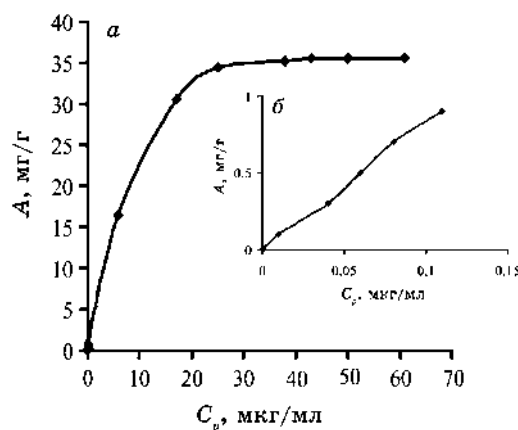
Морфологию поверхности носителей и нанодисперсных фаз металлов исследовали методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ). Объекты для исследования готовили закреплением частиц материала на алюминиевых подложках при помощи проводящего полимера с последующим нанесением проводящего слоя (нанодисперсного углерода) толщиной 100-150Е. Полученные препараты просматривались в растровых электронных микроскопах 'Tesla BS-340' и 'JSM-6490' фирмы 'JEOL' в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 25 кВ. Регистрация полученных изображений производилась цифровой системой 'SEO-D153'.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированный нами восстановительный сорбент представляет собой фактически кремнезём, содержащий 6%  $\equiv\text{Si-H}$ - и 94%  $\equiv\text{Si-OH}$ -функциональных групп на поверхности. С целью оценки параметров его пористой структуры предварительно были сняты изотермы низкотемпературной адсорбции и десорбции азота на исходных образцах. Следует отметить, что форма изотермы десорбции для образцов ГПС свидетельствует об их ультрамикropористом характере. Удельная поверхность кремнезёма с 6%-м содержанием  $\equiv\text{Si-H}$ -групп достигает 600 м<sup>2</sup>/г; средний диаметр пор образцов  $d_{\text{cp}}$  равен 18 Å.

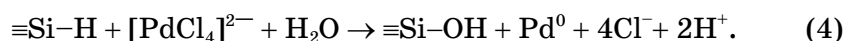
Сорбция ионов палладия из водных растворов  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  на кремнийгидридных группах сопровождается их восстановлением до металла. С учётом содержания гидридного водорода на поверхности сорбента может быть восстановлено максимально 38,8 мг/г Pd. Изотерма адсорбции ионов палладия на ГПС как зависимость от их равновесных концентраций в растворах приведена на рис. 1. Она представляет собой кривую с выходом на насыщение, которое характеризует величину предельной адсорбции металла на носителе. Величину адсорбции определяли как разность концентраций металла до и после сорбции, отнесённую к навеске сорбента. Обращает внимание то, что предельная адсорбция существенно меньше её теоретического значения (38,8 мг/г). Кроме того, даже при низких концентрациях ионов металла в растворе не происходит полное поглощение их сорбентом (начальный участок кривой). Это может быть обусловлено протеканием реакции восстановления гидрид-ионами растворенного в водных растворах  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  кислорода:



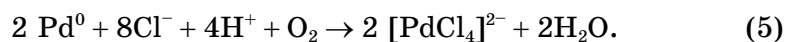


**Рис. 1.** Изотерма адсорбции ионов палладия на поверхности кремнезёма, содержащего 6% поверхностных  $\equiv\text{Si-H}$ -групп, в зависимости от равновесных концентраций ионов в растворах (а); начальный участок изотермы (б).<sup>1</sup>

которая идёт параллельно с восстановлением ионов металла, например, по схеме:

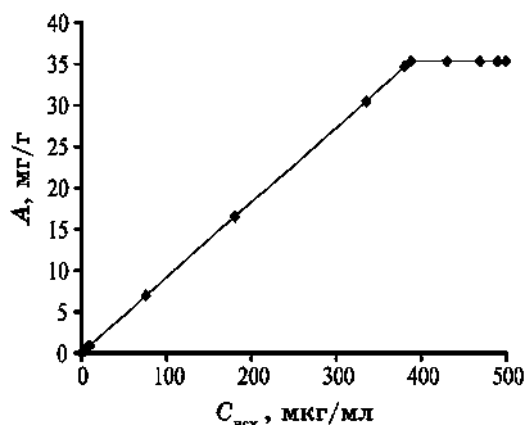


Кроме того, при наличии в растворе окислителя (кислорода) и ионов комплексообразования ( $\text{Cl}^-$ ) может происходить частичное растворение уже восстановленного металла [13]:



Это подтверждается также изотермой адсорбции ионов палладия на ГПС в зависимости от их исходных концентраций в растворах. Зависимость, приведённая на рис. 2, показывает, что концентрация ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  в исходных растворах несколько превышает количество восстановленного на ГПС металла.

Иммобилизация нанокластеров палладия в процессе восстановления его ионов на ГПС сопровождается окрашиванием поверхности носителя. Так, нанесение минимального количества металла (0,01–0,03% масс.) даёт жёлтое окрашивание образцов. Образцы с большим количеством Pd (0,04–0,1% масс.) имеют коричневую окраску, (0,2–0,3% масс.) — темно-коричневую, а (0,4–1,0% масс.) — окрашены в чёрный цвет. Очевидно, что различная окраска нанесённых материалов обусловлена разными размерами нанокластеров Pd на поверхности носителя. Пунктиром на рис. 1 обозначена область формирования нанокластеров



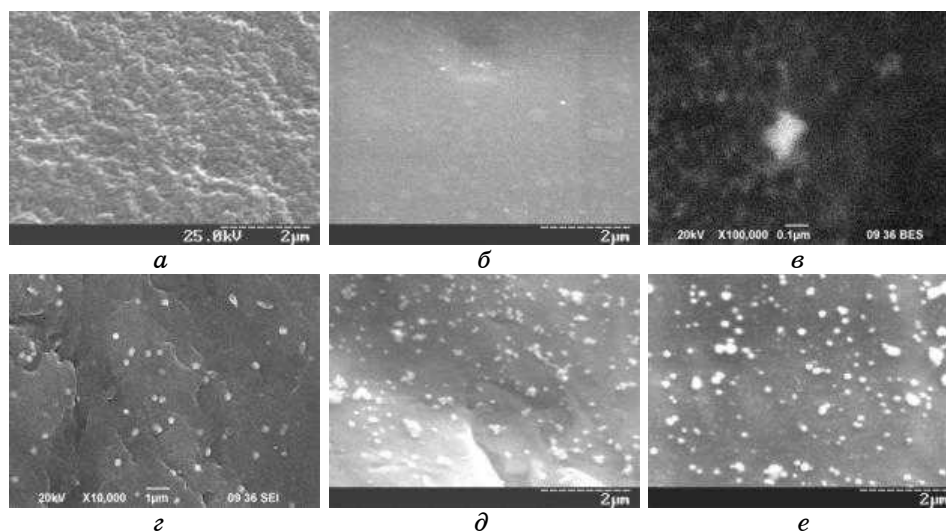
**Рис. 2.** Изотерма адсорбции ионов палладия на поверхности кремнезёма, содержащего 6% поверхностных  $\equiv\text{Si-H}$ -групп, в зависимости от исходных концентраций ионов в растворах.<sup>2</sup>

металла. Имобилизация Pd в количестве большем 1,0% масс. приводит к образованию блестящих островковых структур, т.е. крупных кристаллитов металла.

Важно отметить, что синтез исходного ГПС протекает в две стадии: вначале образуется его гидрогель (аморфная гидратированная модификация), который затем переходит в ксерогель (дегидратированный стеклообразный материал). Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследованы обе модификации материала. На рисунке 3, а приведена микрофотография поверхности гидрогеля. Она показывает, что материал имеет доменную (островковую) структуру, которая содержит области неоднородности. Кроме того, гидрогель имеет небольшую механическую прочность.

Морфология поверхности ксерогеля существенно отличается от таковой для аморфной модификации. Микрофотография 3б показывает, что материал обладает однородной бездефектной структурой (образец содержит также нанесённые нанокластеры палладия). Следует отметить, что ксерогель представляет собой прозрачные пластины, которые имеют значительную механическую прочность. Естественно, что при создании нелинейно-оптических устройств предпочтительным является использование ксерогеля ГПС.

Для получения ультра- и нанодисперсных фаз палладия на поверхности ГПС, кроме оптимальной кислотности, значение имеет также исходная концентрация растворов соединений металла. Эксперимент показал, что для этого необходимо использовать разбавленные (0,001–0,005 М) растворы  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ . Нанодисперс-

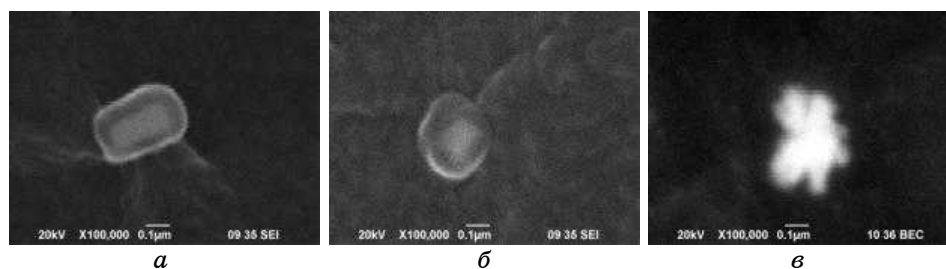


**Рис. 3.** Микрофотографии (СЭМ) поверхности кремнезёма, содержащего 6% поверхностных  $\equiv\text{Si-H}$ -групп: *а*) гидрогелевой модификации; *б–е*) ксерогеля с иммобилизованными нанокластерами Pd (0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1% масс. металла соответственно).<sup>3</sup>

ные кластеры палладия с размерами 10–20 нм образуются только при нанесении небольшого количества металла (0,01–0,05% относительно массы материала). При нанесении большего количества металла (0,07–0,1% масс.) формируются полидисперсные системы кластеров, где наряду с нанокластерами (20–30 нм) присутствуют крупные кластеры с размерами 50–80 нм и даже 100 нм. На рисунке 3, *б–е* в качестве примеров приведены полученные методом сканирующей электронной микроскопии микрофотографии поверхности ГПС с нанесёнными нанокластерами палладия (количество нанесённого металла от 0,01 до 0,1% масс. соответственно). Следует отметить, что иммобилизация 0,03–0,05% масс. металла на поверхности используемого кремнезёма сопровождается параллельным укрупнением нанокластеров и формированием симметричных нанокристаллов палладия в виде искажённых октаэдров (рис. 3, *в–г*).

Размеры таких нанокристаллов составляют с учётом толщины напыления углеродом 200–270 нм (рис. 4, *а, б*). С другой стороны, при иммобилизации большего количества палладия (0,07–0,1% масс.) также происходит укрупнение нанокластеров, но уже с формированием анизотропных дендритных частиц в виде хлопьев или «снежинок» (рис. 4, *в*). Размеры таких частиц достигают 270–400 нм. Образцы характеризуются равномерным распределением на поверхности носителя указанных наночастиц





**Рис. 4.** Микрофотографии (СЭМ) поверхности кремнезёма, содержащего 6% поверхностных  $\equiv\text{Si-H}$ -групп: *а*) и *б*) октаэдрические частицы Pd (количество нанесённого металла — 0,03% масс.); *в*) дендритная частица Pd (количество нанесённого металла — 0,1% масс.).<sup>4</sup>

палладия. Увеличение частиц металла до указанных размеров обусловлено, очевидно, дополнительным восстановлением ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  на уже сформированных наноклстерах палладия. Таким образом, для палладия, как и в случае восстановительной сорбции ионов серебра [7], характерно формирование на поверхности ГПС анизотропных наночастиц определённой формы и симметрии.

Метод восстановительной сорбции позволяет получать на ГПС нанодисперсные фазы не только индивидуальных благородных металлов, но и их бинарные системы, например, Pt–Pd, Pd–Rh и Pt–Rh. Такие фазы были получены в виде стехиометрических смесей и твёрдых растворов, причём их состав определяется соотношением благородных металлов в исходном водном растворе. Эти материалы являются нанесёнными катализаторами, которые могут найти применение для реализации процессов экологического катализа. Подобные композиции благородных металлов на углеродных носителях с успехом применяются для катализа реакций гидрогенолиза фреонов, гидрохлорирования токсичных хлорпроизводных органических соединений, селективного каталитического восстановления оксидов азота, окисления CO и др. [14, 15].

#### 4. ВЫВОДЫ

Кремнезёмный восстановительный сорбент, — гидридполисилоксан, — является перспективным материалом для синтеза нанесённых нанокластеров благородных металлов с регулируемыми размерами частиц, в частности, палладия методом восстановительной сорбции.

Размеры иммобилизованных нанокластеров палладия опреде-

ляются количеством и распределением на поверхности гидридполисилоксана кремнийгидридных ( $\equiv\text{Si-H}$ ) и гидроксильных ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) функциональных групп. При этом кремнийгидридные группы являются локальными центрами восстановления адсорбированных ионов палладия, а гидроксильные группы создают пространственные препятствия укрупнению (коалесценции) образовавшихся наночастиц металла. Оптимальной кислотностью водных растворов  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  является pH 4,0–4,2, которая обеспечивает формирование в растворах гидроксокомплексов палладия, где он находится преимущественно в катионной форме.

При фиксированном соотношении кремнийгидридных и гидроксильных групп на поверхности гидридполисилоксана (6% групп  $\equiv\text{Si-H}$  и 94% групп  $\equiv\text{Si-OH}$ ) фактором, определяющим размеры образующихся нанокластеров палладия, является количество нанесённого металла. Так, при нанесении небольшого его количества (0,01–0,05% относительно массы материала) образуются кластеры с размерами 10–20 нм. Одновременно происходит укрупнение указанных нанокластеров металла и формирование его нанокристаллов в виде искажённых октаэдров. При нанесении металла в количестве 0,07–0,1% масс. формируются полидисперсные системы кластеров с размерами 20–100 нм. При этом образуются и более крупные дендритные частицы в виде хлопьев и «снежинок». Наконец нанесение более 0,1% масс. палладия приводит к образованию островковых структур крупных кристаллитов металла.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. Yu. Stakheev, I. S. Mashkovskiy, G. N. Bayeva, and N. S. Telegina, *Russ. Khim. Zhurn. (Zhurn. Russ. Khim. Obshchestva im. D. I. Mendeleeva)*, **53**, No. 2: 68 (2009) (in Russian).
2. I. P. Suzdalev, *Nanotekhnologiya: Fiziko-Khimiya Nanoklasteroi, Nanostruktur i Nanomaterialov* [Nanotechnologies: Physicochemistry of Nanoclusters, Nanostructures, and Nanomaterials] (Moscow: Kom. Kniga: 2006) (in Russian).
3. *The Chemistry of Nanostructured Materials* (Ed. Peidong Yang) (Berkley, USA: University of California: 2003).
4. Yu. A. Tarasenko, N. A. Boldyreva, I. P. Gerasimuk, V. F. Lapko, and V. K. Yatsimirskiy, *Kataliz i Neftekhimiya*, No. 11: 51 (2003) (in Russian).
5. V. V. Strelko and V. F. Lapko, *Proc. Int. Conf. 'XXXII Congress of Spain Royal Chemical Society' (Sept. 14–17, 2009, Oviedo, Spain)*, p. 87.
6. V. V. Strelko, V. F. Lapko, N. E. Yevtushenko, and V. A. Kanibolotskiy, *Abstr. II Int. Conf. 'Nanostrukturnye Materialy–2010' (Oct. 19–21, 2010, Kiev)* (Kiev: IMF NANU: 2010), p. 113 (in Russian).
7. V. V. Strelko, V. F. Lapko, N. E. Yevtushenko, I. P. Svarkovskaya, and V. A. Kanibolotskiy, *Teor. i Eksperim. Khimiya*, **48**, No. 5: 286 (2012) (in Russian).

- Russian).
8. I. B. Slinyakova, G. B. Budkevich, and I. E. Neymark, *Dokl. AN SSSR*, **154**, No. 3: 692 (1964) (in Russian).
  9. I. B. Slinyakova, G. B. Budkevich, and I. E. Neymark, *Kolloidnyi Zhurnal*, **27**, No. 5: 758 (1965) (in Russian).
  10. Y. Yang, M. Hori, T. Hayakawa, and M. Nogami, *Surf. Sci.*, **579**: 215 (2005).
  11. L. P. Tikhonova, Yu. A. Tarasenko, I. P. Svarkovskaya, S. B. Lubchik, V. F. Lapko, and I. M. Fonseka, *Dopovidi NAN Ukrainy*, No. 2: 149 (2006) (in Russian).
  12. P. A. Simonov, S. Yu. Troitskiy, and V. A. Likholobov, *Kinetika i Kataliz*, **41**, No. 2: 281 (2000) (in Russian).
  13. V. F. Lapko, I. P. Gerasimuk, V. S. Kuts, and Yu. A. Tarasenko, *Zhurn. Fiz. Khimii*, **84**, No. 6: 1043 (2010) (in Russian).
  14. V. A. Zazhigalov, *Ekotekhnologii i Resursoberezhenie*, No. 2: 64 (2002) (in Russian).
  15. V. A. Zazhigalov, V. F. Lapko, I. V. Bacherikova, Yu. P. Zaitsev, and I. P. Gerasimuk, *Ukr. Khim. Zhurnal*, **77**, Nos. 3–4: 92 (2011) (in Russian).

---

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, N.A.S. of Ukraine,  
13 General Naumov Str.,  
03164 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. Isotherm of palladium-ions' sorption on silica surface, which contains 6% of surface ≡Si–H groups that depends on equilibrium ions' concentration in solutions (a); the beginning section of isotherm (б).

<sup>2</sup> Fig. 2. Isotherm of palladium-ions' sorption on silica surface, which contains 6% of surface ≡Si–H groups that depends on initial ions' concentration in solutions.

<sup>3</sup> Fig. 3. SEM microphotographs of silica surface, which contains 6% of surface ≡Si–H groups: a) hydrogel modification; б–e) xerogel with immobilized nanoclusters of Pd (0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1% mass of metal, respectively).

<sup>4</sup> Fig. 4. SEM microphotographs of silica surface, which contains 6% of surface ≡Si–H groups: a) and б) octahedral particles of Pd (amount of supported metal is equal to 0.03% mass); в) dendrite particle of Pd (amount of supported metal is equal to 0.1% mass).